

João Paulo Braga

Influência da atmosfera e da incidência de radiação ultravioleta nas propriedades elétricas de transistores de filme fino de óxidos metálicos processados por solução.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

São José do Rio Preto – SP

2018

João Paulo Braga

Influência da atmosfera e da incidência de radiação ultravioleta nas propriedades elétricas de transistores de filme fino de óxidos metálicos processados por solução.

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

Financiadora: CNPq – Proc. 134107/2016-0

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

São José do Rio Preto – SP

2018

Braga, João Paulo.

Influência da atmosfera e da incidência de radiação ultravioleta nas propriedades elétricas de transistores de filme fino de óxidos metálicos processados por solução. / João Paulo Braga -- São José do Rio Preto, 2018
110 f. : il., tabs.

Orientador: Lucas Fugikawa Santos

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Transistores de efeito de campo. 4. Semicondutores. 5. Óxidos metálicos. 6. Óxido de zinco. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 577.3

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

João Paulo Braga

Influência da atmosfera e da incidência de radiação ultravioleta nas propriedades elétricas de transistores de filme fino de óxidos metálicos processados por solução.

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

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi
UNESP – Rio Claro

Prof. Dr. Neri Alves
UNESP – Presidente Prudente

São José do Rio Preto
04 de abril de 2018

*Dedico essa dissertação aos meus pais Sidney e
Suelly pelo apoio e compreensão em todos os
momentos desse trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que fizeram parte dessa minha pequena jornada, que acabaram contribuindo direta ou indiretamente com a minha formação tanto como profissional como pessoal.

Agradeço ao Prof. Lucas Fugikawa Santos, meu orientador, na verdade muito mais que orientador, amigo e parceiro, pela orientação deste trabalho, pela colaboração, ensinamento, amizade, paciência, discussões e pela confiança que depositou em meu trabalho.

Agradeço aos meus pais, Sidney e Suely, por sempre se esforçarem o máximo de si para que eu pudesse seguir com meus sonhos, pelo apoio, compreensão e por serem meu ponto de apoio. O meu muito obrigado.

Agradeço a todos os amigos que fizeram parte do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica: Guilherme, José Bruno (Pamonha), Murilo (Zézinho), Renan e Thalita que nesse período de tempo, me fez compreender que lar não necessariamente é o lugar onde você vai para dormir, e sim um lugar onde você se sente confortável com as pessoas a sua volta.

Agradeço aos grandes amigos que fiz ao longo desses anos na universidade: Alessandro (Acerola), Hugo (Corage), Paulo (Xuxa) e Raphael, pelos grandes momentos de companheirismo.

Agradeço os amigos de departamento: Carol, Fernando, Ingrid, Karol, Jessica(Naza), Luan, Monique (Munique) Paulo, Ricardo, Saiara e Tereza.

Agradeço aos Professores Cleber Amorim, Gabriela Byzynski e Giovani Gozzi pelas colaborações e discussões.

Agradeço aos colegas da Unesp de Rio Claro: Alisson Henrique, André Paganotti, Danilo Santos, Denis Expedito, Guilherme Kubo, Kayo de Oliveira e Lucas Moisés (Cabritinha), que me receberam gentilmente em minha breve estadia.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA) apoiada pelo CNPq/SISNANO/MCTI e a Embrapa/CNPDIÁ - São Carlos pela realização das medidas de difração de raio-X nas amostras.

Agradeço a todos os demais colegas, professores e funcionários do departamento de Física de São José do Rio Preto.

Por fim, gostaria de agradecer a CNPq, pelo apoio financeiro que fez desse trabalho possível.

“ Fill my lungs full of smoke

Fill my belly full of beer

Fill my nights with bad jokes

Told by folks full of fear

Fill my eyes with a stinging

Fill my time with wishing she was here

Well fill my cup half empty 'cause it's never been half full

Fill me up, paint me over, like a damp patch on the wall

Leave me lying on my stomach on your neighbour's bathroom floor

I'm only here untill tomorrow anyway

I'm burning up, like a fever that rages in the night

Spark me up, I'm a firework, I'll burst into light

For it's better to burn out than to fade out of sight

That's what someone told me anyway

So fill my lungs full of smoke

Fill my belly full of beer

Fill my nose full of cocaine

Fill my eyes full of tears

Fill my short with a longing

Fill my time with wishing I wasn't here

Oh fill my past with regret

Wrap my present in brown paper

Fill my future with promises that promise to come later

Fill my heart with a stinging

Fill my heart with a fear of fear”

Fear of Fear by Passenger

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados transistores de filme fino (TFTs) de óxidos metálicos processados por solução, tendo como camada ativa filmes de óxido de zinco (ZnO), de óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) e de óxido de índio e zinco (IZO). Os dispositivos foram construídos sobre substratos de silício dopado tipo p revestido com uma camada isolante de óxido de silício (Si/SiO₂), em estruturas do tipo *bottom-gate/top-contact*, utilizando dois métodos distintos para a deposição da camada ativa: *spray-pirólise* e *spin coating*. Os transistores apresentaram excelentes propriedades elétricas, em especial os dispositivos à base de ZnO depositados via *spray-pirólise*. Esses dispositivos apresentaram valores de mobilidade dos portadores de carga (elétrons), superiores a 5 cm²V⁻¹s⁻¹ e da razão entre a corrente na acumulação e na depleção (I_{On}/I_{Off}) superiores a 10⁶, o que representa um desempenho bastante competitivo quando comparados com a literatura atual. A influência da exposição dos dispositivos ao oxigênio atmosférico nas propriedades elétricas dos transistores foi estudada através do monitoramento (pelo período de vários dias) do desempenho dos transistores quando caracterizados em atmosfera inerte (N₂) ou no ar. Adicionalmente, os dispositivos apresentaram um proeminente efeito de fotoresposta persistente após a exposição à radiação ultravioleta na região do UVA em níveis de intensidade relativamente baixos (abaixo de 10⁻³ W.m⁻²), o que sugere uma potencial aplicação em sensores ou dosímetros de radiação UV.

Palavras Chaves: transistores de filme fino, dispositivos semicondutores, óxidos metálicos, óxido de zinco, sensores UV, caracterização elétrica.

ABSTRACT

In the present work, thin-film transistors (TFTs) based on solution-processed metal-oxides were developed and characterized, with the active layer comprising zinc oxide (ZnO), aluminum-doped zinc oxide (AZO) and indium zinc oxide (IZO). The devices were built on p-type doped silicon substrates with a thermally grown thin-layer of silicon dioxide (Si/SiO₂), in a bottom-gate/top-contact structure, using two different active layer deposition methods: spray-pyrolysis and *spin coating*. The transistors presented excellent electrical properties, especially the ZnO-based devices deposited by spray-pyrolysis, with charge carrier mobility superior to 5 cm²V⁻¹s⁻¹ and ratio between the accumulation current and the depletion current (I_{on}/I_{off}) greater than 10⁶, which represents a very competitive performance compared to values from the current literature. The influence of the exposure to atmospheric oxygen on the transistor electrical properties was studied by monitoring (for several days) the TFT performance when characterized in inert atmosphere (N₂) or in air. Additionally, the devices presented a prominent persistent photoresponse effect after the exposure to ultraviolet radiation in the UVA range at relatively low intensities (below 10⁻³ Wm⁻²), suggesting a potential application as UV-radiation sensors or dosimeters.

Keywords: thin-film transistors, semiconductor devices, metal oxides, zinc oxide, UV sensors, electrical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Foto do transistor feito por Shockley, Bardeen e Brattain (Fonte: Bells Lab).....	1
Figura 1.2: Diagrama simplificado de um transistor de efeito de campo, na arquitetura <i>bottom-gate top contacts</i>	2
Figura 1.3: Estruturas para TFT; Configurações: A) Estrutura <i>top gate/top contac</i> ; B) Estrutura <i>top gate/bottom contact</i> ; C) Estrutura <i>bottom gate/bottom contact</i> , D) Estrutura <i>bottom gate/top contact</i>	3
Figura 1.4: A esquerda apresenta-se uma imagem 2D de um MOSFET em funcionamento com camada ativa do tipo -n, em uma estrutura do tipo BG/TC. A direita apresenta-se uma imagem mais detalhada da interface, entre o metal, o isolante e o semicondutor, formando um capacitor do tipo MOS.....	4
Figura 1.5: Diagrama de bandas em capacitor do tipo MOS, para as 3 possíveis condições de trabalho.....	6
Figura 1.6: Curvas típicas (A) saída e (B) transferência para um TFT com óxido metálico do tipo-n.....	7
Figura 1.7: (a) – Célula unitária e (b) posicionamento atômico referente ao composto óxido de zinco.....	11
Figura 3.1: (A) Foto da wafer de silício (p-Si/SiO ₂), (B) Foto do substrato após sua clivagem...	16
Figura 3.2: Evaporadora utilizada para a construção dos contatos metálicos – HHV Ltd-modeloAuto306 Lab Coater.....	17
Figura 3.3: Equipamentos utilizados no procedimento de limpeza dos substratos (A) LimpSonic; (B) Unique-UltraCleaner 70, (C) Plasma Cleaner PDC – 32G	18
Figura 3.4: Esquema representativo da técnica de <i>spin coating</i>	19
Figura 3.5: Equipamentos utilizados para a construção da camada semicondutora pela técnica de <i>spin coating</i> (A) Spinner – Laurell Technologies Corpoation; (B) Placa de aquecimento- ICA-C-MAG HP 4.....	20
Figura 3.6: Imagem representativa do substrato.....	21
Figura 3.7: Foto do sistema de deposição por <i>spray pirólise</i>	21
Figura 3.8: Imagem representativa do substrato, contendo o eletrodo de porta e o semicondutor como camada ativa.....	22
Figura 3.9: Foto da máscara utilizada para fazer o contato de dreno e fonte.....	23
Figura 3.10: Imagem representativa de MOSFET confeccionado através da técnica de (A) <i>spin coating</i> (B) <i>spray pirólise</i>	23

Figura 3.11: Foto dos equipamentos utilizados para a caracterização elétrica, (A) Keithley modelo 2612B, (B) caixa de acrílico revestida com insulfilme (C) suporte para a caracterização dos TFTs.....	27
Figura 3.12: Foto do sistema utilizado para caracterizar os TFTs sob a influência de radiação UV.....	28
Figura 3.13: Equipamento utilizado para o controle de atmosfera durante as medidas elétricas- Glovebox Workstation MBUnilab 1200/780.....	28
Figura 4.1: Imagens de relevo, obtidas por AFM, de um filme de ZnO depositado pela técnica de <i>spray coating</i> , em substrato de Si/SiO ₂ . Parâmetros de deposição: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s. 5 x 5 µm.....	29
Figura 4.2: Gráfico obtidas por AFM, para estimar-se a espessura do filme, de um amostra de ZnO depositado em substrato de Si/SiO ₂ . Parâmetros de deposição: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s.....	30
Figura 4.3: Difratogramas de raios-X, de um filme de ZnO depositado em substrato de Si/SiO ₂ . Parâmetros de deposição: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 450 °C em preto e em vermelho 350 °C; 20 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s.....	31
Figura 4.4: Análise de TGA-DRTG do (A) Acetato de zinco dihidratado para uma variação de temperatura de 23 - 500 °C aumentada á uma taxa de 1 °C/min. Analise de TGA- DRTG da solução de acetato de zinco dihidratado, para uma variação de temperatura de (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 °C, as escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em azul temos a curva de DRTG da amostra.....	34
Figura 4.5: Análise de TGA -DRTG do (A) Acetato de alumínio dibásico para uma variação de temperatura de 23 - 500 °C aumentada á uma taxa de 1°C/min. Analise de TGA - DRTG da solução de acetato de alumínio dibásico, para uma variação de temperatura de (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 °C, as escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em azul temos a curva de DRTG da amostra.....	36
Figura 4.6: Análise de TGA-DRTG do (A) Acetato de índio hidratado para uma variação de temperatura de 23 - 500 °C aumentada á uma taxa de 1°C/min. Analise de TGA-DRTG da solução de acetato de alumínio dibásico, para uma variação de temperatura de (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 °C, as escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em azul temos a curva de DRTG da amostra.....	38
Figura 4.7 Morfologia do filme de IZO sobre substrato de vidro (MEV) e sua composição (EDX).....	39
Figura 4.8: (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um TFT de ZnO depositado via <i>spray pirólise</i> em substrato de Si/SiO ₂ , com pós-tratamento térmico em 500 °C, por 1 hora. (C)	

Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25\text{ V}$	42
Figura 4.9: (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um TFT de ZnO depositado via <i>spray pirólise</i> em substrato de Si/SiO ₂ , com pós-tratamento térmico em 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25$	43
Figura 4.10: (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um TFT de ZnO depositado via <i>spray pirólise</i> em substrato de Si/SiO ₂ , pós-tratamento térmico em 300 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25\text{ V}$	44
Figura 4.11: Comparação entre as curvas de transferências, obtidas para diferentes temperaturas de pós-tratamento, $V_{DS} = 25\text{V}$, amostra confeccionada via <i>spray pirólise</i>	46
Figura 4.12 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de ZnO depositado via <i>spin coating</i> em substrato de Si/SiO ₂ , pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros de um transistor, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25\text{ V}$	49
Figura 4.13 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de ZnO depositado via <i>spin coating</i> em substrato de Si/SiO ₂ , com pós-tratamento térmico 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25\text{ V}$	50
Figura 4.14 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de ZnO depositado via <i>spin coating</i> em substrato de Si/SiO ₂ , com pós-tratamento térmico em 300 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25\text{ V}$	51
Figura 4.15: Comparação entre as curvas de transferências, obtidas para diferentes temperaturas de pós-tratamento, $V_{DS} = 25\text{V}$, amostra confeccionada via <i>spin coating</i>	52
Figura 4.16: Comparação entre as curvas de transferências, obtidas por <i>spin coating</i> e por <i>spray pirólise</i> , para $V_{DS} = 25\text{V}$, e pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.....	53
Figura 4.17: Curvas de saída, de transistores de AZO depositados em substratos de Si/SiO ₂ . Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol), porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3% e (D) 5%; altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 300 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.....	56
Figura 4.18: Curvas de transferência, de transistores de AZO depositados em substratos de Si/SiO ₂ . Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol), porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3% e (D) 5%; altura: 200	

mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 300 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.....57

Figura 4.19: Gráfico para obtenção dos parâmetros de um transistor, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 40$ V. Camada ativa depositada via *spray pirólise*, Solução a 3% (m/m em metanol) (A) 1%, (B) 2%, (C) 3% e (D) 5%; altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 300 °C; 3 ciclos de 5s com intervalo de 60 s, pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.....58

Figura 4.20: Curva de saída obtidas de TFT feitos AZO depositado sobre substrato de Si/SiO₂, via *spin coating*, com pós-tratamento térmico: 500 °C, durante 1 hora. Porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3%, (D) 5% e (E) 10%.....60

Figura 4.21: Curva de transferência obtidas de TFT feitos AZO depositado sobre substrato de Si/SiO₂, via *spin coating*, com pós-tratamento térmico: 500 °C, durante 1 hora. Porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3%, (D) 5% e (E) 10%.....61

Figura 4.22: Gráfico para obtenção da relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 40$ V de TFTs de AZO depositados sobre substrato de Si/SiO₂. Camada ativa depositada via *spin coating*, Porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3%, (D) 5% e (E) 10%.....62

Figura 4.23 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de IZO (1:1) depositado via *spin coating* sobre substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico: 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}) para $V_{DS} = 25$ V..... 64

Figura 4.24 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de IZO (2:1) depositado via *spin coating* sobre substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico: 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}) para $V_{DS} = 25$ V.....65

Figura 4.25 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de IZO (1:2) depositado via *spin coating* sobre substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico: 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}) para $V_{DS} = 25$ V.....66

Figura 4.26: Comparação entre as curvas de transferências, de TFT produzidos por *spin coating*, com ZnO, e IZO com diversas composições.....67

Figura 4.27: Curvas de transferência obtidas de um TFT de ZnO, realizadas em atmosfera ambiente de um filme de ZnO, depositado sobre substrato de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, para $V_{DS} = 40$ V.....69

Figura 4.28: Curvas de transferência obtidas de um TFT de ZnO , realizadas na <i>glove box</i> de um filme de ZnO ,depositado sobre substrato de Si/SiO ₂ . Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, para $V_{DS} = 40$ V.....	70
Figura 4.29: Curvas de transferência com o passar do tempo, realizadas após colocar o dispositivo que foi caracterizado dentro <i>glove box</i> e colocá-lo em atmosfera ambiente do laboratório.....	70
Figura 4.30: Valores de mobilidade e tensão limiar , para o dispositivo caracterizado em atmosfera ambiente.....	71
Figura 4.31: Valores de mobilidade e tensão limiar, (A) após exposição na atmosfera ambiente. (B) para o dispositivo caracterizado na <i>glove box</i>	71
Figura 4.32: Curva de transferência de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) e irradiação = 6.8×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V.....	73
Figura 4.33: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação = 6.8×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	73
Figura 4.34: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação $I_{on/off}$, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação = 6.8×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	74
Figura 4.35: Curva de transferência de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) e irradiação = 2.3×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V.....	75
Figura 4.36: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) , irradiação = 2.3×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	75
Figura 4.37: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação $I_{on/off}$, após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) , irradiação = 2.3×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	76
Figura 4.38: Curva de transferência de um TFT de ZnO produzido por <i>spin coating</i> (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C, após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) e irradiação = 6.8×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V.....	77

Figura 4.39: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação = 6.8×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO por <i>spin coating</i> (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	77
Figura 4.40: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação $I_{on/off}$, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) , irradiação = 6.8×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO por <i>spin coating</i> (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	78
Figura 4.41: Curva de transferência de uma amostra de ZnO por <i>spin coating</i> (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) e irradiação = 2.3×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V.....	79
Figura 4.42: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação = 2.3×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO por <i>spin coating</i> (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	79
Figura 4.43: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação $I_{on/off}$, após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação = 6.8×10^{-2} Wm ⁻² , para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO por <i>spin coating</i> (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500 °C. O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.....	80
Figura 4.44: Modelo representativo da interação entre a superfície de ZnO com oxigênio e água sob a incidência de luz UV.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Porcentagem de perda de massa experimental e porcentagem de perda de massa teórica dos compostos químicos do acetato de zinco dihidratado.....	32
Tabela 4.2: Porcentagem de perda de massa experimental e porcentagem de perda massa teórica dos compostos químicos do acetato de alumínio dibásico.....	35
Tabela 4.3: Porcentagem de perda de massa experimental e porcentagem de perda massa teórica dos compostos químicos do acetato de índio hidratado.....	37
Tabela 4.4 Composição química obtida através da técnica de EDX referente a amostra de IZO sobre substrato de vidro.....	40
Tabela 4.5 Parâmetros utilizados na construção dos transistores com camada ativa de ZnO, depositava via <i>spray pirólise</i>	41
Tabela 4.6: Propriedades elétricas dos dispositivos, obtidos através da técnica de <i>spray pirólise</i> , para diferentes temperaturas de pós-tratamento.....	45
Tabela 4.7 Valores das propriedades elétricas de trabalhos anteriores em semicondutores de óxido de ZnO Processados por solução.....	47
Tabela 4.8 Parâmetros utilizados na construção dos transistores com camada ativa de ZnO, depositava via <i>spin coating</i>	48
Tabela 4.9: Propriedades elétricas dos dispositivos, obtidos através da técnica de <i>spin coating</i> , para diferentes temperaturas de pós-tratamento.....	52
Tabela 4.10 Comparação entre os valores dos dispositivos confeccionados por diferentes técnicas.....	54
Tabela 4.11 Parâmetros utilizados na construção dos transistores com camada ativa de AZO, depositava via <i>spray pirólise</i>	55
Tabela 4.12: Propriedades elétricas de transistores de AZO por <i>spray pirólise</i>	59
Tabela 4.13: Propriedades elétricas de transistores de AZO por <i>spin coating</i> , para diferentes concentrações de alumínio.....	63
Tabela 4.14: Propriedades elétricas de transistores de IZO por <i>spin coating</i> , para diferentes construções.....	67
Tabela 4.15: Comparação entre as propriedades elétricas de TFT produzidos com diferentes composições da camada ativa, processados via <i>spin coating</i>	68
Tabela 4.16 Variação das propriedades elétricas após a incidência com luz UV.....	81

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área do capacitor

C – Capacitância

C_{ox} – Capacitância da porta por unidade de área

d – Espessura do dielétrico

ϵ_0 – Permissividade elétrica do vácuo

E_c – Banda de condução

E_{Fm} – Nível de Fermi do metal

E_{Fs} – Nível de Fermi do semicondutor

E_g – Banda proibida

E_i – Nível de Fermi intrínseco

E_v – Banda de valência

g_D – condutância

g_m – Transcondutância

$I_{On/Off}$ – Relação entre ligado e desligado

I_{ds} – Corrente entre dreno e fonte

I_{Dsat} – Corrente de saturação entre dreno e fonte

I_{gs} – Corrente na porta

κ – Constante dielétrica relativa

L – Largura do canal

μ_{eff} – Mobilidade efetiva

μ_{FE} – Mobilidade de efeito de campo

μ_n – Mobilidade dos portadores

μ_{sat} – Mobilidade de saturação

V_{DS} – Tensão aplicada entre dreno e fonte

V_G – Tensão aplicada na porta

V_{Th} – Tensão limiar

W – Comprimento do canal

Lista de Abreviaturas

AFM – Microscópio de força atômica

AZO – Óxido de alumínio e Zinco

BGBC – *Bottom Gate/Bottom Contact*

BGTC – *Bottom Gate/Top Contact*

DRX – Difração de raio-X

FET – Transistor de efeito de campo

IZO – Óxido de Índio e Zinco

ITO - Óxido de estanho e índio

LED – Diodo emissor de luz

MOS – Metal óxido semicondutor

MOSFET – Transistor de efeito de campo metal – óxido – semicondutor

OLED – Diodo emissor de luz orgânico

OTFT – Transistor de filme fino orgânico

SiO₂ – Óxido de silício

TCO - Óxido condutor transparente

TFT – Transistor de filme fino

TGTC – *Top Gate/Top Contact*

TGBC – *Top Gate/Bottom Contact*

ZnO – Óxido de zinco

ATG – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Introdução	1
1.2 Revisão Bibliográfica	2
1.2.1 Transistor de Efeito de Campo Metal-Semicondutor (Metal <i>Semiconductor Field Effect Transistor</i> “MOSFET”)	2
1.2.2 Modos de operação de MOSFETs	4
1.2.3 Óxidos Semicondutores	10
1.2.3.1 Óxido de Zinco (ZnO)	10
1.2.3.2 Óxido de Índio e Zinco (IZO)	11
1.2.3.2 Óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO)	12
2. OBJETIVOS	14
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.2 Preparo dos substratos	16
3.2.1 Escolha dos substratos	16
3.2.2 Limpeza dos substratos	17
3.2.3 Tratamento da superfície com plasma	18
3.3 Deposição das Camadas Ativas	19
3.3.1 Deposição por <i>spin coating</i>	19
3.3.1 Deposição por <i>spray pirólise</i>	21
3.4 Estrutura utilizada para a fabricação dos TFTs	23
3.5 Caracterização do filme	24
3.5.1 Microscopia de força atômica	24
3.5.2 Difração de raios-X (DRX)	24
3.5.3 Análise termogravimétrica (ATG)	25
3.5.5 Espectrometria de Raios X por dispersão de Energia (EDX)	26
3.6 Caracterização Elétrica	26
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 Análise morfológica dos filmes	29
4.1.1 Microscopia de força atômica	29
4.1.2 Difração de Raios-X	30
4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)	32
4.1.4 Espectrometria de Raios X por dispersão de Energia (EDX)	39
4.2 Caracterização elétrica	40
4.2.1 Transistores com camada ativa de ZnO, construída via <i>spray pirólise</i>	40
4.2.2 Transistores com camada ativa de ZnO, construída via <i>spin coating</i>	47

4.2.3 Comparação entre os resultados para os transistores de ZnO obtidos através dos dois métodos empregados.	53
4.2.4 Transistores com camada ativa de AZO.	54
4.2.5 Transistores com camada ativa de IZO.	64
4.2.6 Caracterização dos dispositivos expostos em diferentes atmosferas.	68
4.2.7 Estudo das respostas dos TFTs após a incidência de radiação UV.	72
4.2.7.1 ZnO spray pirólise.....	73
4.2.7.2 ZnO <i>spin coating</i>	76
5. Considerações Finais	83
5.1 Conclusões	83
5.2 Trabalhos futuros	84
6. Referências bibliográficas	85

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução

Transistor é um componente eletrônico que começou a popularizar-se na década de 1950, é o componente básico da eletrônica moderna, onde sua principal função é a amplificar e chavear sinais elétricos. O primeiro transistor foi fabricado nos Laboratórios da Bell Telephone, por William Shockley, Walter Brattain e John Bardeen, esse trabalho rendeu-lhes um prêmio Nobel em 1956. A figura 1.1 apresenta o primeiro transistor feito nos laboratórios Bell [1]. A utilização do transistor acarretou em um grande avanço na eletrônica da época, onde hoje em dia é um componente fundamental para qualquer tipo de equipamento eletrônico. Antes de sua criação, a eletrônica da época era controlada através de válvulas, porém com o advento do transistor foi possível substituir essas válvulas, por um componente de escala bem mais reduzida que retinha a mesma função e uma maior confiabilidade.

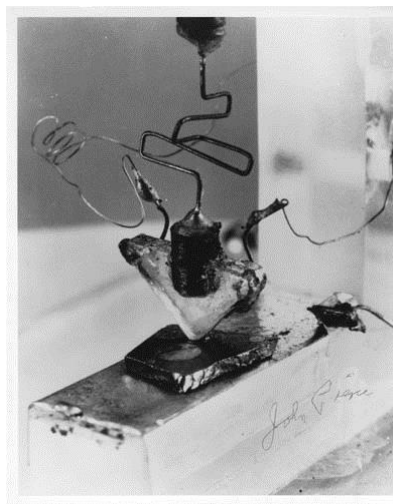


Figura 1.1: Foto do transistor feito por Shockley, Bardeen e Brattain (Fonte: Bells Lab).

Neste trabalho iremos estudar as propriedades elétricas dos Transistores de Filme fino (TFT - *Thin Film Transistor*) inorgânicos, esses dispositivos apresentam um grande potencial em aplicações tecnológicas, em

displays transparentes e flexíveis, assim como aplicações na área da química e da biologia na forma de sensores de gases ou diagnósticos médicos [2].

Os transístores de filme fino vêm recebendo atenção especial tanto na área acadêmica quanto na indústria, tendo em vista sua vasta aplicação. Os TFTs oferecem um amplo leque de vantagens em comparação ao silício amorfo (base da eletrônica atual) e dispositivos orgânicos como, alta mobilidade dos portadores de carga, possibilidade de se processar por solução e baixas temperatura de processamento [3].

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Transistor de Efeito de Campo Metal-Semicondutor (Metal *Semiconductor* Field Effect Transistor “MOSFET”)

O transistor é um dispositivo com três terminais, utilizado para controlar sinais elétricos. Um sinal variável aplicado aos dois terminais de entrada controla eletronicamente o sinal nos dois terminais de saída, sendo um deles comum com a entrada, esses três terminais são: porta, fonte e dreno. As duas funções mais usais de controle são a amplificação e o chaveamento de sinais [4], que é feita através da modulação da corrente que passa através de um semicondutor no canal do transistor. O canal é a região entre os contatos metálicos fonte e dreno, separados por uma distância W e de largura L conforme a Figura 1.2 A fabricação desses transistores de filme fino (TFTs) vem da deposição de três componentes básicos: semicondutor, isolante e elétrodos metálicos.

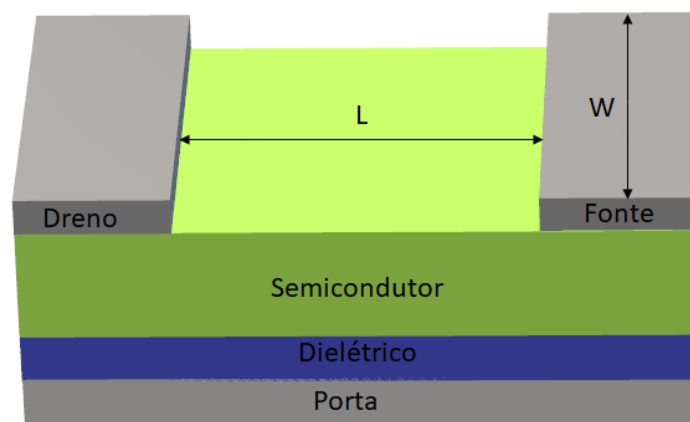


Figura 1.2: Diagrama simplificado de um transistor de efeito de campo, na arquitetura *bottom-gate top contacts*.

Existem quatro diferentes tipos de estrutura para um transistor de efeito de campo (FET), e são separados em dois grupos distintos, no qual a posição dos elétrodos de dreno e fonte e da porta em relação ao semicondutor define essa configuração. O primeiro grupo é chamado de *Top-Gate* (TG), no qual a porta do dispositivo é depositada sobre todas as outras camadas do dispositivo. Nessa arquitetura, o semicondutor é depositado sobre a superfície do substrato que pode ter os contatos de dreno e fonte previamente depositados ou não. No caso dos contatos de dreno e fonte já estiverem sido depositados sobre o substrato, temos uma estrutura do tipo (*Top-Gate/Bottom-Contacts*), se o dreno e fonte for depositado sobre o semicondutor, ficando entre o semicondutor e isolante temos (*Top-Gate/Top-Contacts*). No segundo grupo temos o eletrodo de porta localizado na parte inferior do dispositivo, no qual esses transistores são denominados de *Bottom-Gate* (BG), ficando a camada isolante sobre a camada semicondutora, igual no grupo anterior, pode-se ter os contatos de dreno e fonte depositados entre o semicondutor e o isolante (*Bottom-Gate Bottom Contacts*) ou depositado sobre a superfície contendo o semicondutor (*Bottom-Gate Top Contacts*). Na figura 1.3 apresenta os quatros tipos de dispositivos citados anteriormente.

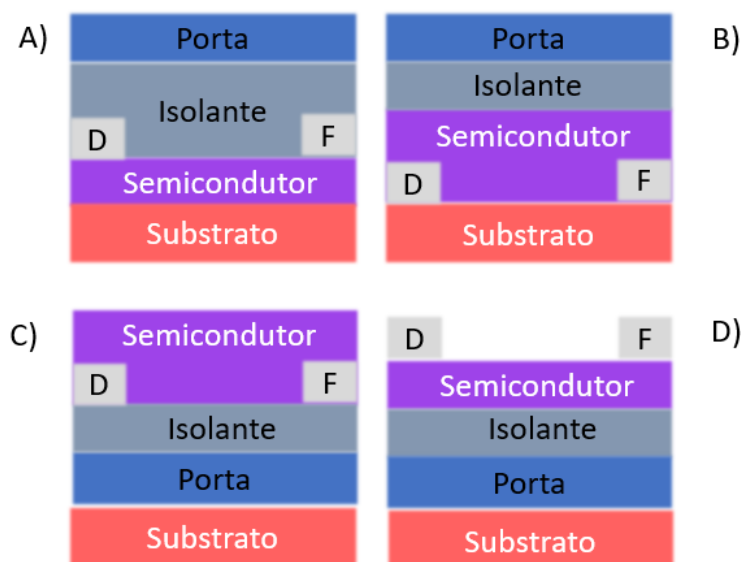


Figura 1.3: Estruturas para TFT; **Configurações:** A) Estrutura *top gate/top contac*; B) Estrutura *top gate/bottom contact*; C) Estrutura *bottom gate/bottom contact*, D) Estrutura *bottom gate/top contact*.

1.2.2 Modos de operação de MOSFETs

Transistores de óxido metálicos, funcionam em modo de acumulação no qual uma camada de cargas é formada na interface entre o dielétrico e o semicondutor. Existe dois tipos de semicondutores, os semicondutores do tipo-n, que transportam majoritariamente elétrons (cargas negativas) e os semicondutores do tipo-p, que realizam o transporte majoritário de buracos (cargas positivas). Em um MOSFET do tipo-n, quando se aplica uma diferença de potencial (ddp) negativa na porta do dispositivo, buracos serão atraídos na superfície semicondutora, próximos a região dielétrica, passando uma ínfima corrente, ou seja, o dispositivo funciona como circuito aberto. Ao aplicar uma ddp positiva na porta do TFT, acarreta no acúmulo de elétrons no filme semicondutor, no qual esse acúmulo de carga pode-se ser modulado. Aplicando-se uma tensão entre o dreno/fonte, é possível causar um deslocamento de carga no canal, ou seja, carga em movimento equivale-se a corrente elétrica. Assim, com a aplicação de ddp em um transistor é possível gerar corrente elétrica, no qual a intensidade da corrente no canal condutor, pode ser modulada de acordo com as tensões aplicadas na porta do dispositivo. O aparecimento desse canal condutor se dá pela formação de um capacitor entre as interfaces do metal, do dielétrico e do semicondutor, um capacitor desse tipo recebe o nome de capacitor MOS, a Figura 1.4 exemplifica o fenômeno acima.

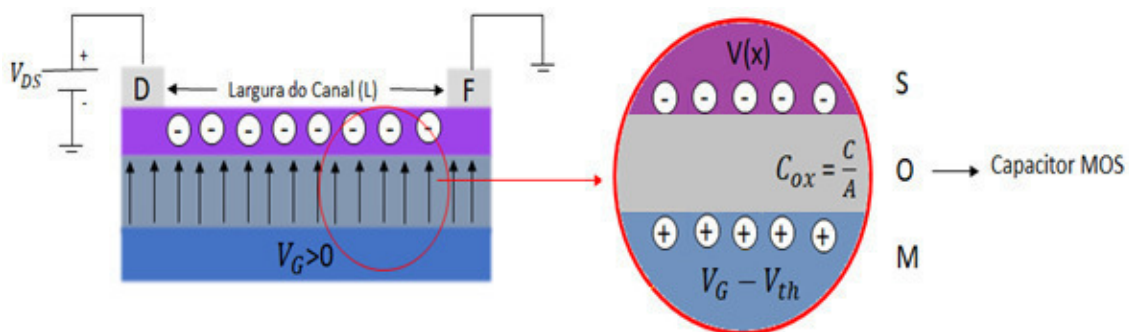


Figura 1.4: A esquerda apresenta-se uma imagem 2D de um MOSFET em funcionamento com camada ativa do tipo -n, em uma estrutura do tipo BG/TC. A direita apresenta-se uma imagem mais detalhada da interface, entre o metal, o isolante e o semicondutor, formando um capacitor do tipo MOS.

Na figura 1.5, apresentam-se os diagramas de energia de um capacitor MOS, onde na figura estão representadas as funções trabalho do metal (ϕ_m) e do semicondutor (ϕ_s). Estando o metal e o semicondutor em contato com o isolante, ϕ_m e ϕ_s são definidas em relação ao nível do vácuo. Para o metal é apresentado o nível de Fermi do Metal (E_{Fm}) e para o semicondutor são apresentadas as energias limite da banda de condução (E_c), a banda de valência (E_v), o nível de Fermi (E_{Fs}), o nível de Fermi intrínseco (E_i) e a energia da proibida do semicondutor (E_g) [4]. Na figura 1.5 (a) Apresenta o caso onde o potencial aplicado na porta do dispositivo é nulo ($V_g = 0$). Nessa situação os níveis de Fermi do metal e do semicondutor são iguais. Conforme se aplica uma tensão negativa no eletrodo ($V_g < 0$), verifica-se uma região de depleção, ocorre a repulsão dos portadores majoritários (elétrons) (semicondutor do tipo-n). Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície. Na condição de depleção, ocorre o dobramento das bandas para cima e o nível de Fermi intrínseco se aproxima do nível de Fermi do semicondutor. Nessa condição os portadores de cargas majoritários são repelidos do filme semicondutor, causando uma depleção perto da interface óxido-semicondutor. Para o regime em (c), conforme aplicamos uma tensão positiva no eletrodo ($V_g > 0$), os elétrons, que são os portadores majoritários, são atraídos à interface óxido/semicondutor. A concentração de elétrons aumenta na superfície do substrato, formando-se uma região de acumulação de portadores majoritários. Nessa condição as bandas se dobram par

a baixo e o nível de condução cruza o nível de Fermi do semicondutor nas proximidades da interface óxido-semicondutor [4][5].

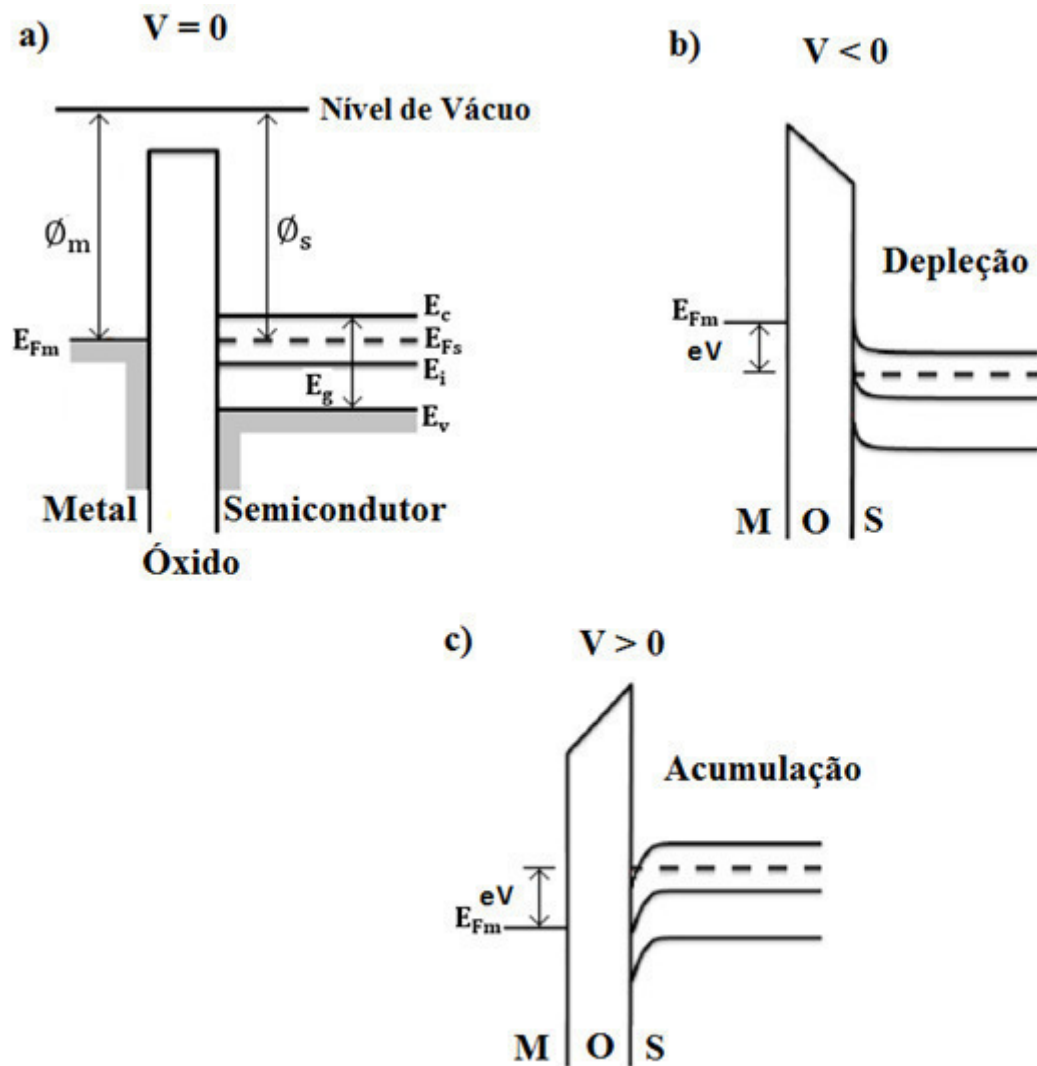


Figura 1.5: Diagrama de bandas em capacitor do tipo MOS, para as 3 possíveis condições de trabalho.

As propriedades mais importantes de um TFT, são extraídas de suas curvas características de saída e de transferência, mostradas na figura 1.6 em (a) e (b), respectivamente, e são: mobilidade dos portadores de carga (μ), relação $I_{on/off}$ e tensão limiar. A relação $I_{on/off}$ é simplesmente definida como a proporção do máximo e do mínimo de corrente I_{DS} no dispositivo. Uma relação $I_{on/off}$ a partir de 10^5 são obtidas em um transistor de boa qualidade, sendo esse valor já necessário para a utilização desses transistores como chaves eletrônicas [6].

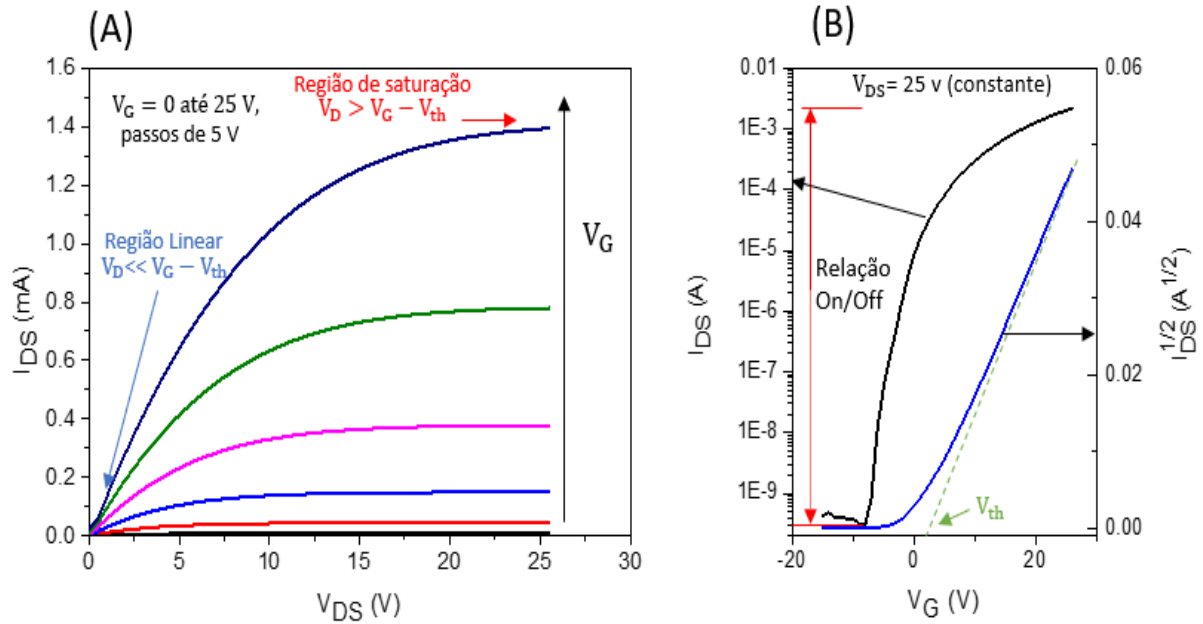


Figura 1.6: Curvas típicas (A) saída e (B) transferência para um TFT com óxido metálico do tipo-n.

V_{Th} corresponde ao valor mínimo de V_g para o qual é formada uma camada de acumulação ou um canal condutor próximo a interface semicondutor/dielétrico. O valor de V_{Th} pode ser usado obtido utilizando diferentes métodos, como a extrapolação de uma reta em um gráfico de $I_{DS} \times V_g$ (para valores pequenos de V_{DS}) ou pela extrapolação de uma reta em um gráfico de $I_{DS}^{1/2} \times V_g$ (para altos valores de V_{DS}) [7].

A mobilidade (μ), está relacionada com a eficiência do transporte de carga nos materiais, afetando diretamente o valor máximo de I_{DS} e da frequência de operação do dispositivo [8]. No material a mobilidade dos portadores é afetada por vários fatores, tais como, vibração da rede cristalina, impureza em sua rede cristalina, tamanho dos grãos entre outros defeitos estruturais [9]. Existe três definições de mobilidades de portadores em um dispositivo, sendo elas, mobilidade efetiva (μ_{eff}), mobilidade de efeito de campo (μ_{EF}), e mobilidade na saturação (μ_{sat}).

A mobilidade efetiva (μ_{eff}), pode ser obtida através da equação da condutância (g_d) para baixas tensões entre o dreno e a fonte, $V_{DS} \ll V_g - V_{Th}$, onde mantem-se o valor de V_g constante. Nessa região tem-se que a corrente que flui entre o dreno e fonte é dada pela equação 1.1.

$$I_{DS} = \frac{W\mu_n C_{ox}}{L} \left(V_G - V_{Th} - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad (1.1)$$

Onde μ_n corresponde à mobilidade dos portadores w ao comprimento do canal, L a largura do canal e C_{ox} , é a capacitância do capacitor MOS por unidade de área, dada por:

$$C_{ox} = \frac{C}{A} = \frac{k\epsilon_0}{d} \quad (1.2)$$

Sendo K a constante dielétrica do material, ϵ_0 a constante de permissividade do vácuo e d a espessura do dielétrico. Aplicando a equação da condutância 1.3 na equação 1.1 é possível determinar o valor da mobilidade no regime de saturação.

$$g_D = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} \approx \frac{W \mu_{eff} C_{ox} (V_g - V_{Th})}{L} \quad (1.3)$$

desta maneira:

$$\mu_{eff} \approx \frac{L g_D}{W C_{ox} (V_g - V_{Th})} \quad (1.4)$$

A mobilidade de efeito de campo pode ser encontrada pela transcondutância, para V_{DS} constante, onde a transcondutância é dada pela equação 1.5.

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_g} \quad (1.5)$$

Substituindo a equação 1.1 em 1.5 temos:

$$g_m = \frac{W\mu_n C_{ox}}{L} V_{DS} \quad (1.6)$$

Isolando μ_n obtemos o valor da mobilidade de efeito de campo μ_{EF} .

$$\mu_{EF} = \frac{L g_m}{W C_{ox} V_{DS}} \quad (1.7)$$

Em um transistor que atinge o regime de saturação, a corrente que flui no canal, é dada pela equação 1.8,

$$I_{DSat} = \frac{W\mu_n C_{ox}}{L} (V_G - V_{Th})^2 \quad (1.8)$$

e sua mobilidade pode ser determinada a partir da transcondutância:

$$g_m = \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DSat}}}{\partial V_g} \right) \quad (1.9)$$

resultando em:

$$g_m = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{sat} \frac{W C_{ox}}{L}} = \mu_{sat} = \frac{2L \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DSat}}}{\partial V_g} \right)^2}{W C_{ox}} \quad (1.10)$$

Cada metodologia apresentada acima tem suas vantagens e desvantagens. Mesmo que μ_{eff} , inclua o efeito de V_g , ele requer a determinação de V_{th} e é mais sensível à resistência de contato (baixo V_{DS}). Esse mesmo efeito é encontrado na μ_{EF} , porém não necessita-se determinar V_{th} , sendo facilmente calculado através derivada da curva de transferência. Por último temos μ_{sat} , que também não necessita da determinação de V_{th} , e é menos sensível a resistência de contato [10]. Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, é necessário apenas a utilização de um tipo de mobilidade, neste trabalho é utilizado como parâmetro μ_{sat} , pois a região de saturação é a região onde os encontre em funcionamento.

1.2.3 Óxidos Semicondutores

Óxidos metálicos semicondutores são uma classe promissora de matérias para a utilização na formação de TFTs. Esses materiais apresentam propriedades únicas, tais como: um alto grau de transparência ótica na região do visível, uma elevada condutividade elétrica, baixa temperatura de processamento, uma alta capacidade de produção em larga escala e a possibilidade de se utilizar substratos flexíveis, tais como PET, PE, PVC entre outros materiais, devido sua baixa temperatura de processamento [11-13].

O primeiro TFT flexível a base de óxidos metálicos, foi produzido por Nomura *et al*, em 2004. O dispositivo tinha como base óxidos metálicos amorfos (óxido de Índio Gálio e Zinco). Desde então, ocorreu grande avanço em um curto período de tempo, devido seu potencial tecnológico. Os óxidos metálicos, podem ser encontrados sendo do tipo-n (transportador majoritário de elétrons) ou do tipo-p (transportadores majoritários de buracos), e também ser utilizados como isolantes [14,15].

Uma das grandes vantagens da utilização dos óxidos metálicos é poder processa-los por via úmida (por solução), e em temperaturas relativamente baixas. Podendo assim, fazer uso de substratos flexíveis e ou transparentes. Neste trabalho fez-se uso de duas técnicas distintas para a formação da camada ativa, sendo elas a técnica de deposição por *spray pirólise* e por *spin coating*. Porém essas não são as únicas formas de se depositar óxidos metálicos, hoje em dia no meio científicos, diversas outras técnicas são utilizadas, tais como: *drop casting*, *nanoimprint*, *roll – to – roll*, impressão por jato de tinta, entre outros diversos métodos.

1.2.3.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo-n, com um gap entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução da ordem de 3,3 eV [16], com elevada resistividade elétrica, alta estabilidade química e alta transparência ótica na região do visível [17,18]. Apresenta elevado potencial de utilização em células fotovoltaicas, displays e sensores de gás [18,19] e na área da

biomedicina. O óxido de zinco também vem sendo amplamente estudado, pois sua toxicidade é baixa, é um material biocompatível e biodegradável [20,21].

A estrutura cristalina do ZnO é hexagonal compacta do tipo wurtzita. A figura 1.7 apresenta a forma cristalina do óxido de zinco, com átomos de oxigênio dispostos em estrutura hexagonal e átomos de zinco compondo a metade das posições intersticiais tetragonais, possuindo o mesmo arranjo relativo dos átomos de oxigênio [22]. O ZnO por ter uma estrutura aberta, onde mais de um quarto de seu volume é vazio, facilmente é possível incorporar dopantes ou impurezas em sua estrutura [23]. Por fim uma das grandes vantagens da utilização do óxido de zinco é seu baixo custo na obtenção, e a facilidade de se encontrar esse material na natureza, devido sua abundancia.

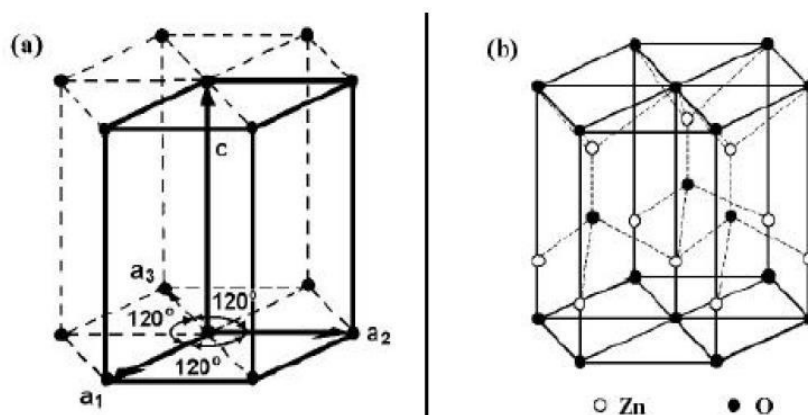
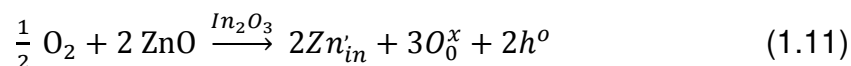


Figura 1.7- (a) – Célula unitária e (b) posicionamento atômico referente ao composto óxido de zinco Fonte: [23].

1.2.3.2 Óxido de Índio e Zinco (IZO)

Os filmes de IZO vêm sendo amplamente estudados para aplicações no ramo da optoeletrônica, pois esses óxidos metálicos apresentam propriedades óticas e elétricas similares as apresentadas pelo ITO (Óxido de Índio e Estanho) produzido a altas temperaturas [24,25-26]. O A-IZO (Óxido de Índio e Zinco Amorfo) possui um *bandgap* na ordem de 3.7 eV, uma alta mobilidade de portadores (valores já encontrados na ordem de $60 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) e uma resistividade na ordem de 10^{-4} a $10^{-1} \Omega \text{ cm}$. Os primeiros trabalhos com IZO tiveram como base o conceito clássico de dopagem, ou seja, o In^{3+} substitui os Zn^{2+} na rede cristalina, criando então mais elétrons livres, aumentando desta forma a

concentração de portadores de carga. Contudo, atualmente o ZnO não é considerado um dopante do tipo-n no In_2O_3 , pois com a substituição dos In pelos Zn, não é esperado a formação de lacunas de oxigênio sugere a equação (1.11) [27,28].



Inúmeros autores sugerem que a função do zinco, é exclusivamente, de não permitir a cristalização do IZO, uma vez que este componente não é compatível com a rede *bixbyite* do In_2O_3 [27,29,30]. Assim como o ZnO, o IZO pode ser processado por solução, a temperaturas relativamente baixas. Sendo um óxido condutor transparente (TCO). A aplicação que vem sendo mais utilizadas para o IZO é na construção de eletrodos transparentes, fundamentais para a produção de dispositivos totalmente transparentes [31].

1.2.3.2 Óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO)

Como vimos anteriormente, o ZnO apresenta uma gama enorme de aplicações e boas propriedades elétricas e óticas. Essas propriedades podem ser melhoradas usando o material com outros elementos, onde os materiais mais adequados para realizar essa dopagem são B (Boro), Al (Alumínio) e o Ga (Gálio) [32-35], que são elementos do Grupo III da tabela periódicas. Esses elementos são considerados mais adequados para realizar a dopagem pois atuam como doadores de carga única, conduzindo o sistema $\text{ZnO}:\text{E}^{3+}$ a um deslocamento de carga negativo para a banda de condução, acarretando em uma melhora na condutância do sistema. Esses elementos dopantes possuem um valor de raio iônico de Shannon-Prewitt perto do valor do átomo de Zn^{+2} (0,74 nm), 0,54 nm para Al^{3+} e 0,62 nm para Ga^{3+} [36-38].

No caso do Al^{3+} por ter seu raio iônico de Shannon-Prewitt menor que o raio iônico do Zn^{+2} , a dopagem de íons de alumínio na rede Wurtzita do ZnO, torna-se facilitada, visto que a inserção de uma espécie com raio iônico menor provoca contração na estrutura [36-38]. A dopagem do ZnO por átomos de alumínio se dá pela substituição de um átomo de zinco por um átomo de alumínio em sua rede hexagonal, provocando a necessidade de compensação de carga,

onde então tem-se origem de um elétron livre em na sua banda de condução para cada íon de Al^{3+} [39].

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e caracterização de transistores de filme finos processados por solução, com camada ativa composta por óxidos metálicos, de diferentes composição e estequiometrias, onde a camada semicondutora é depositada via *spin coating* ou *spray pirólise*. Os objetivos específicos desse trabalho são: A construção de um dispositivo de alta performance, processado a baixas temperaturas, estudar o efeito da atmosfera e a incidência de radiação ultravioleta em suas propriedades elétricas visando aplicações em sensores ópticos.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo das soluções precursoras para confecção de TFTs processados por solução.

Os transistores a serem estudados nesse trabalho tiveram sua camada ativa construída utilizando o método de deposição por *spin coating* ou por *spray pirólise*, ambos os métodos por via úmida. Essas soluções foram preparadas utilizando reagentes com um alto grau de pureza.

Para os TFTs com camada ativa de óxido de zinco crescida via *spray pirólise*, utilizou-se como precursor metálico, acetato de zinco di-hidratado, obtido comercialmente (Sigma Aldrich), e como solvente, álcool metílico (Synth). A concentração do precursor metálico na solução foi de 3 % (relação massa/massa), referente a 0,11M. Após o preparo da solução, a mesma foi agitada por 1 hora antes de sua utilização, para garantir completa dissolução.

Para os TFTs com a camada ativa constituída por óxido de zinco, processados por *spin coating*, utilizou-se 2-Metoxietanol (Sigma Aldrich) como solvente, ao qual se adicionou uma pequena fração de etalonamina (0.1M) como estabilizante. Em seguida a solução foi aquecida a uma temperatura de 60 °C e posta em agitação por uma hora. Posteriormente a solução ficou em repouso a temperatura ambiente por 24 horas ante de sua utilização, para garantir completa dissolução.

Os TFTs compostos por óxido de alumínio e zinco, processados por *spray pirólise*, tiveram como precursores metálicos, acetato de zinco di-hidratado e acetato de alumínio dibásico (Sigma Aldrich), dissolvido em álcool metílico. Foram preparadas 5 soluções com diferentes concentrações de acetato de alumínio dibásico, 1%,2%,3%,5% e 10 % em relação a quantidade de moléculas de acetato de zinco dihidratado na solução.

Para os dispositivos de AZO processados por *spin coting* o solvente utilizado foi o 2-Metoxietanol, no qual foi adicionado 0.15M de etalonamina como agente estabilizante. Em seguida a solução foi aquecida a uma temperatura de 60 °C e posta em agitação por uma hora. Posteriormente a solução ficou em

repouso a temperatura ambiente por 24 horas antes de sua utilização, para garantir completa dissolução.

Os dispositivos de óxido de índio e zinco, foram produzidos utilizando os precursores metálicos, acetato de zinco dihidratado e acetato de índio hidratado (Sigma Aldrich). As soluções contendo os precursores de índio e zinco, foram preparadas a uma concentração de 0.1M. Como agente estabilizante adicionou 0.3M de etalonamina à solução de índio e 0.1M à solução de zinco. Em seguida foram feitas as seguintes composições; 1:1, 2:1 e 1:2 (índio: zinco). Todas as soluções foram aquecidas a uma temperatura de 60 °C e agitadas por 1 hora. A solução foi utilizada após 24 horas de descanso, para garantir completa dissolução.

3.2 Preparo dos substratos

3.2.1 Escolha dos substratos.

Como substrato para construção dos TFTs utilizou-se um wafer de silício comercial (Microchemicals GmbH). Esse wafer de silício do tipo-p tem em sua superfície uma fina camada de SiO_2 de 100 nm, que serve como camada isolante. A espessura da bolacha de silício é de $525 \pm 25 \mu\text{m}$ e sua resistividade é de 1-10 Ωcm .

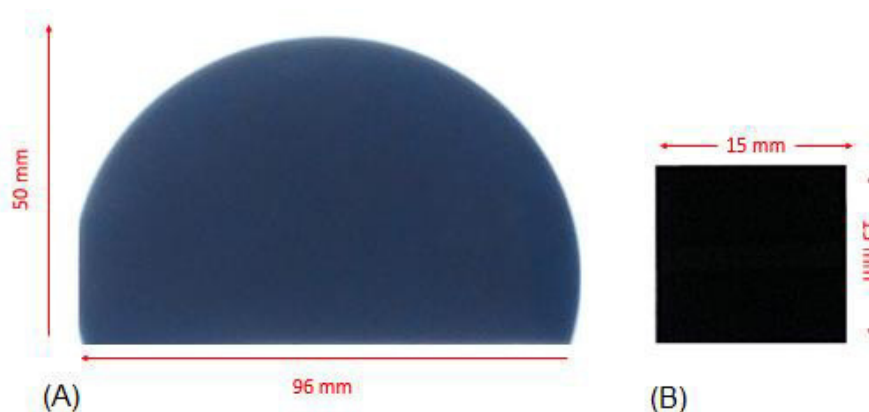


Figura 3.1: (A) Foto da wafer de silício (p-Si/ SiO_2), (B) Foto do substrato após sua clivagem.

Para garantir um bom contacto com o eléctrodo de porta, previamente foi evaporado uma camada de 100 nm de alumínio, recobrindo toda a parte inferior

do substrato (parte que não contém a camada de óxido de silício). A evaporação foi realizada utilizando uma evaporadora térmica a vácuo (Evaporadora HHV, modelo AUTO306) figura 3.2. Após a construção desta camada de alumínio, os substratos foram clivados em formato retangular de 15 mm por 15 mm, como representado na figura 3.1



Figura 3.2: Evaporadora utilizada para a construção dos contatos metálicos – HHV Ltd-modeloAuto306 Lab Coater.

3.2.2 Limpeza dos substratos

A limpeza e o tratamento da superfície do substrato sobre o qual os filmes de óxidos metálicos foram depositados foi imprescindível para obter dispositivos de boa qualidade. Resíduos e impurezas de origem orgânica ou inorgânica podem ocasionar uma má formação do filme, afetando severamente as propriedades do TFT.

O processo de limpeza teve início com a lavagem dos substratos em água deionizada corrente para remoção de grandes impurezas que podem ter se acumulado na superfície do substrato enquanto estava sendo armazenado. Na próxima foi realizado um banho ultrassônico com os substratos imersos em uma solução contendo 95% de água deionizada e 5% de Detergent 8® (Alconox)

a 55 °C durante um período de 15 minutos. Na figura 3.3 (A) e (B) apresenta-se fotos dos equipamentos utilizados no processo de limpeza. Ao termino do banho ultrassônico, os substratos foram novamente limpos em água destilada corrente. Nessa etapa tomou-se muito cuidado para não deixar nenhum resíduo de detergente, pois para nossa próxima etapa utilizou-se acetona P.A para limpeza e resíduos de detergente. Em contato com acetona o detergente acarreta manchas brancas no substrato, que comprometem a deposição da camada ativa. Para certificar-se da remoção do detergente utiliza um jato de ar comprimido limpo e seco (após a passagem de diversos filtros). Os substratos foram inseridos na estufa, a 130°C, por um período de 20 minutos. Após o decorrer dos 20 minutos retirou-se os substratos da estufa e então realizou-se banho ultrassônico, desta vez imersos em acetona P.A (Synth) por 15 minutos. Na etapa final de limpeza utilizou-se novamente o jato de ar comprimido seco e limpo para a remoção de toda a acetona dos substratos.

3.2.3 Tratamento da superfície com plasma

Na maioria dos casos, a limpeza adequada da superfície melhora substancialmente a adesão de revestimentos. A limpeza de superfícies utilizando a técnica de plasma a vácuo tem como propósito a remoção de impurezas, como resíduos líquidos, pequenas partículas, poeira, entre outras substâncias. Além disso, garante melhora da adesão do material a ser depositado na superfície do substrato. Essa melhora na adesão dos materiais vem do fato do plasma ionizar a superfície do substrato tornando-a hidrofílica.

Neste processo, a limpeza acontece pela reação entre o gás altamente reativo do plasma com os contaminantes na superfície, onde a taxa máxima de remoção de impurezas da superfície é de cerca de 10 nm/min.



Figura 3.3: Equipamentos utilizados no procedimento de limpeza dos substratos (A) LimpSonic; (B) Unique-UltraCleaner 70, (C) Plasma Cleaner PDC – [32G].

3.3 Deposição das Camadas Ativas

Neste trabalho, utilizamos as técnicas de *spin coating* e de *spray pirólise* para a obtenção das camadas ativas dos transistores.

3.3.1 Deposição por *spin coating*

A técnica de deposição por *spin coating*, consiste em depositar a solução precursora em toda a superfície do substrato e, em seguida, rotacionar a uma determinada velocidade de rotação por um intervalo de tempo pré-determinado.

As espessuras dos filmes obtidos dependem basicamente da concentração da solução, da velocidade de rotação da amostra, da viscosidade da solução, do tempo em que a amostra foi rotacionada e da volatilidade do solvente.

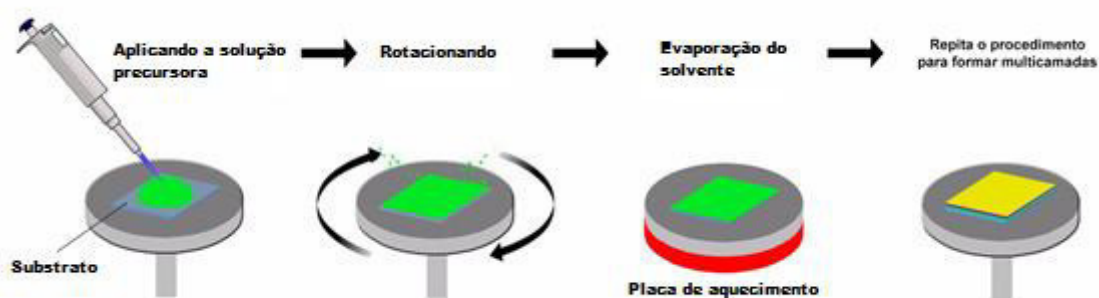


Figura 3.4: Esquema representativo da técnica de *spin coating*.

Os processos de deposição de *spin coating*, foram realizados em três etapas. As amostras foram rotacionada a 3000 rpm por um período de 30 segundos e, em seguida, foram rotacionadas novamente por um período de 30 segundos, porém com uma rotação de 6000 rpm. Após a deposição, as amostras foram colocadas em uma placa de aquecimento, pré-aquecida a uma temperatura de 80 °C e, após 5 minutos foram, postas em outra placa de aquecimento a uma temperatura de 300 °C (Filmes de ZnO) e 400 °C (filmes de IZO), por 10 minutos. Esse processo foi então repetido por mais duas vezes, para a obtenção da camada ativa dos TFTs de ZnO. Para as amostras com a camada ativa IZO, após o término da deposição das três camadas de deposição, as amostras ficaram um período adicional de 1 hora na placa de aquecimento, para garantir a total conversão dos percussores metálicos em IZO. A figura 3.5 apresentam os equipamentos utilizados para a deposição da camada ativa pela técnica de *spin coating* (A) e da placa de aquecimento (B) utilizada para calcinar o filme.



Figura 3.5: Equipamentos utilizados para a construção da camada semicondutora pela técnica de *spin coating* (A) Spinner – Laurell Technologies Corporation; (B) Placa de aquecimento- ICA-C-MAG HP 4.

Após a deposição por *spin coating*, as amostras de óxido de zinco, foram tratadas termicamente em uma mufla em 3 diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C). Para as amostras de óxido de alumínio e zinco, a temperatura utilizada

na mufla para calcinar o filme foi de 500 °C. A figura 3.6 apresenta uma imagem representativa do substrato após a deposição da camada semicondutora.

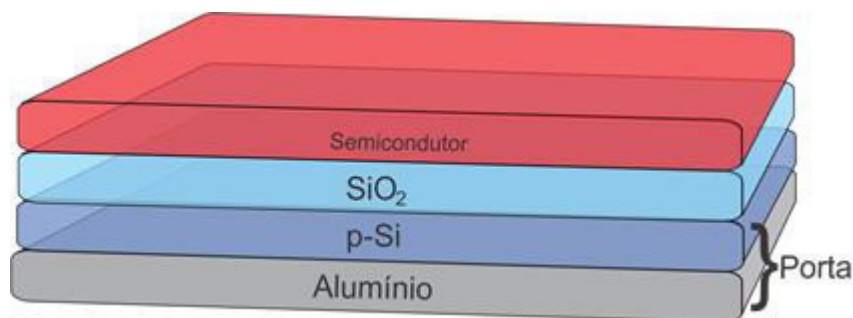


Figura 3.6: Imagem representativa do substrato.

3.3.1 Deposição por *spray pirólise*

Assim como a técnica de *spin coating*, a deposição por *spray pirólise* também foi realizada por via úmida, fazendo uso de uma solução contendo precursores metálicos. Para a deposição dos filmes, utilizou-se um aerógrafo controlado via microcontrolador (Arduíno Uno®), conforme apresentado na figura 3.7. Da mesma forma que na técnica de *spin coating*, diversos fatores podem influenciar na formação do filme fino, sendo elas; distância entre o bico do aerógrafo e a amostra, pressão de entrada no aerógrafo, tempo de deposição, temperatura da placa de aquecimento, concentração da solução, número de camadas, viscosidade da solução, etc...



Figura 3.7: Foto do sistema de deposição por *spray pirólise*.

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

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

- * Pressão de saída: 10 psi (0,7 bar).
- * Tempo de deposição: 5 segundos
- * Número de camadas: 3
- * Intervalo de tempo entre as camadas: 60 s
- * Temperatura da amostra e da placa de aquecimento: 300 °C
- * Distância entre o bico aerógrafo e a superfície da amostra: 200 mm

Ao término da deposição das três camadas, as amostras passam por um processo de calcinação, realizado em uma mufla. Para as amostras com camada ativa de óxido de zinco a temperatura empregada foi de (300, 400 e 500 °C) por 1 hora e para as amostras de óxido de alumínio e zinco a temperatura foi de 500 °C por 1 hora.

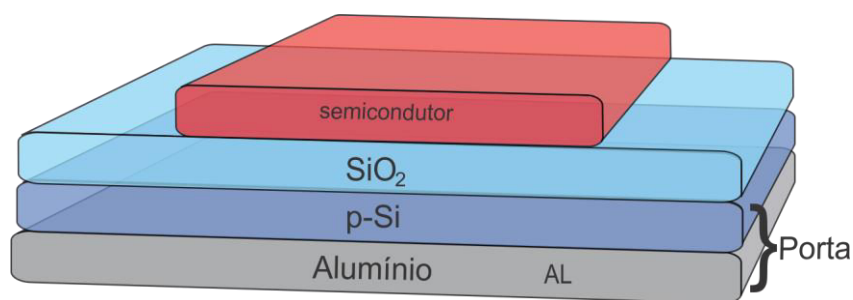


Figura 3.8: Imagem representativa do substrato, contendo o eletrodo de porta e o semicondutor como camada ativa.

3.4 Estrutura utilizada para a fabricação dos TFTs

O próximo passo para a construção dos TFTs consiste em produzir os eletrodos dreno/fonte. Esses eletrodos foram compostos por uma camada de alumínio de 100 nm. Para isso, utilizou-se uma evaporadora térmica de metais e uma máscara mecânica. Os dispositivos obtidos apresentam comprimento (W) de 5mm e largura (L) de 100 μm , tendo então uma relação W/L de 50. As figuras contidas em 3.10, apresentam imagens representativas dos MOSFETs confeccionados através da técnica de *spin coating* (A) e *spray pirólise* (B).

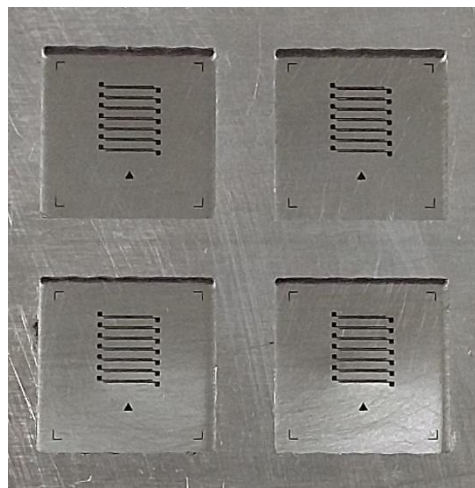


Figura 3.9: Foto da máscara utilizada para fazer o contato de dreno e fonte.

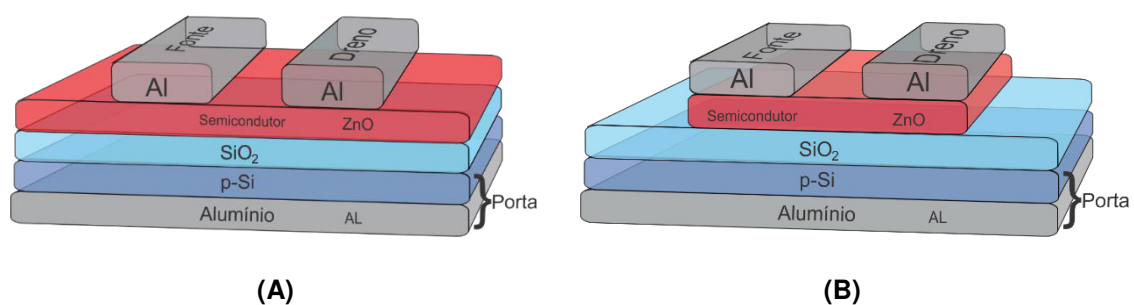


Figura 3.10: Imagem representativa de MOSFET confeccionado através da técnica de (A) *spin coating* (B) *spray pirólise*.

3.5 Caracterização do filme

3.5.1 Microscopia de força atômica

A morfologia da superfície dos filmes de óxidos metálicos, composto de ZnO, fabricados pela técnica de *spray pirólise*, foram analisadas com imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM). Essa análise tem como objetivo, verificar a uniformidade da superfície do filme, qualidade do filme, assim como, sua espessura. A técnica de AFM, tem como base a construção de imagens a partir da deflexão de uma ponta de contato presa a uma haste metálica flexível, sob a qual a amostra executa um movimento de varredura. O equipamento utilizado para realizar as medidas foi (Veeco Nanoscope 3000). Para a realização de medidas de espessura, cobriu-se parte do filme com fita adesiva para proteção e realizou-se uma remoção seletiva do filme ("*etching*") através da exposição a uma solução ácida (HCl 1M) por alguns minutos até que a região não-protetida fosse removida. Em seguida, a fita adesiva foi removida e a amostra lavada com álcool isopropílico para remoção de impurezas. A medida da espessura do filme foi realizada medindo-se, com a ponta do AFM, a diferença de altura entre a região com o filme e a região onde o filme foi removido (substrato).

3.5.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica experimental, não destrutiva, muito importante para caracterização cristalográfica de sólidos. A análise estrutural de filmes finos com recurso a esta técnica permite identificar as fases presentes no material, obter informação acerca da orientação, tensões e estado policristalino dos materiais.

A amostra utilizada para fazer as análises de difração de raio-x, foram preparadas em substrato de silício, com camada dielétrica de SiO₂, onde o processo de deposição da camada semicondutora foi o de *spray pirólise*, conforme 3.3.2. Porém, a temperatura da placa de aquecimento utilizada foi de 350 °C, e a quantidade ciclo utilizados foi de 20 ciclos. Utilizou-se uma

quantidade maior de ciclos na construção do filme, para poder-se obter um bom sinal de difração de raio-X. Após a deposição da camada semicondutora, uma amostra foi tratada a 350 °C por uma hora e a outra amostra foi trada a 450 °C também por um período de uma hora. O equipamento utilizado para realizar as análise de DRX foi (Shimadzu model XRD-6000).

3.5.3 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termo gravimétrica é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa de uma determinada amostra em função da temperatura e/ou tempo. Esta técnica possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura em que se decompões, avaliar reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, faixa ideal para formação do filme etc. O equipamento é constituído essencialmente por uma balança, que possibilita realizar a pesagem continua do analito em função de sua temperatura e tempo. Realiza-se a análise das curvas de TG, fazendo uso do TGD (Termo gravimétrica Derivada) cujo resultado é obtido com a primeira derivada da curva do TG, em função do tempo ou da temperatura. Nesta técnica, as perdas de massa observadas nas curvas do TG são substituídas por picos. Vale ressaltar que a curva DTG não contém mais informação que a curva do TG, apenas apresenta os dados de forma visualmente mais acessível.

As análises de ATG foram realizadas com equipamento da SHIMADZU, modelo TGA-50 que tem capacidade máxima de 20 mg de amostra. Foram realizadas medidas do precursor metálico acetato de zinco dihidratado, acetato de alumínio dibásico e acetato de índio hidratado. As soluções contendo esses percursores metálicos foram preparadas em uma concentração de 20 % (massa/massa), dissolvidos em álcool metílico no caso do acetato de zinco e acetato de alumínio. Para o acetato de índio utilizou-se de 2-Metoxietanol. As medidas foram realizadas em ambiente de ar sintético com uma vazão de 20 ml/min e rampas de temperatura com uma taxa de 1 °C/min, em uma faixa de temperaturas de 25 °C até 500 °C.

3.5.5 Espectrometria de Raios X por dispersão de Energia (EDX)

Para se caracterizar a superfície do filme de óxido de índio e zinco em relação a sua composição e estequiometria, foi utilizada a técnica de EDX, Neste caso, a deposição do filme de IZO foi realizada conforme 3.3.1 sobre substrato de vidro, a solução contendo os precursores metálicos, foram preparadas a uma concentração de 3% (massa/massa), com uma relação de 1:1, entre a quantidade de átomos de índio e átomos de zinco.

3.6 Caracterização Elétrica

A fim de extrair os parâmetros característico de um transistor, tais como, mobilidade dos portadores de carga, tensão limiar, relação $I_{on/off}$, fez-se uso de uma unidade de medida/fonte de corrente e voltagem Keithley modelo 2612B. Este equipamento possui dois canais para aplicação de corrente/voltagem e para a realização das medidas elétricas (Voltagem/corrente), sendo, em nosso aparato experimental, o canal A utilizado para aplicar a tensão entre o dreno e a fonte do dispositivo (V_{DS}) e também para a medida da corrente no canal (I_{DS}). O canal B foi utilizado para aplicar a tensão na porta do dispositivo (V_g) e também para a corrente de fuga (I_g) através do dielétrico. Na figura 3.12 (A) apresentamos, uma fonte de corrente e tensão (Keithley modelo 2612B), utilizada na caracterização elétrica dos transistores, em (B) temos a caixa acrílico recoberto com insulfilme e (C) suporte para a caracterização dos transistores.

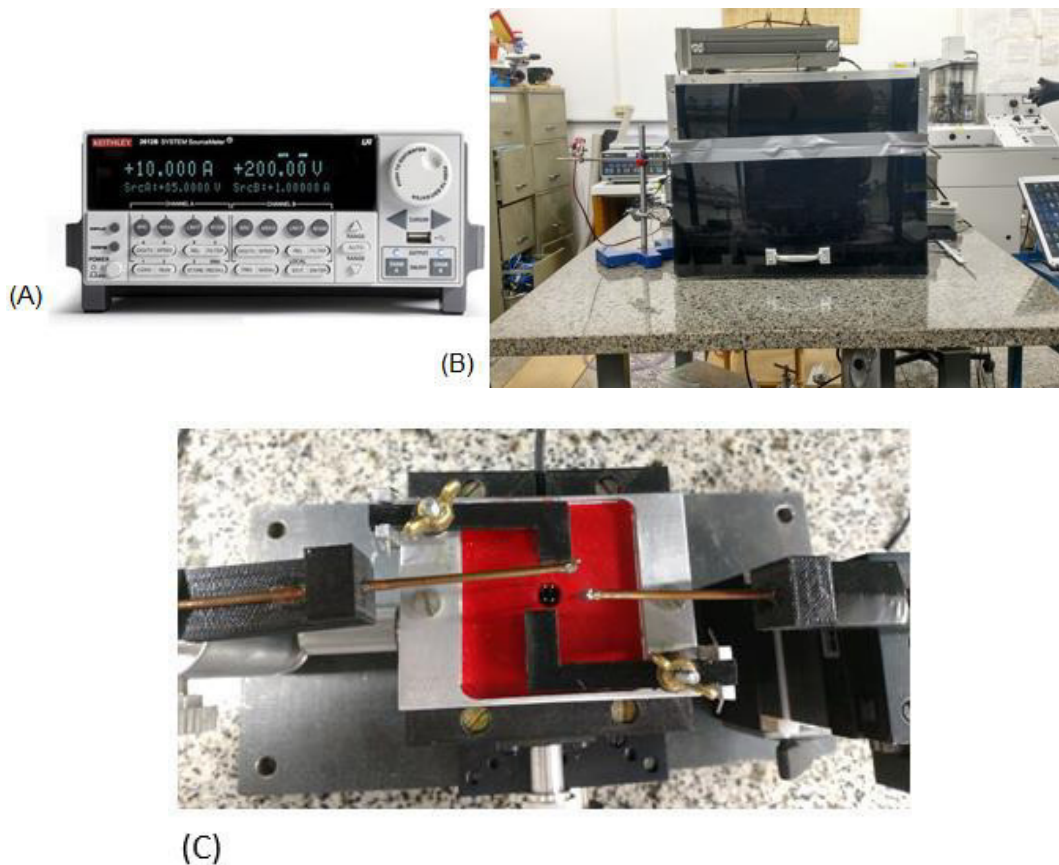


Figura 3.11: Foto dos equipamentos utilizados para a caracterização elétrica, (A) Keithley modelo 2612B, (B) caixa de acrílico revestida com insulfilme (C) suporte para a caracterização dos TFTs.

Analisou-se também a influência da atmosfera e da incidência de radiação ultravioleta nas propriedades elétricas dos transistores. A figura 3.12 mostra o sistema utilizado para o estudo da influência da radiação ultravioleta nas propriedades elétricas dos transistores. As medidas elétricas foram realizadas utilizando um suporte com translação XYZ mostrado na figura 3.11 (C), posicionado dentro de uma caixa de acrílico, revestida com insulfilme 100% para proteger a amostra da incidência de luz ambiente, figura 3.11 (B). As medidas foram realizadas tanto em atmosfera ambiente (ar), quanto dentro de uma câmara de atmosfera inerte (*glovebox*), conforme mostra a figura 3.13.



Figura 3.12: Foto do sistema utilizado para caracterizar os TFTs sob a influência de radiação UV.



Figura 3.13: Equipamento utilizado para o controle de atmosfera durante as medidas elétricas- Glovebox Workstation MBUnilab 1200/780.

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise morfológica dos filmes

4.1.1 Microscopia de força atômica.

As propriedades morfológicas dos filmes de óxidos metálicos fabricados foram analisadas utilizando as imagens obtidas por meio de microscopia de força atômica (AFM). O uso dessa técnica teve como objetivo, analisar a qualidade da superfície dos filmes de óxido metálicos depositado no substrato.

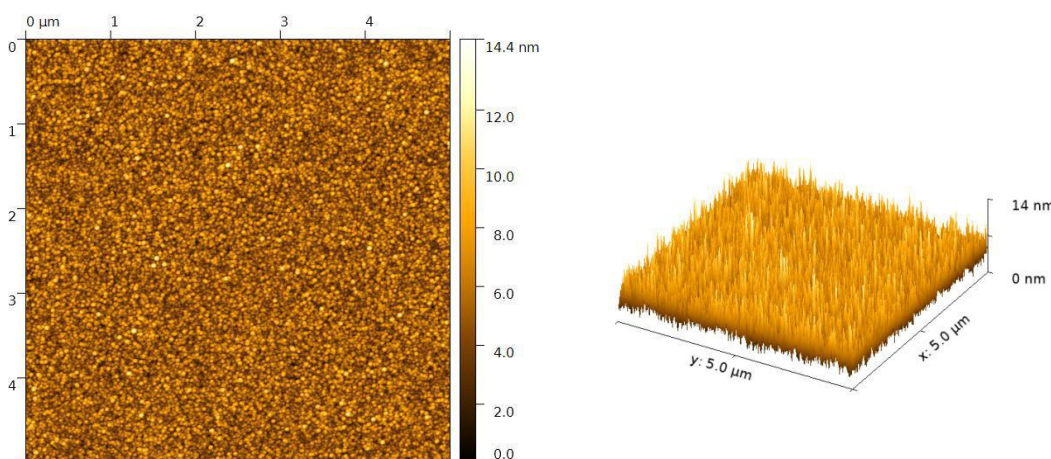
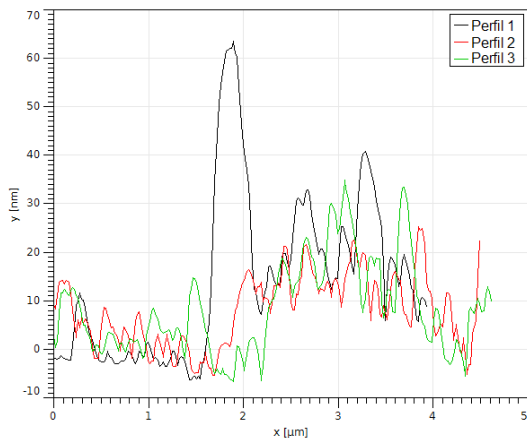
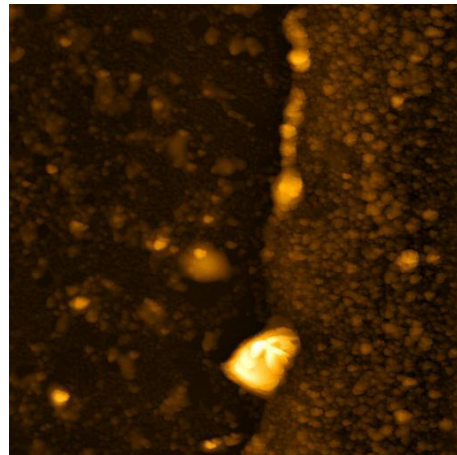


Figura 4.1: Imagens de relevo, obtidas por AFM, de um filme de ZnO depositado pela técnica de *spray coating*, em substrato de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s. 5 x 5 μm.

A imagem do filme de ZnO depositado por *spray pirólise*, sobre substrato de Si/SiO₂, figura 4.1 mostra a formação de um filme com alta uniformidade e de boa qualidade, onde apresenta uma pequena variação no relevo, ou seja, um valor de rugosidade média da superfície em torno de 5 nm. Um filme altamente uniforme como mostra a figura 4.1, é essencial para a confecção de um transistor de qualidade.



(A)



(B)

Figura 4.2: Gráfico obtidas por AFM, para estimar-se a espessura do filme, de um amostra de ZnO depositado em substrato de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s.

Analisando a Figura 4.2 (A), foi possível estimar a espessura média do filme de ZnO em três regiões diferentes da superfície do filme, onde a espessura média obtida é de 18 nm. A imagem foi obtida após a realização da remoção seletiva descrita anteriormente, para se obter uma linha de referência, conforme mostra a imagem 4.2 (B), onde os picos bem pronunciáveis na Figura 4.2 (A), podem ser devidos o excesso de material que ficou após a remoção do material.

4.1.2 Difração de Raios-X.

Para se estudar a composição e a fase cristalina presente no óxido metálico, foi realizado análises de difração de raios-x.

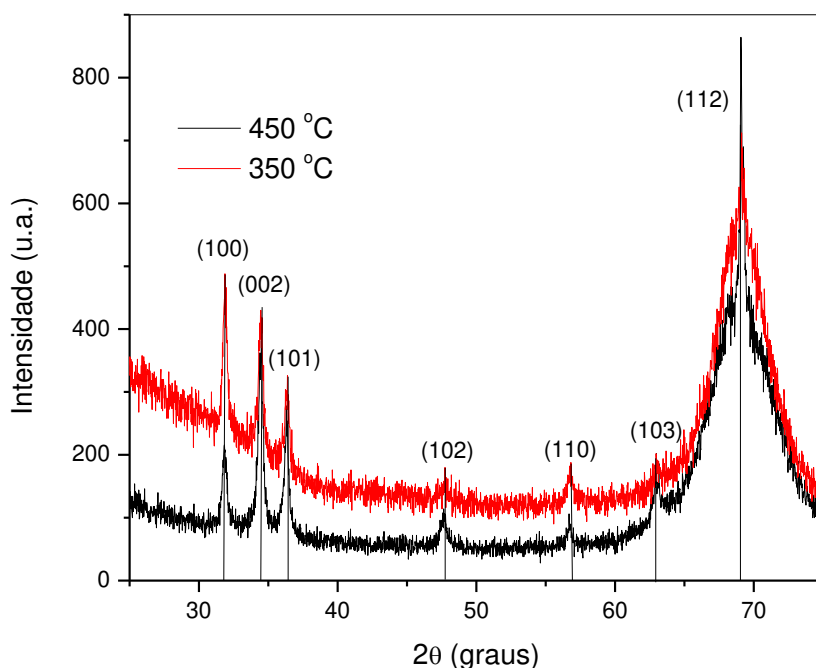


Figura 4.3: Difratogramas de raios-X, de um filme de ZnO depositado em substrato de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 450 °C em preto e em vermelho 350 °C; 20 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s.

A estrutura cristalina de ZnO foi caracterizada por DRX, a figura 4.3 mostra os padrões de DRX do ZnO. Os picos em $2\Theta = 31,79^\circ$, $34,35^\circ$, $36,43^\circ$, $47,65^\circ$, $56,72^\circ$, $62,93^\circ$ e $69,03^\circ$ foram atribuídos aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), de ZnO, indicando a formação de uma estrutura de tipo wurtzita poli-cristalino. Não foram detectados picos característicos de quaisquer impurezas, sugerindo a obtenção de um filme de ZnO de alta pureza.

A baixa intensidade nos picos de difração pode ser atribuída à espessura reduzida ou a alta rugosidade do filme.

Nos difratogramas da figura 4.6, é possível observar um estreitamento na largura dos picos de ZnO tratados à 450 °C em relação aos picos de ZnO tratados à 350 °C, acredita-se que esse estreitamento seja devido à uma maior cristalinidade nos filmes produzidos em maiores temperaturas.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Na tabela 4.1 encontra-se a porcentagem de massa experimental e a porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato de zinco dihidratado.

Tabela 4.1: Porcentagem de perda de massa experimental e porcentagem de perda de massa teórica dos compostos químicos do acetato de zinco dihidratado.

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

Os resultados da perda de massa em função a temperatura obtida para o acetato de zinco dihidratado ((CH₃COO)₂Zn* 2 H₂O), estão expressos na figura 4.4, onde mostra a perda de massa do precursor em duas etapas, sendo a primeira etapa entre 65 °C – 105 °C, onde o precursor perde aproximadamente 16,29% de sua massa, e na segunda etapa entre 180 °C – 305 °C, o percurso perde 67% de sua massa conforme a tabela 4.1.

A primeira perda de massa corresponde à perda das duas moléculas de água de hidratação do acetato de zinco. A segunda perda de massa corresponde a degradação da parte orgânica do acetato.

A porcentagem de massa de ZnO restante da estrutura do acetato de zinco dihidratado é de 18,5 %, enquanto que a porcentagem teórica esperada seria de 37,1%, essa perda de massa pode se relacionar ao processo de sublimação do acetato de zinco [40].

As figuras 4.4 B e 4.4 C, apresentam as curvas de TGA para a solução contendo o acetato de zinco, as análises foram feitas em duas regiões separadamente, para uma melhor visualização da perda do solvente. Na figura 4.4 B, apresenta-se uma análise onde o patamar de temperatura foi da temperatura ambiente até o 150 °C, nessas condições foi possível visualizar três grandes perdas de massa, sendo a primeira etapa entre 32 °C – 36 °C, onde o analito perde 28,47 % de sua massa, e na segunda etapa entre 59 °C – 83 °C, o analito perde 21,60% de sua massa e entre 104°C - 150°C com uma perda de 6,86%. Esses picos estão relacionados com a perda de solvente e das moléculas de água presentes na solução contendo o acetato. Na figura 4.4 C, apresenta o resultado da perda de massa após analito esfriar até a temperatura ambiente e novamente realizou-se a análise termogravimétrica, desta vez com um intervalo de temperatura, indo da temperatura ambiente até a 500 °C. A curva de TGA apresenta duas grandes perdas de massa, sendo elas entre 51 °C – 70 °C correspondendo a uma perda de 10,37% em massa e entre 96 °C – 180 °C correspondendo a uma perda de massa de 32,24%. O primeiro pico da figura 4.4 C apresenta que ainda existia moléculas referente ao solvente e a água, o segundo pico corresponde a perda da parte orgânica.

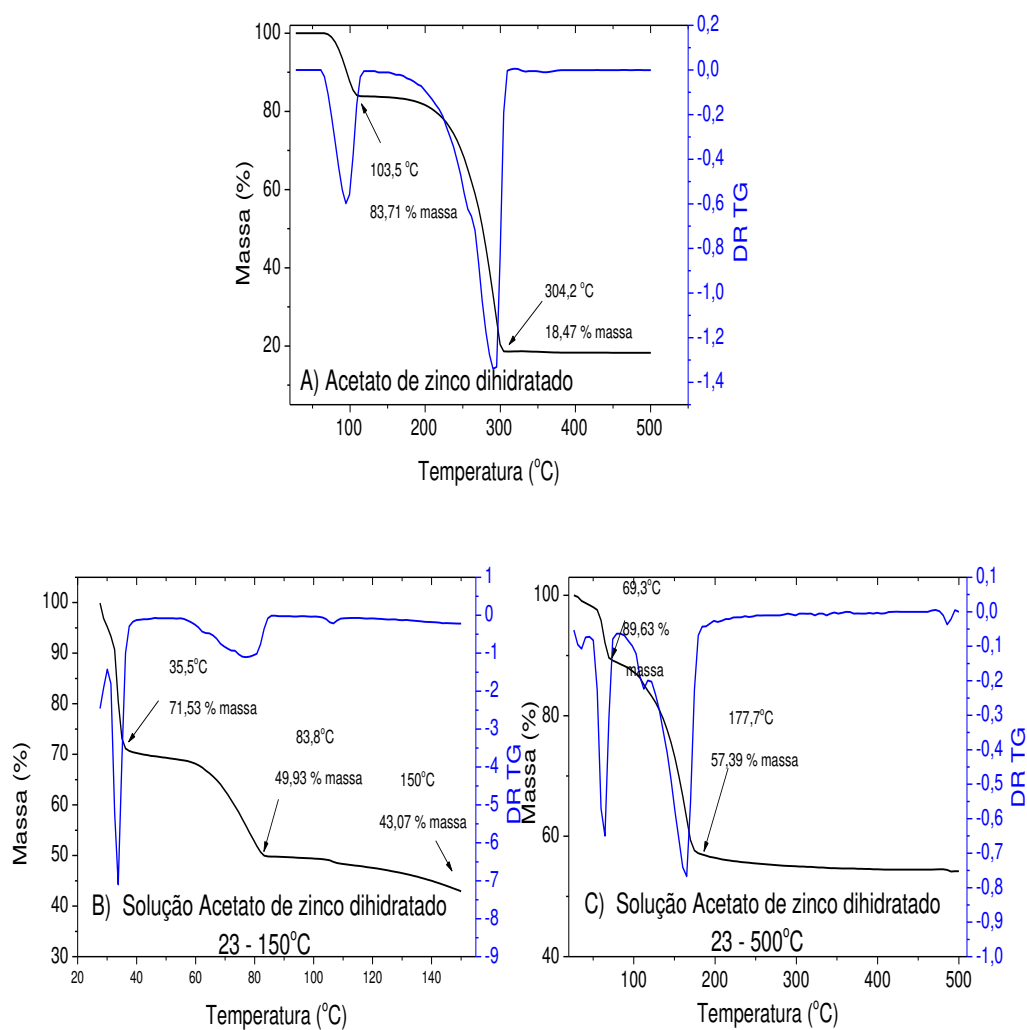


Figura 4.4: Análise de TGA-DRTG do (A) Acetato de zinco dihidratado para uma variação de temperatura de 23 - 500 °C aumentada á uma taxa de 1 °C/min. Analise de TGA- DRTG da solução de acetato de zinco dihidratado, para uma variação de temperatura de (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 °C, as escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em azul temos a curva de DRTG da amostra.

Na tabela 4.2 apresenta-se a porcentagem de massa experimental e a porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato de alumínio dibásico.

Tabela 4.2: Porcentagem de perda de massa experimental e porcentagem de perda massa teórica dos compostos químicos do acetato de alumínio dibásico.

Faixa de temperatura °C	Compostos químicos	Perda de massa teórico (%)	Perda de massa experimental (%)
0 - 115	H ₂ O	15	13,0
0 - 357	C ₂ H ₂ O	35	34,1
357 - 425	H ₂ O	15	14,7

A figura 4.5 apresenta as curvas de TG obtida para o acetato de alumínio dibásico (C₂H₆O₄Al), onde na figura 4.5 (A) encontra-se o resultado da perda de massa em função da temperatura do acetato de alumínio dibásico, enquanto que na figura 4.5 (B) e (C) temos a perda de massa em função da temperatura para uma solução do acetato de alumínio dissolvido em álcool metílico.

Na curva de TGA apresentada na figura 4.5 (A), é possível se observar a existência de três picos mais pronunciados, o primeiro pico é observado em 56,5 °C se estendendo até 115 °C, este pico está relacionado com a perda de massa (13 %) das moléculas de água do ambiente adsorvidas no acetato [40]. O segundo pico que se encontra em 266 °C se estendendo até 357 °C. Essa perda de 34,1 % em massa, relaciona-se a decomposição do acetato inicial em hidróxido de alumínio [41-42]. O terceiro pico se encontra em 357 °C se estendendo até 425 °C. A perda de massa de 14,7 % nesta região está relacionada com a remoção da parte orgânica do hidróxido de alumínio [41-42].

Na figura 4.5 (B), faz-se uso da técnica de TGA na solução contendo o acetato de alumínio dissolvido em álcool metílico, onde o patamar de temperatura utilizado na medida foi de 23 - 150 °C. A figura 4.5 (B) nos mostra uma perda de massa de 60%, que ocorre entre 34 °C - 47 °C, essa perda de massa está relacionada com a evaporação do solvente.

A figura 4.5 (C) apresenta o resultado de TGA realizado com uma temperatura de 23 - 500 °C, da solução de acetato de alumínio, após uma primeira varredura (23 - 150 °C). A comparação dos resultados das figuras 4.5 (A) e (C) indica que o solvente foi completamente dissociado do acetato em 47 °C, e que a perda de massa em relação a temperatura em ambos resultados é equiparável.

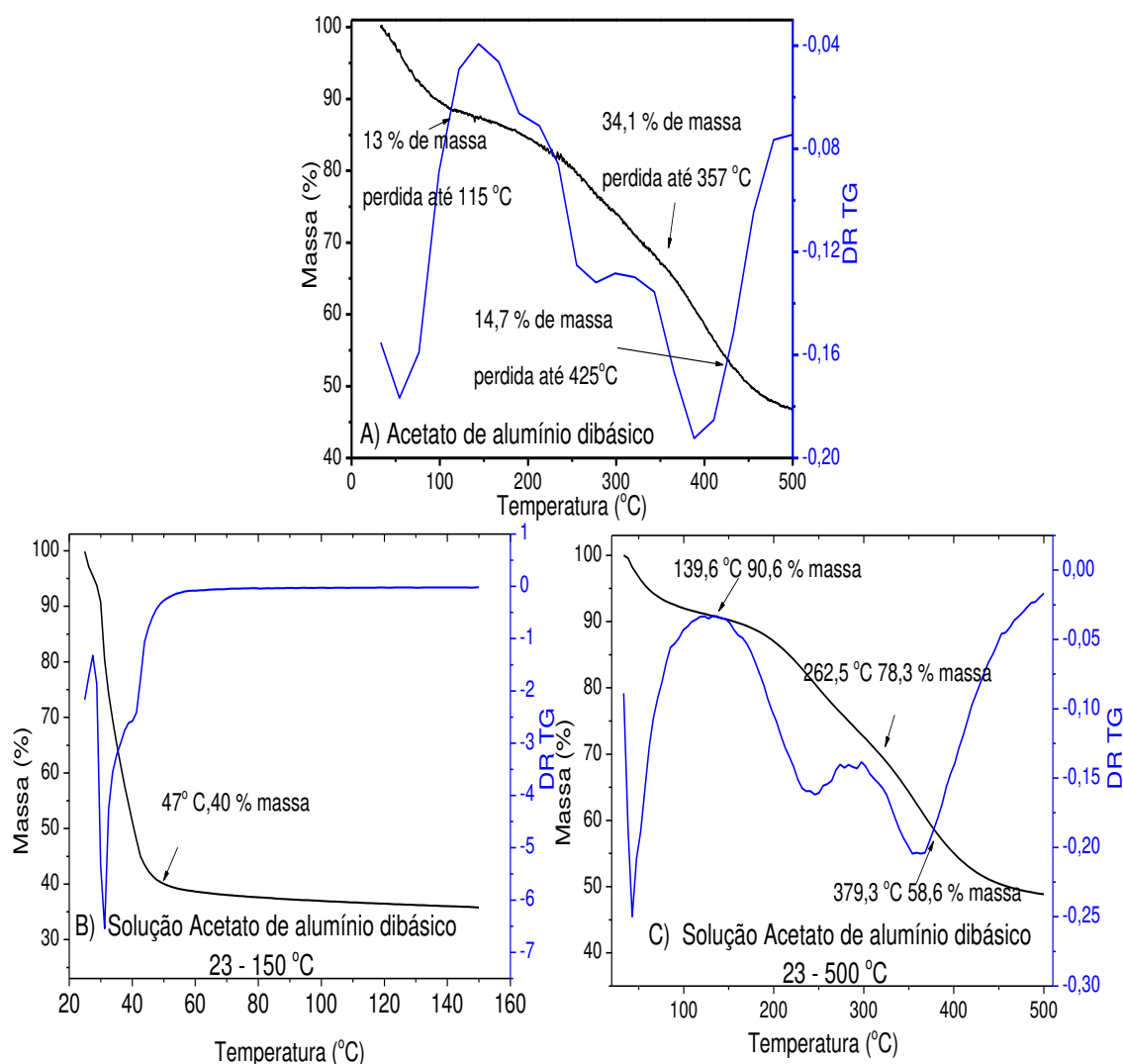


Figura 4.5: Análise de TGA -DRTG do (A) Acetato de alumínio dibásico para uma variação de temperatura de 23 - 500 °C aumentada á uma taxa de 1°C/min. Análise de TGA - DRTG da solução de acetato de alumínio dibásico, para uma variação de temperatura de (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 °C, as escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em azul temos a curva de DRTG da amostra.

Na tabela 4.3 encontra-se a porcentagem de massa experimental e a porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato de índio hidratado.

Tabela 4.3: Porcentagem de perda de massa experimental e porcentagem de perda massa teórica dos compostos químicos do acetato de índio hidratado.

Faixa de temperatura °C	Compostos químicos	Perda de massa teórico (%)	Perda de massa experimental (%)
30 - 178	2 H ₂ O	12	12
0 - 357	C ₆ H ₉ O ₃	39	36,4

Os resultados da perda de massa em relação a temperatura obtida para o acetato de índio hidratado ((CH₃CO₂)₃In · xH₂O), estão expressos na figura 4.6 (a), onde observa-se que o precursor perdeu seu peso em três etapas. A primeira perda de massa (13%) ocorre para temperaturas entre 30 - 178 °C. Essa perda de massa está relacionada com a camada de hidratação do acetato, transformando-o em acetato de índio anídrico ((CH₃CO₂)₃In) [43-44], o segundo pico entre 180 - 223 °C o acetato de índio anidro inicia a decomposição em óxido de índio. O processo de decomposição está completo antes de 310 °C [43-44]. A perda total de massa é de cerca de 49%. Quase nenhuma perda de massa é observada acima de 320 °C, sugerindo a Formação de In₂O₃ cristalino como produto de decomposição [43-44].

As figuras 4.6 (B) e 4.6 (C), apresentam os resultados das curvas de TGA para a solução contendo o acetato de índio dissolvidos em 2-metoxietanol, as análises foram feitas em duas regiões separadamente. Na figura 4.6 (B), realizou-se uma análise onde o patamar de temperatura foi da temperatura ambiente até o 150 °C. Nessas condições foi possível visualizar 1 pico referente a perdas de massa de 76%, entre 44 - 61 °C. Essa perda de massa está

relacionada com a evaporação do solvente e da camada de hidratação do precursor.

A figura 4.6 (C) contém o resultado da perda de massa em relação a temperatura após uma primeira varredura até 150 °C. Na curva presente na figura 4.6 (C), pode-se notar uma grande semelhança com a análise térmica do acetato de índio, diferindo apenas na ausência do pico referente a evaporação da água, mostrando que ao se realizar a primeira varredura Figura 4.6 (B), eliminou-se o solvente e água.

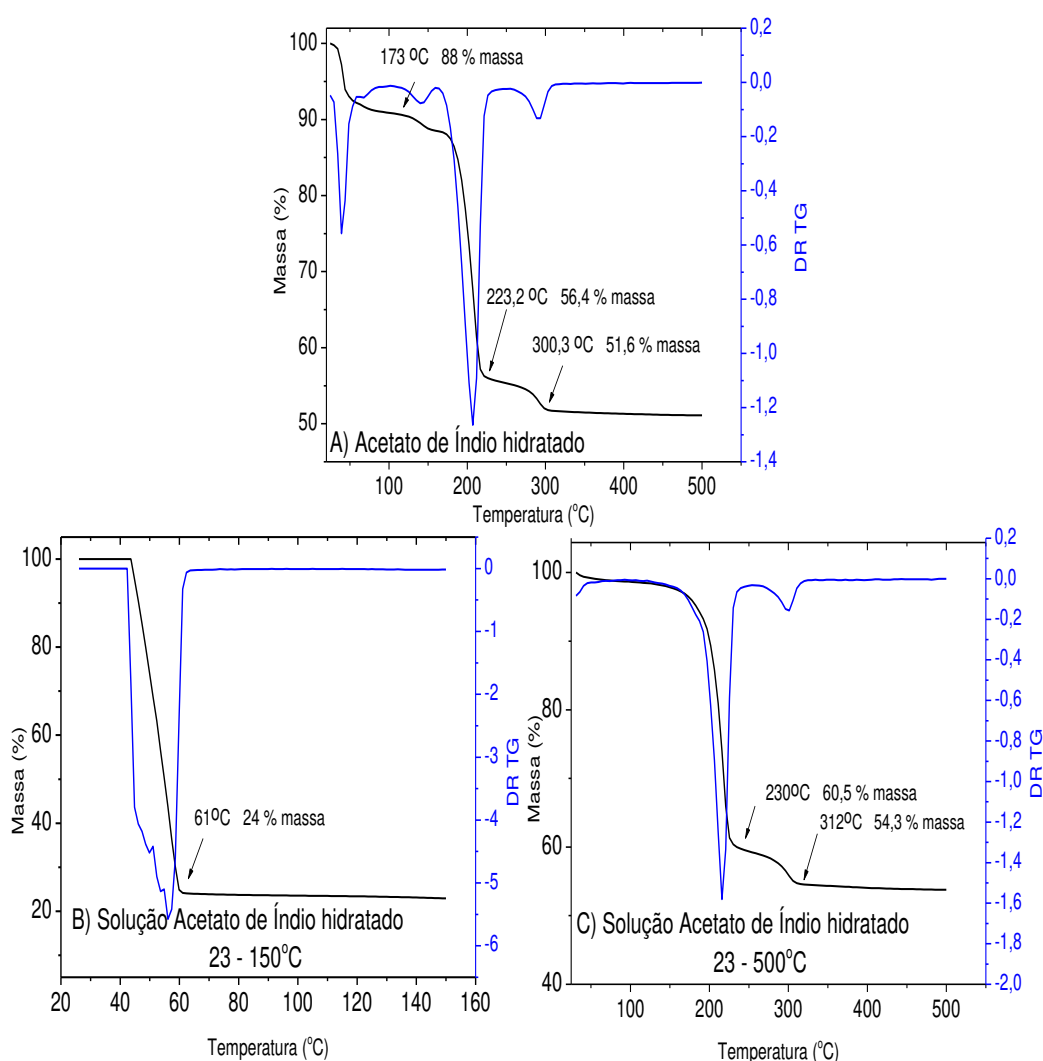


Figura 4.6: Análise de TGA-DRTG do (A) Acetato de índio hidratado para uma variação de temperatura de 23 - 500 °C aumentada á uma taxa de 1°C/min. Analise de TGA-DRTG da solução de acetato de alumínio dibásico, para uma variação de temperatura de (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 °C, as escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em azul temos a curva de DRTG da amostra.

4.1.4 Espectrometria de Raios X por dispersão de Energia (EDX)

Os resultados da espectrometria de Raios X do filme de IZO sobre substrato de vidro estão expressos na figura 4.7, a composição química correspondente do espectro de EDX é mostrada na Tab. 4.4. Os valores em azul na tabela apresentam os resultados de EDX da superfície do substrato de vidro.

Através da tabela pode-se observar que o filme é composto basicamente por Óxido de Índio e Zinco, onde a proporção esperada de 1 átomo de Índio para 1 átomo de Zinco foi-se obtida. Os demais componentes encontrados na análise são referentes ao substrato de vidro.

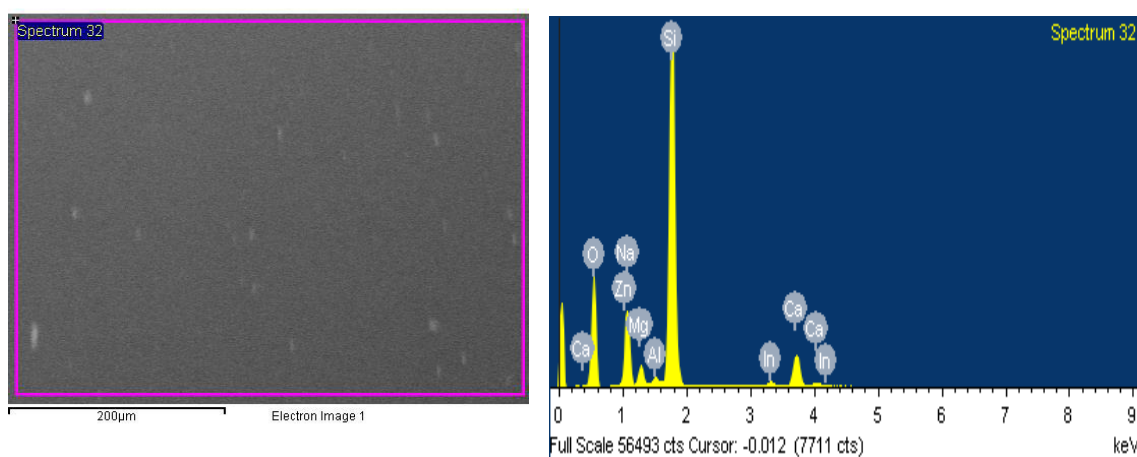


Figura 4.7 Morfologia do filme de IZO sobre substrato de vidro (MEV) e sua composição (EDX).

Tabela 4.4 Composição química obtida através da técnica de EDX referente a amostra de IZO sobre substrato de vidro.

Elementos	Massa %		Átomos %	
	Substrato (Vidro)	Substrato + IZO	Substrato (Vidro)	Substrato + IZO
O	47.21	45,86	59.72	60,08
Na	9.71	9.61	8.55	8.76
Mg	2.19	2.17	1.82	1.87
Al	0.60	0.60	0.45	0.47
Si	33.58	34.37	24.20	25.65
Ca	4.84	5.02	2.45	2.63
Zn		0.84		0.27
In		1.52		0.28

4.2 Caracterização elétrica

Utilizou-se de uma fonte de corrente e tensão Keithley 2612B, para se obter as curvas de saída e de transferência dos TFTs produzidos. Todas as medidas foram realizadas no escuro, após 12 horas da implantação do dreno e fonte no dispositivo.

Os transistores de ZnO, foram produzidos por dois métodos de deposição diferentes e com diferentes temperaturas de cura do filme para buscar a melhor performance elétrica.

4.2.1 Transistores com camada ativa de ZnO, obtida via *spray pirólise*.

Os resultados apresentados a seguir, obtidos a partir de TETs do tipo *bottom gate/ top contact* (BG/TC), sobre substrato de Si/SiO₂, com uma relação W/L = 50. Os parâmetros utilizados para a construção do transistor por *spray pirólise* estão apresentadas na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Parâmetros utilizados na construção dos transistores com camada ativa de ZnO, depositada via *spray pirólise*.

Parâmetros na construção dos transistores	Valores utilizados
Precursor utilizado	acetato de zinco dihidratado
Concentração da solução	3% (m/m)
Solvente utilizado	álcool metílico
Distância do bico do <i>spray</i> até a superfície da amostra	200 mm
Pressão de saída do ar comprimido	10 psi (0,7 bar)
Temperatura da placa de aquecimento	300 °C
Tempo de deposição	5 s
Intervalo entre cada camada	60 s
Número de camada	3
Tempo de pós-tratamento	1 hora
Temperatura de pós tratamento	300, 400 e 500 °C

Nas figuras 4.8 encontra-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_g$), de um transistor confeccionado via *spray pirólise* com temperatura de cura de 500°C.

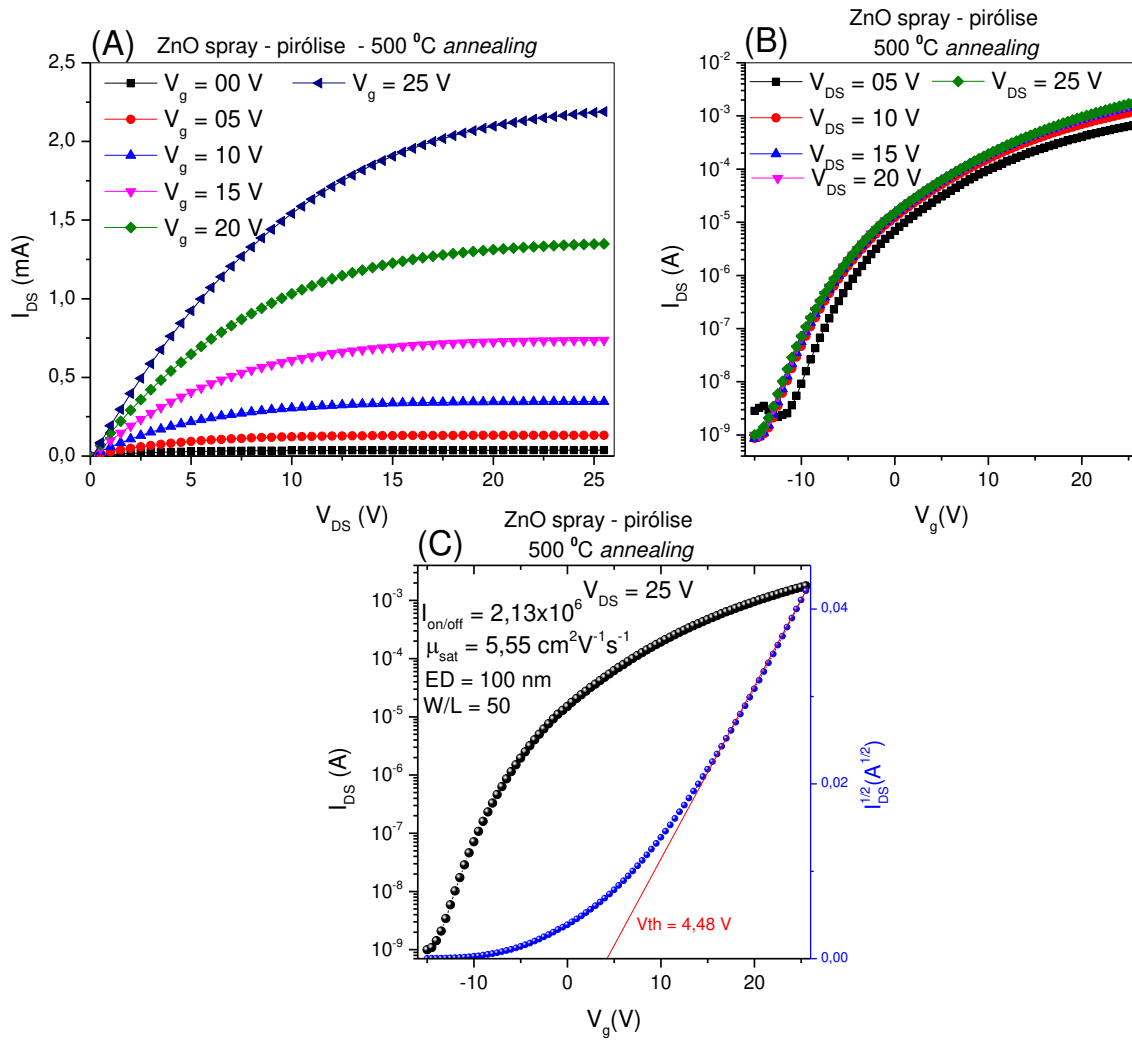


Figura 4.8: (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um TFT de ZnO depositado via *spray pirólise* em substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico em 500 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25$ V.

Nas figuras 4.9 encontra-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_g$), de um transistor confeccionado via *spray pirólise*, a temperatura de cura utilizada no dispositivo foi de 400 °C.

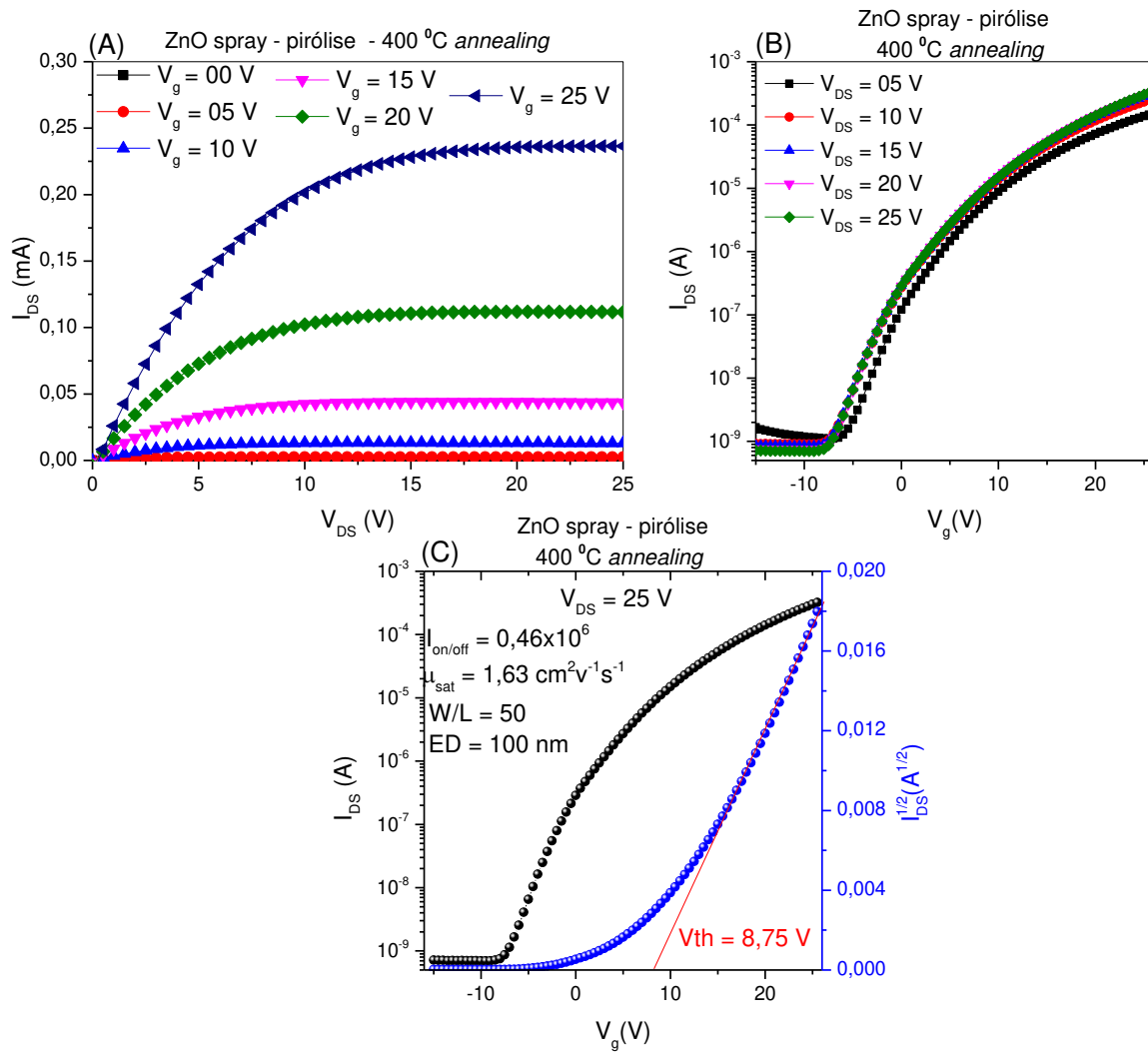


Figura 4.9: (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um TFT de ZnO depositado via *spray pirólise* em substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico em 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25$ V.

Nas figuras 4.10 apresenta-se as curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_g$), de um transistor confeccionado via *spray pirólise*, com a temperatura de cura de 300 °C.

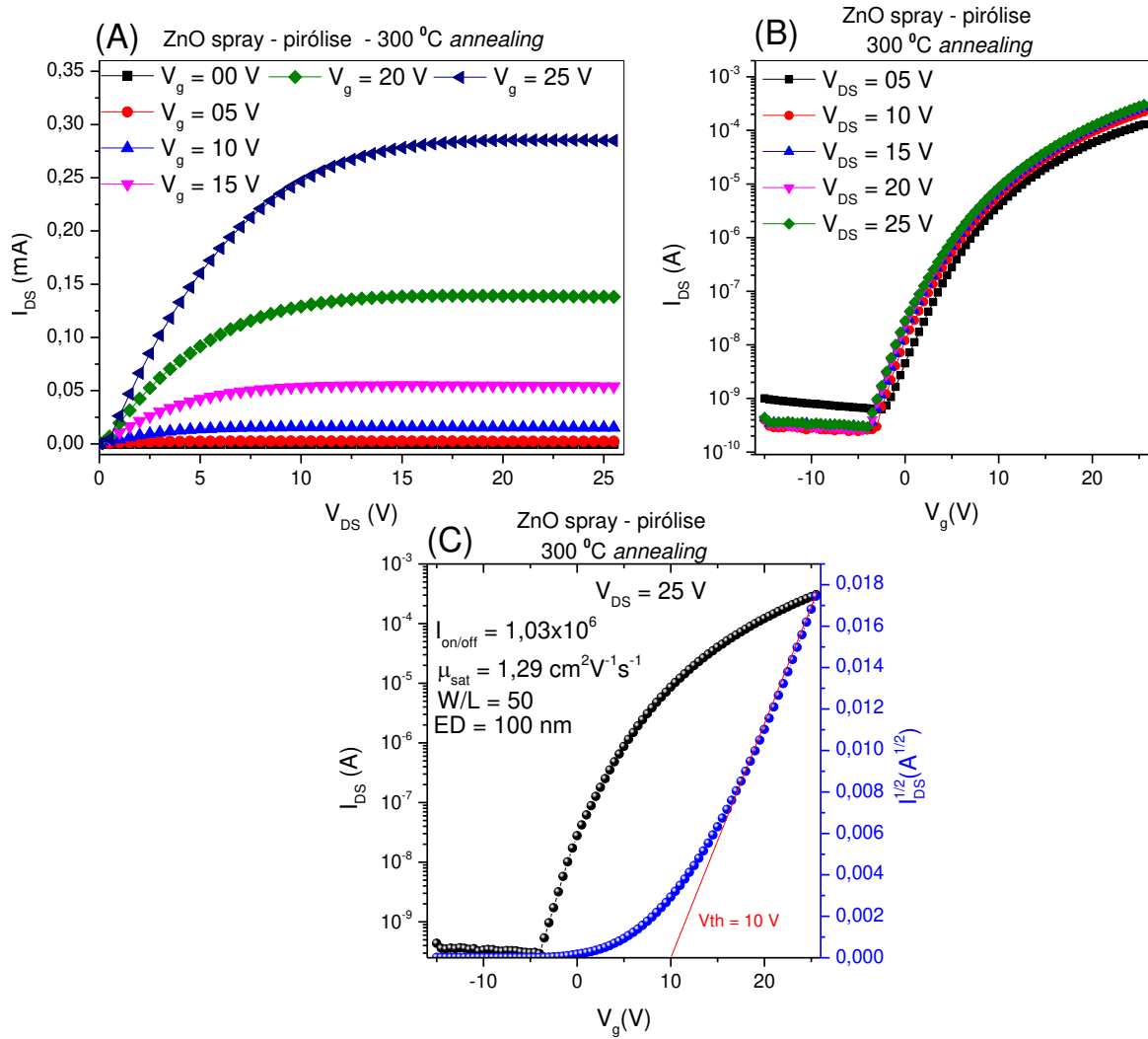


Figura 4.10: (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um TFT de ZnO depositado via *spray pirólise* em substrato de Si/SiO₂, pós-tratamento térmico em 300 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25 \text{ V}$.

Através das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, para facilitar essas comparações os valores das propriedades elétricas dos TFTs foram apresentados na tabela 4.6, pode-se observar que, o dispositivo no qual recebeu o pós-tratamento térmico a uma temperatura de 500 °C teve um melhor desempenho, em relações aos outros, obtendo uma mobilidade no regime de saturação de aproximadamente 3.2 vezes maior que os demais. e o gráfico da figura 4.11 foi construído utilizando-se as curvas de transferência de cada um dos dispositivos, com o valor de $V_{DS} = 25 \text{ V}$. A amostra confeccionada com um pós-tratamento térmico de 500°C, teve além de uma melhora bastante significativa em sua mobilidade na

saturação, uma tensão limiar menor, que significa que o transistor assume o regime de saturação com uma menor tensão aplicada e também apresentou uma relação on/off, superior aos demais.

É importante notar que este processo de pós tratamento térmico não é determinante para a obtenção de filmes eletricamente ativos (é possível se obter TFTs funcionais sem esta etapa), no entanto, percebemos que os transistores que sofrem este processo adicional possuem desempenho elétrico superior e maior estabilidade.

A melhora nas propriedades elétricas e na estabilidade dos transistores, após o processo de calcinação a uma temperatura de 500 °C, pode estar relacionada com uma maior cristalinidade do filme, conforme observados nos resultados de difração de raios-x figura 4.3.

Tabela 4.6: Propriedades elétricas dos dispositivos, obtidos através da técnica de *spray pirólise*, para diferentes temperaturas de pós-tratamento

Propriedades Elétricas	Temperatura de pós-tratamento		
	500 °C	400 °C	300 °C
$\mu_{\text{sat}} \text{ (cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	5,55	1,63	1,29
$V_{\text{th}} \text{ (V)}$	4,48	8,75	10,00
$I_{\text{on/off}}$	$2,13 \times 10^6$	$0,46 \times 10^6$	$1,34 \times 10^6$

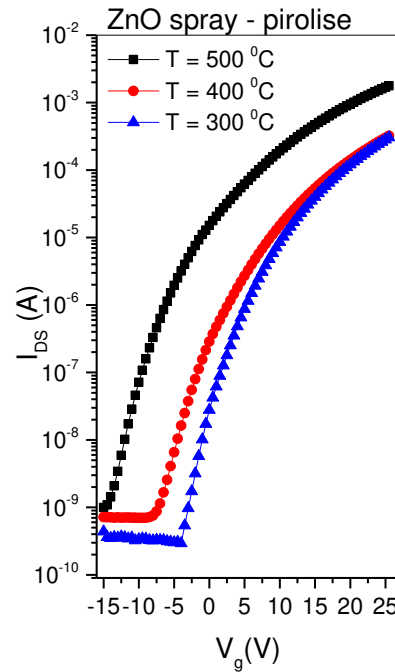


Figura 4.11: Comparação entre as curvas de transferências, obtidas para diferentes temperaturas de pós-tratamento, $V_{DS} = 25V$, amostra confeccionada via *spray pirólise*.

Os valores de mobilidade e relação on/off, encontra-se condizentes com os valores já encontrado na literatura, e estão entre os mais altos valores encontrados, para dispositivos construídos por via úmida. Os valores de mobilidade na literatura variam entre 10^{-3} a $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e os valores para relação on/off de 10^3 a 10^7 conforme a tabela 4.7 [45]. A tabela 4.7 contém os valores das propriedades elétricas de trabalhos anteriores em semicondutores de óxido de ZnO processados por solução.

Tabela 4.7 Valores das propriedades elétricas de trabalhos anteriores em semicondutores de óxido de ZnO Processados por solução

Material	Deposição	Temp (°C)	Mobilidade (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	I _{on} /I _{off}	Referência	Ano
ZnO	Banho químico	900	-	-	53	2001
ZnO	<i>Spin coating</i>	700	0,2	10 ⁷	54	2003
ZnO NR	<i>Spin coating</i>	230	0,6	10 ⁵	55	2005
ZnO NR	<i>Spin coating</i>	230	1,4	10 ⁵ - 10 ⁶	56	2006
ZnO	Banho químico	100	0,25	10 ⁵	57	2006
ZnO	<i>Spin coating</i>	500	5,25	10 ⁵	58	2007
ZnO	Banho químico	700	3,5	10 ⁵	59	2007
ZnO NR	<i>Spin coating</i>	270	1,2	10 ⁶	60	2007
ZnO NW	<i>Ink - jet</i>	250	2,4	10 ⁴	61	2007
ZnO	<i>Spin coating</i>	70	0,56	10 ⁴	62	2007
ZnO	<i>Spin coating</i>	400	1,63	10 ⁶	63	2008
ZnO NP	<i>Spin coating</i>	150	8,4 x 10 ⁻³	10 ⁴	63	2008
ZnO	Spray	400	15	10 ⁶	64	2009
ZnO	<i>Spin coating</i>	500	5,26	-	65	2009
ZnO	<i>Spin coating</i>	200	1,1	10 ³	66	2009
ZnO NP	<i>Spin coating</i>	200	1,2 x 10 ⁻⁵	10 ³	67	2009
ZnO	<i>Spin coating</i>	200	0,39	10 ⁶	68	2010
ZnO	<i>Spin coating</i>	500	1,29	10 ⁷	69	2010
ZnO	<i>Spin coating</i>	90	7,53	10 ⁴	70	2010
ZnO QD	<i>Spin coating</i>	600	0,28	10 ⁵	71	2010
ZnO NP	<i>Spin coating</i>	500	0,1	10 ⁵	72	2010
ZnO	Spray pirólise	370	24	-	73	2011
ZnO NR	-	450	8,5	10 ⁴	74	2011
ZnO	Spray pirólise	350	1,76	10 ⁶	75	2017

NR – Nanobastões; NW – Nanofolhas; QD - Quantum dots. Tabela adaptada da referência 45

4.2.2 Transistores com camada ativa de ZnO, construída via *spin coating*.

Assim como os dispositivos de ZnO confeccionados via *spray pirólise*, os dispositivos feitos utilizando-se da técnica de *spin coating*, também foram construídos em uma estrutura do tipo BG/TC, com um substrato de Si/SiO₂, com

uma espessura de 100 nm, relação W/L de 50. Os parâmetros utilizados para a construção do transistor foram:

Tabela 4.8 Parâmetros utilizados na construção dos transistores com camada ativa de ZnO, depositada via *spin coating*.

Parâmetros na construção dos transistores	Valores utilizados
Precursor utilizado	acetato de zinco dihidratado
Concentração da solução	3% (m/m)
Solvente utilizado	2-Metoxietanol
Frequência de rotação	3000 rpm
Tempo de rotação	30 s
Velocidade de rotação	6000 rpm
Tempo de rotação	30 s
Temperatura inicial de queima	80 °C
Tempo de queima	5 min
Temperatura secundária de queima	300 °C
Tempo de queima	10 min
Número de camada	3
Tempo de pós-tratamento	1 hora
Temperatura de pós tratamento	300, 400 e 500 °C

Na figura 4.12 apresentam-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_G$), de um transistor confeccionado via *spin coating*, com temperatura de cura utilizada no dispositivo foi de 500°C.

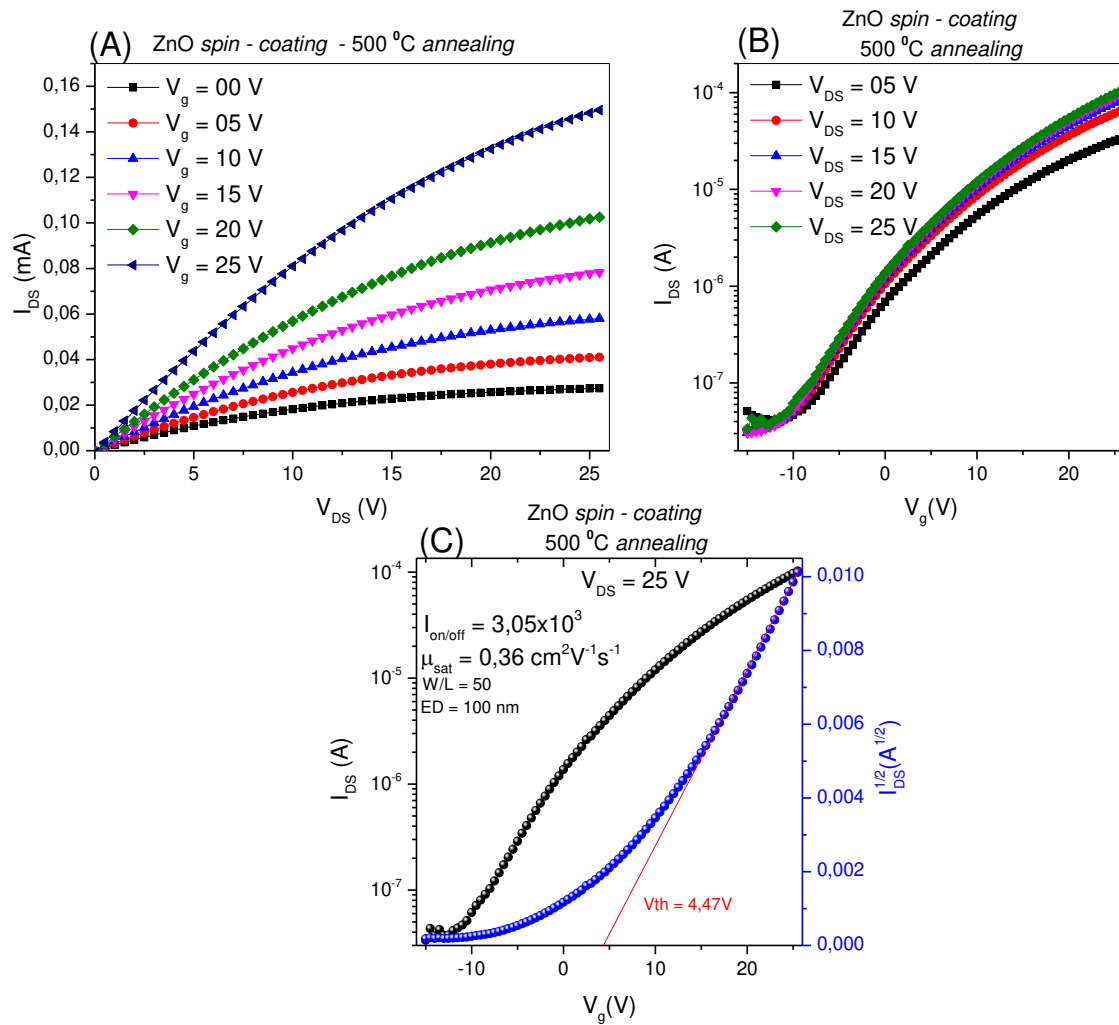


Figura 4.12 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de ZnO depositado via *spin coating* em substrato de Si/SiO₂, pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros de um transistor, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25 \text{ V}$.

Nas figuras 4.13 encontra-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_G$), de um transistor confeccionado via *spin coating*, com temperatura de cura de 400°C.

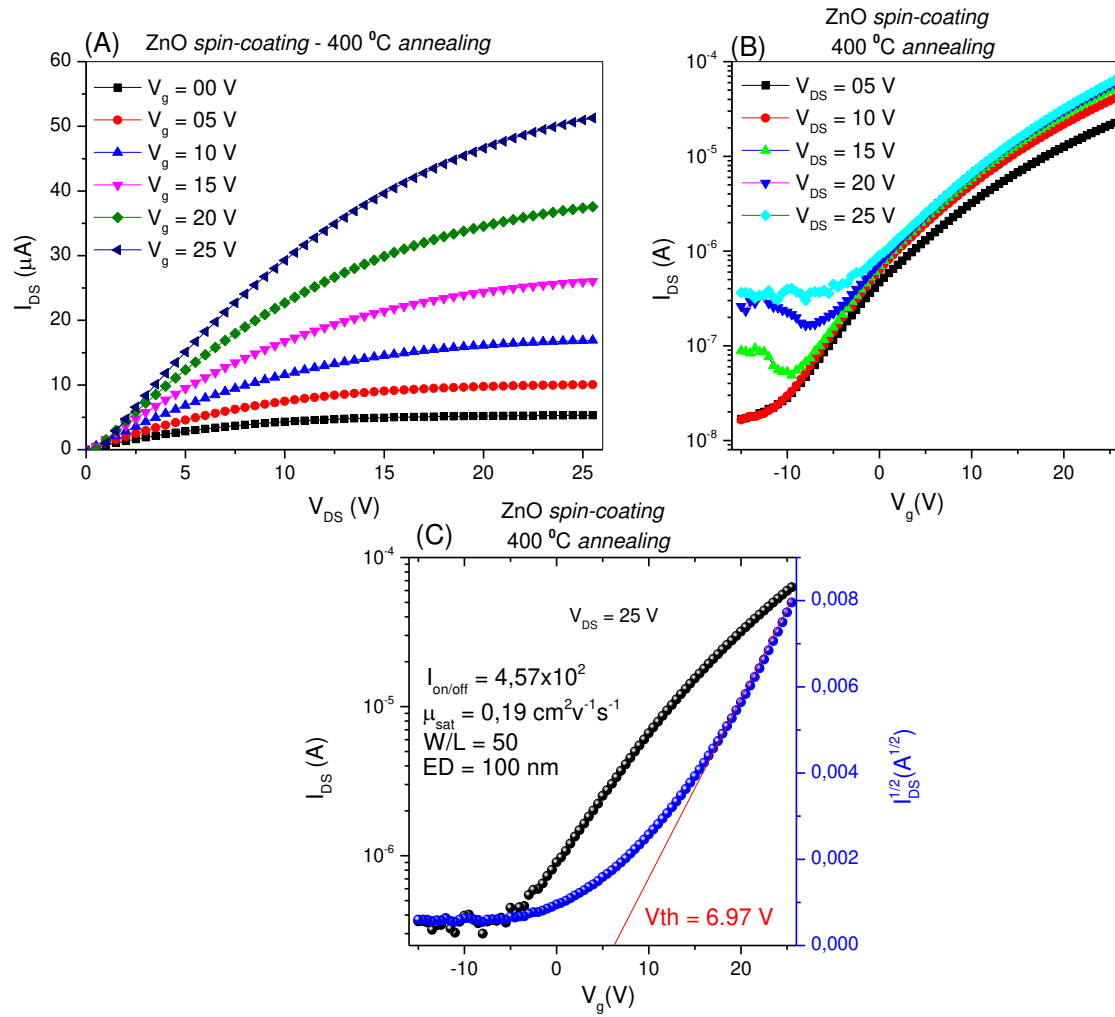


Figura 4.13 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de ZnO depositado via *spin coating* em substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25$ V.

Nas figuras 4.14 encontra-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_g$), de um transistor confeccionado via *spin coating*, com temperatura de cura utilizada no dispositivo foi de 300 °C.

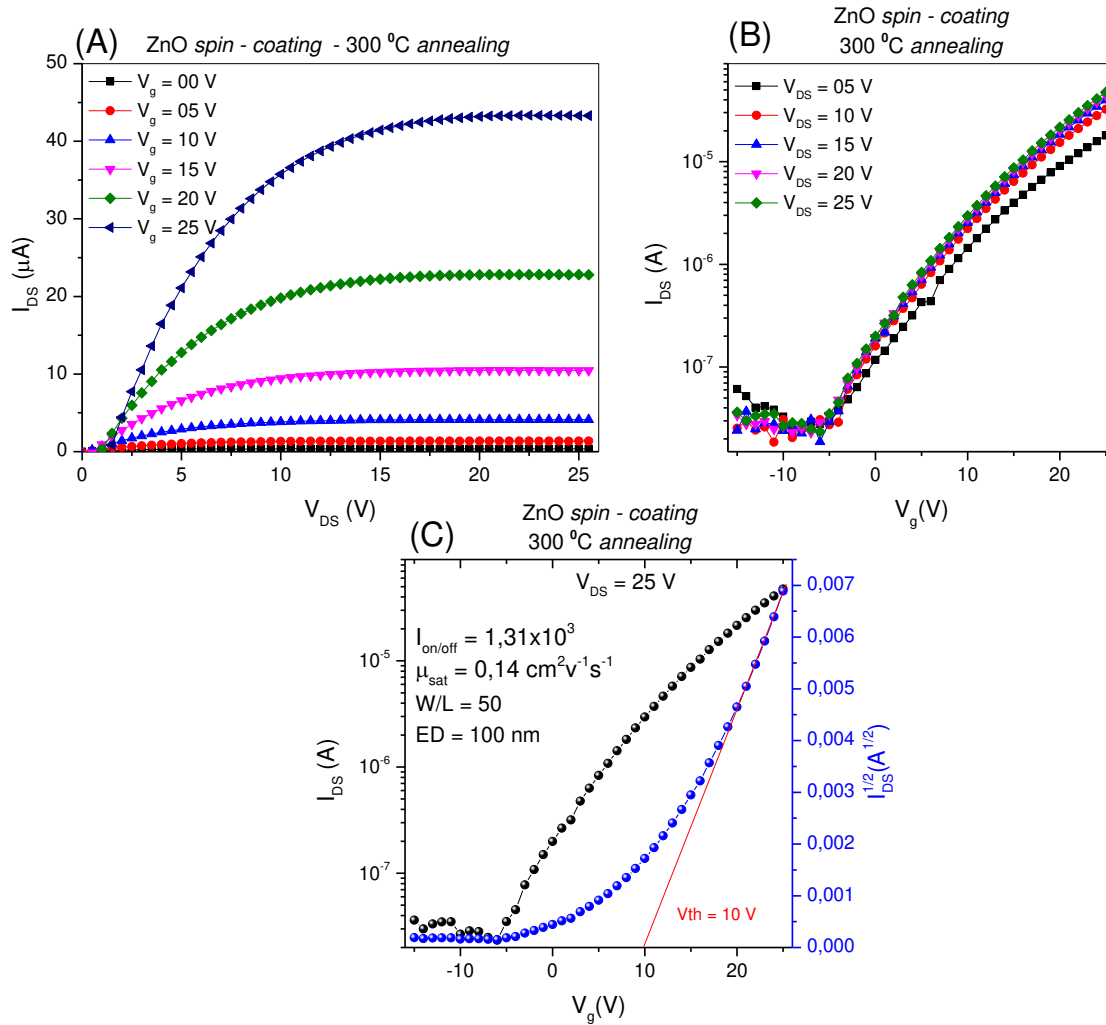


Figura 4.14 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de ZnO depositado via *spin coating* em substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico em 300 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção dos parâmetros, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 25 \text{ V}$.

A Tabela 4.9, apresenta os resultados dos transistores confeccionados pela técnica de *spin coating* em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos, nota-se claramente, que o dispositivo em que se realizou pós-tratamento térmico a uma temperatura de 500 °C, obteve-se uma melhor performance elétrica, em todos os parâmetros analisados, assim como nos dispositivos com camada ativa via *spray pirólise*. Desse fato pode-se advir que, com o aumento da temperatura de pós-tratamento do filme, obtêm-se uma maior cristalinidade na formação do filme de óxido metálicos, conforme discutido anteriormente. Na figura 4.15 temos uma curva de cada dispositivo tratado em

diferentes temperaturas, com $V_{DS} = 25V$. Os valores encontrados de mobilidade eletrônica, tensão limiar e relação on/off, estão entre os valores médios encontrados na literatura para os transistores ZnO via *spin coating*, conforme a tabela 4.9 [45].

Tabela 4.9: Propriedades elétricas dos dispositivos, obtidos através da técnica de *spin coating*, para diferentes temperaturas de pós-tratamento.

Propriedades Elétricas	Temperatura de pós-tratamento		
	500 °C	400 °C	300 °C
$\mu_{sat} (cm^2V^{-1}s^{-1})$	0,36	0,19	0,14
$V_{th} (V)$	4,47	6,97	10,00
$I_{on/off}$	$3,05 \times 10^3$	$4,57 \times 10^2$	$1,31 \times 10^3$

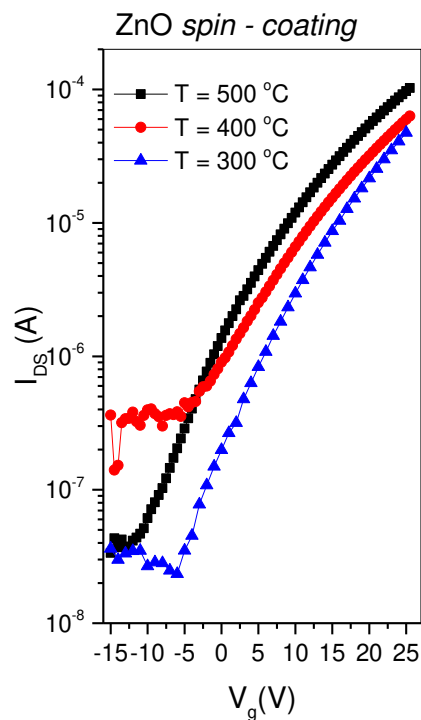


Figura 4.15: Comparação entre as curvas de transferências, obtidas para diferentes temperaturas de pós-tratamento, $V_{DS} = 25V$, amostra confeccionada via *spin coating*.

4.2.3 Comparação entre os resultados para os transistores de ZnO obtidos através dos dois métodos empregados.

Analisando os valores contidos nas tabelas 4.6 e 4.9, fica nítido que, os transistores de ZnO por *spray pirólise* demonstram-se superiores em relação aos transistores confeccionados via *spin coating*, onde a mobilidade chega a variar aproximadamente 15,5 vezes, a relação on/off variam aproximadamente 10^3 vezes e os valores da tensão limiar estão praticamente na mesma ordem de grandeza. Uma possível explicação para essas diferenças entre os valores das propriedades elétricas dos dispositivos, vêm de que os transistores que são produzidos via *spray pirólise* tem sua área de deposição limitada via uma máscara mecânica, ou seja, executa-se uma deposição seletiva no substrato, enquanto que na técnica de *spin coating*, em que a deposição ocorre em toda a superfície do substrato. A deposição não seletiva pode acarretar em uma grande perda de corrente na forma de corrente de fuga, entre o dielétrico e a porta do dispositivo. Economicamente e em questões de aplicabilidade, a técnica de *spray pirólise*, mostra-se superior à de *spin coating*, visto que para produção em larga escala, a utilização de *spin coating* torna-se inviável.

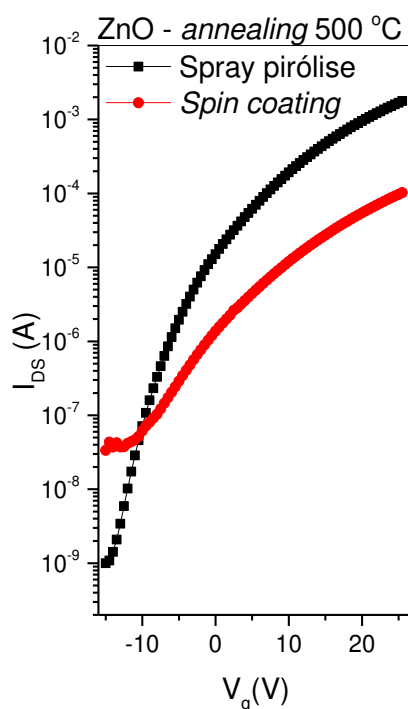


Figura 4.16: Comparação entre as curvas de transferências, obtidas por *spin coating* e por *spray pirólise*, para $V_{DS} = 25V$, e pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.

Na figura 4.16, observa-se duas curvas de transferência realizadas com $V_{DS} = 25 \text{ V}$, nas quais a curva em preto provem do transistor de ZnO construído via *spray pirólise*, a curva em vermelho do transistor de ZnO por *spin coating*. Ambas as amostras foram submetidas a um pós-tratamento térmico a 500°C , as soluções precursoras utilizadas foram produzidas, com contração de 3% relação massa/massa, já o solvente utilizado na solução por *spray* é o álcool metílico e o solvente utilizado para *spin coating* é o 2-Metoxietanol.

Nas curvas presentes na figura 4.16 é possível notar um aumento na corrente de desligado do dispositivo confeccionado via *spin coating* em comparação ao *spray pirólise*, este aumento está relacionado com a corrente de fuga no dispositivo.

Tabela 4.10 Comparação entre os valores dos dispositivos confeccionados por diferentes técnicas.

Transistores de ZnO <i>Spray pirólise</i>			
Propriedades Elétricas	500°C	400°C	300°C
$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	5,55	1,63	1,29
$V_{\text{th}} (\text{V})$	4,48	8,75	10,00
$I_{\text{on/off}}$	$2,13 \times 10^6$	$0,46 \times 10^6$	$1,34 \times 10^6$
Transistores de ZnO <i>Spin coating</i>			
Propriedades Elétricas	500°C	400°C	300°C
$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	0,36	0,19	0,14
$V_{\text{th}} (\text{V})$	4,47	6,97	10,00
$I_{\text{on/off}}$	$3,05 \times 10^3$	$4,57 \times 10^2$	$1,31 \times 10^3$

4.2.4 Transistores com camada ativa de AZO.

Os transistores com camada ativa de óxido de alumínio e zinco foram produzidos com diferentes concentrações de acetato de alumínio na solução precursora contendo o acetato de zinco di-hidrato, afim de determinar uma melhor composição, que resultam em TFTs com melhores propriedades

elétricas. Para esse estudo, realizou-se a construção de transistores por dois métodos distintos, para a deposição da camada ativa, fez-se uso da técnica de *spray pirólise* e *spin coating*.

Os resultados apresentados a seguir, foram obtidos a partir de TFTs do tipo *bottom gate/ top contact* (BG/TC), sobre substrato de Si/SiO₂, com uma relação W/L = 50. Os parâmetros utilizados para a produção dos transistores por *spray pirólise* estão apresentados na tabela 4.11.

Tabela 4.11 Parâmetros utilizados na construção dos transistores com camada ativa de AZO, depositada via *spray pirólise*.

Parâmetros na construção dos transistores	Valores utilizados
Precursor utilizado	acetato de zinco dihidratado e acetato de alumínio dibásico
Relação molar entre Al : Zn	1%, 2%, 3%, 5%
Solvente utilizado	álcool metílico
Distância do bico do <i>spray</i> até a superfície da amostra	200 mm
Pressão de saída do ar comprimido	10 psi (0,7 bar)
Temperatura da placa de aquecimento	300 °C
Tempo de deposição	5 s
Intervalo entre cada camada	60 s
Número de camada	3
Tempo de pós-tratamento	1 hora
Temperatura de pós tratamento	500 °C

As figuras 4.17 (curva de saída) e 4.18 (curva de transferência) mostram curvas características dos transistores para diferentes concentrações de acetato de alumínio dibásico na solução precursora.

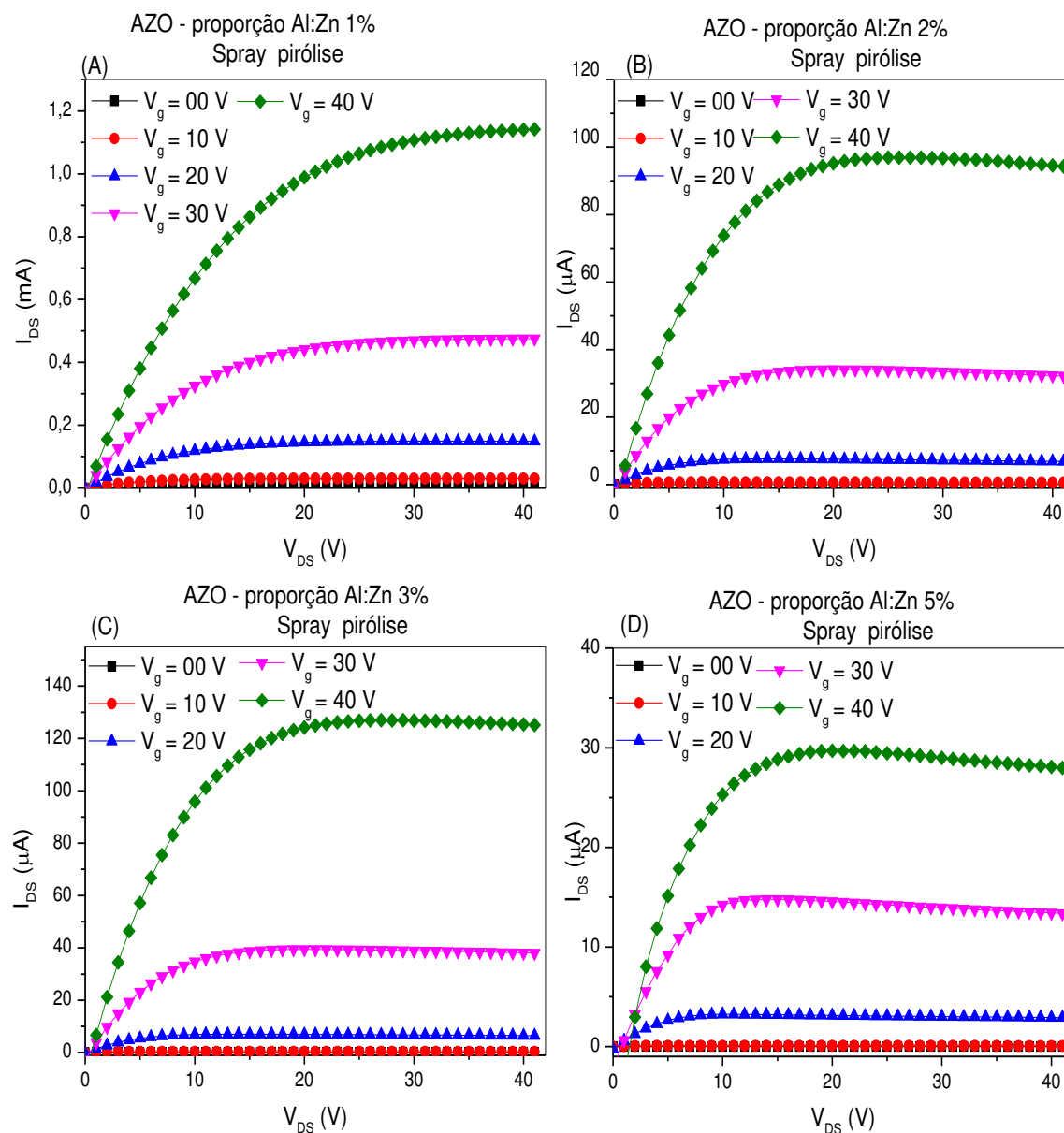


Figura 4.17: Curvas de saída, de transistores de AZO depositados em substratos de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol), porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3% e (D) 5%; altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 300 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.

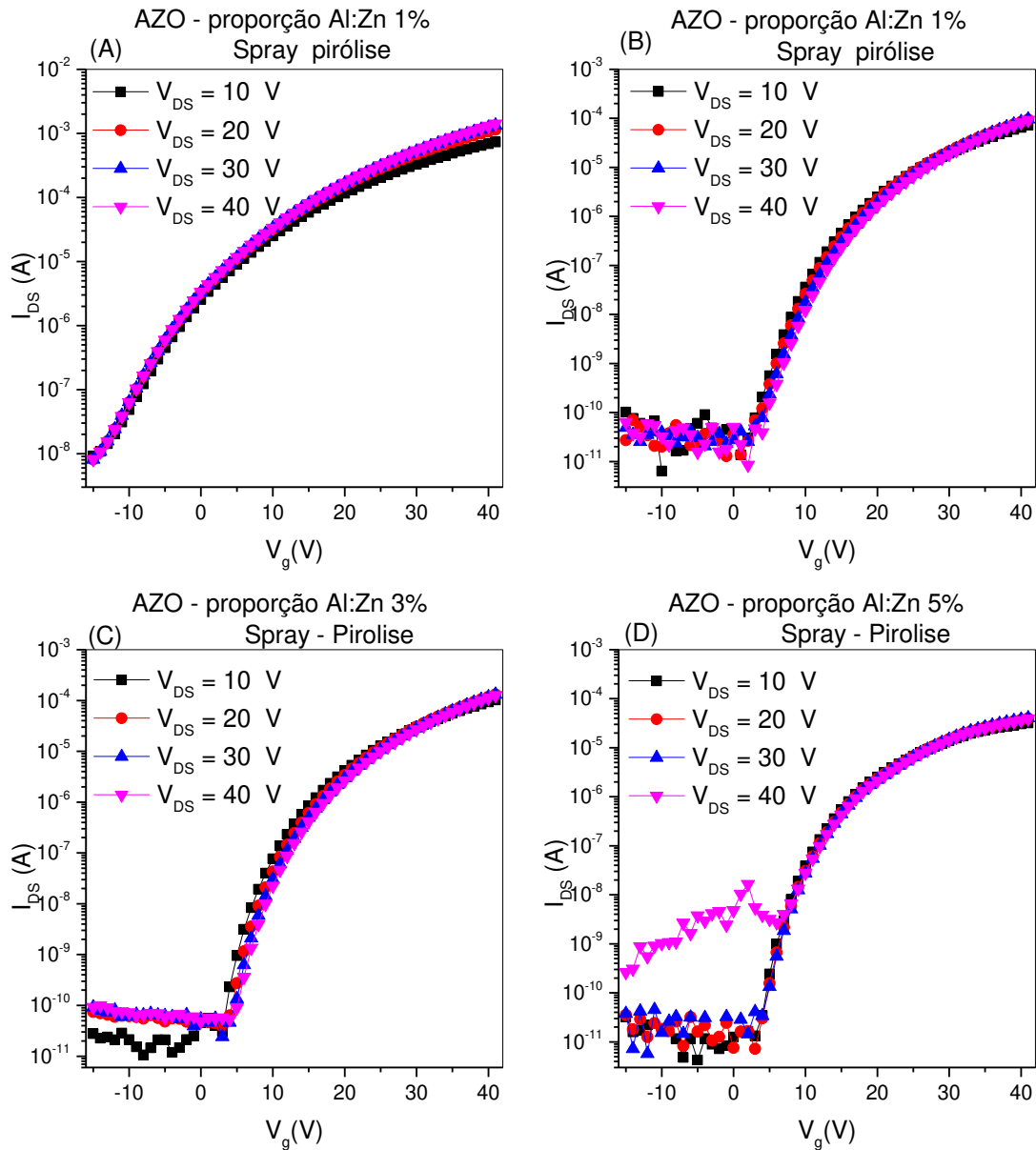


Figura 4.18: Curvas de transferência, de transistores de AZO depositados em substratos de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol), porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3% e (D) 5%; altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 300 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.

No gráfico 4.19 encontre as curvas de transferências e $\sqrt{I_{DS}} \times V_G$, para $V_{DS} = 40$ V, onde é possível extrair os valores de, mobilidade na saturação, relação on/off e tensão limiar, onde esses valores estão contidos na tabela 4.12.

O gráfico 4.19 encontra-se curvas de transferências para diferentes concentrações de acetato de alumínio na solução. As curvas são referentes a $V_{DS} = 40 \text{ V}$.

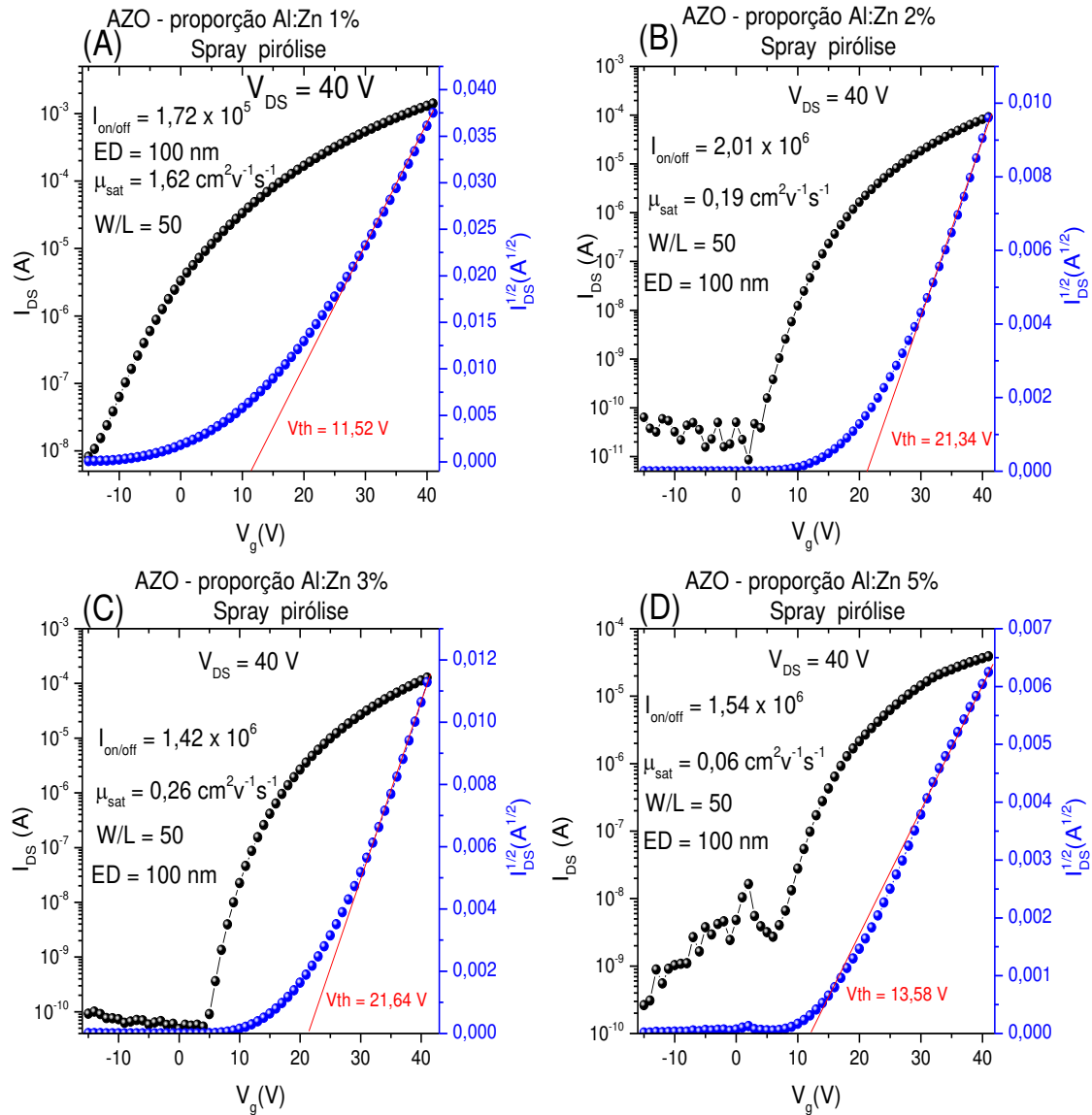


Figura 4.19: Gráfico para obtenção dos parâmetros de um transistor, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 40 \text{ V}$. Camada ativa depositada via *spray pirólise*, Solução a 3% (m/m em metanol) (A) 1%, (B) 2%, (C) 3% e (D) 5%; altura: 200 nm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 300 °C; 3 ciclos de 5s com intervalo de 60 s, pós-tratamento térmico: 500 °C, por 1 hora.

Tabela 4.12: Propriedades elétricas de transistores de AZO por *spray pirólise*.

Propriedades Elétricas	Concentração de alumínio na solução precursora			
	1%	2%	3%	5%
$\mu_{sat} (cm^2 V^{-1} s^{-1})$	1,62	0,19	0,26	0,06
$V_{th} (V)$	11,52	21,34	21,64	13,58
$I_{on/off}$	$1,72 \times 10^5$	$2,01 \times 10^6$	$1,42 \times 10^6$	$1,54 \times 10^6$

A tabela 4.12 apresenta os resultados de mobilidade tensão limiar e relação on/off para os dispositivos de AZO confeccionados por *spray pirólise*

Nas figuras 4.20 e 4.21, apresenta-se curvas de saída e transferência, dos dispositivos confeccionados por *spin coating*, para diferentes concentrações de alumínio, na solução precursora de zinco.

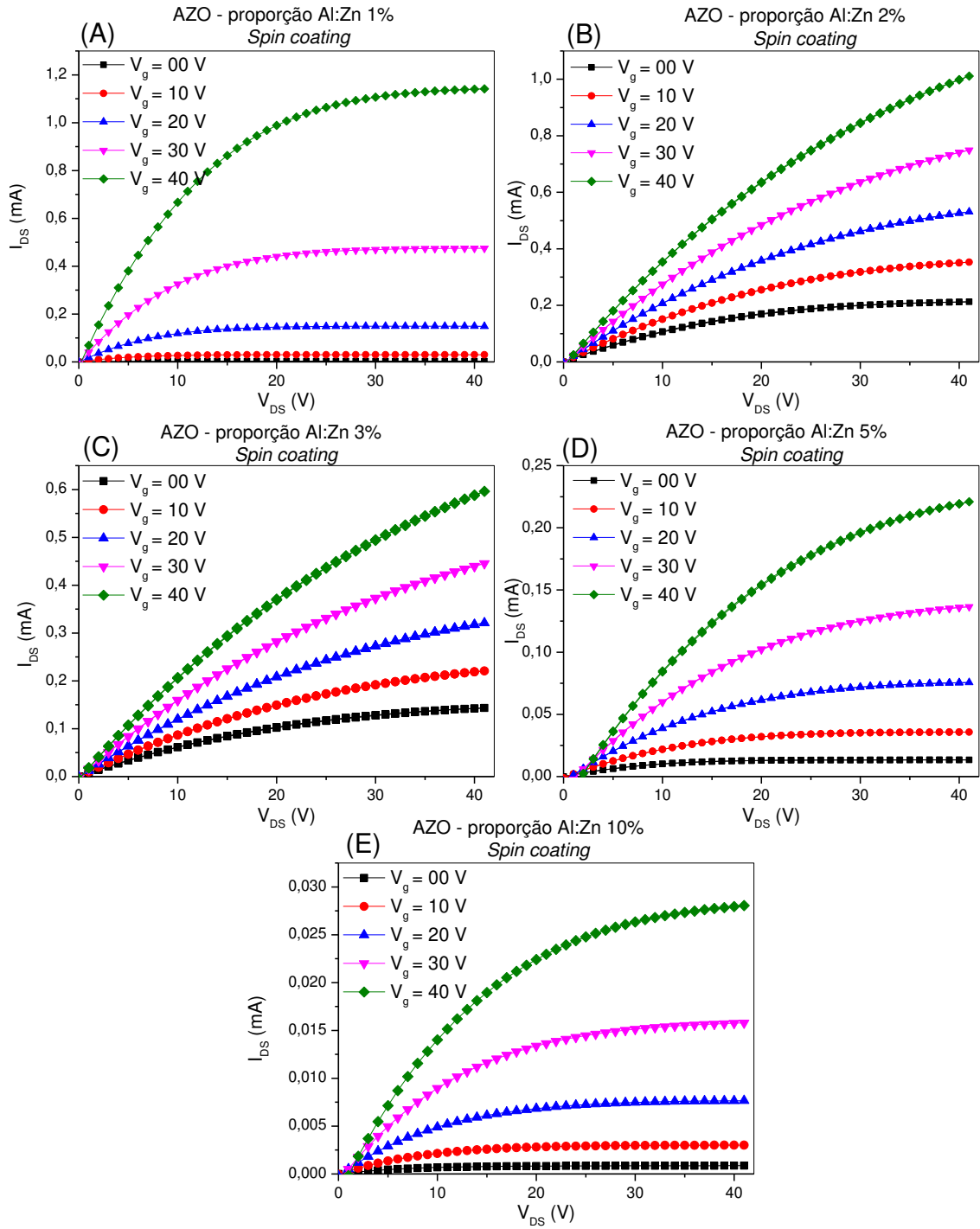


Figura 4.20: Curva de saída obtidas de TFT feitos AZO depositado sobre substrato de Si/SiO₂, via *spin coating*, com pós-tratamento térmico: 500 °C, durante 1 hora. Porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3%, (D) 5% e (E) 10%.

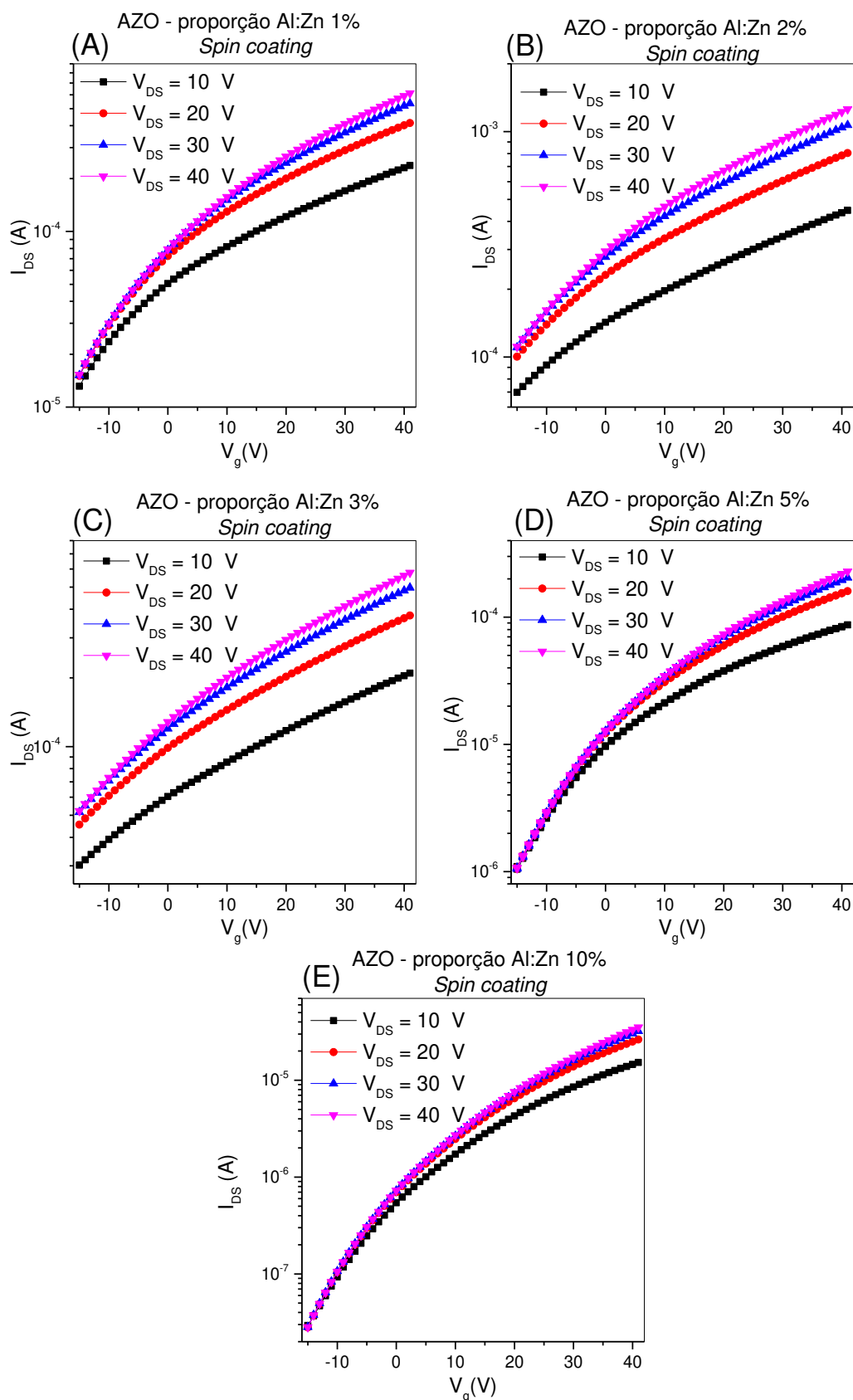


Figura 4.21: Curva de transferência obtidas de TFT feitos AZO depositado sobre substrato de Si/SiO₂, via *spin coating*, com pós-tratamento térmico: 500 °C, durante 1 hora. Porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3%, (D) 5% e (E) 10%.

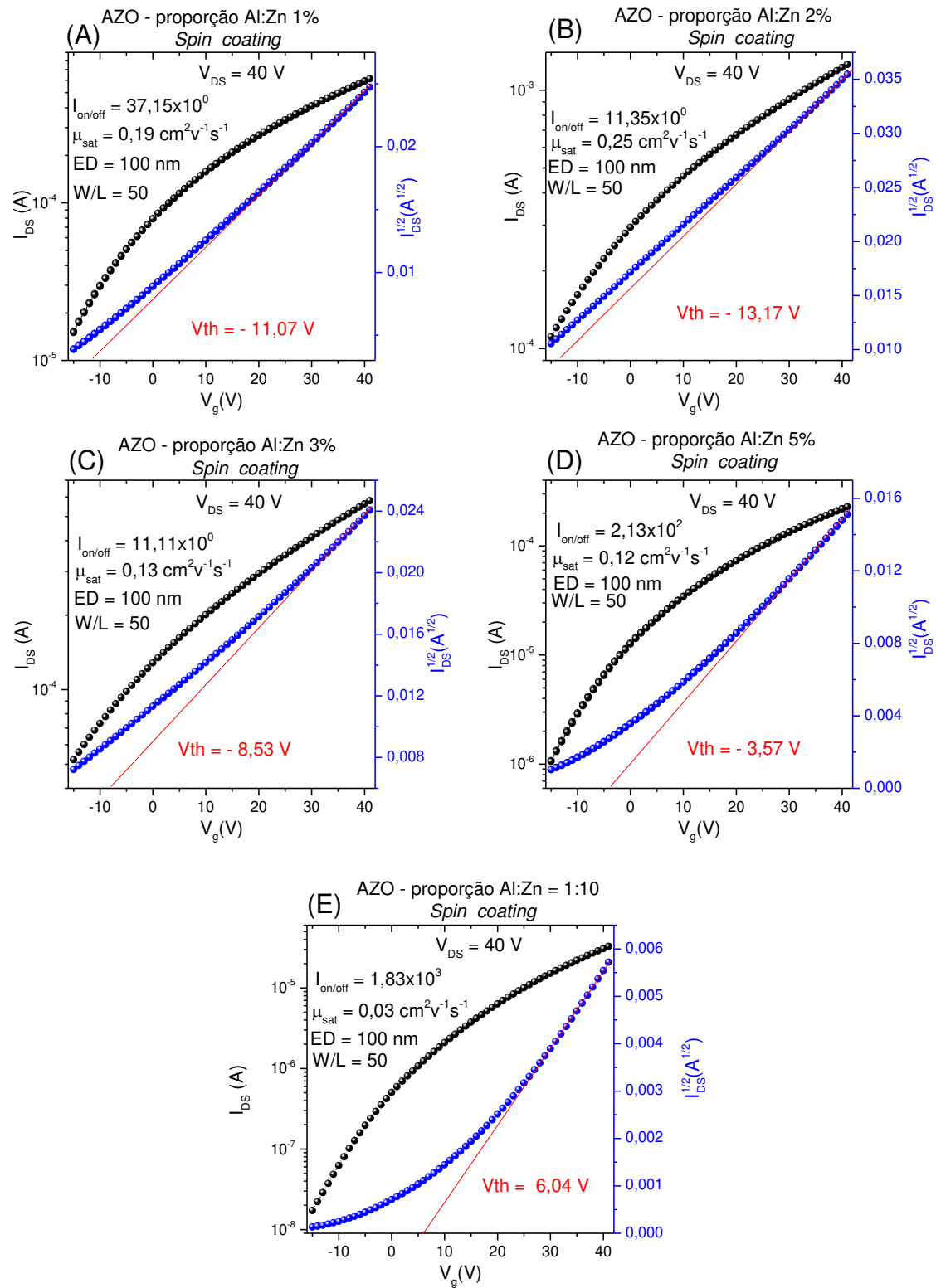


Figura 4.22: Gráfico para obtenção da relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}), para $V_{DS} = 40$ V de TFTs de AZO depositados sobre substrato de Si/SiO₂. Camada ativa depositada via *spin coating*, Porcentagem de acetato de alumínio em relação ao acetato de zinco, (A) 1%, (B) 2%, (C) 3%, (D) 5% e (E) 10%.

Tabela 4.13: Propriedades elétricas de transistores de AZO por *spin coating*, para diferentes concentrações de alumínio.

Propriedades Elétricas	Concentração de alumínio na solução precursora				
	1%	2%	3%	5%	10 %
$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	0,19	0,25	0,13	0,12	0,03
$V_{\text{th}} (\text{V})$	-11,07	-13,17	-8,53	3,57	6,04
$I_{\text{on/off}}$	37×10^0	$11,35 \times 10^0$	$11,1 \times 10^0$	$2,13 \times 10^2$	$1,83 \times 10^3$

A dopagem de um transistor de ZnO com alumínio melhorariam suas propriedades elétricas, porem até certo ponto, pois conforme aumenta-se muito a concentração de alumino na solução, o dispositivo tendia a ser mais isolante. O óxido de alumínio puro é um óxido metálico isolante, sendo utilizado como camada dielétrica em transistores [46 - 48]. para sanar essa dúvida sobre os resultados obtidos, dispositivos de AZO foram fabricados via *spin coating*.

Comparando os dados Tabela 4.12 e 4.13 com a Tabela 4.9 (Propriedades elétricas dos dispositivos de ZnO, obtidos através da técnica de *spin coating*, para diferentes temperaturas de pós-tratamento), observa-se uma queda em todas as propriedades elétricas. Porém a corrente de funcionamento dos transistores, verificada nas Fig.4.20 e 4.22 são superiores às dos TFT de ZnO. Em contrapartida, a corrente off dos transistores está na mesma ordem de grandeza da corrente de funcionamento, acarretando uma relação on/off muito baixa. Transistor com uma relação on/off muito baixa, significa que o dispositivo está sempre "ligado", perdendo a função para diversas aplicações.

Fica-se evidente analisando a tabela 4.13 que, com uma concentração de até 2% de alumínio em sua composição, é possível se obter um alto valor na corrente de funcionamento dos transistores. Se aumentar mais a concentração de alumino, obtém-se um decréscimo na corrente dos dispositivos.

4.2.5 Transistores com camada ativa de IZO.

Em busca da construção de um dispositivo com propriedades elétricas superior as alcançadas pelos transistores com camada ativa de óxido de zinco, realizou-se experimentos onde foi construído transistores com 3 diferentes composições. Utilizou-se as seguintes composições; 1:1, 2:1 e 1:2 (índio: zinco). A camada ativa dos TFTs de IZO, foram confeccionados utilizando a técnica de *spin coating*.

Nas figuras 4.23 apresentam-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_g$), de um transistor confeccionado via *spin coating*, com camada ativa de IZO (1:1), onde a temperatura de cura utilizada no dispositivo foi de 400 °C.

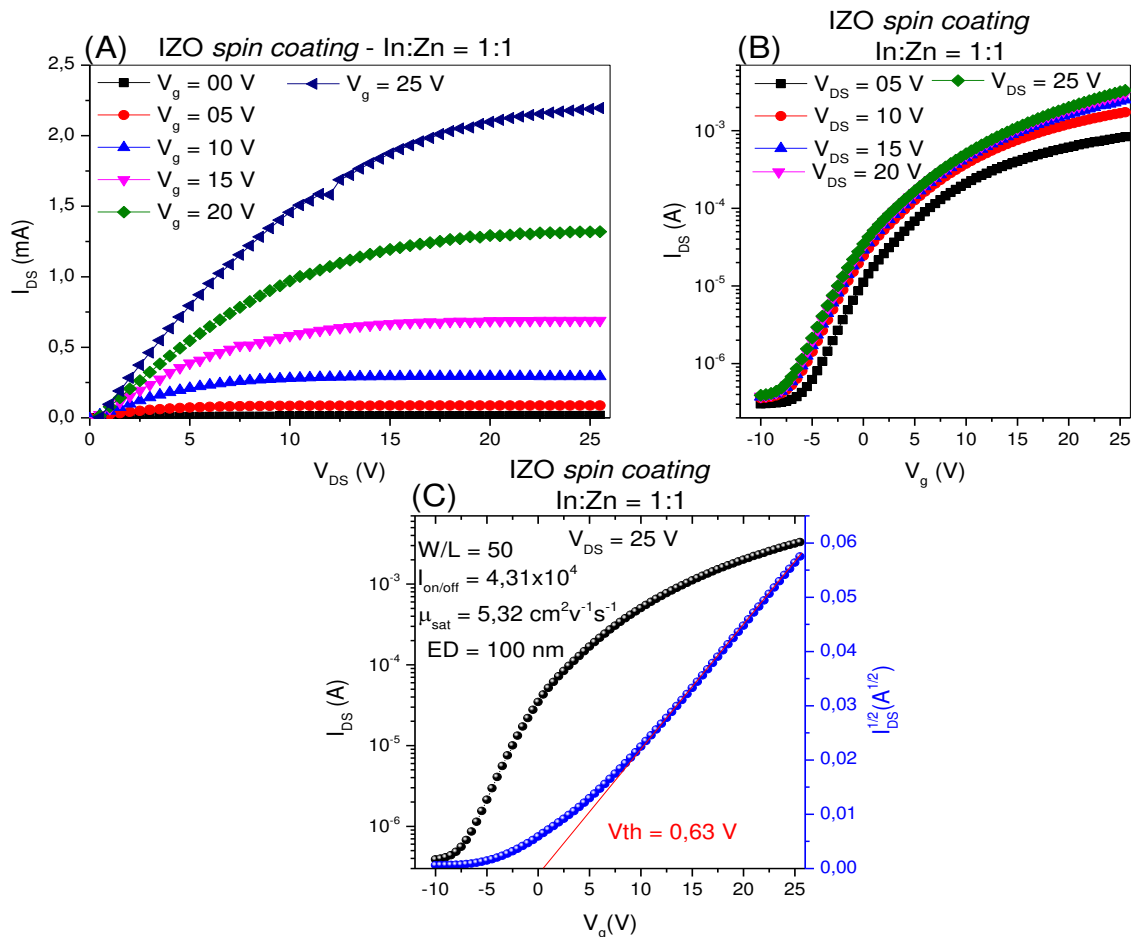


Figura 4.23 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de IZO (1:1) depositado via *spin coating* sobre substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico: 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}) para $V_{DS} = 25$ V.

Nas figuras 4.24 encontram-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_g$), de um transistor confeccionado via *spin coating*, com camada ativa de IZO (2:1), onde a temperatura de cura utilizada no dispositivo foi de 400°C

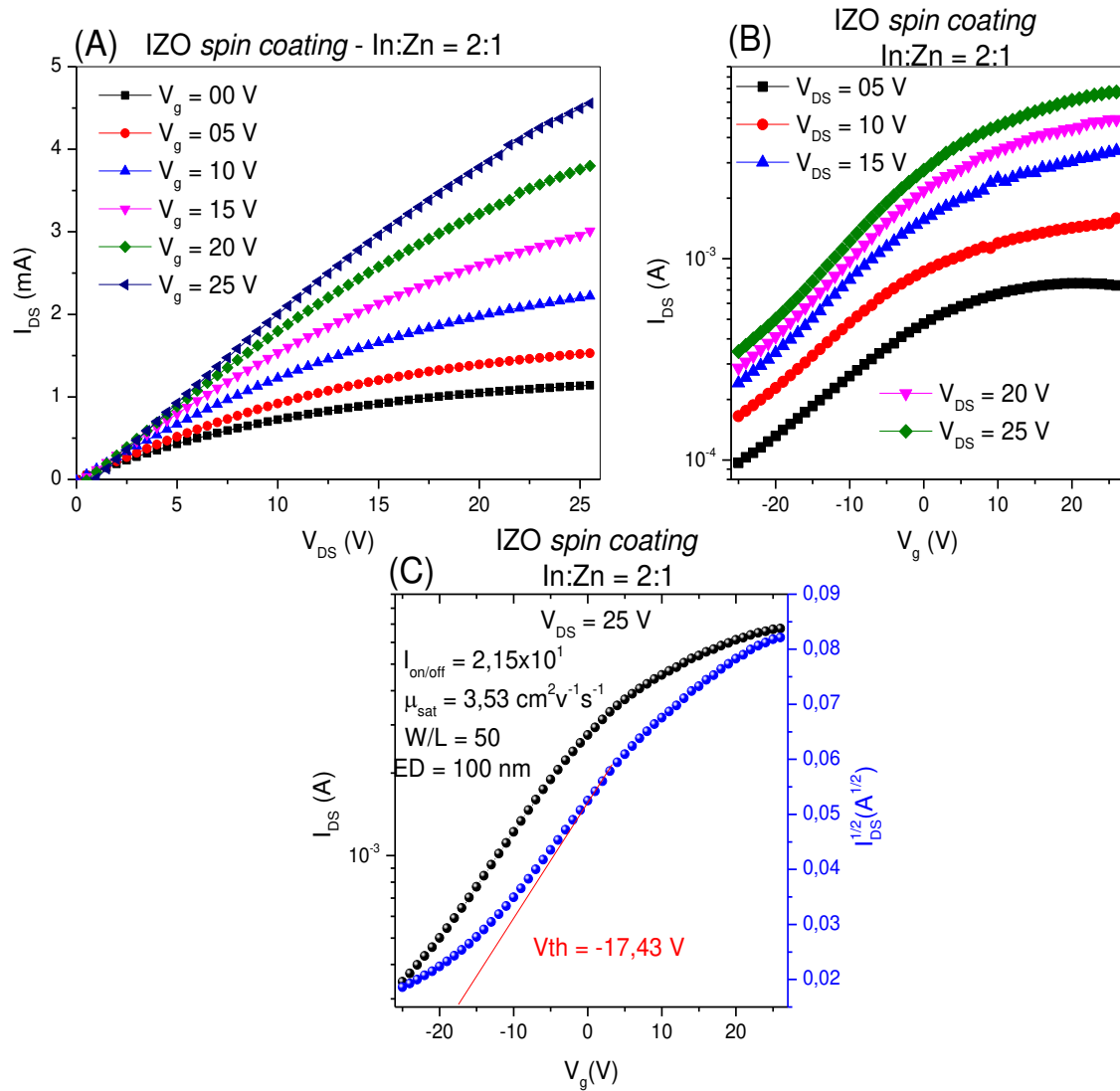


Figura 4.24 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de IZO (2:1) depositado via *spin coating* sobre substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico: 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}) para $V_{DS} = 25 \text{ V}$.

Nas figuras 4.25 encontram-se curvas de saída ($I_{DS} \times V_{DS}$) e de transferência ($I_{DS} \times V_g$), de um transistor confeccionado via *spin coating*, com camada ativa de IZO (1:2), onde a temperatura de cura utilizada foi de 400 °C.

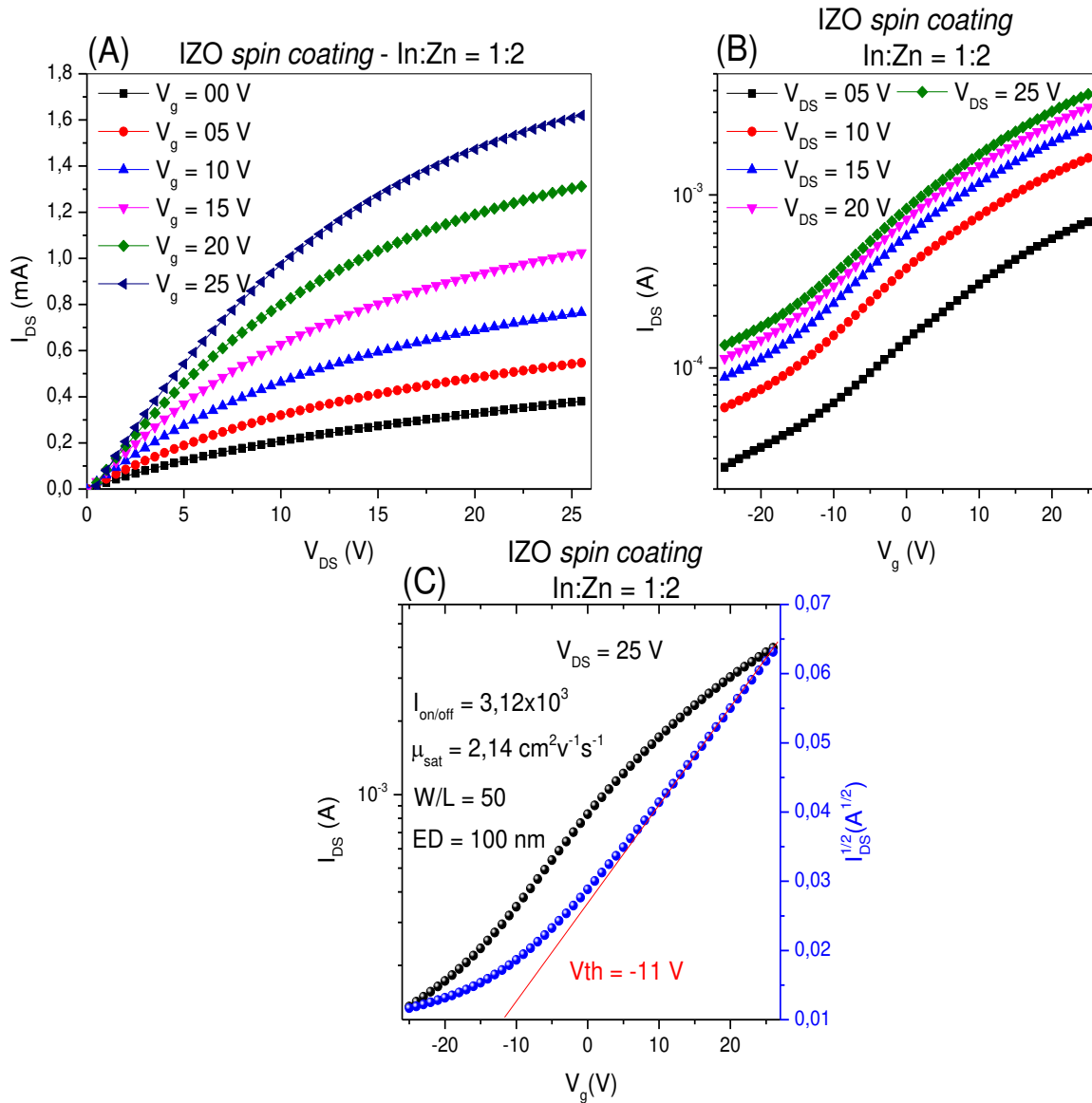


Figura 4.25 (A) Curva de saída (B) Curva de transferência, de um filme de IZO (1:2) depositado via *spin coating* sobre substrato de Si/SiO₂, com pós-tratamento térmico: 400 °C, por 1 hora. (C) Gráfico para obtenção, relação $I_{on/off}$, tensão limiar (V_{th}) e mobilidade no regime de saturação (μ_{sat}) para $V_{DS} = 25$ V.

Tabela 4.14: Propriedades elétricas de transistores de IZO por *spin coating*, para diferentes construções.

Propriedades Elétricas	Composição estequiométrica para os transistores de IZO		
	1:1	2:1	1:2
$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	5,32	3,53	2,14
$V_{\text{th}} (\text{V})$	0,63	-17,43	-11,00
$I_{\text{on/off}}$	$4,31 \times 10^4$	$2,15 \times 10^1$	$3,12 \times 10^1$

Ao observar a tabela 4.14, pode-se verificar que a composição otimizada para a produção de transistores de camada ativa de óxido de índio e zinco tem na proporção de 1:1. Para esta composição verificou-se uma alta mobilidade e uma boa relação on/off. No gráfico 4.26, pode-se comparar curvas de transferências de TFT produzidos por *spin coating* com óxido de zinco e com diversas composições de IZO.

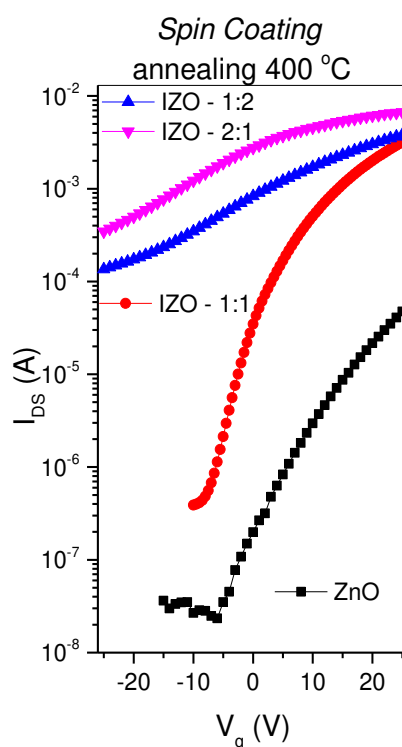


Figura 4.26: Comparação entre as curvas de transferências, de TFT produzidos por *spin coating*, com ZnO, e IZO com diversas composições.

Tabela 4.15: Comparação entre as propriedades elétricas de TFT produzidos com diferentes composições da camada ativa, processados via *spin coating*.

Transistores de ZnO			
Propriedades Elétricas	500 °C	400 °C	300 °C
$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1})$	0,36	0,19	0,14
$V_{\text{th}} (\text{V})$	4,47	6,97	10,00
$I_{\text{on/off}}$	$3,05 \times 10^3$	$4,57 \times 10^2$	$1,31 \times 10^3$
Transistores de IZO			
Propriedades Elétricas	1:1	2:1	1:2
$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1})$	5,32	3,53	2,14
$V_{\text{th}} (\text{V})$	0,63	-17,43	-11,00
$I_{\text{on/off}}$	$4,31 \times 10^4$	$2,15 \times 10^1$	$3,12 \times 10^1$

Na tabela 4.15 pode-se verificar que os transistores produzidos com óxido de índio e zinco apresentaram uma maior mobilidade dos portadores de carga e relação on/off em relação aos transistores de óxido de zinco produzidos via *spin coating*.

4.2.6 Caracterização dos dispositivos expostos em diferentes atmosferas.

Verificou-se que, após o dispositivo ter sido confeccionado e devidamente caracterizado, quando se realiza as medidas novamente, depois ter se passado um certo período de tempo, ocorreram alterações das propriedades elétricas. Afim de estudar esse fenômeno observado, preparou-se igualmente dois transistores de ZnO (semicondutor do tipo-n), onde um destes dispositivos, teve sua caracterização elétrica realizada em atmosfera ambiente do laboratório. O outro dispositivo foi caracterizado dentro de uma *glove box*, onde encontra-se sobe uma atmosfera com níveis controlado de O_2 , H_2O e nitrogênio. Os gráficos apresentados nas Fig 4.27 – 4.28, apresentam resultados da exposição de

transistores idênticos, porém expostos a diferentes atmosferas, onde suas propriedades elétricas foram obtidas com o passar tempo de exposição das amostras.

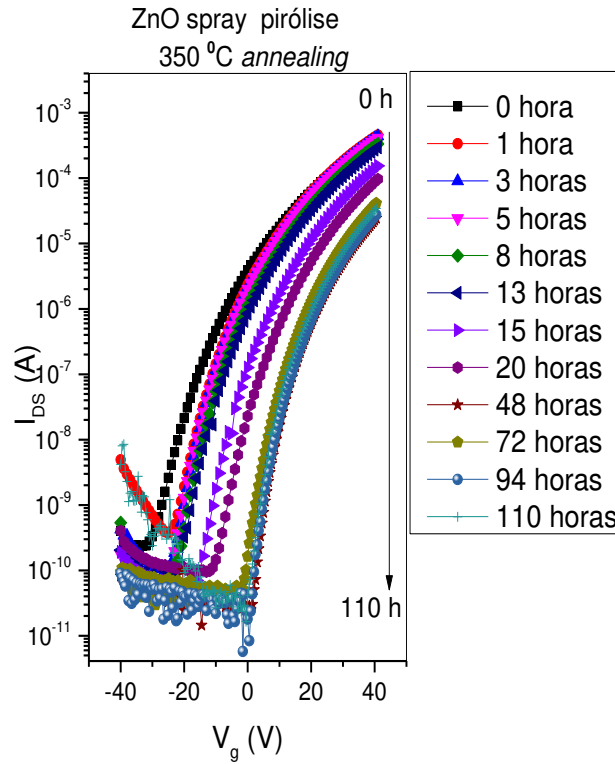


Figura 4.27: Curvas de transferência obtidas de um TFT de ZnO, realizadas em atmosfera ambiente de um filme de ZnO, depositado sobre substrato de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, para $V_{DS} = 40$ V.

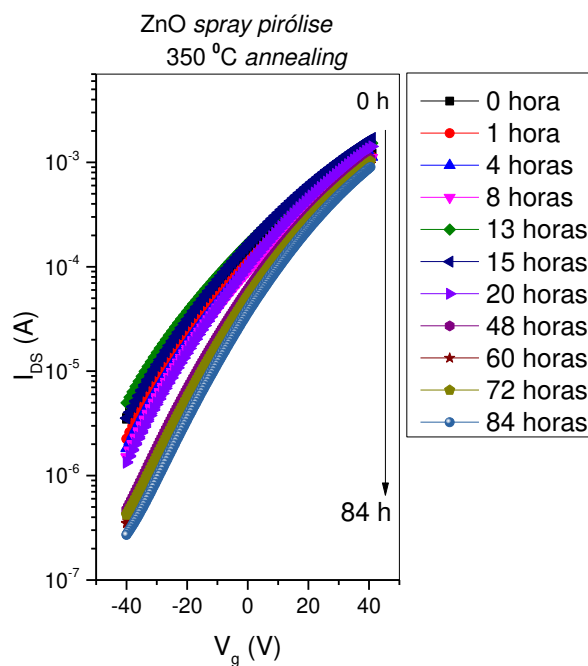


Figura 4.28: Curvas de transferência obtidas de um TFT de ZnO , realizadas na *glove box* de um filme de ZnO ,depositado sobre substrato de Si/SiO₂. Parâmetros de deposição por spray: Solução a 3% (m/m em metanol); altura: 200 mm; Pressão: 10 psi; Temperatura: 350 °C; 3 ciclos de 5 s com intervalo de 60 s, para $V_{DS} = 40$ V.

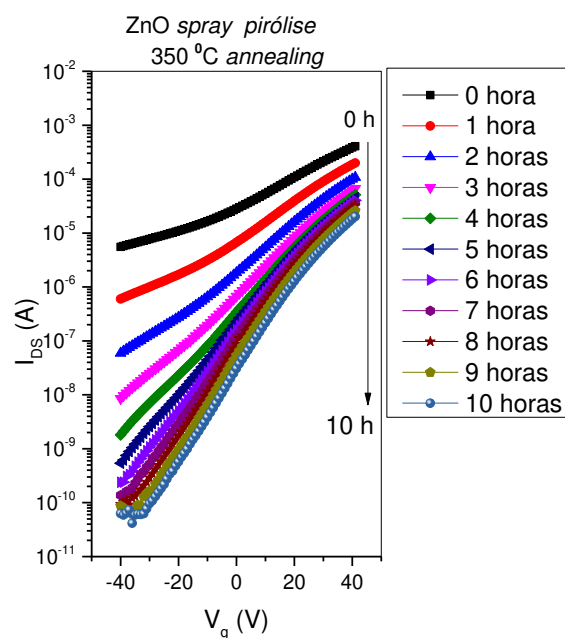


Figura 4.29: Curvas de transferência com o passar do tempo, realizadas após colocar o dispositivo que foi caracterizado dentro *glove box* e colocá-lo em atmosfera ambiente do laboratório.

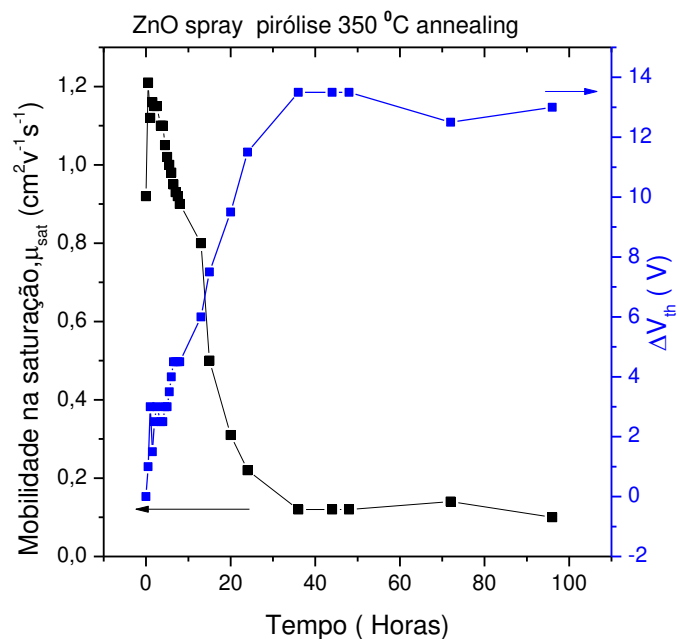


Figura 4.30: Valores de mobilidade e tensão limiar, para o dispositivo caracterizado em atmosfera ambiente.

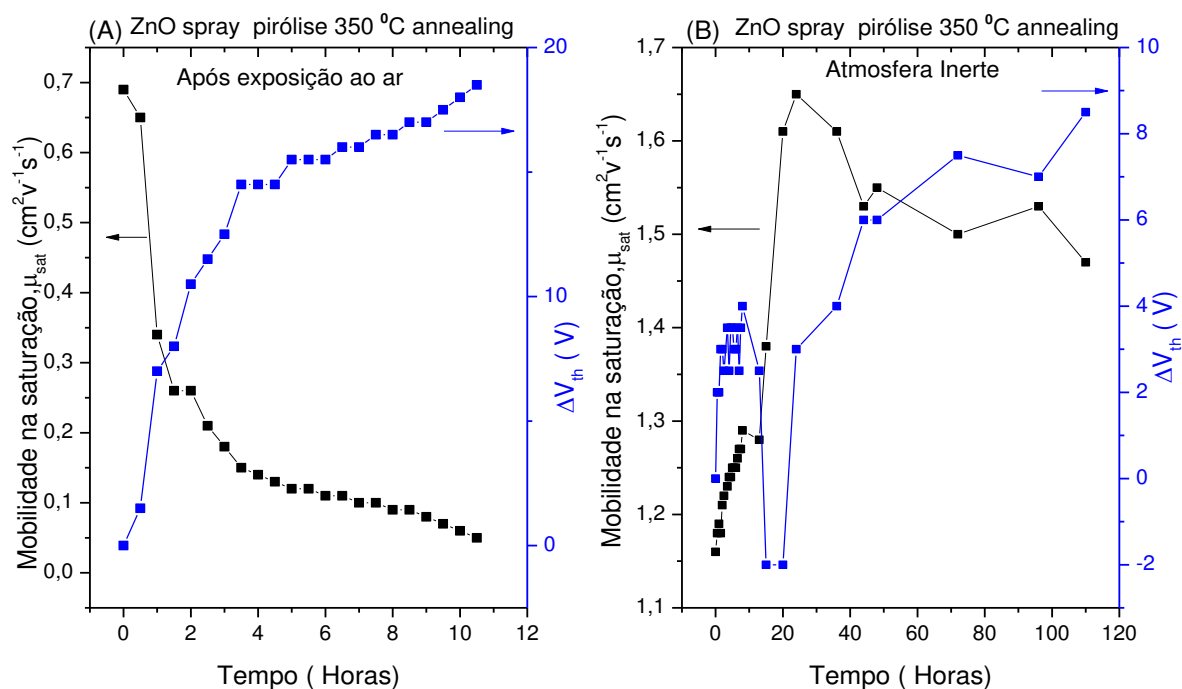


Figura 4.31: Valores de mobilidade e tensão limiar, (A) após exposição na atmosfera ambiente. (B) para o dispositivo caracterizado na *glove box*.

Analisando os gráficos apresentados nas Figuras 4.30 e 4.31, observa-se um decréscimo da mobilidade dos TFT e um aumento na tensão limiar, com o tempo de exposição a atmosfera ambiente. Encontrada também, para o dispositivo caracterizado dentro da *glove box*, foi possível verificar que sua mobilidade aumenta assim como sua tensão limiar, logo após a remoção desse dispositivo da *glove box*, expondo-o a atmosfera ambiente. O comportamento observado é igual, ao do dispositivo caracterizado em atmosfera ambiente. Esse comportamento observado pode ser explicado pela adsorção de água e oxigênio na superfície do dispositivo. Os semicondutores de óxido metálicos são conhecidos por interagir com moléculas presentes na atmosfera ambiente [50,51]. No caso o oxigênio e as moléculas de água interferem fortemente com os filmes de ZnO, mudando a concentração de carga e a região de depleção da superfície do filme [50,51]. O oxigênio é descrito como sequestrador de elétrons livres na superfície de ZnO, acarretando em uma redução na concentração de carga. As moléculas de água removem parcialmente o oxigênio preso, aumentando a concentração dos transportadores de carga [50,51].

4.2.7 Estudo das respostas dos TFTs após a incidência de radiação UV.

Afim de estudar a estabilidade e a resposta dos transistores após a incidência de UV, utilizou-se dois grupos de LEDs para realizar os experimentos, sendo esses LEDs com comprimento de onda igual a $\lambda = 355 \text{ nm}$ e 395 nm , e três valores diferentes de irradiância. A irradiação aconteceu por um período de 1 minuto para todas as amostras, logo em seguida foram coletadas curvas de transferência, por um período de 6 horas.

Os dispositivos utilizados para esse estudo foram os mesmos caracterizados anteriormente. Os valores para suas propriedades elétricas, mobilidade na saturação, tensão limiar, relação on/off, foram obtidos como vimos mesmo após a incorporação de H_2O e O_2 na superfície dos dispositivos. As medidas foram realizadas após 3 semanas da confecção do dispositivo, onde o mesmo a partir desse período de tempo se encontra com suas propriedades elétricas estáveis.

4.2.7.1 ZnO *spray pirólise*

Nas figuras 4.32 – 4.34 encontra-se curvas de transferência ($I_{DS} \times V_G$), variação de V_{th} , μ_{sat} , taxa I_{on}/I_{off} , para $V_{DS} = 25$ V, após a irradiação por um período de 1 minuto de luz UV ($\lambda = 355$ nm), com um valor de irradiância igual há $6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, do transistor confeccionado via *spray pirólise*, tratado a uma temperatura de 500°C .

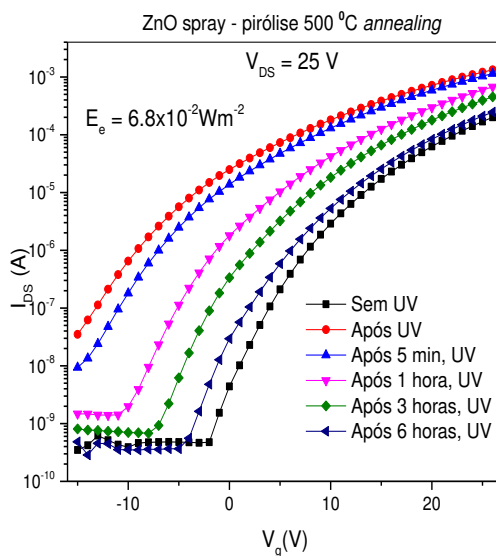


Figura 4.32: Curva de transferência de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500°C , após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) e irradiação $= 6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25$ V.

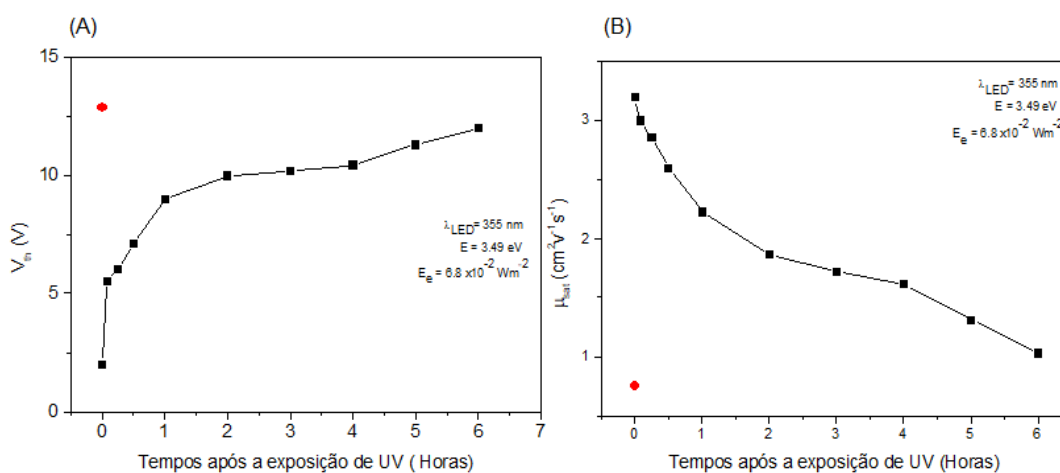


Figura 4.33: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação $= 6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

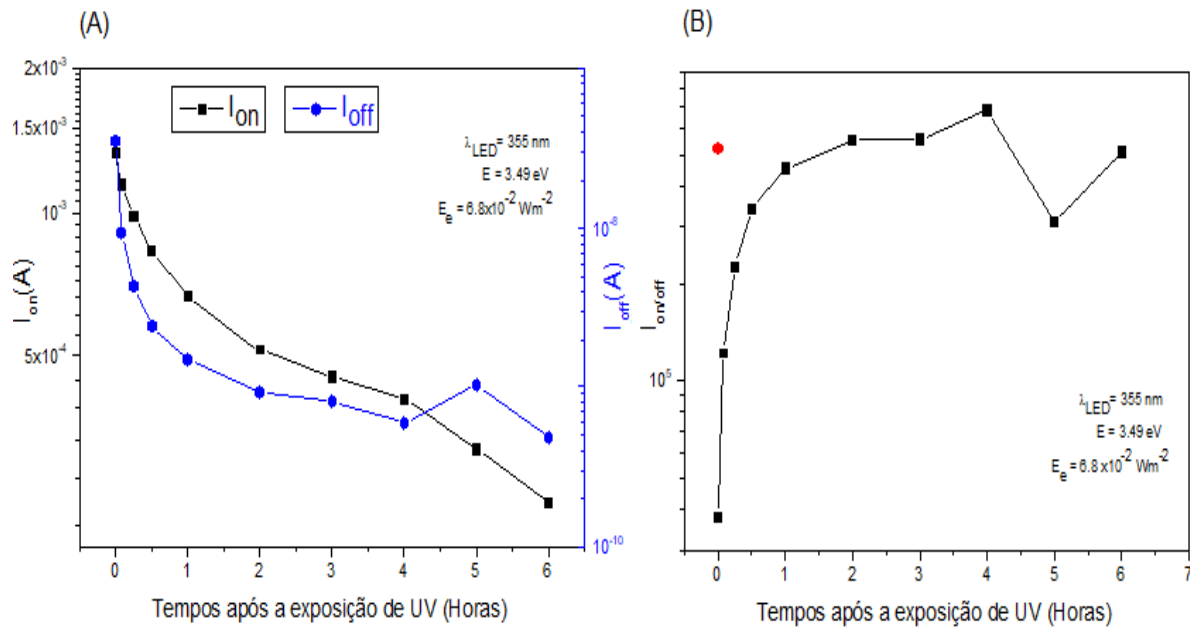


Figura 4.34: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação I_{on}/I_{off} , após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($E = 3.49 \text{ eV}$), irradiação = $6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, de uma amostra de ZnO (band gap $\sim 3.3 \text{ eV}$) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

Após a irradiação do UV ($6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$), observou-se variações em suas propriedades elétricas, I_{off} sofreu um aumento de duas ordens de grandeza, I_{on} teve seu valor aumentado em 7 vezes, com isso sua relação I_{on}/I_{off} reduzida em aproximadamente 15 vezes, V_{Th} sofreu um desvio para a região de V_g negativa, tendo uma redução de 11 V e seu valor de μ_{sat} tem um acréscimo de aproximadamente 4 vezes. Com o passar do tempo e com o dispositivo exposto a atmosfera ambiente, retorna a suas propriedades, antes da irradiação.

Nas figuras 4.35 – 4.37 encontra-se curvas de transferência ($I_{DS} \times V_{G}$), variação de V_{th} , μ_{sat} , relação I_{on}/I_{off} , para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, após a irradiação por um período de 1 minuto de luz UV ($\lambda = 355 \text{ nm}$), com um valor de irradiância igual há $2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, do transistor confeccionado via *spray pirólise*, tratado a uma temperatura de 500°C .

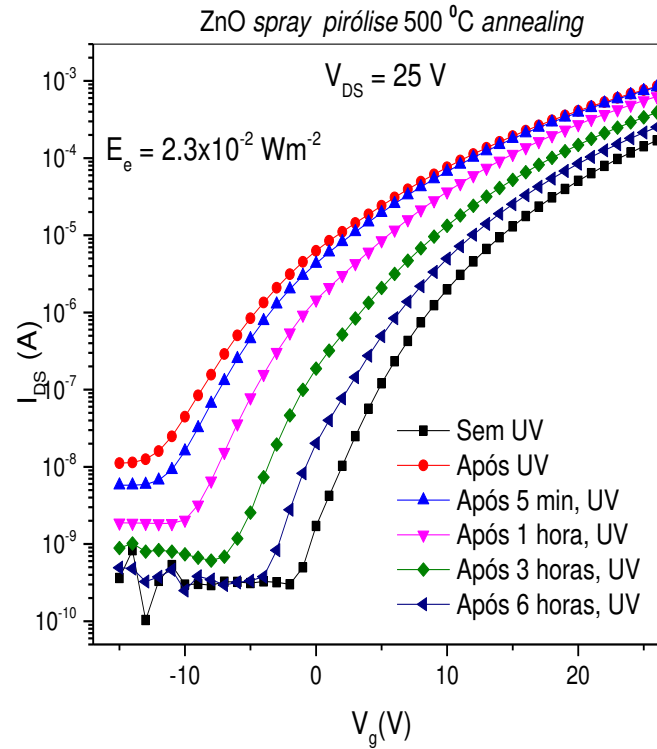


Figura 4.35: Curva de transferência de uma amostra de ZnO (band gap $\sim 3.3 \text{ eV}$) tratada a 500°C , após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($E = 3.49 \text{ eV}$) e irradiação $= 2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25 \text{ V}$.

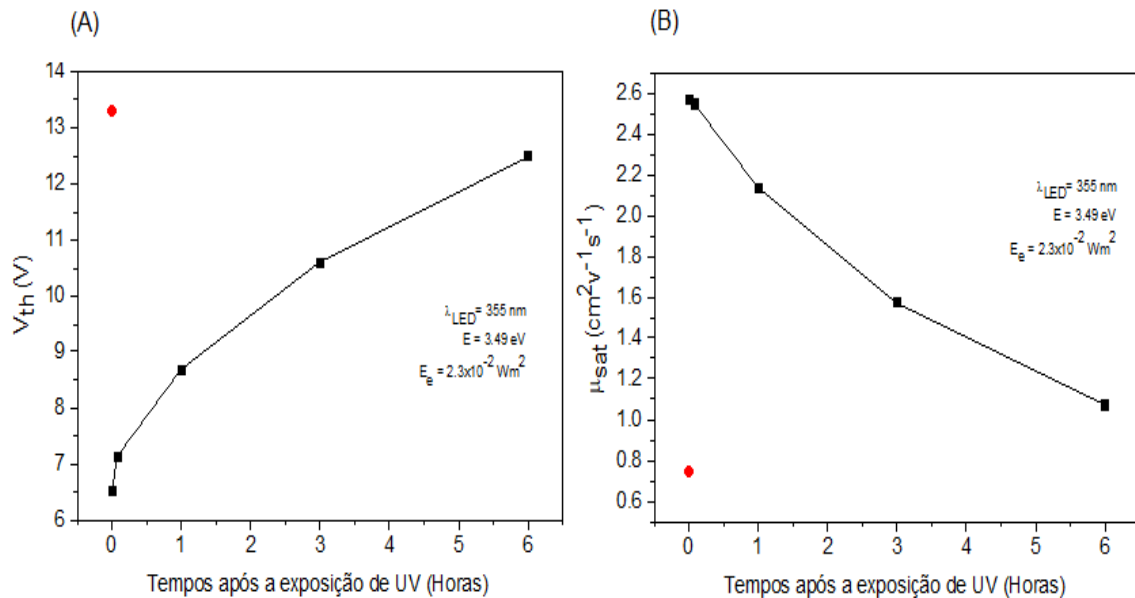


Figura 4.36: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($E = 3.49 \text{ eV}$), irradiação $= 2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, de uma amostra de ZnO (band gap $\sim 3.3 \text{ eV}$) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

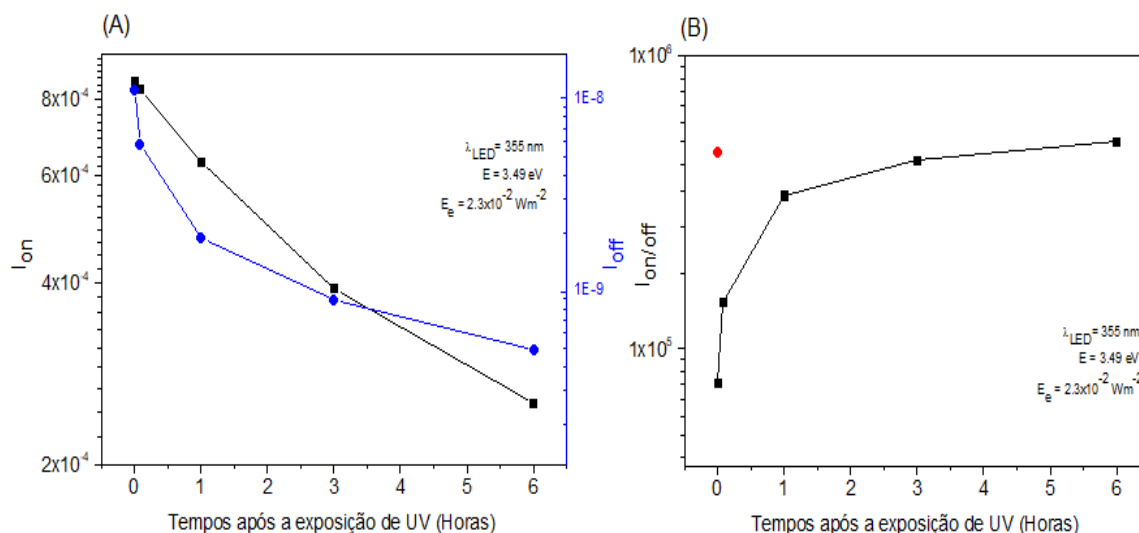


Figura 4.37: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação I_{on}/I_{off} , após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($E = 3.49 \text{ eV}$), irradiação = $2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, de uma amostra de ZnO (band gap $\sim 3.3 \text{ eV}$) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

Após a irradiação do UV ($2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$) na mesma amostra, seus valores, I_{off} sofreu um aumento de duas ordens de grandeza, I_{on} teve seu valor 5 vezes maior, com isso sua relação I_{on}/I_{off} reduz 6 vezes, V_{Th} sofreu um desvio para a região de V_g negativa, tendo uma redução de 7 V , seu valor de μ_{sat} tem um acréscimo de 3,5 vezes. Com o passar do tempo e com o dispositivo exposto a atmosfera ambiente, retorna a suas propriedades, antes da irradiação.

4.2.7.2 ZnO *spin coating*

Nas figuras 4.38 – 4.40 encontram-se curvas de transferência ($I_{DS} \times V_g$), variação de V_{th} , μ_{sat} , taxa I_{on}/I_{off} , para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, após a irradiação por um período de 1 minuto com luz UV ($\lambda = 355 \text{ nm}$), com um valor de irradiância igual há $6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, do transistor confeccionado via *spin coating*, tratado a uma temperatura de 500°C .

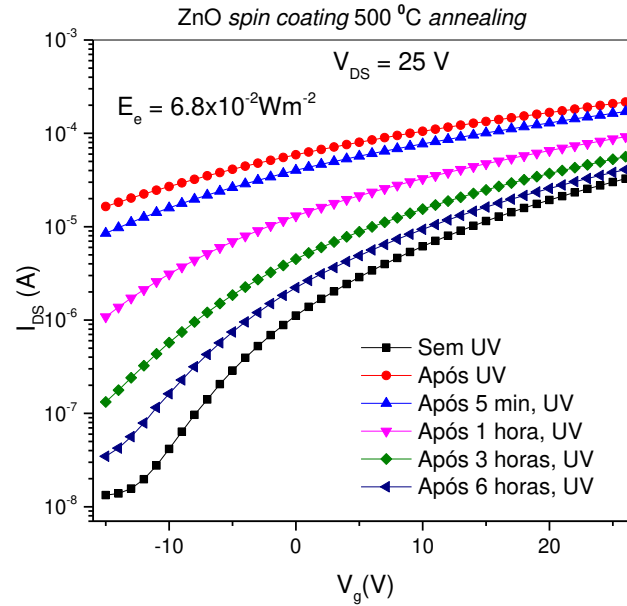


Figura 4.38: Curva de transferência de um TFT de ZnO produzido por *spin coating* (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500°C , após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) e irradiação $= 6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{\text{DS}} = 25$ V.

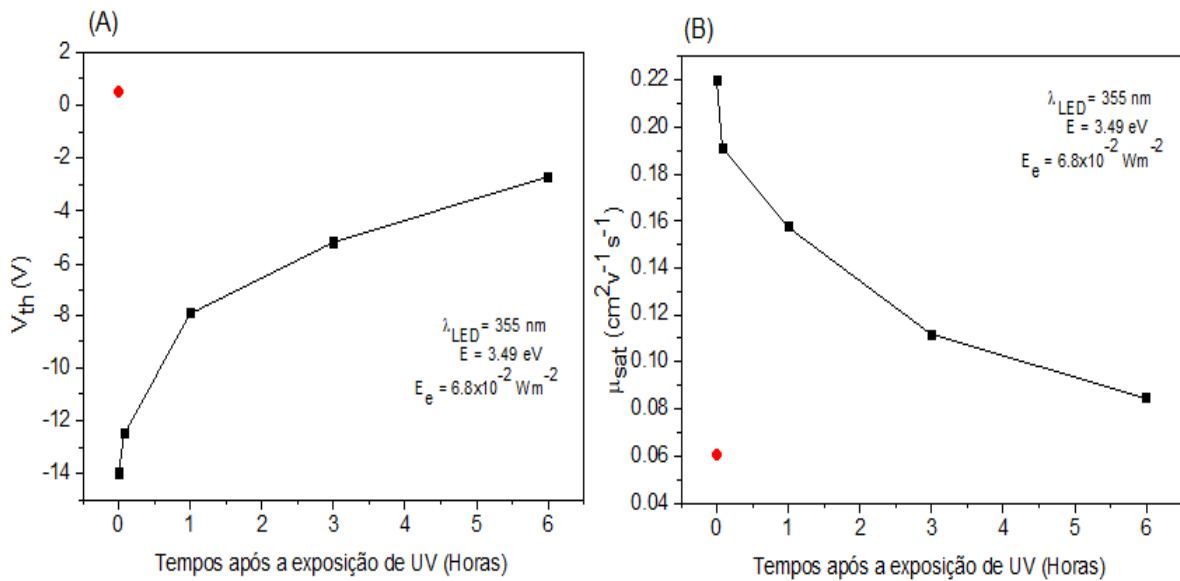


Figura 4.39: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação $= 6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{\text{DS}} = 25$ V, de uma amostra de ZnO por *spin coating* (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

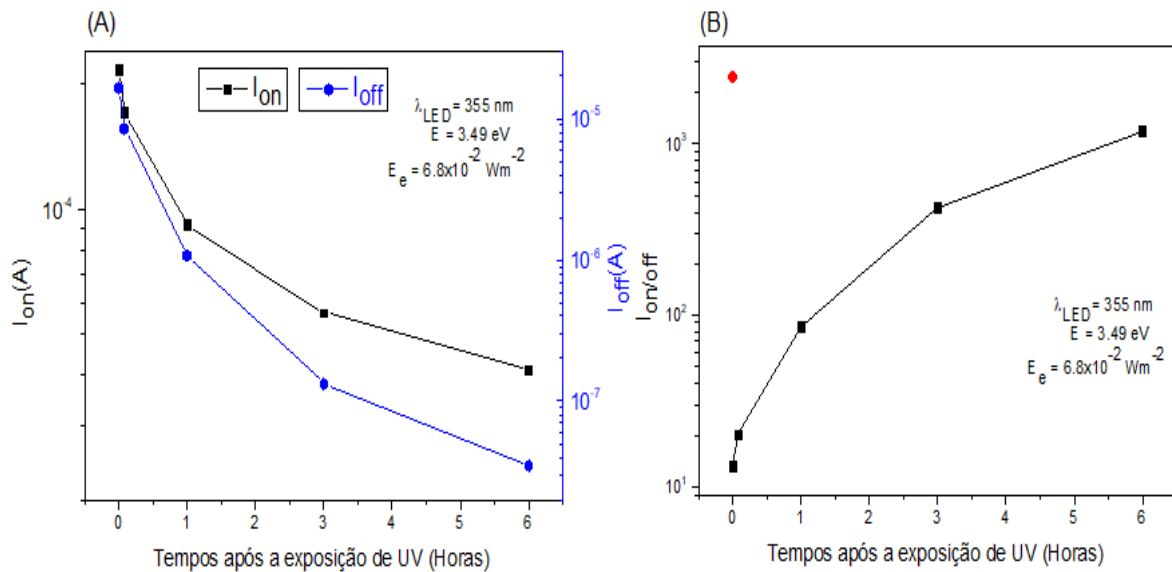


Figura 4.40: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação I_{on}/I_{off} , após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($E = 3.49 \text{ eV}$), irradiação $= 6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, de uma amostra de ZnO por *spin coating* (band gap $\sim 3.3 \text{ eV}$) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

Após a irradiação do UV ($6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$) I_{off} sofreu um aumento de 3 ordens de grandeza, I_{on} teve seu valor aumentado em 6,7 vezes, com isso sua relação I_{on}/I_{off} reduzida em 3 ordens de grandeza V_{Th} sofreu um desvio para a região de V_G negativa, tendo uma redução de 14 V em seu valor, μ_{sat} teve um acréscimo de aproximadamente 3,6 vezes. Com o passar do tempo e com o dispositivo exposto a atmosfera ambiente, retorna a suas propriedades, antes da irradiação.

Nas figuras 4.41 – 4.43 encontram-se curvas de transferência ($I_{DS} \times V_G$), variação de V_{th} , μ_{sat} , relação I_{on}/I_{off} , para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, após a irradiação por um período de 1 minuto com luz ($\lambda = 355 \text{ nm}$), com um valor de irradiância igual há $2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, do transistor confeccionado via *spin coating*, tratado a uma temperatura de 500°C .

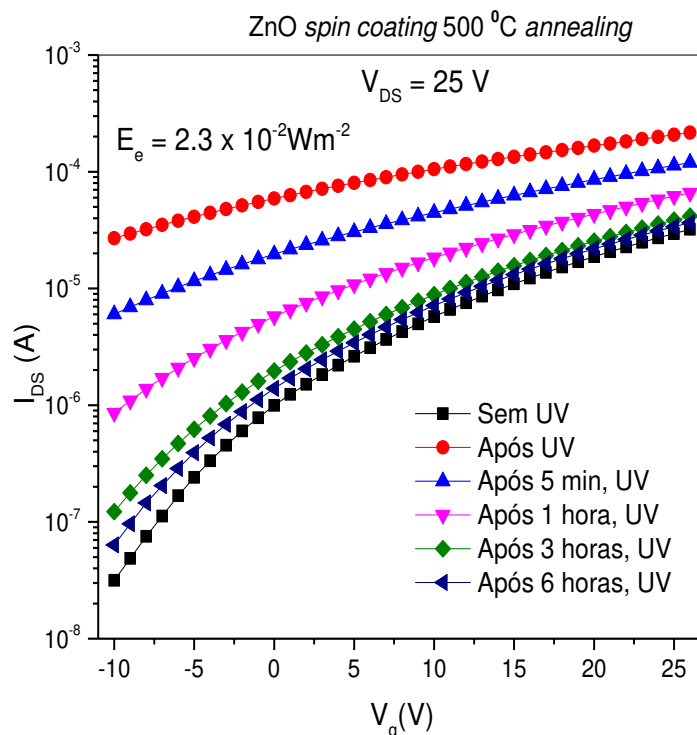


Figura 4.41: Curva de transferência de uma amostra de ZnO por *spin coating* (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500°C , após a irradiação UV, de um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV) e irradiação $= 2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25$ V.

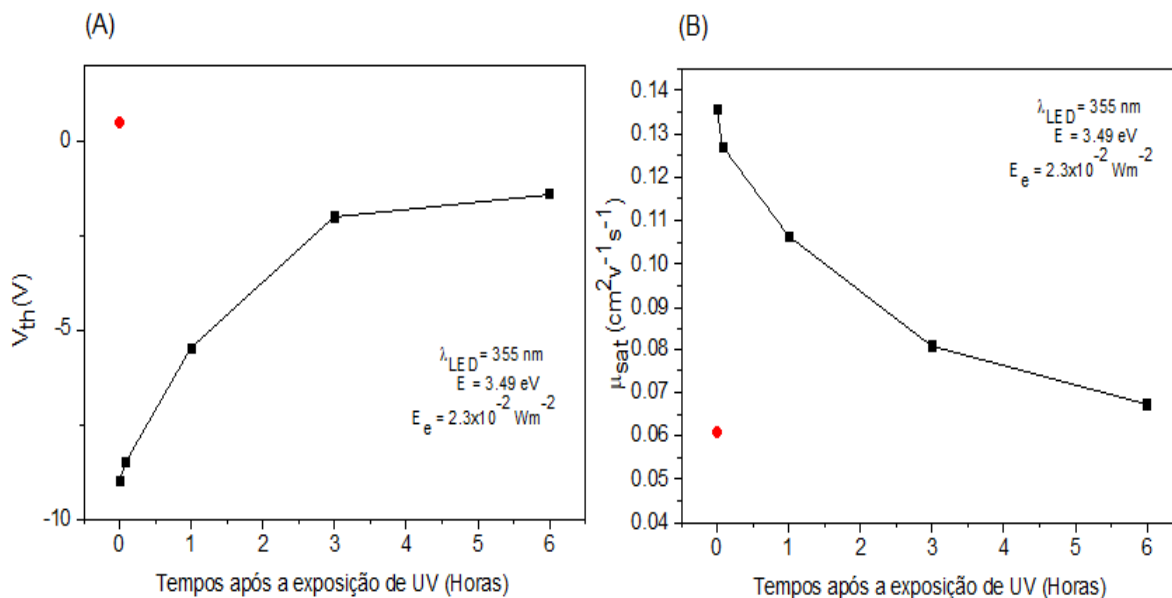


Figura 4.42: Valores de (A) tensão limiar (B) mobilidade na saturação, após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355$ nm ($E = 3.49$ eV), irradiação $= 2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25$ V, de uma amostra de ZnO por *spin coating* (band gap ~ 3.3 eV) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

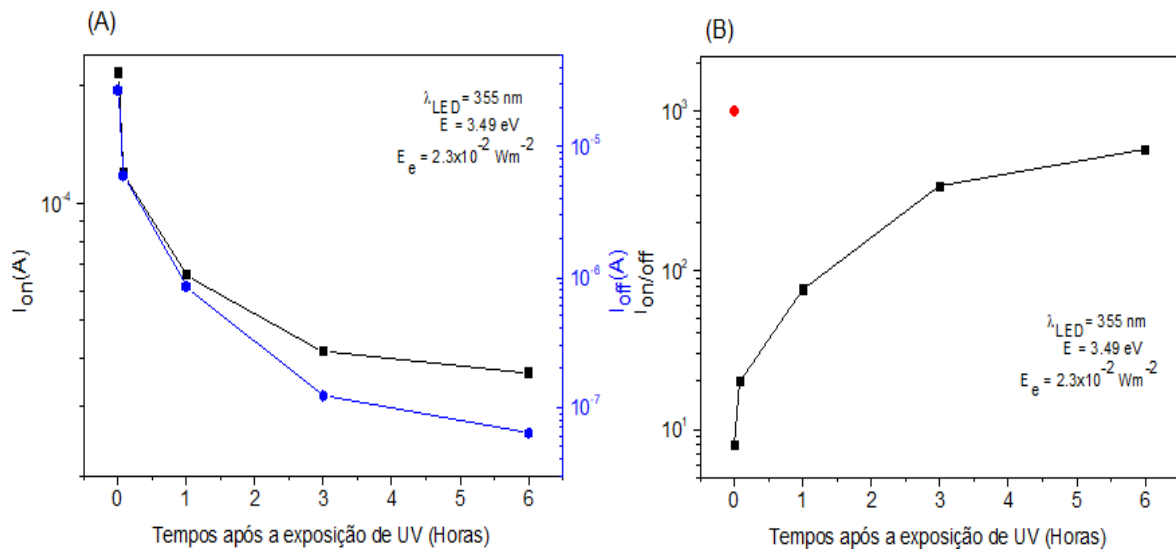


Figura 4.43: Valores de (A) I_{on} e I_{off} (B) relação I_{on}/I_{off} , após a irradiação UV, com um LED de $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($E = 3.49 \text{ eV}$), irradiação = $6.8 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$, para $V_{DS} = 25 \text{ V}$, de uma amostra de ZnO por *spin coating* (band gap $\sim 3.3 \text{ eV}$) tratada a 500°C . O ponto em vermelho representa o valor antes da irradiação de UV na amostra.

Após a irradiação do UV ($2.3 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-2}$) na mesma amostra, I_{off} sofreu um aumento de aproximadamente 3 ordens de grandeza, I_{on} teve seu valor aumentado em 6,7 vezes, com isso sua relação I_{on}/I_{off} reduzida em 3 ordens de grandeza, V_{Th} sofreu um desvio para a região de V_g negativa, tendo uma redução de 9,5 V em seu valor, μ_{sat} tem um acréscimo de aproximadamente 2,2 vezes. Com o passar do tempo e com o dispositivo exposto a atmosfera ambiente, retorna a suas propriedades, antes da irradiação.

Na tabela 4.14 encontra-se resultados das respostas de outros dispositivos caracterizados após a incidência de radiação UV, onde os resultados em vermelho representam os transistores que apresentaram uma maior variação em suas propriedades elétricas.

Tabela 4.16 Variação das propriedades elétricas após a incidência com luz UV.

Dispositivos	Irradiação (W/m ²)	Variação das propriedades elétricas, após a incidência de UV				
		V _{Th} (V)	μ _{sat} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	I _{ON} (I)	I _{OFF} (I)	I _{ON/OFF}
ZnO – SC – 500 °C	6.8 x10 ⁻²	↓ 14	↑ 3,6 x	↑ 6,7 x	↑ 10 ³ x	↓ 2.10 ² x
	2.3 x10 ⁻²	↓ 9,5	↑ 2,2 x	↑ 6,7 x	↑ 10 ³ x	↓ 10 ² x
	4.3 x10 ⁻¹	↓ 8,5	↑ 1,7 x	↑ 4,8 x	↑ 5.10 ² x	↓ 10 ² x
ZnO – SP – 500 °C	6.8 x10 ⁻²	↓ 11	↑ 4x	↑ 7x	↑ 10 ² x	↓ 15 x
	2.3 x10 ⁻²	↓ 7	↑ 3,5x	↑ 5x	↑ 31 x	↓ 6 x
	4.3 x10 ⁻¹	↓ 4,4	↑ 2,4 x	↑ 3x	↑ 7x	↓ 2,5 x
ZnO – SP – 300 °C	6.8 x10 ⁻²	↓ 7,5	↑ 2,5 x	↑ 4 x	↑ 21 x	↓ 5,4 x
	2.3 x10 ⁻²	↓ 5,7	↑ 1,9 x	↑ 2,3 x	↑ 4,5x	↓ 2x
	4.3 x10 ⁻¹	↓ 6	↑ 1,7 x	↑ 2,2 x	↑ 10 x	↓ 3,2 x
AZO – SP – 1% Al	6.8 x10 ⁻²	↓ 10	↑ 2,7 x	↑ 4 x	↑ 10 ³ x	↓ 10 ³ x
	2.3 x10 ⁻²	↓ 6	↑ 1,6 x	↑ 1,9 x	↑ 14	↓ 7,5 x
	4.3 x10 ⁻¹	↓ 4	↑ 1,54 x	↑ 1,2 x	↑ 1,7 x	↓ 2,1 x
AZO – SC – 5% Al	6.8 x10 ⁻²	↓ 13,5	↑ 1,1 x	↑ 1,7 X	↑ 13 x	↓ 7,4 X
	2.3 x10 ⁻²	↓ 5	↑ 1,05 x	↑ 1,4 x	↑ 8,4 x	↓ 58
	4.3 x10 ⁻¹	↓ 9	↑ 1,01 x	↑ 1,2 x	↑ 2,2 x	↓ 2,6 x
IZO – 1:1 –SC	6.8 x10 ⁻²	↓ 2,1	↑ 1,1 x	↑ 1,2 x	↑ 10 x	↓ 9 x
	2.3 x10 ⁻²	↓ 1,3	↑ 1,03 x	↑ 1,1 x	↑ 8 x	↓ 8,3 x
	4.3 x10 ⁻¹	↓ 1,1	↑ 1,02 x	↑ 1,1 x	↑ 7,5 x	↓ 8 x

*Para os valores de irradiação de 4.3X10⁻¹ Wm⁻² utilizou leds com comprimento de onda de 395 nm, para os demais valores de irradiação, o comprimento de onda dos leds utilizados foram de 355 nm.

Pelos resultados apresentados na tabela 4.16, pode-se identificar que irradiando a amostra com luz UV, pares elétron-buraco são gerados, já que a energia dada pela radiação UV está na ordem de energia do *bandgap* do óxido metálico. Os buracos migram para locais onde os oxigênios adsorvidos estão localizados, liberando-o da superfície do filme semicondutor [52,53]. Como resultado da liberação do oxigênio preso na superfície, e da geração de foto corrente, os transistores apresentam uma mudança em suas propriedades elétricas, conforme apresentado na tabela 4.15. Verifica-se um aumento na mobilidade no regime de saturação, da corrente na região on e na região off, devido a excitação dos buracos através da radiação UV, levando-os da banda de valência, para a banda de condução.

Os buracos migram para a superfície onde o oxigênio ionizado é preso, liberando-o do filme semicondutor, conforme descrito na Figura 4.45. Enquanto o oxigênio não for adsorvido, a concentração de elétrons no filme aumenta. No entanto, devido exposição da superfície de ZnO ao ar, moléculas de oxigênio ou

água são novamente adsorvidas, tendendo a retornar ao seu estado antes da iluminação por UV.

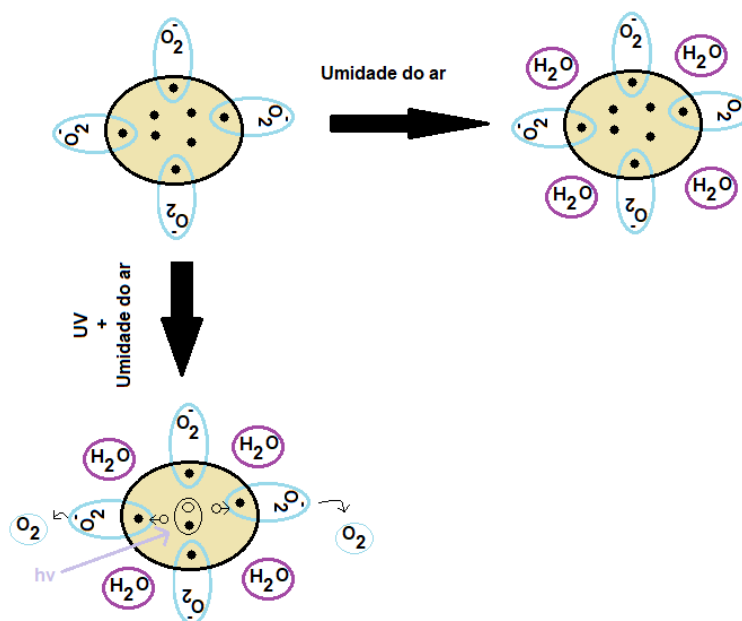


Figura 4.44: Modelo representativo da interação entre a superfície de ZnO com oxigênio e água sob a incidência de luz UV. (Imagem adaptada de [52]).

5. Considerações Finais

5.1 Conclusões

Utilizando das técnicas de deposição por *spin coating* e *spray pirólise*, foi possível confeccionar transistores de filme fino de óxidos metálicos, com diferentes materiais e estequiometrias. Os resultados de EDX da amostra de IZO mostram que a quantidade de átomos para o óxido bimetálico composto de índio e zinco, foi exatamente a quantidade de átomos esperados, sendo essa relação de um átomo de zinco para um átomo de índio.

A partir da técnica de AFM, empregadas para caracterização dos filmes de ZnO depositados via *spray pirólise*, verificou a formação de filmes altamente uniformes, extremamente finos e de alta qualidade. Com o auxílio da técnica de DRX, foi possível obter a estrutura formada pelo ZnO, onde o mesmo se encontra na forma de wurtzita poli-cristalino.

Através da análise térmica do precursor e da solução contendo o precursor metálico acetato de zinco dihidratado, foi possível verificar a formação de ZnO a partir de 300 °C. A análise térmica do precursor e da solução contendo o acetato de alumínio dibásico, mostra que ainda temos compostos orgânicos à 500 °C, em contrapartida a análise térmica da solução e do precursor de acetato de índio hidratado, demonstrou que a formação de In_2O_3 ocorre a partir de 310 °C.

Os TFT foram caracterizados eletricamente através de suas curvas características (transferência e saída). Os valores de mobilidade, relação I_{on}/I_{off} e tensão limiar, estão entre os mais altos encontrados na literatura para TFTs produzidos por via líquida, verificou-se também que a exposição a O_2 e H_2O , influencia nas propriedades elétricas dos TFTs. Sendo este processo revertido com a incidência de luz UV.

Todos os TFTs estudados, apresentaram uma variação em todas as suas propriedades elétricas após a incidência de radiação UV, se mostrando

bastante promissor em uma possível aplicação como sensor de UV. A grande vantagem no uso de TFTs como sensores, é sua gama de propriedades elétricas, que podem sofrerem alterações, após exposto ao analito a ser estudado.

5.2 Trabalhos futuros

Como trabalho futuros, pretende-se realizar as medidas de AFM, DRX, EDX, para todos os dispositivos apresentados no trabalho. Tentar encapsular os dispositivos para evitar a exposição dos filmes com o ambiente. Estudar a variação das propriedades elétricas, em diferentes concentrações conhecidas de oxigênio, umidade e nitrogênio.

6. Referências bibliográficas

- [1] “. The invension of transistor by Riordan, Michael in 1999..” .
- [2] J. T. Mabeck and G. G. Malliaras, “Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 384, no. 2, pp. 343–353, 2006.
- [3] E. Chong, Y. S. Chun, and S. Y. Lee, “Amorphous silicon-indium-zinc oxide semiconductor thin film transistors processed below 150??C,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 10, pp. 2014–2017, 2010.
- [4] A. Ortiz-Conde, F. J. García Sánchez, J. J. Liou, A. Cerdeira, M. Estrada, and Y. Yue, “A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 42, no. 4–5, pp. 583–596, 2002.
- [5] Sergio M. Rezende; *Materiais & Dispositivos Eletrônicos*. 3ª Ed. São Paulo, Livraria da física, 2014.
- [6] W. J. Park , H. S. Shin , B. Du Ahn, G. H. Kim , S. M. Lee , K. H. Kim , H. J. Kim , *Appl. Phys. Lett.* 2008 , 93 , 083508
- [7] D. K. Schroder , *Semiconductor Material and Device Characterization* , John Wiley & Sons, Inc ., New Jersey 2006.
- [9] *Microelectronic devices* by Edward S Yang. *Microelectronic devices*. by Edward S Yang. Print book. English. 1988. New York [u.a.].
- [10] A. C. Tickle , *Thin-Film Transistors - A New Approach to Microelec- tronics* , Wiley , New York 1969.
- [11] K. K. Banger *et al.*, “Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a ‘sol–gel on chip’ process.,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 45–50, Jan. 2011.
- [12] J. K. Jeong, “The status and perspectives of metal oxide thin-film transistors for active matrix flexible displays,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 3, p. 34008, 2011.
- [13] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors,” *Nature*, vol. 432, no. 7016, pp. 488–492, 2004.
- [14] R. Martins, I. Ferreira , E. Fortunato , *Phys. Status Solidi-Rapid Res.Lett.* 2011, 5 , 332 .

- [15] D. Tobjork and R. Osterbacka (2011) Paper Electronics, Advanced Materials 23,1935–61.
- [16] M. K. Jayaraj, A. Antony, and M. Ramachandran, “Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering,” vol. 25, no. 3, pp. 227–230, 2002.
- [17] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, and D. A. Keszler, “Spin-coated zinc oxide transparent transistors,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 20, pp. L105–L107, 2003.
- [18] N. S. Distribution, D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, and W. Peukert, “Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO,” vol. 3, no. 7, pp. 1703–1710, 2009.
- [19] Lou, X. Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors. *J. Sens. Trans. Technol.* 1991, 3, 1–5.
- [20] P. K. Nayak *et al.*, “Zinc concentration dependence study of solution processed amorphous indium gallium zinc oxide thin film transistors using high-k dielectric,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2010.
- [21] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [22] B. Ludi and M. Niederberger, “Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 35, p. 12554, 2013.
- [23] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide-from synthesis to application: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [24] E. Fortunato, A. Pimentel, A. Goncalves, A. Marques and R. Martins, High mobility amorphous/nanocrystalline indium zinc oxide deposited at room temperature, *Thin Solid Films*. Vol. 502, pp. 104-107, 2006
- [25] R. Martins, P. Barquinha, A. Pimentel, L. Pereira and E. Fortunato, Transport in high mobility amorphous wide band gap indium zinc oxide films, *Physica Status Solidi A*, vol.202, pp. R95-R97, 2005.
- [26] R. Martins, P. Almeida, P. Barquinha, L. Pereira, I. Ferreira and E. Fortunato, Electron transport and optical characteristics in amorphous indium zinc oxide films. *Journal of Non- Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 1471-1474, 2016.
- [27] K. Tominaga *et al.*, “Amorphous transparent conductive oxide films of In_2O_3 -ZnO with additional Al_2O_3 impurities Amorphous transparent conductive oxide films of In_2O_3 -ZnO with additional Al_2O_3 impurities,” vol. 401, no. 2005, 2013.

- [28] T. Moriga, T. Okamoto, K. Hiruta, A. Fujiwara, I. Nakabayashi, and K. Tominaga, "Structures and Physical Properties of Films Deposited by Simultaneous DC Sputtering of ZnO and In₂O₃ or ITO Targets," *J. Solid State Chem.*, vol. 155, no. 2, pp. 312–319, 2000.
- [29] T. Moriga, A. Fukushima, Y. Tominari, S. Hosokawa, I. Nakabayashi, and K. Tominaga, "Crystallization process of transparent conductive oxides ZnIn₂O₄," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 8, no. 2, pp. 785–787, 2001
- [30] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, and S. Takata, "Highly transparent and conductive ZnO-In₂O₃ thin films prepared by d.c. magnetron sputtering," vol. 291, pp. 1–5, 1996.
- [31] Y. Park, K. Choi, and H. Kim, "Atmospheric Plasma Treatment of Flexible IZO Electrode Grown on PET Substrate for Flexible Organic Solar Cells," pp. 426–429, 2009.
- [13] AHN JS, PODE R, LEE KB. Study of Cu-doped SnO thin films prepared by reactive co-sputtering with facing targets of Sn and Cu. *Thin Solid Films*. 2016; 102–106.
- [32] A. Sharma, O. P. Modi, and G. K. Gupta, "Effect of fuel to oxidizer ratio on synthesis of Alumina powder using Solution Combustion Technique-Aluminium Nitrate & Glycine combination," vol. 3, no. 4, pp. 2151–2158, 2012.
- [33] SILVA, Rodrigo F. (2001) Filmes de óxido de zinco dopados com alumínio ou európio: preparação e caracterização. Tese de Doutorado - Área: Química. Universidade de São Paulo – USP, 127p.
- [34] R. G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 8, pp. 52–57, 2000.
- [35] Y. H. Lin *et al.*, "Al-Doped ZnO Transistors Processed from Solution at 120 °C," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 6, 2016.
- [36] M. Kaltenbrunner, P. Stadler, R. Schwödiauer, A. W. Hassel, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, "Anodized Aluminum Oxide Thin Films for Room-Temperature-Processed, Flexible, Low-Voltage Organic Non-Volatile Memory Elements with Excellent Charge Retention," pp. 4892–4896, 2011.
- [37] L. Fumagalli *et al.*, "Al₂O₃ as gate dielectric for organic transistors: Charge transport phenomena in poly-(3-hexylthiophene) based devices," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 2, pp. 198–208, 2008.
- [38] Y. Xia *et al.*, "Microstructure, optoelectrical and pre-strain dependent electrical properties of AZO films on flexible glass substrates for flexible electronics," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 320, pp. 34–38, 2017.
- [39] J. G. Lu *et al.*, "Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, 2007.

- [40] Lin, C. C., & Li, Y. Y. (2009). Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 334–337.
- [41] VILLANUEVA R, GÓMEZ A, BURGUETE P, ET AL. Nanostructured alumina from freeze-dried precursors. 2011. 94:236–243.
- [42] CARTAXO JM, GALDINO MN, MENEZES RR, ET AL. Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. 2011. 3:194–197.
- [43] Al-Resayes, S. I. (2010). Kinetics analysis for non-isothermal decomposition γ -irradiated indium acetate. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(3), 191–194. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.010>.
- [44] Choi, C.-H., Han, S.-Y., Su, Y.-W., Fang, Z., Lin, L.-Y., Cheng, C.-C., & Chang, C. (2015). Fabrication of high-performance, low-temperature solution processed amorphous indium oxide thin-film transistors using a volatile nitrate precursor. *J. Mater. Chem. C*, 3(4), 854–860.
- [45] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, “Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 2945–2986, 2012.
- [46] A. I. Mardare, M. Kaltenbrunner, and N. S. Sariciftci, “pss films for plastic electronics,” vol. 818, no. 5, pp. 813–818, 2012.
- [47] M. Kaltenbrunner *et al*; Anodized Aluminum Oxide Thin Films for Room-Temperature-Processed, Flexible, Low-Voltage Organic Non-Volatile Memory Elements with Excellent Charge Retention; *Adv. Mater.*, vol. 23, p. 4892-4896 (2011).
- [48] J. Lee, J. H. Kim, S. Im; Pentacene thin-film transistors with $\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ gate dielectric films deposited on indium-tin-oxide glass; *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 2689-2691 (2003).
- [49] Martin, A. Nanostructured Catalysts. Selective Oxidations. Edited by Christian Hess and Robert Schlögl. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 2810–2810 (2012).
- [50] T. G. Sensors, “A study of transition from n- to p-type based on hexagonal WO_3 nanorods sensor A study of transition from n- to p-type based on hexagonal WO_3 nanorods sensor *,” pp. 0–7, 2014.
- [51] F. F. Vidor, T. Meyers, U. Hilleringmann, and G. I. Wirth, “Influence of UV irradiation and humidity on a low-cost ZnO nanoparticle TFT for flexible electronics,” *IEEE-NANO 2015 - 15th Int. Conf. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 1179–1181, 2015.

- [52] P. Wu, J. Zhang, J. Lu, X. Li, C. Wu, and R. Sun, "Instability induced by ultraviolet light in ZnO thin-film transistors," *on Electron Devices*, vol. 61, no. 5, pp. 1431–1435, 2014.
- [53] Y. Ohya , T. Niwa , T. Ban , Y. Takahashi , *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 2001 , 40 , 297 .
- [54] R. L. Hoffman , B. J. Norris , J. F. Wager , *Appl. Phys. Lett.* 2003 , 82 , 733 .
- [55] B. Sun , H. Sirringhaus , *Nano Lett.* 2005 , 5 , 2408 .
- [56] B. Q. Sun , H. Sirringhaus , *J. Am. Chem. Soc.* 2006 , 128 , 16231 .
- [57] H.-C. Cheng , C.-F. Chen , C.-C. Lee , *Thin Solid Films* 2006 , 498 , 142 .
- [58] B. S. Ong , C. S. Li , Y. N. Li , Y. L. Wu , R. Loutfy , *J. Am. Chem. Soc.* 2007 , 129 , 2750 .
- [59] D. Redinger , V. Subramanian , *IEEE Transactions on Electron Devices* 2007 , 54 , 1301 .
- [60] B. Q. Sun , R. L. Peterson , H. Sirringhaus , K. Mori , *J. Phys. Chem. C* 2007 , 111 , 18831
- [61] C. Li , Y. Li , Y. Wu , B. S. Ong , R. O. Loutfy , *J. Appl. Phys.* 2007 , 102 , 076101.
- [62] W. J. Park , H. S. Shin , B. Du Ahn, G. H. Kim , S. M. Lee , K. H. Kim , H. J. Kim , *Appl. Phys. Lett.* 2008 , 93 , 083508 .
- [63] A. Bashir , P. H. Wobkenberg , J. Smith , J. M. Ball , G. Adamopoulos , D. D. C. Bradley , T. D. Anthopoulos , *Adv. Mater.* 2009 , 21 , 2226 .
- [64] C. S. Li , Y. N. Li , Y. L. Wu , B. S. Ong , R. O. Loutfy , *J. Materials Chemistry* 2009 , 19 , 1626 .
- [65] C. Yang , K. Hong , J. Jang , D. S. Chung , T. K. An , W. S. Choi , C. E. Park , *Nanotechnology* 2009 , 20 , 465201 .
- [66] J. H. Jun , B. Park , K. Cho , S. Kim , *Nanotechnology* 2009 , 20 , 505201 .
- [67] K. Song , J. Noh , T. Jun , Y. Jung , H. Y. Kang , J. Moon , *Adv. Mater.* 2010 , 22 , 4308 .
- [68] G. Xiong , G. A. C. Jones , R. Rungsawang , D. Anderson , *Thin Solid Films* 2010 , 518 , 4019 .
- [69] C. Y. Lee , M. Y. Lin , W. H. Wu , J. Y. Wang , Y. Chou , W. F. Su , Y. F. Chen , C. F. Lin , *Semiconductor Sci. Technol.* 2010 , 25 , 105008.

- [70] J. S. Ahn , J. J. Lee , G. W. Hyung , Y. K. Kim , H. Yang , J. Physics D - Appl. Phys. 2010 , 43 , 275102.
- [71] H. C. Huang , T. E. Hsieh , Nanotechnology 2010 , 21 , 295707.
- [72] S. Choi , B. Y. Park , H. K. Jung , Mater. Res. Bull. 2011 , 46 , 810 .
- [73] H. F. H. Faber , M. Klaumunzer , M. Voigt , D. Galli , B. F. Vieweg , W. Peukert , E. Spiecker , M. Halik , Nanoscale 2011 , 3 , 897 .
- [74] Y. K. Park , H. S. Choi , J. H. Kim , Y. B. Hahn , Nanotechnology 2011 , 22 , 185310
- [75] G.R. de Lima, J.P. Braga, G. Gozzi, L.F. Santos. MRS Adv. 2018; 3: 247–253. DOI: 10.1557/adv.2018.35.