

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

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

Ricardo Sussumu Ywata

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS ENTRECruzÁVEIS  
COMO CAMADA DIELETRICA EM DISPOSITIVOS DE ELETRÔNICA  
ORGÂNICA**

PRESIDENTE PRUDENTE/SP  
2012

Ricardo Sussumu Ywata

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS ENTRECruzÁVEIS  
COMO CAMADA DIELÉTRICA EM DISPOSITIVOS DE ELETRÔNICA  
ORGÂNICA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais poliméricos, sob a orientação do prof. Dr. José Alberto Giacometti

**PRESIDENTE PRUDENTE/SP**

2012

Ywata, Ricardo Sussumu.

Caracterização de filmes finos de polímeros entrecruzáveis como camada dielétrica em dispositivos de eletrônica orgânica / Ricardo Sussumu Ywata, 2012

69 f.

Orientador: José Alberto Giacometti

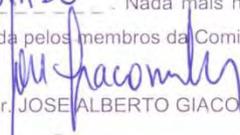
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Propriedades dielétricas. 2. Condução elétrica. 3. Dispositivos eletrônicos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RICARDO SUSSUMU YWATA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 11 dias do mês de junho do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Faculdade de Ciências e Tecnológica da UNESP / Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO do(a) Câmpus de Sorocaba / Universidade Federal de Sao Carlos, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RICARDO SUSSUMU YWATA, intitulado "CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS ENTRECRUZÁVEIS COMO CAMADA DIELÉTRICA EM DISPOSITIVOS DE ELETRÔNICA ORGANICA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: \_\_\_\_\_

APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI

  
Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO

  
Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

*“Duvidem de tudo. Encontrem sua própria luz.”*

(Siddhartha Gautama)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais pela compreensão e apoio que me deram por todos esses anos.

Ao orientador Prof. Dr. José Alberto Giacometti, pelo incentivo, pescarias e principalmente, por compartilhar o seu admirável conhecimento. Ao senhor, toda minha admiração e carinho.

Ao Prof. Dr. Neri Alves por toda a ajuda, incentivo e conselhos.

Ao Makoto, pela ajuda em todo o tempo em que estive no grupo.

Ao Prof. Dr. Antônio José Felix de Carvalho e Dra. Debora Terezia Balogh, da USP de São Carlos, por toda a ajuda com os polímeros estudados.

A todos os amigos do grupo de pesquisa: Prof. Giacometti, Prof. Neri, Makoto, Élder, Fernando, Rafael, Tiaguinho, Marcelinho, Gabriel e Maykel, pelos momentos de descontração e pelo ótimo ambiente de trabalho.

Aos noobs Maks e Sgt. Élder, por todos os *kill streaks*.

À minha mais que companheira Michelle, pela companhia durante as noites no laboratório.  
Por fazer parte de minha vida.

À FAPESP, CNPq, CAPES e INEO pelo suporte financeiro.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é a caracterização de polímeros isolantes elétricos para seu uso na fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos. Os polímeros estudados foram: a poli(amida-imida), PAI, poli(fenil-metilsilsesquioxano), PSQ, e o fotoresiste SU8. O processo de fabricação dos filmes poliméricos foi realizado pela técnica de *spin-coating* e eles foram submetidos a um processo de cura apropriado para o entrecruzamento das cadeias poliméricas. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia de impedância e microscopia de força atômica (AFM). Curvas de capacitância e  $\tan\delta$  também foram analisadas e valores menores que  $10^{-2}$  foram encontradas para a  $\tan\delta$  indicando que os polímeros são bons isolantes elétricos.

Curvas características de corrente *versus* diferença de potencial elétrico (ddp) em diferentes temperaturas foram obtidas para todos os filmes. A condução elétrica foi analisada e concluiu-se que o processo de condução predominante nos filmes poliméricos é por injeção de cargas por efeito Schottky. A altura da barreira de injeção polímero/metal calculada foi da ordem de 1,1 eV para o PSQ e 1,2 eV para o SU8 e PAI.

Finalmente, é apresentada uma breve descrição das características de um dispositivo metal-isolante-metal (MIS) usando o polímero PAI como camada isolante. É mostrado também que os filmes finos de PAI apresentam o fenômeno de chaveamento resistivo da corrente de condução, o que pode ser aplicado em memória de chaveamento resistiva.

**Palavras-chave:** poli(amida-imida), poli(fenil-metilsilsesquioxano), fotoresiste, propriedades dielétricas, condução elétrica, dispositivos eletrônicos.

## ABSTRACT

This work aims the thin films characterization of electric insulating polymers for the fabrication of organic electronic devices: the poly(amide-imide), PAI, poly(phenyl-methylsilsesquioxane), PSQ, and the SU8 photoresist. The manufacturing process of the polymer films was performed by spin-coating and they were submitted to the appropriated curing process in order to promote the cross-linking of polymeric chains. The thin films were characterized by using electric impedance technique and scanning atomic force microscopy (AFM). Curves of capacitance and  $\tan\delta$  were also analyzed and values smaller than  $10^{-2}$  were found for  $\tan\delta$  indicating that the polymers are good electrical insulators.

Current *versus* voltage characteristics curves at different temperatures were obtained for all films. The electrical conduction was analyzed and it was concluded that the conduction process on polymeric films are dominated by Schottky charge injection. The injection barrier height of polymer/metal was found to be of the order of 1.1 eV for PSQ and 1.2 eV for SU8 and PAI.

Finally, is presented a brief summary of a metal-insulator-semiconductor (MIS) device characteristics using the PAI polymer as an insulating layer. It is also shown that the thinner PAI polymeric films presents the electrical conduction switching that could be applied in resistive switching memories.

**Keywords:** poly(amide-imide), poly(phenyl-methylsilsesquioxane), photoresist, electrical properties, electrical conduction, electronic devices.

# SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>II. CONCEITOS GERAIS</b> .....	<b>5</b>
2.1 Espectroscopia de impedância.....	5
2.2. Condução elétrica .....	7
2.2.1. Condução ôhmica.....	8
2.2.2. Corrente limitada por carga espacial.....	8
2.2.3. Injeção de cargas por efeito Schottky .....	9
2.2.4. Condução de Poole-Frenkel .....	10
2.3. Microscopia de varredura de força atômica (AFM) .....	12
2.3.1. Rugosidade superficial.....	13
2.4. Técnica de deposição por centrifugação ( <i>spin-coating</i> ) .....	13
2.5. Técnica de evaporação térmica.....	15
<b>III. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>16</b>
3.1. Materiais .....	16
3.1.1. Poli(fenil-metilsilsesquioxano) .....	16
3.1.2. Poli(amida-imida) .....	17
3.1.3. Fotoresiste SU8.....	18
3.1.4. Reagentes .....	19
3.2 Procedimentos de limpeza .....	19
3.3 Fabricação de filmes por centrifugação .....	21
3.3.1 Preparação de filmes de PSQ .....	22
3.3.2 Preparação de filmes de PAI.....	22
3.3.3 Preparação de filmes de SU8 .....	23
3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	23
3.5 Fabricação do dispositivo MIM (metal-isolante-metal) .....	24
3.6 Caracterização elétrica.....	24
3.6.1 Espectroscopia de impedância .....	25
3.6.2 Medidas de condução elétrica e o programa de aquisição de dados .....	25
<b>IV. RESULTADOS</b> .....	<b>30</b>
4.1 Resultados de espectroscopia de impedância.....	30
4.1.1 Comparação dos resultados entre os três polímeros .....	30
4.1.2 Análise do processo de preparação da PAI.....	32
4.2 Condução elétrica .....	36
4.2.1 Análise do processo de condução nos filmes .....	39
4.2.2 Condução de Poole-Frenkel .....	41
4.2.3 Injeção de cargas por efeito Schottky .....	44
4.3 Microscopia de varredura de AFM .....	50
<b>V. APLICAÇÕES DO POLÍMERO PAI</b> .....	<b>52</b>
5.1 Capacitores MIS .....	52
5.2 Memórias de chaveamento resistivo.....	55
<b>VI. CONCLUSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>61</b>

## **LISTA DE ANEXOS**

<b>ANEXO I – Código fonte do programa de computador “IV3” .....</b>	<b>63</b>
---	-----------

## LISTA DE SÍMBOLOS

$V$	Ddp
$I$	Corrente elétrica
$j$	Número imaginário
$\omega$	Frequência angular
$t$	Tempo
$\theta$	Ângulo de fase entre ddp e corrente elétrica
$\delta$	Ângulo complementar ao ângulo $\theta$
$Z^*$	Impedância elétrica complexa
$Z'$	Componente real da impedância
$Z''$	Componente imaginária da impedância
$C^*$	Capacitância complexa
$C'$	Componente real da capacitância
$C''$	Componente imaginária da capacitância
$A$	Área das placas do capacitor
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$d$	Espessura
$\kappa$	Constante dielétrica
$R$	Resistência elétrica
$\rho$	Resistividade elétrica
$J$	Densidade de corrente elétrica
$\mu$	Mobilidade dos portadores de carga
$\Phi$	Altura da barreira de potencial
$B$	Constante de Richardson-Dushman
$T$	Temperatura
$q$	Carga elétrica
$E$	Campo elétrico
$D$	Constante
$R_q$	Rugosidade RMS

## LISTA DE ABREVIATURAS

PSQ	Poli(fenil-metilsilsesquioxano)
PAI	Poli(amida-imida)
SU8	Fotoreviste SU8
PMMA	Poli(metil-metacrilato)
PVA	Poli(vinil-álcool)
MIM	Capacitor do tipo metal-isolante-metal
MIS	Capacitor do tipo metal-isolante-semicondutor
OFET	Transistor orgânico de efeito de campo
OLED	Diodo orgânico emissor de luz
ddp	Diferença de potencial elétrico
ITO	Óxido de Índio e Estanho
AFM	Microscopia de Força atômica
UV	Ultra-violeta

## I. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os dispositivos eletrônicos orgânicos tem despertado grande interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico, uma vez que, entre outras vantagens, os materiais orgânicos podem ser depositados sobre substratos flexíveis<sup>1</sup> à temperatura ambiente, são de fácil processamento, podem ser sintetizados com facilidade, etc. Essas características tornam esses dispositivos muito atraentes para aplicações comerciais de baixo custo, para a fabricação de circuitos descartáveis, de grande área e para a substituição de dispositivos fabricados a partir de materiais inorgânicos como os de silício.

Atualmente os materiais orgânicos já começam a serem usados em diversas aplicações, como por exemplo, diodos emissores de luz (OLEDs), transistores de efeito de campo (OFETs), células fotovoltaicas, sensores, memórias, entre outros. Os dispositivos como os OFETs, sensores, memórias, são construídos a partir de uma estrutura do tipo metal-isolante-semicondutor (MIS).<sup>2</sup> Assim, os dispositivos MIS constituem o ponto de partida e a base para o desenvolvimento de outros dispositivos eletrônicos em eletrônica orgânica.

Em vários dispositivos o filme dielétrico tem a função de separar o filme semicondutor do eletrodo de porta, como ilustrado na Figura 1.1 para o capacitor MIS. A aplicação de uma diferença de potencial elétrica (ddp) no eletrodo de porta movimentam cargas para a interface dielétrico/semicondutor, sendo esse acúmulo de cargas a base de funcionamento desses dispositivos. Tem-se como outro exemplo o funcionamento dos transistores OFETs: eles têm como princípio básico de operação a formação de um canal de condução entre os eletrodos fonte e dreno no semicondutor devido ao aumento da concentração de portadores majoritários na interface do semicondutor/dielétrico. Para que haja a formação desse canal uma ddp mínima deve ser aplicada no eletrodo de porta do OFET, a qual é chamada de ddp limiar de chaveamento e seu valor é inversamente

proporcional à capacitância do filme dielétrico<sup>3</sup> usado para construir o dispositivo OFET. Além disso, na fabricação de dispositivos deseja-se que eles tenham baixas voltagens de operação sendo necessários, portanto, filmes dielétricos de alta capacitância.



**Figura 1.1 – Esquema de um capacitor MIS.**

O estudo das propriedades de filmes dielétricos para o uso em dispositivos de eletrônica orgânica tem sido feito de forma indireta. Frequentemente, usam-se as curvas características de dispositivos eletrônicos inferindo-se delas se a qualidade da camada isolante é adequada ou não. É de grande importância e interesse, portanto, realizar o estudo mais aprofundado das propriedades elétricas, dielétricas e morfológicas de filmes finos dielétricos para sua utilização na fabricação de dispositivos para eletrônica orgânica, apesar dos filmes dielétricos serem apenas um elemento passivo nos dispositivos.

Alguns fatores devem ser cuidadosamente analisados para o uso de filmes dielétricos nos dispositivos<sup>1</sup>:

- a) *Alta capacitância*: geralmente duas maneiras podem ser utilizadas para se obter valores altos de capacitância: *i*) diminuição da espessura do filme até dezenas de nanômetros e *ii*) a escolha de materiais que possuam constante dielétrica elevada. Nos filmes dielétricos de materiais orgânicos, a variação da espessura do filme é o método mais adequado, já que a constante dielétrica ( $\kappa$ ) desses materiais é relativamente baixa (tipicamente menor que 10). Por exemplo, o

poli(metilmetacrilato), PMMA, e o álcool polivinílico, PVA, polímeros dielétricos utilizados na eletrônica orgânica e possuem respectivamente as constantes dielétricas<sup>4</sup> com os valores de 3,5 e 5.

- b) *Rugosidade da superfície do filme*: recentemente Stuedel et alii<sup>5</sup> mostraram que a rugosidade superficial do filme dielétrico afeta a mobilidade de portadores do semicondutor em OFETs fabricados utilizando o pentaceno. Segundo seus resultados, filmes dielétricos com menor rugosidade superficial são responsáveis pelo aumento da mobilidade dos portadores de carga do semicondutor.
- c) *Solubilidade do filme*: em geral, a fabricação dos filmes orgânicos é feita a partir de uma solução. A partir dela são utilizadas diversas técnicas para a preparação de filmes finos, tais como *casting*, *spin-coating*<sup>6</sup> e Langmuir-Blodgett<sup>7</sup>. Na fabricação dos dispositivos MIS, a camada dielétrica não pode ser solúvel no solvente utilizado na solução do semicondutor, ou na água, quando se utiliza a técnica de Langmuir-Blodgett. Ao se derramar a solução do semicondutor sobre a camada dielétrica para fabricar o filme semicondutor, o solvente pode dissolver parcialmente o filme dielétrico já depositado. Para solucionar esta dificuldade empregam-se materiais poliméricos que são entrecruzáveis tornando o polímero insolúvel em qualquer solvente.
- d) *Espessura dos filmes*: para a fabricação de filmes finos são necessárias técnicas refinadas, pois se deseja um controle bastante preciso de sua uniformidade e espessura, baixa rugosidade superficial e filmes livres de defeitos. Em geral, quando os filmes se tornam mais finos, da ordem de dezenas de nanômetros aumentam-se também os chamados *pinholes*, que são defeitos na estrutura do filme e que causam o aumento da corrente de fuga ou a ruptura elétrica do filme, implicando no funcionamento não adequado ou na perda total do dispositivo eletrônico.

e) *Condução elétrica dos filmes*: a condução elétrica através dos filmes deve ser a menor possível para que um dispositivo funcione adequadamente. Em filmes finos com espessuras de dezenas de nanômetros e fabricados com materiais poliméricos tem sido pouco estudados o que nos motivou a desenvolver esse trabalho de pesquisa.

O foco deste trabalho é estudar as propriedades físicas de filmes finos preparados a partir de três materiais poliméricos entrecruzáveis: poli(amida-imida), PAI, poli(fenilmetilsilsesquioxano), PSQ e o fotoresiste SU8, utilizando dispositivos metal-isolante-metal (MIM), muito semelhante aos capacitores MIS, porém sem a camada semicondutora.

Até o presente momento a PAI ainda não havia sido utilizado em dispositivos eletrônicos como camada dielétrica e um dos objetivos nesse trabalho é comparar o seu desempenho com os filmes dielétricos de PSQ e SU8, frequentemente utilizados e que já mostraram ser eficazes na fabricação de dispositivos eletrônicos.

Portanto, através dos estudos das propriedades elétricas e dielétricas dos três filmes poliméricos foi analisado o potencial do polímero PAI para uso como camada dielétrica em dispositivos da eletrônica orgânica. O trabalho também colabora para a escolha de materiais isolantes para a melhoria de dispositivos como capacitores MIS, OFETs e, possivelmente, memórias de chaveamento resistivo.

## II. CONCEITOS GERAIS

Neste capítulo serão apresentados os conceitos gerais das técnicas de caracterização de impedância, condução elétrica e outras técnicas experimentais. No item 2.2 apresentamos de forma resumida os modelos teóricos do processo de condução elétrica em materiais e nos itens finais apresentam-se os princípios das técnicas de microscopia AFM, o conceito de rugosidade de uma superfície, a técnica de deposição de filmes finos por centrifugação e por fim a técnica de evaporação térmica utilizada para deposição de eletrodos metálicos nas amostras.

### 2.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica experimental utilizada no estudo de processos elétricos em materiais, na caracterização de circuitos e de dispositivos eletrônicos, de processos eletroquímicos, entre outros.<sup>8</sup> Para a realização de medidas da impedância, em geral, aplica-se na amostra uma ddp alternada:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (2.1)$$

onde  $V_0$  é a amplitude da ddp,  $j = \sqrt{-1}$  é o número imaginário,  $\omega = 2\pi f$  é frequência angular e  $t$  o tempo. Após a aplicação da ddp mede-se a corrente elétrica resultante através do dispositivo, escrita como:

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t + \theta)} \quad (2.2)$$

sendo  $I_0$  a amplitude da corrente e  $\theta$  o ângulo de fase entre a ddp e a corrente elétrica.

A razão entre a ddp aplicada e a corrente medida é definida como a impedância elétrica, representada pelo número complexo  $Z^*$ :

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} = Z' + jZ'' \quad (2.3)$$

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

A grandeza de interesse neste trabalho é a capacitância elétrica complexa, definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad (2.4)$$

sendo que os valores de  $C'$  e  $C''$  são respectivamente a parte real e a parte imaginária da capacitância. Seus valores podem ser calculados a partir dos valores medidos de  $Z'$  e  $Z''$  através das expressões:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left( \frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (2.5)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left( \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (2.6)$$

Além da capacitância real, outra grandeza de interesse para o estudo de filmes dielétricos é o fator de perda ou ângulo de perda, que é definido por:

$$\tan \delta = \frac{C''}{C'} \quad (2.7)$$

sendo  $\delta$  o ângulo complementar ao ângulo  $\theta$  definido na equação (2.2).

A  $\tan \delta$  tem como significado físico a relação entre a energia dissipada por perdas e a energia armazenada no dielétrico para cada ciclo da ddp alternada aplicada. Para isolantes ideais o ângulo  $\theta$  é igual a  $90^\circ$  e, por consequência a  $\tan \delta$  será nula. A grandeza  $\tan \delta$  será a grandeza para a qual daremos atenção, pois ela não depende das dimensões do filme dielétrico.

Em um capacitor de placas paralelas a capacitância real  $C$  é igual a,

$$C = \frac{\varepsilon_0 \kappa A}{d} \quad (2.8)$$

onde  $A$  é a área das placas do capacitor,  $\varepsilon_0$  é permissividade elétrica do vácuo,  $\kappa$  é a constante dielétrica do material e  $d$  a espessura do filme.

## 2.2. Condução elétrica

Do estudo da condução elétrica através de um dielétrico se obtém informações sobre o processo de injeção de cargas elétricas através dos eletrodos e do movimento de cargas através do volume da amostra. Esse tipo de medida é realizado aplicando-se uma ddp nos eletrodos e medindo a corrente elétrica que passa através da amostra. Quando a ddp  $V(t)$  for aplicada, a corrente elétrica total,  $I_T(t)$ , que passa através da amostra em função do tempo é da forma,

$$I_T(t) = I_C(t) + C \frac{dV(t)}{dt} \quad (2.9)$$

onde  $I_C(t)$  é a corrente média de condução e  $C \frac{dV(t)}{dt}$  é a corrente capacitiva. Essa equação não é geral, pois ainda se poderia incluir a corrente devido à variação da polarização elétrica do meio dielétrico e corrente de transporte por difusão.

Para se caracterizar as propriedades de condução elétrica do dielétrico deve-se medir a corrente média de condução, pois ela corresponde ao movimento das cargas elétricas através do filme. A medida da corrente consiste em se aplicar uma ddp constante e medir a corrente elétrica em função do tempo até se atingir o estado estacionário para que toda a parte transiente desapareça, denominada de medida de corrente *DC*. Em geral, a corrente elétrica é medida para diferentes valores de ddp para se obter a curva de corrente *versus* ddp, denominada frequentemente de curva *I versus V*. Em sistemas automatizados de medida costuma-se utilizar o artifício de se aplicar uma rampa de ddp com uma taxa de crescimento lenta, ou seja,  $\frac{dV(t)}{dt}$  muito pequeno, aproximando assim a corrente de condução da corrente total medida.

De maneira geral, a partir das medidas das curvas *I versus V*, a diferentes temperaturas, é possível identificar o mecanismo de condução que predomina na amostra, dos quais citamos: a condução ôhmica, a condução limitada por carga espacial, injeção de cargas por efeito Schottky, condução por Poole-Frenkel e efeito túnel.<sup>3,9</sup> A seguir apresentamos uma

breve descrição dos modelos de condução ôhmica, condução limitada por carga espacial (SCLC), injeção de cargas por efeito Schottky e de condução Poole-Frenkel.

### **2.2.1. Condução ôhmica**

A condução ôhmica é caracterizada pela situação física em que a amostra é eletricamente neutra e a condução elétrica diminui à medida que se aumenta a temperatura. Esse processo ocorre nos metais, onde os elétrons são livres e a condução de elétrons é determinada por colisões de elétrons livres com os átomos<sup>10</sup>. A dependência da corrente com a ddp é dada pela lei de Ohm:

$$I = V/R \quad (2.10)$$

onde  $R$  é a resistência elétrica da amostra, diretamente proporcional a resistividade elétrica do material,  $\rho$ :

$$R = \frac{\rho d}{A} \quad (2.11)$$

### **2.2.2. Corrente limitada por carga espacial**

Nesse processo de condução as cargas elétricas são injetadas através dos eletrodos em contato com o dielétrico e se acumulam no interior do material. As cargas acumuladas, denominadas de cargas espaciais, afetam o campo elétrico no interior do material alterando a corrente elétrica. Nesse processo o mecanismo de condução passa a ser controlado pelas cargas espaciais e por essa razão esse processo leva o nome de condução limitada por carga espacial.

No caso da condução limitada por carga espacial a amostra não é neutra e portadores de carga elétrica de ambas as polaridades podem ser injetados através dos eletrodos da amostra. No caso em que ocorre a injeção de apenas um tipo de portador a densidade de corrente elétrica depende da ddp,  $V$ , como:

$$J = \frac{9 \epsilon_0 \kappa \mu V^2}{8 d^3} \quad (2.12)$$

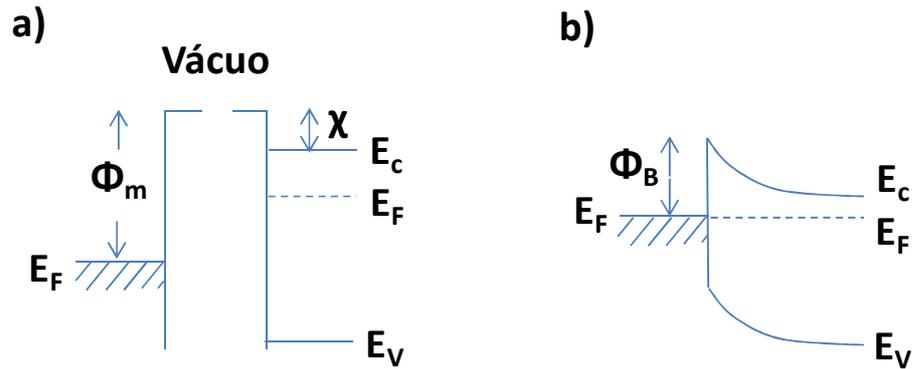
onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga e  $d$  é a espessura da amostra.

Essa equação é para o caso mais simples, em que não há captura de cargas elétricas em armadilhas do dielétrico e o eletrodo de injeção é ôhmico. Esse modelo é baseado no modelo da teoria de bandas dos semicondutores e, portanto, a mobilidade dos portadores e a corrente elétrica aumentam quando se aumenta a temperatura, ao contrário do processo de condução ôhmico.

### 2.2.3. Injeção de cargas por efeito Schottky

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

Como indicado na Figura 2.1a metal e o dielétrico possuem funções de trabalho de valores diferentes. Quando o metal entra em contato com o filme dielétrico, devido às diferenças dos níveis de Fermi, os portadores de carga do metal (maior nível de Fermi) se movem para o dielétrico (menor nível de Fermi) no intuito de promover o equilíbrio, igualando os níveis de Fermi dos dois materiais (Figura 2.1b). Porém, após o equilíbrio há uma diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do dielétrico, criando uma barreira para que um portador de carga possa penetrar no filme dielétrico. Quando uma ddp for aplicada, essa barreira pode ser diminuída, facilitando a injeção de portadores do metal no dielétrico. Esse efeito é conhecido como efeito Schottky.



**Figura 2.7 – Diagramas de bandas de energia de um contato metal-dielétrico: a) diagramas do metal e do dielétrico antes do contato ( $\Phi_m$  é a função trabalho do metal,  $\chi$  é afinidade eletrônica do dielétrico,  $E_F$  é o nível de Fermi e  $E_C$  e  $E_V$  são respectivamente as bandas de condução e de valência); b) diagrama após o contato, sendo  $\Phi_B$  a altura da barreira.**

A equação que descreve a densidade de corrente,  $J$ , de injeção de cargas por efeito Schottky é dada por:

$$J = BT^2 e^{-\left(\frac{\Phi_B - \beta\sqrt{E}}{kT}\right)} \quad (2.13)$$

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

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.14)$$

sendo  $V$  a ddp e  $d$  a espessura do filme.

Assim, para uma temperatura  $T$ , quando se constrói um gráfico do logaritmo da corrente *versus* a raiz quadrada do campo aplicado se terá uma dependência linear. Da reta obtida pode-se obter o valor de  $\beta$  e a altura  $\Phi_B$  da barreira.

#### 2.2.4. Condução de Poole-Frenkel

Em 1938, Yakov Frenkel postulou que os átomos no volume do dielétrico, inicialmente neutros, podem ser termicamente ionizados e os elétrons se movimentariam

próximo ao íon estando ainda presos ao seu núcleo por forças coulombianas com uma energia potencial  $-\frac{e^2}{\kappa x}$  (Figura 2.2), onde  $e$  é a carga do elétron,  $\kappa$  a constante dielétrica e  $x$  é a distância do centro do íon. Na estrutura de bandas de energia esses elétrons se situam em níveis proibidos (armadilhas) logo abaixo da banda de condução. Para que esses elétrons alcancem a banda de condução, devem receber uma quantia de energia mínima correspondente à altura da barreira de potencial  $\Phi$ . Na presença de um campo elétrico externo, a barreira de potencial criada pela atração do elétron ao íon é diminuída por um fator,  $-eEx$  de forma análoga à barreira de Schottky.

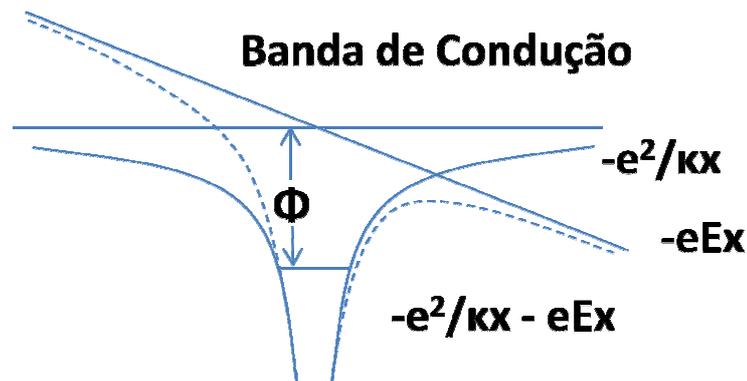


Figura 2.2 – Ilustração da diminuição da barreira de potencial por um campo elétrico externo  $E$  para elétrons presos em armadilhas. A linha cheia representa o potencial antes da aplicação do campo elétrico externo, e a linha pontilhada após a aplicação do campo.

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

$$J = DEe^{\frac{\beta\sqrt{E}}{kT}} \quad (2.15)$$

onde  $D$  é a condutividade do sistema a baixos campos e a constante  $\beta$  é a mesma que foi definida na seção anterior e  $E$  o campo elétrico na amostra.<sup>11</sup>

Como pode ser visto na Equação 2.15, quando se constrói um gráfico do logaritmo da densidade da corrente dividido pela ddp *versus* a raiz quadrada da ddp ele resultará em uma linha reta.

Em comparação com a Equação 2.13 do efeito Schottky, ambas as correntes elétricas são proporcionais a  $e^{\alpha\sqrt{V}}$ . Muitas vezes é necessário recorrer à análise dos resultados experimentais em função da temperatura para se identificar o modelo de condução mais adequado para um material.

### **2.3. Microscopia de varredura de força atômica (AFM)**

A técnica de microscopia de varredura de AFM (*Atomic Force Microscopy*) tem sido amplamente utilizada no estudo de filmes poliméricos devido à sua capacidade de permitir a análise de suas propriedades em escala nanométrica. No microscópio de força atômica, uma haste flexível (*cantilever*), em cuja parte inferior é colocada uma ponta de dimensão micrométrica, faz a varredura da amostra de forma a se obter a curva topográfica através das forças de interação entre a ponta e a superfície. Geralmente é utilizado um sistema de posicionamento com uma cerâmica piezoelétrica capaz de realizar movimentos nas três direções (*xyz*), com precisão de angstroms.

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

A técnica de AFM permite estudar a morfologia de filmes através da obtenção de informações como a rugosidade, defeitos do filme e sua espessura em casos específicos.

### 2.3.1. Rugosidade superficial

A rugosidade superficial, geralmente chamada apenas de rugosidade, é uma grandeza que é quantificada pelas variações verticais de uma superfície, ou seja, quanto mais plana for essa superfície menor será a sua rugosidade. Há diversas maneiras de quantificá-la, sendo uma delas através do valor *RMS* (*root mean square*). A rugosidade *RMS* representa o desvio padrão da distribuição das alturas da superfície em relação à linha média *RMS*, que é a linha que divide o perfil de modo que a soma dos quadrados dos desvios das alturas do perfil,  $y_i$ , em relação a ela seja zero. A rugosidade *RMS*,  $R_q$ , é definida como:

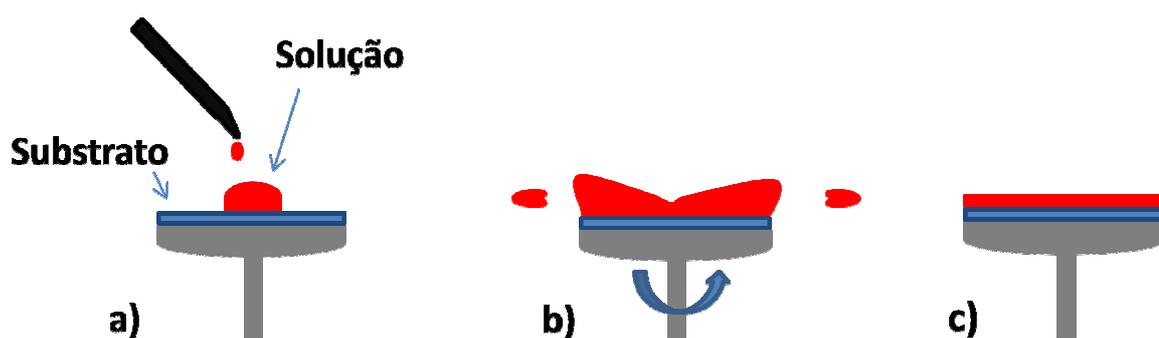
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i)^2} \quad (2.16)$$

Outras definições também são usadas para descrever a rugosidade, sendo elas a média aritmética ( $R_a$ ), a altura de dez pontos ( $R_z$ ), picos de altura máxima ( $R_p$ ), profundidade máxima dos vales ( $R_v$ ), altura média dos picos ( $R_{pm}$ ), profundidade média dos vales ( $R_{vm}$ ), entre outras<sup>12</sup>. Vários desses parâmetros são necessários para uma maior precisão na caracterização da rugosidade de uma superfície. Porém, para filmes utilizados na eletrônica orgânica, é mais comum encontrar na literatura apenas o valor *RMS* para indicar a uniformidade de um filme. Assim, neste trabalho, esse parâmetro será adotado para a caracterização dos filmes.

### 2.4. Técnica de deposição por centrifugação (*spin-coating*)

Além da sua simplicidade e praticidade, a técnica de centrifugação é de baixo custo e tem sido amplamente utilizada na preparação de filmes poliméricos com espessura variando de dezenas de nanômetros até uma dezena de micra. A deposição por centrifugação é

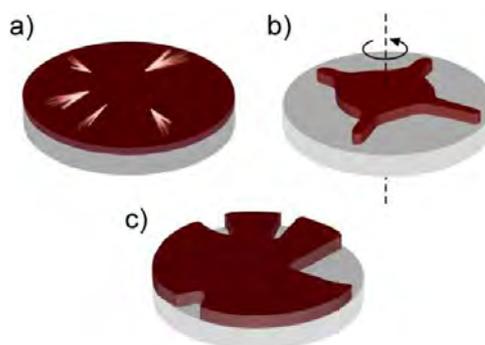
feita em um equipamento que possui um suporte giratório, onde se prende (por sucção) um substrato sólido sobre o qual será feita a deposição do filme. Com o substrato preso no suporte giratório derrama-se um pouco da solução (Figura 2.3a) e, girando-o com uma velocidade angular controlável (Figura 2.3b) a solução é espalhada por centrifugação, eliminando o excesso de solução e obtendo o filme após a evaporação do solvente (Figura 2.3c). Os equipamentos para uso na técnica de centrifugação possuem controles da velocidade angular do suporte, aceleração e de tempo de rotação. Ajustando esses parâmetros, juntamente com a concentração da solução, é possível obter a espessura desejada para o filme com boa precisão.



**Figura 2.3 – Etapas do processo de fabricação de filme por centrifugação: a) A solução é depositada sobre o substrato; b) a centrifugação espalha a solução uniformemente por todo o substrato e c) o filme se forma após a evaporação do solvente.**

Na preparação de filmes por centrifugação a limpeza cuidadosa dos substratos, dos equipamentos e a existência de um ambiente limpo são as condições necessárias para se obter filmes de boa qualidade. Um dos problemas que afeta a fabricação de filmes por centrifugação é a presença de partículas de poeira sobre os substratos. As partículas de poeira ocasionam a formação dos chamados “cometas” sobre o filme como é mostrado na Figura 2.4a. Outros problemas são: a) a baixa molhabilidade do material no substrato leva a formação de filmes na forma como indicado na Figura 2.4b e b) um volume insuficiente de

solução derramado sobre o substrato produz formas como a da Figura 2.4c mostrando que o substrato é parcialmente coberto pelo filme.



**Figura 2.4 – Desenhos esquemáticos mostrando os filmes obtidos na deposição de centrifugação: a) imperfeições causadas por partículas de poeira no substrato, b) má aderência do material ao substrato e c) volume de solução espalhada insuficiente.**

## 2.5. Técnica de evaporação térmica

A evaporação térmica é realizada no interior de uma câmara onde é feito vácuo para evitar a reação química do material em evaporação com gases existentes dentro da câmara durante a deposição. O nível de vácuo aceitável depende do tipo de deposição, porém valores entre  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  torr são usados frequentemente na deposição de metais. O material é colocado em um cadinho metálico de tungstênio, tântalo ou molibdênio (ou ainda em filamentos de tungstênio), e o substrato é posicionado acima do cadinho (ou filamento). Quando é atingido o nível de vácuo desejado, aplica-se uma ddp no cadinho (ou filamento), aquecendo-o e fazendo com que o material seja fundido e evaporado. A taxa de evaporação do material pode ser controlada pelo valor da corrente elétrica através do cadinho (ou filamento). Durante o processo deposição a espessura da camada do material evaporado pode ser monitorada por um sensor piezoelétrico.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, os procedimentos experimentais adotados neste trabalho e os equipamentos utilizados.

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Poli(fenil-metilsilsesquioxano)

Os polímeros polisilsesquioxanos são compostos híbridos orgânico-inorgânico, representados pela fórmula geral  $\text{RSiO}_{3/2}$  e são entrecruzáveis por um processo de cura térmico. Eles têm sido usados para diversos tipos de aplicações, como em eletrônica orgânica e em óptica não-linear.<sup>13</sup>

A Figura 3.1a ilustra a estrutura geral do mero do polisilsesquioxano, onde  $R$  e  $R'$  representam qualquer grupo funcional orgânico ligado à cadeia principal. Estes grupos podem ser um simples hidrogênio ou estruturas mais complexas, como o  $\text{C}_6\text{H}_5$  (fenil) e  $\text{CH}_3$  (metil), que formam o poli(fenil-metilsilsesquioxano), PSQ, cuja estrutura química é mostrada na Figura 3.1b. Neste trabalho foi estudado o polímero PSQ, adquirido da empresa GELEST.



Figura 3.1 - a) Estrutura geral do mero polisilsesquioxano e b) Estrutura química do mero poli(fenil-metilsilsesquioxano)

Antes do processo de cura, o PSQ apresenta uma estrutura do tipo gaiola, como mostrado na Figura 3.2a. Durante o processo de cura parte dessa estrutura entra em colapso

assumindo uma estrutura do tipo escada (*ladder*), como mostrado na Figura 3.2b, ou do tipo rede, como mostrado na Figura 3.2c. Após o processo de cura tem-se a predominância da estrutura tipo rede.

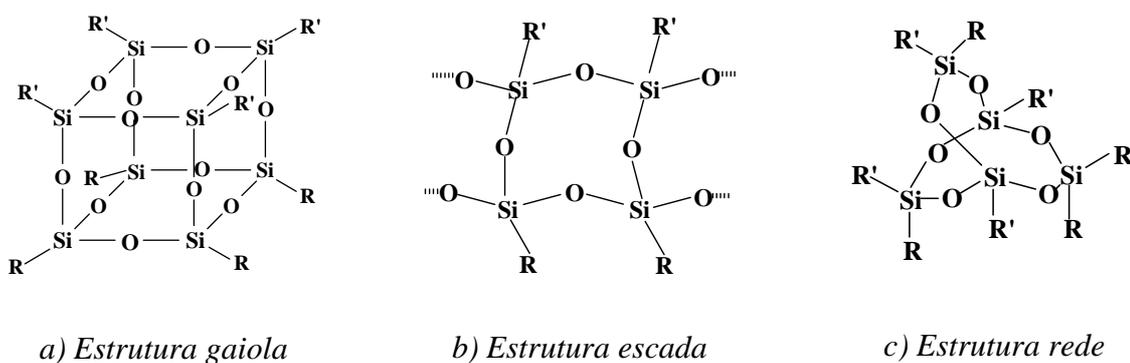
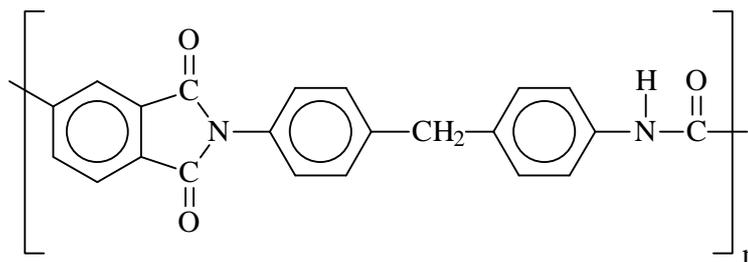


Figura 3.2 – Estruturas do polisilsesquioxano antes (a), durante (b) e após (c) o processo de cura.

### 3.1.2. Poli(amida-imida)

A poli(amida-imida), PAI, é um composto orgânico muito usado industrialmente, pois apresenta excelentes propriedades de resistência elétrica, mecânica, química e térmica<sup>14</sup>. Sua estrutura química<sup>15</sup> é mostrada na Figura 3.3. Ela também é um polímero entrecruzável através de um processo de cura térmico. Antes da cura o material se apresenta como um oligômero, e com temperaturas acima de 250 °C esses oligômeros se unem a outros liberando CO<sub>2</sub>, formando assim grandes cadeias de PAI com as propriedades mencionadas.

O polímero PAI usado neste trabalho foi fornecido pelo Prof. Dr. Antônio José Felix de Carvalho, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP), Campus de São Carlos.



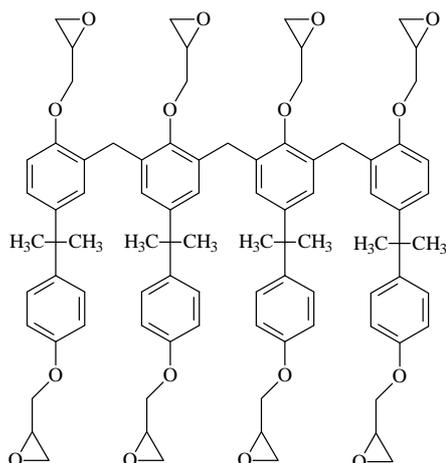
**Figura 3.3 – Estrutura química da poli(amida-imida).**

Apesar do polímero PAI ser amplamente utilizado na indústria como um excelente isolante elétrico, ressalta-se que não foram encontrados na literatura relatos de seu uso como camada dielétrica em dispositivos de eletrônica orgânica. Este fato motivou um estudo mais detalhado sobre suas propriedades elétricas e a possibilidade da fabricação de filmes finos com esse material para o uso em dispositivos orgânicos.

### **3.1.3. Fotoresiste SU8**

O SU8 é um fotoresiste desenvolvido pela IBM<sup>16</sup>, e tem encontrado um vasto uso em aplicações de sistemas microeletromecânicos (MEMS) e microfluídicos<sup>17</sup>, e também tem sido usado como dielétrico em transistores<sup>18,19</sup>.

O fotoresiste SU8 é fornecido na forma de uma solução que contém a resina epóxi SU8, o solvente ciclopentanona ou gama-butirolactona (GBL) e um gerador foto ácido. Quando exposto à luz UV, ácidos de Lewis (HSbF<sub>6</sub>) são produzidos, que durante o tratamento térmico após a exposição à luz UV, causam o entrecruzamento dos grupos epóxi. Cada molécula de SU8 possui oito grupos de epóxi que, após a fotopolimerização, produzem um alto grau de ligações cruzadas, permitindo que a resina forme uma estrutura extremamente robusta do tipo escada. O fotoresiste SU8 utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Microchem.



**Figura 3.4 – Molécula de SU8 com oito grupos de epóxi**

### 3.1.4. Reagentes

Para realizar os processos de limpeza e o preparo das soluções poliméricas é necessária a utilização de solventes de boa qualidade, pois solventes não puros podem produzir filmes de baixa qualidade, tanto estrutural quanto de desempenho no dispositivo final. Na Tabela 1 são listados os diferentes reagentes utilizados, o seu fabricante e a descrição de seu uso neste trabalho.

**Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados neste trabalho**

Reagente	Fabricante	Descrição
Butanona	Aldrich	Utilizado para o preparo da solução de PSQ
1-Metil-2-Pirrolidona	Aldrich	Utilizado para a diluição da PAI
Ciclopentanona	Aldrich	Utilizado para remoção de SU8 do substrato
Acetona	Synth	Utilizado para a limpeza de substratos
Metanol	Synth	Utilizado para a limpeza de substratos
Isopropanol	Synth	Utilizado para a limpeza de substratos

## 3.2 Procedimentos de limpeza

A seguir são descritos os procedimentos de limpeza adotados com relação aos equipamentos e vidrarias utilizados nos experimentos:

- a) *Tubos de ensaio e béqueres*: foram limpos inicialmente com acetona, lavados com detergente, enxaguados em água corrente (torneira) durante ~1 minuto, enxaguados em água destilada por ~1 minuto e então secados com jatos de ar comprimido.

- b) *Spinner*: antes do uso, o interior do *spinner* é revestido com papel alumínio para minimizar a contaminação do equipamento. Após o uso, o papel alumínio é descartado e então é realizada a limpeza do equipamento. As partes expostas são lavadas com detergente, enxaguadas com água de torneira, com água destilada, e por fim seco com jatos de ar comprimido.
- c) *Substratos*: os substratos de vidro recobertos com ITO foram limpos seguindo o procedimento utilizado no Depto. de Engenharia Eletrônica da Universidade de Bangor, País de Gales: primeiramente a superfície de ITO foi esfregada com um cotonete de algodão utilizando detergente comum e então enxaguada com água deionizada quente. Posteriormente os substratos foram colocados em um suporte de fixação e a limpeza foi feita seguindo as etapas listadas na Tabela 2. Em cada etapa, o suporte de fixação com os substratos foram mergulhados em um béquer contendo o solvente/solução respectivo e mantido imerso de acordo com o detalhe especificado na tabela. Após cada etapa, o suporte de fixação com os substratos foi passado diretamente para o béquer contendo o solvente/solução da próxima etapa. Para cada etapa do processo de limpeza foram utilizados diferentes béqueres. Como listado na Tabela 2 alguns dos processos foram repetidos.

**Tabela 2 – Tabela listando as etapas de limpeza dos substratos**

Etapa	Solvente/Solução	Detalhes
1	Detergente com água deionizada	Ultrassom por 5 minutos (45 °C)
2	Água deionizada	Ultrassom por 5 minutos (45 °C)
3	Água deionizada	Ultrassom por 5 minutos (45 °C)
4	Acetona	Ultrassom por 2 minutos (45 °C)
5	Acetona	Ultrassom por 2 minutos (45 °C)
6	Metanol	Ultrassom por 2 minutos (45 °C)
7	Metanol	Ultrassom por 2 minutos (45 °C)
8	Isopropanol em ebulição	2 minutos
9	Isopropanol em ebulição	2 minutos

### 3.3 Fabricação de filmes por centrifugação

Para a fabricação dos filmes por centrifugação foram utilizados substratos de vidro recobertos com uma camada condutora elétrica de ITO (óxido de estanho e índio). Essa camada de ITO é necessária para a fabricação do capacitor MIM, pois ela será utilizada como um dos eletrodos metálicos.

Todos os filmes foram fabricados na Universidade de Bangor, País de Gales, exceto quando mencionado. Sendo que os filmes de PSQ e SU8 foram fabricados pelo pós-doutorando Élder Mantovani Lopes.

Os filmes fabricados por centrifugação foram preparados utilizando diferentes condições de processamento para cada tipo de filme: de PSQ, SU8 e PAI. O procedimento geral para a preparação de todos os filmes é:

- a) Preparo da solução;
- b) Filtragem da solução usando seringa e filtros de PTFE de 0,22  $\mu\text{m}$ ;
- c) Deposição por centrifugação em um substrato de vidro recoberto com ITO;
- d) Remoção de uma pequena região do filme para permitir a conexão elétrica com a camada de ITO;
- e) Exposição à luz UV para os filmes de SU8;
- f) Tratamento térmico em um forno mufla com fluxo de nitrogênio;

Para a deposição dos filmes foi utilizado nesse trabalho o *spinner* da SPS Europe Spin150 e para a exposição dos filmes de SU8 à luz UV foi utilizado equipamento EVG 620 Mask Aligner, utilizado em processos de fotolitografia.

### 3.3.1 Preparação de filmes de PSQ

O processo de fabricação dos filmes de PSQ se inicia com o preparo da solução do polímero, como descrito no manual de fabricação de dispositivos do Departamento de Engenharia Eletrônica da Universidade de Bangor: 2 g de PSQ (flocos) foram dissolvidos em 20 mL do solvente butanona (concentração de 10% p/v). No *spinner* foi utilizada a rotação angular de centrifugação de 1000 rpm, durante 1 minuto.

Os filmes de PSQ foram tratados termicamente em um forno com fluxo de nitrogênio para garantir a total remoção do solvente utilizado e para realizar o processo de cura. O procedimento térmico para o tratamento dos filmes foi: manter o filme a 80 °C durante 1 minuto, a 150 °C por 1 minuto, 250 °C por 1 minuto e finalmente a 425 °C durante 1 hora.

### 3.3.2 Preparação de filmes de PAI

Para a fabricação dos filmes de PAI, é necessária a utilização de um ambiente com baixa umidade relativa do ar, no máximo de 40%. A absorção de água pela solução impede a formação de filmes finos, causando a precipitação do material e resultando na formação de ilhas sobre o substrato. Assim, para a fabricação dos filmes de PAI foi utilizada uma câmara seca (*glove box*).

O polímero PAI foi fornecido na forma de uma solução concentrada nos solventes NMP (1-metil-2-pirrolidona) e xileno, a uma concentração de 30% p/p de polímero (70% NMP e 30% de xileno). Para a fabricação de filmes de PAI essa solução foi novamente diluída em NMP até a obtenção da concentração de 5,6% v/v. Essa diluição foi realizada dentro de uma seringa de vidro para evitar a absorção de água.

Para preparar o filme utilizou-se a rotação de centrifugação de 3000 rpm durante 1 minuto. Para cada camada depositada do polímero o filme foi tratado termicamente a 70 °C

e 150 °C, por 15 minutos em uma placa quente, e então levado a uma estufa a vácuo, onde foi deixada por 15 horas a 200 °C para a remoção do solvente. Logo após o resfriamento lento da amostra, o filme foi tratado a 300 °C por 1 hora no forno mufla com fluxo de nitrogênio.

Cada camada depositada por *spin-coating* produz um filme de PAI com espessura da ordem de 50 a 70 nm, e para se obter espessuras maiores, várias camadas foram depositadas, sendo o tratamento térmico repetido para cada camada.

Além dos filmes fabricados conforme descrito acima, foram fabricados filmes de PAI com uma camada nas concentrações de 13 e 23 % e variando-se a rotação do *spinner*, com velocidades de rotação de 1000, 2000 e 3000 rpm. Esses filmes foram fabricados nos laboratórios do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente. Foi utilizado o *spinner* da CHEMAT, modelo KW-4A.

### **3.3.3 Preparação de filmes de SU8**

Para a fabricação dos filmes de SU8 foi utilizada uma rotação inicial de 500 rpm por 5 segundos, então sua rotação angular era aumentada em 200 rpm por segundo até atingir a rotação de 2000 rpm, sendo mantida durante 60 segundos. Após a deposição, o filme foi tratado termicamente numa placa quente a 95 °C por 2 minutos, e então exposto à luz UV numa radiação de  $\sim 120 \text{ mJ/cm}^2$ . Após a exposição à luz UV, o filme de SU8 foi levado ao forno a 65 °C por 1 minuto, elevado a temperatura a 95 °C por 1 minuto e então elevado novamente a 150 °C por mais 30 minutos.

### **3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

Para a microscopia de força atômica, o AFM foi configurado para uma varredura de 512 x 512 pixels numa área de 5 x 5  $\mu\text{m}$ . As medidas foram realizadas no modo não-

contato. Essas medidas foram realizadas num AFM da marca NanoSurf, modelo EasyScan 2. Esse modelo possui um nível de ruído RMS de medida de 0,3 a 0,5 nm.<sup>20</sup>

A análise da rugosidade superficial das amostras foi realizada utilizando o programa Gwyddion, que é um programa de código livre.

### 3.5 Fabricação do dispositivo MIM (metal-isolante-metal)

Os dispositivos MIM (metal-isolante-metal) são capacitores de placas paralelas, como mostra a Figura 3.5. Neste trabalho os capacitores MIM foram fabricados utilizando substratos de vidro com ITO, sendo a camada de ITO utilizada como um dos eletrodos do capacitor. Sobre o ITO foi depositada a camada dielétrica e então, utilizando uma máscara circular, foi evaporado o segundo eletrodo do capacitor utilizando ouro. Para a evaporação do eletrodo de ouro foi utilizada a evaporadora da Edwards AUTO 306. Foram depositados eletrodos de ~100 nm de espessura e 1 mm de raio.



Figura 3.5 – Esquema da estrutura do capacitor MIM (metal-isolante-metal) obtido após evaporação do eletrodo superior de ouro.

### 3.6 Caracterização elétrica

Para a realização da caracterização elétrica as amostras foram acondicionadas em um criostato fabricado especialmente para esse tipo de caracterização. Este criostato possui duas resistências elétricas de aquecimento e um termopar do tipo *K*, fixados na parte inferior do suporte da amostra. As resistências são conectadas a um controlador de temperatura, permitindo que as medidas sejam feitas para diferentes valores de temperatura.

Dois fios finos de ouro foram utilizados para fazer a ligação elétrica do dispositivo MIM a conectores UHF fêmea do criostato e cabos coaxiais foram utilizados para realizar as conexões elétricas dos terminais do criostato com os equipamentos de medida. Os fios de ouro foram colados no eletrodo de ouro e na superfície do vidro com ITO do capacitor MIM utilizando tinta de prata.

As medidas elétricas foram realizadas em alto vácuo ( $\sim 10^{-6}$  Torr) e em temperatura ambiente, exceto quando mencionado.

### **3.6.1 Espectroscopia de impedância**

Para determinar a capacitância e a  $\tan\delta$  em função da frequência foi utilizado o analisador de impedância Solartron modelo SI-1260 e da interface dielétrica 1296A, que é um amplificador utilizado para aumentar o intervalo de medida do analisador de impedância.

Para a realização das medidas foi utilizado o programa de computador SMaRT versão 3.0.1. Esse programa permite programar remotamente o aparelho Solartron, podendo controlá-lo totalmente através do computador. O programa utilizado é também muito flexível para se realizar uma sequência de medições.

Nesse trabalho utilizamos a seguinte configuração básica para os estudos de capacitância e perda dielétrica: frequência variando de 1 Hz a 1 MHz, com a ddp AC de 100 mV e sem ddp de polarização. O número de pontos utilizado para compor as curvas em função da frequência foi de 20 pontos por década de frequência.

### **3.6.2 Medidas de condução elétrica e o programa de aquisição de dados**

Para a caracterização das propriedades de condução dos filmes foram realizados experimentos utilizando-se rampas de voltagens (0,1 V/s), até o valor máximo de +/- 40 V, de acordo com a amostra. As medidas são realizadas de forma discreta, isso é, o eletrômetro

permite apenas aplicar ddp de valor constante. Assim a rampa de ddp é conseguida incrementando-se em pequenos valores a ddp em instantes predeterminados. Após a aplicação da ddp de um determinado valor esperou-se o tempo de 10 segundos para se realizar a medida do valor da corrente elétrica, pois esse é um tempo razoável para se obter o valor da corrente elétrica no estado estacionário e assim obter a corrente de condução nos filmes.

As medidas também foram realizadas em diferentes temperaturas no intervalo de 40 a 100 °C. Foi utilizado o eletrômetro Keithley 617, com precisão de pico ampère, utilizando o *software* de aquisição de dados desenvolvido para este projeto, o qual será apresentado de forma resumida a seguir. Na Universidade de Bangor, foi utilizado o eletrômetro Keithley 4200, com a precisão de femto ampère.

Foi necessário o desenvolvimento de um programa de computador para programação das tensões e aquisição de dados do eletrômetro Keithley 617 e do Source Meter Keithley 2420 (utilizado em outros projetos do nosso grupo de pesquisa).

O programa foi escrito na linguagem MATLAB e foi baseado em um programa já utilizado nos laboratórios da Universidade de Bangor para essa mesma finalidade. Devido às limitações do programa original, foi desenvolvida a nova versão do programa a qual foi utilizada neste trabalho. A imagem do quadro de diálogo do programa pode ser visto na Figura 3.6, onde é mostrado um exemplo da curva *I versus V* de um resistor comercial de 220 kΩ. No exemplo mostrado na figura, o programa foi configurado para que o eletrômetro produza uma rampa de ddp com a taxa de variação de 0,06 V/s de -5 V até +5 V e então voltando de +5 V até -5 V utilizando a mesma taxa de rampa.

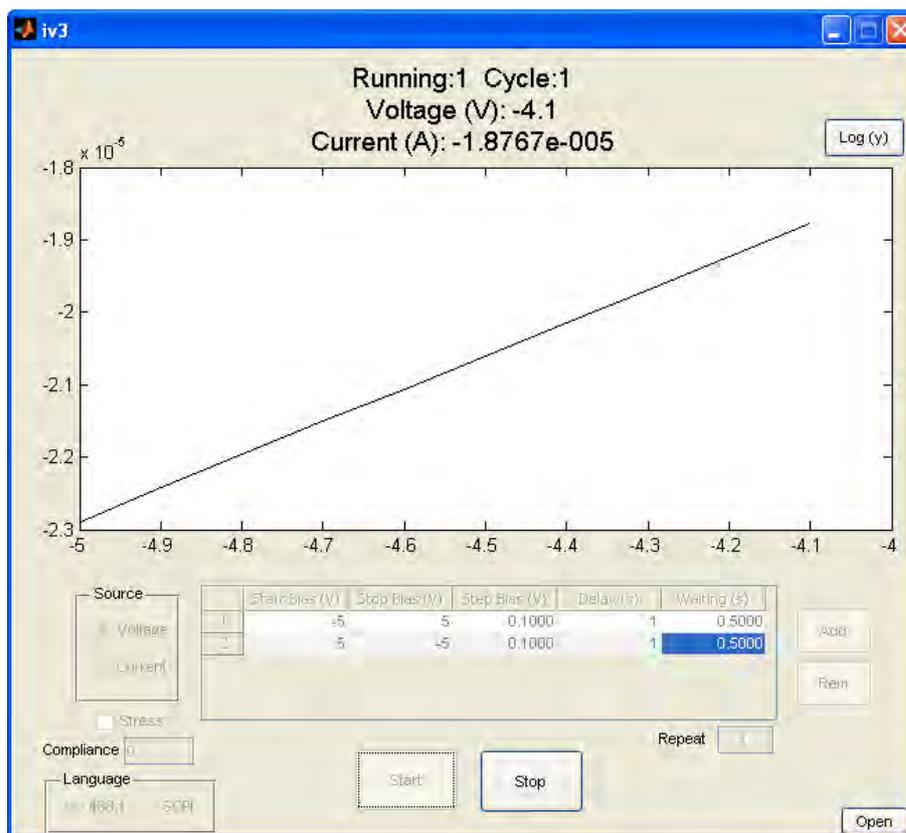


Figura 3.6 – Imagem do quadro de diálogo do programa de aquisição de dados.

A descrição de cada item do programa de computador é feita a seguir:

- a) *Source*: permite o usuário escolher entre aplicar na amostra uma ddp ou uma corrente elétrica constante, caso o eletrômetro permita esta operação. No caso do uso de uma fonte de ddp mede-se a corrente elétrica e quando se aplica uma corrente mede-se a ddp sobre a amostra;
- b) *Tabela de Programação*: programação das medidas a serem realizadas:
  - i. *Start bias/current*: valor da ddp/corrente inicial;
  - ii. *Stop bias/current*: valor da ddp/corrente final;
  - iii. *Step bias/current*: incremento da ddp/corrente a ser utilizada entre o instante inicial até o instante final das medidas;
  - iv. *Delay*: tempo de espera entre a aplicação da ddp/corrente até a realização da aquisição corrente/ddp;

- v. *Waiting*: tempo de espera após a obtenção da aquisição até a aplicação da próxima variação do valor da ddp da rampa;
- c) *Repeat*: configuração da repetição dos passos da tabela de programação, fato que é muito útil para caracterização de memórias e obter curvas *I versus V*;
- d) *Log(y)/linear*: permite a exibição do gráfico em escalas logarítmica ou linear;
- e) *Stress*: Configuração do tipo de medida a ser realizado. Quando ativado realiza a medida em função de tempo quando se aplica uma ddp ou uma corrente constante. Quando desativado realiza a medida aplicando rampas de ddp ou corrente elétrica;
- f) *Start/Stop*: inicia ou interrompe uma medida. Quando iniciado, desativa todos os botões de configuração das medidas;
- g) *Language*: configuração do tipo de linguagem da interface GPIB do eletrômetro (488.1 ou SCPI);
- h) *Add/Rem*: adiciona ou remove um ciclo de medida da programação para a realização de uma série de medidas sequenciais.

Para melhor se compreender os comandos de *delay* e *waiting* no programa de computador é necessário mostrar como é realizado o processo para a geração de rampas de ddp/corrente. O eletrômetro utiliza somente comandos digitais e uma rampa de ddp tem de ser produzida na forma de pequenos degraus de voltagens se aproximando de rampas verdadeiras, como mostra a Figura 3.7a. Na Figura 3.7b é mostrado em detalhes alguns degraus que acontecem no caso da medida mostrada no exemplo da Figura 3.6, onde foram usados os valores de *delay* igual 1 segundo, *waiting* de 0,5 segundos e o incremento da ddp igual ao *step* de 0,1 V. Após aplicar a ddp inicial, o sistema espera o intervalo de tempo escolhido em *delay* para se

realizar a leitura da corrente elétrica e então o sistema espera outro intervalo de tempo *waiting* até a aplicação do próximo valor da ddp.

Como mostrado na Figura 3.6, o programa também mostra na tela do computador o gráfico dos resultados em tempo real. Além disso, todos os dados gerados são gravados em arquivos de texto que podem ser facilmente utilizados para posterior estudo das curvas. O código fonte do programa desenvolvido encontra-se no ANEXO I.

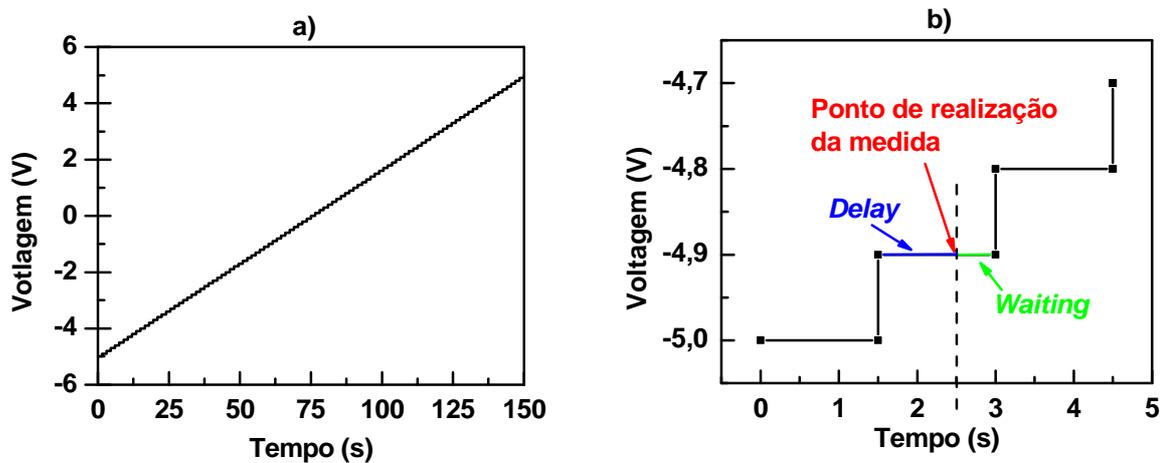


Figura 3.7 – Gráficos da rampa de ddp do eletrômetro. *a)* quando utilizado valores discretos, os degraus se aproximam de uma rampa real. *b)* Cada degrau é dividido em duas partes em relação ao tempo: o *delay* (antes da medida) e *waiting* (depois da medida).

## IV. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para os filmes dos polímeros PSQ, SU8 e PAI. Na seção 4.1 são apresentados os resultados da caracterização elétrica dos filmes e a análise dos resultados em relação aos modelos teóricos é apresentada na seção 4.2. Na seção 4.3 são mostrados os resultados da rugosidade superficial determinada através da microscopia de AFM.

### 4.1 Resultados de espectroscopia de impedância

Na análise dos resultados experimentais de impedância daremos atenção à análise das grandezas da capacitância real e da  $\tan\delta$  devido a elas serem de maior importância na caracterização de filmes dielétricos para o uso em dispositivos eletrônicos orgânicos.

#### 4.1.1 Comparação dos resultados entre os três polímeros

Os resultados obtidos para a capacitância e perda para os filmes dos três materiais poliméricos são mostrados nas Figuras 4.1a-d. As curvas da capacitância *versus* frequência para filmes de PSQ e SU8 são apresentadas na Figura 4.1a e as curvas da  $\tan\delta$  *versus* frequência, na Figura 4.1b. As curvas obtidas para os filmes da PAI, com diferentes números de camadas, são mostradas na Figura 4.1c e d. Nas Figuras 4.1a-d observa-se que os valores das capacitâncias apresentam pouca variação com a frequência. No intervalo de baixas frequências se observa o aumento da  $\tan\delta$  que depende do tipo de filme e em altas frequências um aumento da  $\tan\delta$  para todos os filmes, o qual é devido à existência de uma resistência elétrica de contato. Essa resistência pode ser atribuída ao fato de que a resistividade da camada de ITO não é suficientemente baixa para não interferir nas medidas em alta frequência.

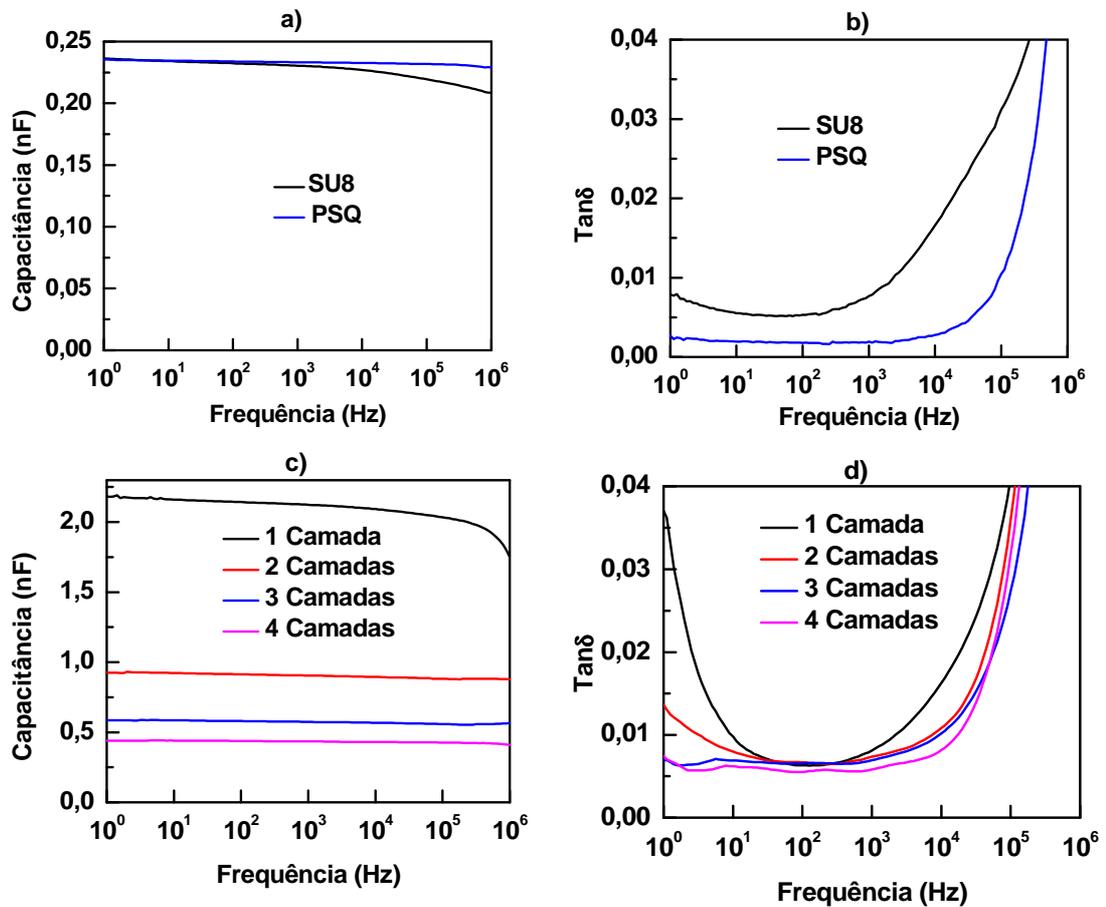


Figura 4.1 – Curvas de capacitância e  $\tan\delta$  em função da frequência para filmes de PSQ, SU8 e PAI com 1, 2 3 e 4 camadas: a) e c) curvas de capacitância e b) e d) curvas de  $\tan\delta$ .

A partir dos resultados das Figuras 4.1a-d foram analisados os valores de capacitância e  $\tan\delta$  para a frequência de 1 kHz. Utilizando a equação (2.8) calcula-se a espessura dos filmes conhecendo-se o valor da constante dielétrica e da capacitância. Os valores das capacitâncias determinadas experimentalmente, das espessuras calculadas e a  $\tan\delta$  são apresentados na Tabela 3. Na tabela também são mostrados os valores das constantes dielétricas usadas nos cálculos das espessuras.

**Tabela 3 – Valores da capacitância, espessura e  $\tan\delta$  para os filmes de PSQ, SU8 e PAI.**

Material	Capacitância (pF) (1 kHz)	Constante dielétrica <sup>4</sup>	Espessura (nm)	$\tan\delta$ ( $10^{-3}$ ) (1 kHz)
PSQ	233	3,5	417	1,9
SU8	230	3,5	423	7,6
PAI – 1 camada	2120	4	53	7,9
PAI – 2 camadas	905	4	123	7,4
PAI – 3 camadas	574	4	193	7,0
PAI – 4 camadas	434	4	256	5,8

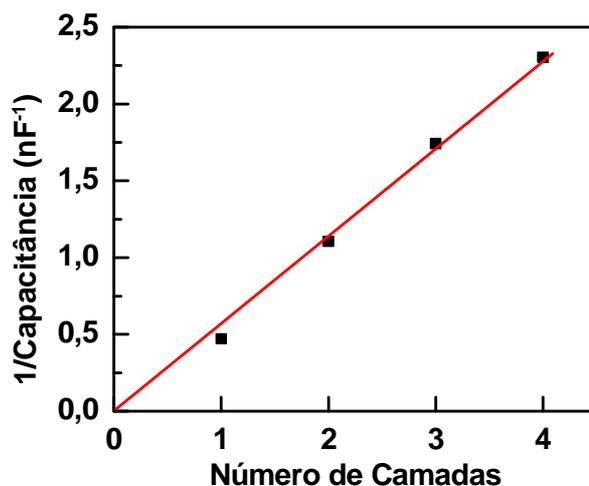
Os valores de  $\tan\delta$  mostrados na Tabela 3 são da ordem de  $10^{-3}$  o que caracteriza que os filmes são constituídos de materiais isolantes de muito boa qualidade. Os valores de  $\tan\delta$  obtidos para o SU8 e PAI são maiores que o do PSQ, indicando que a qualidade dielétrica desses materiais é ligeiramente inferior quando comparada ao filme de PSQ.

Note da Tabela 3 que as espessuras dos filmes de PAI são de ~40 a 70% menores que as espessuras dos filmes de PSQ e SU8.

#### **4.1.2 Análise do processo de preparação da PAI**

Usando a capacitância para se determinar as espessuras dos filmes dos polímeros podemos analisar a sua dependência em função do número de camadas, da concentração da solução e da velocidade de rotação do *spinner*. Uma vez que o foco do nosso trabalho é a PAI esse estudo foi realizado apenas para esse polímero como mostraremos a seguir.

Na Figura 4.2 é mostrado o gráfico do inverso da capacitância em função do número de camadas. Usando os resultados da Figura 4.2 é possível concluir que as camadas dos filmes de PAI depositadas crescem linearmente, pois do inverso da capacitância em função do número de camadas obtém-se uma reta. Este resultado indica que cada camada de PAI depositada possui aproximadamente a mesma espessura e que as camadas depositadas tem boa uniformidade.



**Figura 4.2 – Inverso da capacitância e espessura em função do número de camadas de PAI depositadas. A linha reta indica que cada camada depositada possui aproximadamente a mesma espessura.**

A Figura 4.2 mostra que o ponto experimental correspondente à primeira camada fica um pouco abaixo da reta esperada, indicando que a primeira camada deve ser um pouco mais fina que as camadas subsequentes. Estima-se que a primeira camada tem uma espessura da ordem de 50 nm enquanto que as subsequentes possuem uma espessura da ordem de 70 nm. Esse resultado indica que a aderência da PAI no ITO é menor quando comparada com absorção do polímero pelo próprio polímero, isto é, deve haver uma interação mais forte entre as superfícies do polímero do que a interação do polímero com o ITO.

Para medir a dependência da espessura em função da velocidade de rotação do *spinner* e da concentração da solução nos filmes de PAI, foram fabricados filmes nas concentrações de 5,6%, 13% e 23% utilizando valores de rotações do *spinner* de 1000, 2000 e 3000 rpm. Os resultados da capacitância *versus* a frequência para diferentes velocidades do *spinner* são mostrados nas Figuras 4.3a-c e as curvas da capacitância *versus* frequência para diferentes concentrações da solução de PAI são mostrados nas Figuras 4.4a-c.

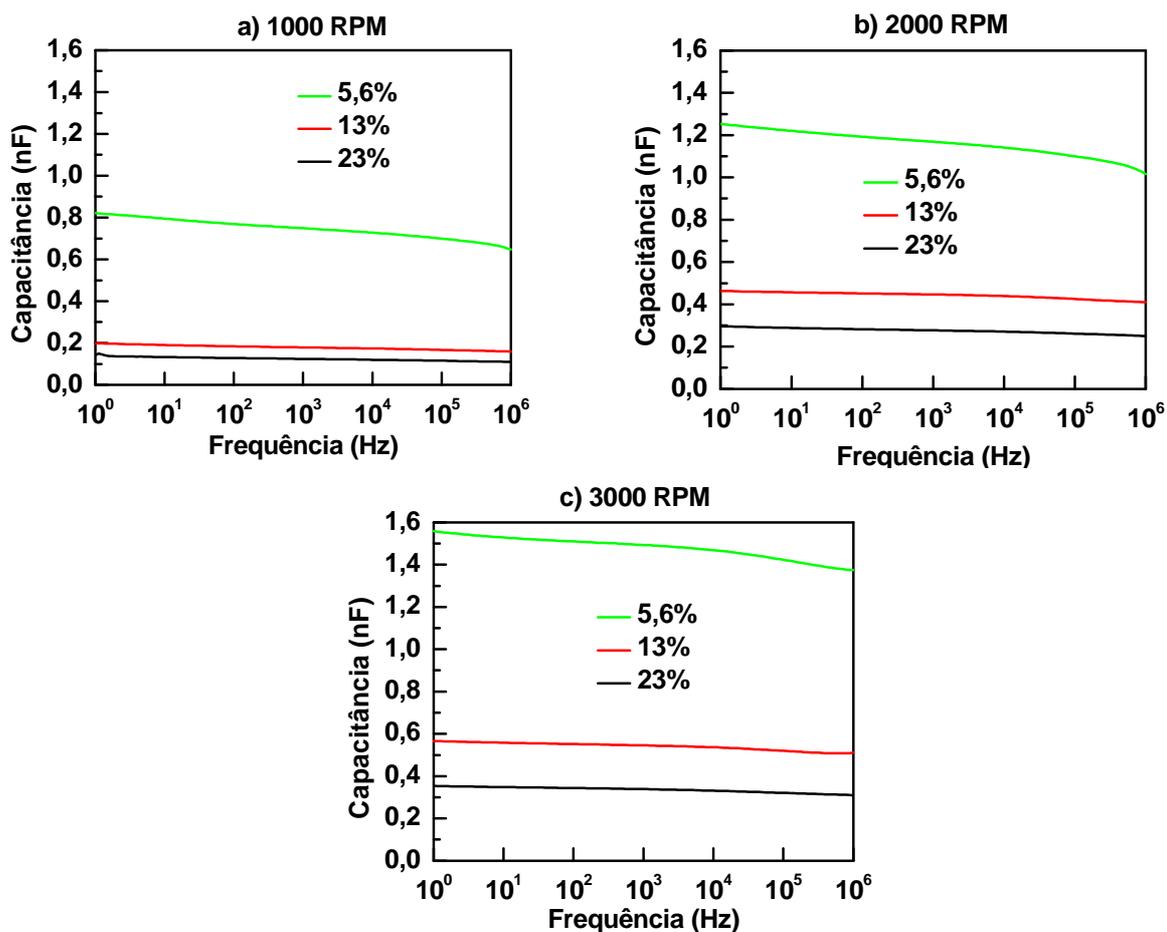


Figura 4.3 – Capacitância *versus* frequência para diferentes velocidades de rotação do *spinner* de a) 1000; b) 2000; c) 3000 rpm.

O uso de concentrações maiores produzem filmes mais espessos (Figura 4.3a, 4.3b e 4.3c) (para uma velocidade de rotação), pois uma solução com maior concentração de polímero possui uma maior viscosidade dificultando o espalhamento da solução durante a centrifugação.

Como esperado, as Figuras 4.4a-c mostram que os filmes fabricados com mesma concentração e maiores velocidades de rotação do *spinner* possuem espessuras menores, pois uma maior velocidade de rotação leva a um espalhamento da solução mais acentuado, diminuindo assim a espessura do filme.

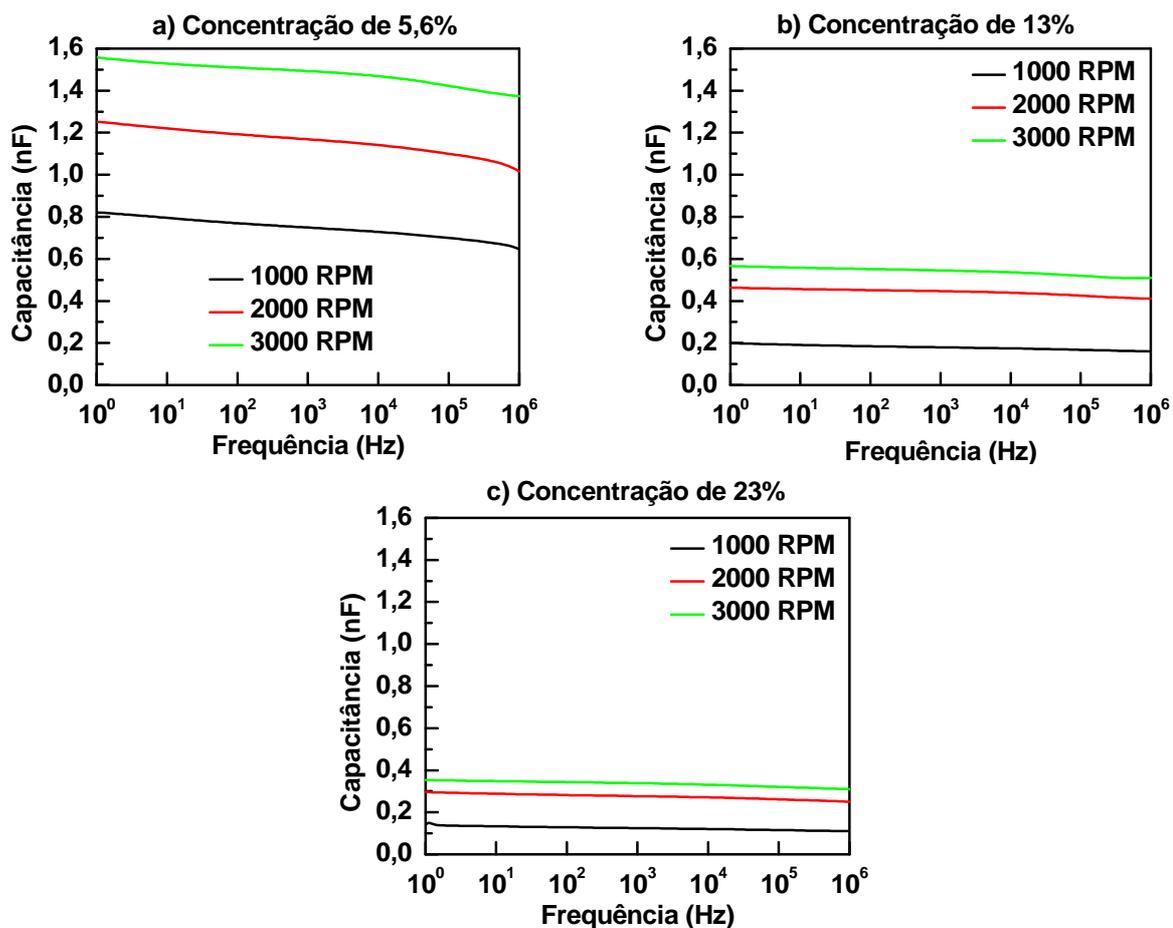


Figura 4.4 – Curvas de capacitância *versus* frequência para as concentrações da solução de PAI de a) 5,6%; b) 13%; c) 23%.

Na Figura 4.5a pode-se observar que se encontra uma dependência linear entre a espessura do filme e a concentração da solução do polímero PAI. Na Figura 4.5b é possível observar que a espessura decresce de forma não linear com a velocidade de rotação do *spinner*.

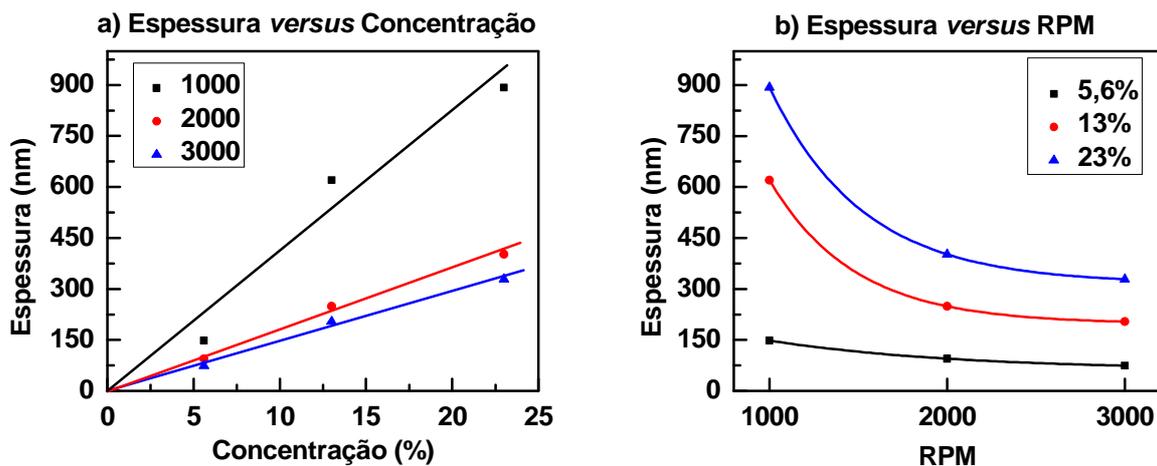


Figura 4.5 – a) curvas de espessura *versus* concentração e b) curvas da espessura *versus* velocidade de rotação do *spinner*.

Assim, os filmes do polímero PAI possuem uma dependência claramente previsível e, portanto, através destes resultados é possível se predeterminar a espessura e capacitâncias para fabricar filmes de PAI.

## 4.2 Condução elétrica

Nas Figuras 4.6a-e são mostradas as curvas da corrente elétrica de condução em função da ddp as quais foram obtidas para diferentes valores de temperatura para os filmes de PSQ, SU8 e PAI com 2, 3 e 4 camadas, respectivamente. Daqui para frente no texto, para facilitar a visualização dos resultados das medidas de corrente elétrica será mostrado o módulo da corrente ao invés de seu valor negativo.

O estudo experimental foi realizado para temperaturas variando de 40 a 100 °C, a cada 10 °C, porém para facilitar a visualização dos resultados serão mostradas apenas as curvas correspondentes às temperaturas de 40, 60, 80 e 100 °C.

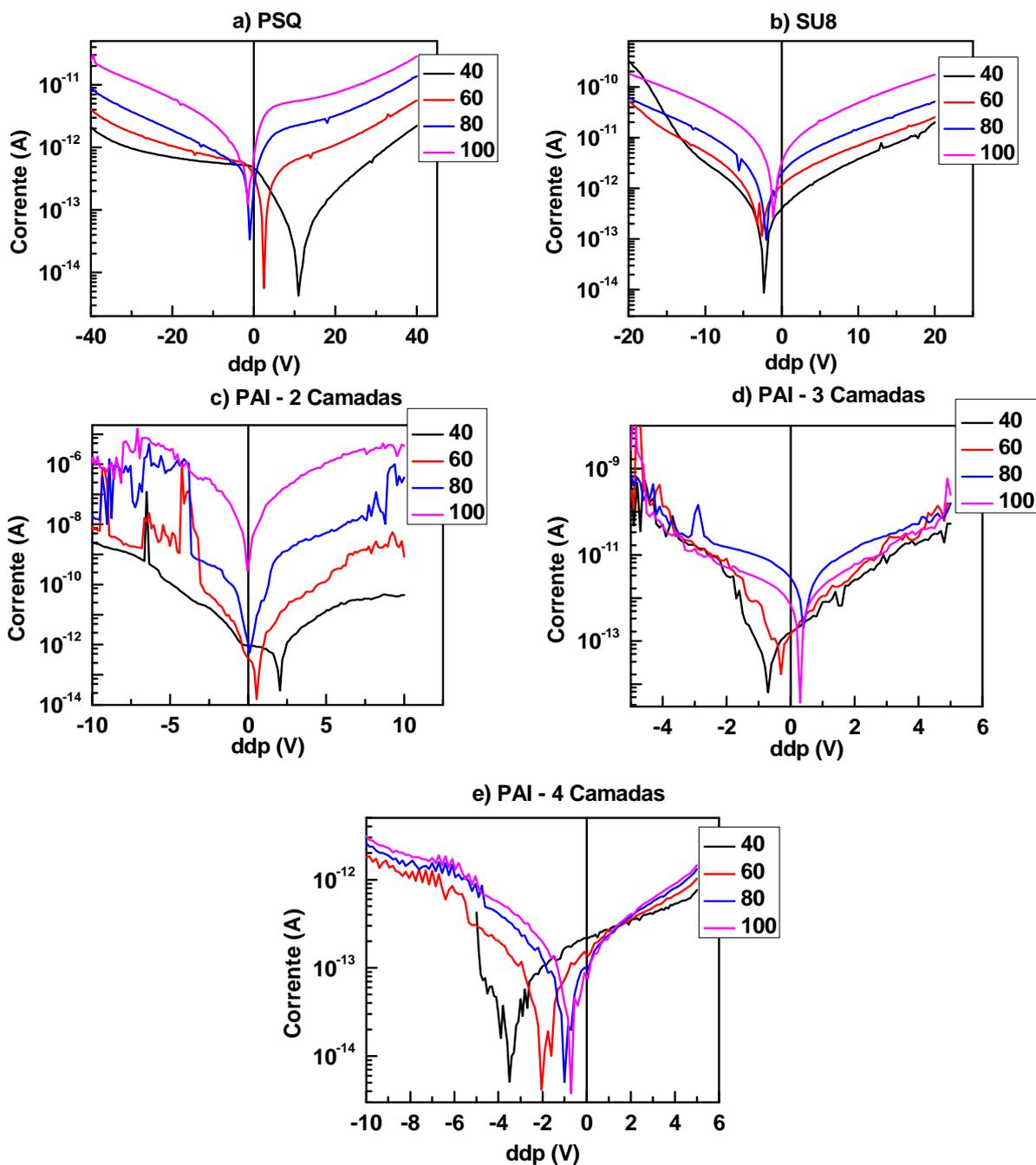


Figura 4.6 – Curvas do módulo da corrente *versus* ddp para amostras de a) PSQ, b) SU8, c) PAI com 2 camadas, d) PAI com 3 camadas e e) PAI com 4 camadas, obtidas em diferentes temperaturas que são indicadas em cada figura.

Na maioria das curvas mostradas na Figura 4.6 ocorre o deslocamento da corrente “zero” em relação à ddp nula. Esse deslocamento, mais acentuado em baixas temperaturas, provavelmente é devido à existência de cargas elétricas capturadas em armadilhas profundas nos filmes. No caso da PAI essas cargas provavelmente estão localizadas nas interfaces entre

as camadas. Essa hipótese é baseada no fato desse efeito ser menor para as amostras de duas camadas e não ser observado nos filmes de uma camada (veja Figura 4.7).

Como pode ser observado nas curvas da Figura 4.6 o valor da corrente para a ddp nula tende a zero à medida que a temperatura aumenta. Esse fato é esperado, pois as cargas presas podem ganhar energia térmica suficiente para não ficarem presas nas armadilhas.

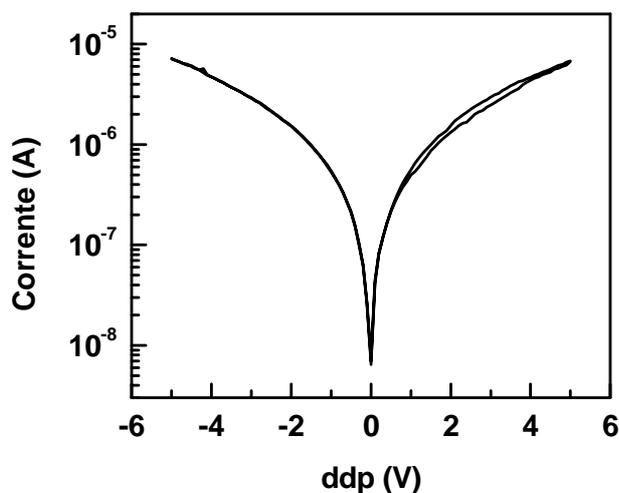


Figura 4.7 – Curva do módulo da corrente *versus* ddp para o filme de PAI com uma camada, à temperatura de 30°C.

Para fazer uma avaliação simples da condução nos filmes vamos utilizar os resultados experimentais para calcular a resistividade elétrica dos polímeros para um determinado valor de campo elétrico aplicado nos filmes. Usando que  $R = \frac{V}{I}$ , e combinando com a equação (2.11), temos que  $\rho = \frac{AV}{Id}$ . Utilizando essa equação, os valores da espessura da Tabela 3, a área do eletrodo ( $A = 3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ) e os valores da ddp e da corrente elétrica determina-se o valor da resistividade do filme.

Os resultados do cálculo da resistividade para os filmes são listados na Tabela 4 e eles foram obtidos para o campo elétrico de 10 MV/m à temperatura de 40 °C, assumindo que o campo elétrico é a ddp dividida pela espessura do filme.

**Tabela 4 – Resistividade elétrica dos filmes de PSQ, SU8 e PAI com 2, 3 e 4 camadas para o campo elétrico de 10 MV/m, a temperatura de 40 °C.**

Material	Resistividade ( $\Omega\text{cm}$ )	Espessura (nm)
PSQ	$4,1 \times 10^{16}$	417
SU8	$4,4 \times 10^{15}$	423
PAI – 1 camada	$1,4 \times 10^{10}$	53
PAI – 2 camadas	$8,9 \times 10^{14}$	123
PAI – 3 camadas	$3,8 \times 10^{15}$	193
PAI – 4 camadas	$1,8 \times 10^{16}$	256

De acordo com os valores calculados para a resistividade dos filmes, o filme de PSQ possui uma resistividade maior que os outros filmes como era esperado, pois ele apresenta um valor menor para a  $\tan\delta$ . Os filmes de PAI de 3 e 4 camadas apresentam resistividades maiores que o valor encontrado para o SU8, mesmo os filmes de PAI possuindo espessuras até 50% menores.

#### **4.2.1 Análise do processo de condução nos filmes**

Nas próximas seções, para efeito de análise, quando o valor do mínimo da corrente está deslocado da ddp nula, as curvas experimentais serão “corrigidas” se deslocando as curvas, como é mostrado o exemplo da Figura 4.8, até que o mínimo valor da corrente esteja no valor de ddp nulo. Realizar o deslocamento das curvas é irrelevante para a maioria das análises que faremos a seguir, pois na maioria das vezes analisaremos apenas a inclinação das curvas.

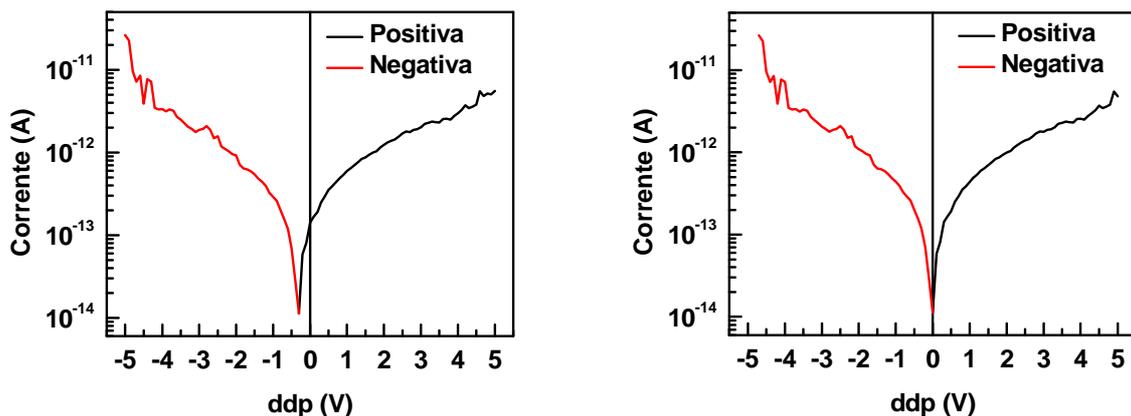


Figura 4.8 – Exemplo do deslocamento das curvas  $I$  versus  $V$  em filmes de PAI para análise do processo de condução elétrica.

Na análise do processo de condução para cada um dos filmes faremos referência aos modelos descritos na seção 2.2.

O modelo mais simples que se pode usar para explicar a condução nos filmes é o de condução ôhmica cuja dependência é descrita na Equação (2.10). Entretanto, as curvas de  $I$  versus  $V$  não são lineares, o que nos leva a descartar a condução ôhmica como um processo que possa explicar a resposta dos filmes em todo o intervalo de ddp utilizada no experimento.

A segunda possibilidade é que a corrente elétrica seja limitada por carga espacial, cuja dependência da corrente com a ddp é dada pela Equação (2.11). Nesse caso a corrente deve ser proporcional ao quadrado da ddp, fato esse que não ocorre em nenhum dos filmes estudados. Na Figura 4.9 é mostrado um exemplo onde a inclinação da reta é muito diferente do valor esperado para o modelo de corrente limitada por carga espacial. Os resultados das análises foram similares para todos os filmes poliméricos estudados: o PSQ, SU8 e PAI.

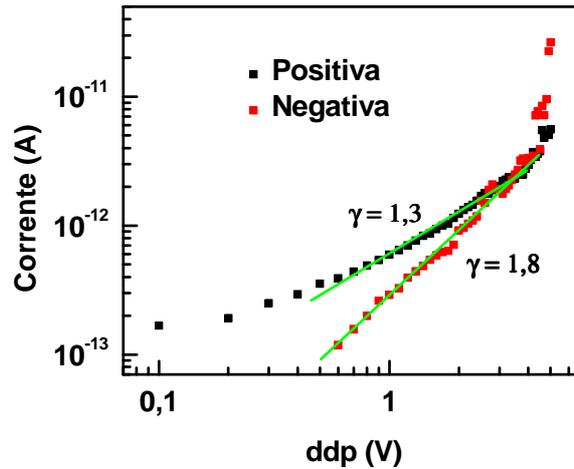


Figura 4.9 – Curva de  $I$  versus  $V$  em escala logarítmica obtida para um filme de 3 camadas de PAI. As inclinações das retas,  $\gamma$ , são de aproximadamente 1,3 e 1,8 para a parte positiva e negativa, respectivamente.

Resta então analisar os resultados experimentais do ponto de vista do modelo de injeção de cargas pelos eletrodos por efeito Schottky e de condução de volume de Poole-Frenkel.

#### 4.2.2 Condução de Poole-Frenkel

No modelo de Poole-Frenkel a dependência densidade da corrente elétrica com o campo elétrico é dada na equação 2.15, a qual pode ser rearranjada na forma:

$$\ln\left(\frac{Id}{VAD}\right) = \left(\frac{1}{KT} \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\kappa d}}\right) \sqrt{V} \quad (4.1)$$

onde se usou que  $E = \frac{V}{d}$  e note que  $\frac{d}{AD}$  é uma constante. Portanto, se construirmos um gráfico do logaritmo da razão entre a corrente elétrica e a ddp aplicada versus a raiz quadrada da ddp aplicada, os pontos experimentais deverão estar alinhados ao longo de uma reta.

Como pode ser observado na Figura 4.10, o modelo de condução de Poole-Frenkel não descreve de forma satisfatória os dados obtidos para filmes, pois na maioria das curvas elas se afastam muito de retas. Somente no caso dos filmes de SU8 e PAI com 2 camadas, se observa a dependência linear mas em intervalos restritos de ddp. Nota-se que as inclinações das retas são bastante baixas ou altas quando existentes, podendo ter valor

negativo em alguns casos. Dessa forma a condução nos filmes de PSQ e PAI não podem ser explicados através da condução de Poole-Frenkel.

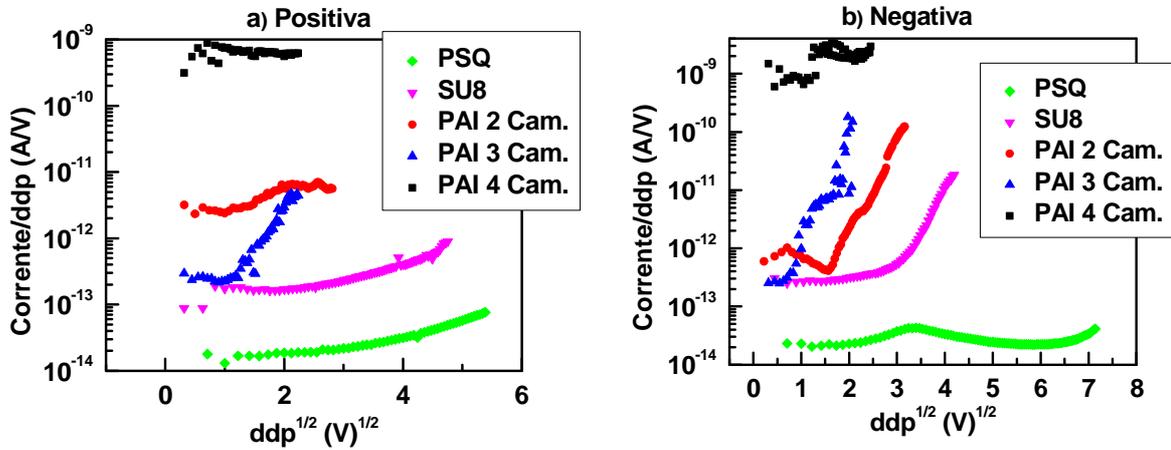


Figura 4.10 – Curvas da corrente *versus* raiz da ddp em filmes de PSQ, SU8 e PAI de 2, 3 e 4 camadas, para a temperatura de 40 °C. As figuras da esquerda referem-se às medidas com tensões positivas e as da direita com tensões negativas.

A Figura 4.10 mostra apenas os resultados obtidos para a temperatura de 40 °C, porém foram realizadas medidas até 100 °C, obtendo curvas semelhantes ao mostrado. Visto que os resultados não são satisfatórios para o modelo de condução de Poole-Frenkel, essas curvas não foram mostradas.

Outro teste da aplicação desse modelo pode ser feito determinando-se a constante dielétrica da amostra,  $\kappa$ , a partir da equação (4.1), como mostrado a seguir. Definindo  $\gamma$  como a inclinação da curva,

$$\gamma = \frac{1}{KT} \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\kappa d}} \quad (4.2)$$

e assim,

$$\kappa = \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\kappa K^2 T^2 \gamma^2} \quad (4.3)$$

A partir da equação (4.3) e das inclinações das retas, foram calculadas as constantes dielétricas para os filmes. Em geral, como é mostrado na Tabela 5, os valores calculados para a constante dielétrica são em sua grande maioria bastante divergentes do valor

esperado. Este teste confirma a conclusão de que o modelo de condução de Poole-Frenkel não é adequado para explicar a condução nos filmes de PSQ, PAI e também para o SU8.

**Tabela 5 – Valores das constantes dielétricas calculadas utilizando o modelo de condução de Poole-Frenkel. Positiva e negativa referem-se à polaridade da ddp aplicada.**

Temperatura (°C)	Material	Constante dielétrica ( $\kappa$ )	
		Positiva	Negativa
40	PSQ	7,2	-
	SU8	7,6	1,2
	PAI – 2 camadas	15,6	2,2
	PAI – 3 camadas	2,2	1,9
	PAI – 4 camadas	-	-
50	PSQ	6,8	6,2
	SU8	8,1	7,4
	PAI – 2 camadas	7,1	2,9
	PAI – 3 camadas	14,5	2,1
	PAI – 4 camadas	8,1	-
60	PSQ	7,2	6,3
	SU8	8,1	10,9
	PAI – 2 camadas	4,2	2,2
	PAI – 3 camadas	2,6	2,4
	PAI – 4 camadas	21,0	-
70	PSQ	9,2	7,8
	SU8	8,7	11,3
	PAI – 2 camadas	8,01	4,5
	PAI – 3 camadas	6,7	69,6
	PAI – 4 camadas	15,6	49,9
80	PSQ	7,3	8,3
	SU8	8,4	8,3
	PAI – 2 camadas	7,0	6,4
	PAI – 3 camadas	10,3	11,3
	PAI – 4 camadas	14,9	22,2
90	PSQ	7,7	8,3
	SU8	7,8	8,6
	PAI – 2 camadas	4,7	9,3
	PAI – 3 camadas	3,4	26,3
	PAI – 4 camadas	12,9	32,9
100	PSQ	8,5	11,1
	SU8	7,9	9,5
	PAI – 2 camadas	4,1	4,1
	PAI – 3 camadas	5,4	77,0
	PAI – 4 camadas	12,2	35,5

### 4.2.3 Injeção de cargas por efeito Schottky

No caso do modelo por efeito Schottky a dependência da densidade da corrente elétrica com o campo elétrico é dada na Equação (2.13) e pode ser rearranjada na forma:

$$\ln\left(\frac{I}{AT^2}\right) = -\frac{\Phi}{KT} + \frac{1}{KT}\sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\kappa d}}\sqrt{V} \quad (4.4)$$

Assim para uma determinada temperatura o gráfico do logaritmo da corrente elétrica *versus* a raiz da ddp deve resultar em uma reta.

Nas Figuras 4.11 e 4.12 são mostradas as dependências da corrente elétrica em função da raiz quadrada da ddp em diferentes temperaturas. Em praticamente todas as curvas elas sempre tem a tendência de apresentarem regiões lineares, indicando que o processo de condução nos filmes pode ser explicado por esse modelo. Nota-se que as regiões lineares ocorrem para valores de campos elétricos intermediários e os resultados se afastam da reta mais frequentemente em tensões pequenas.

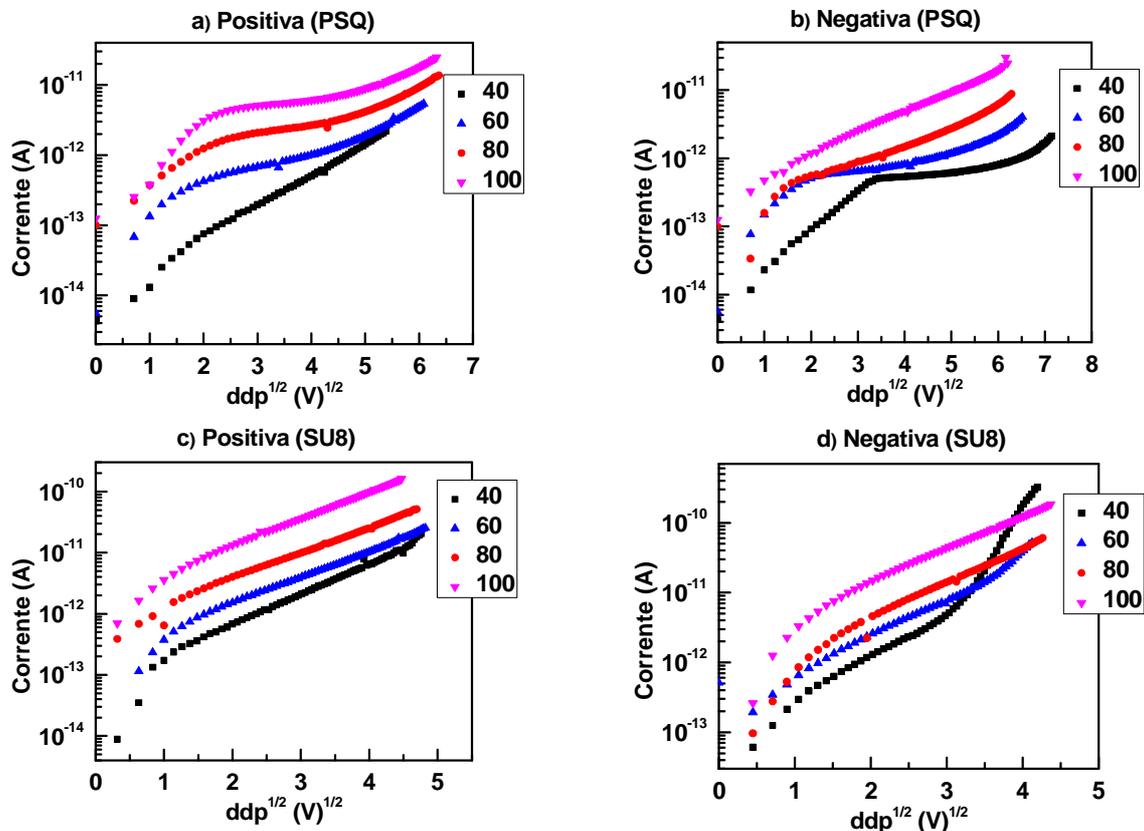


Figura 4.11 – Curvas da corrente *versus* raiz da ddp em filmes de PSQ e SU8, as temperaturas de 40 a 100 °C. As figuras da esquerda referem-se às medidas com tensões positivas e as da direita com tensões negativas.

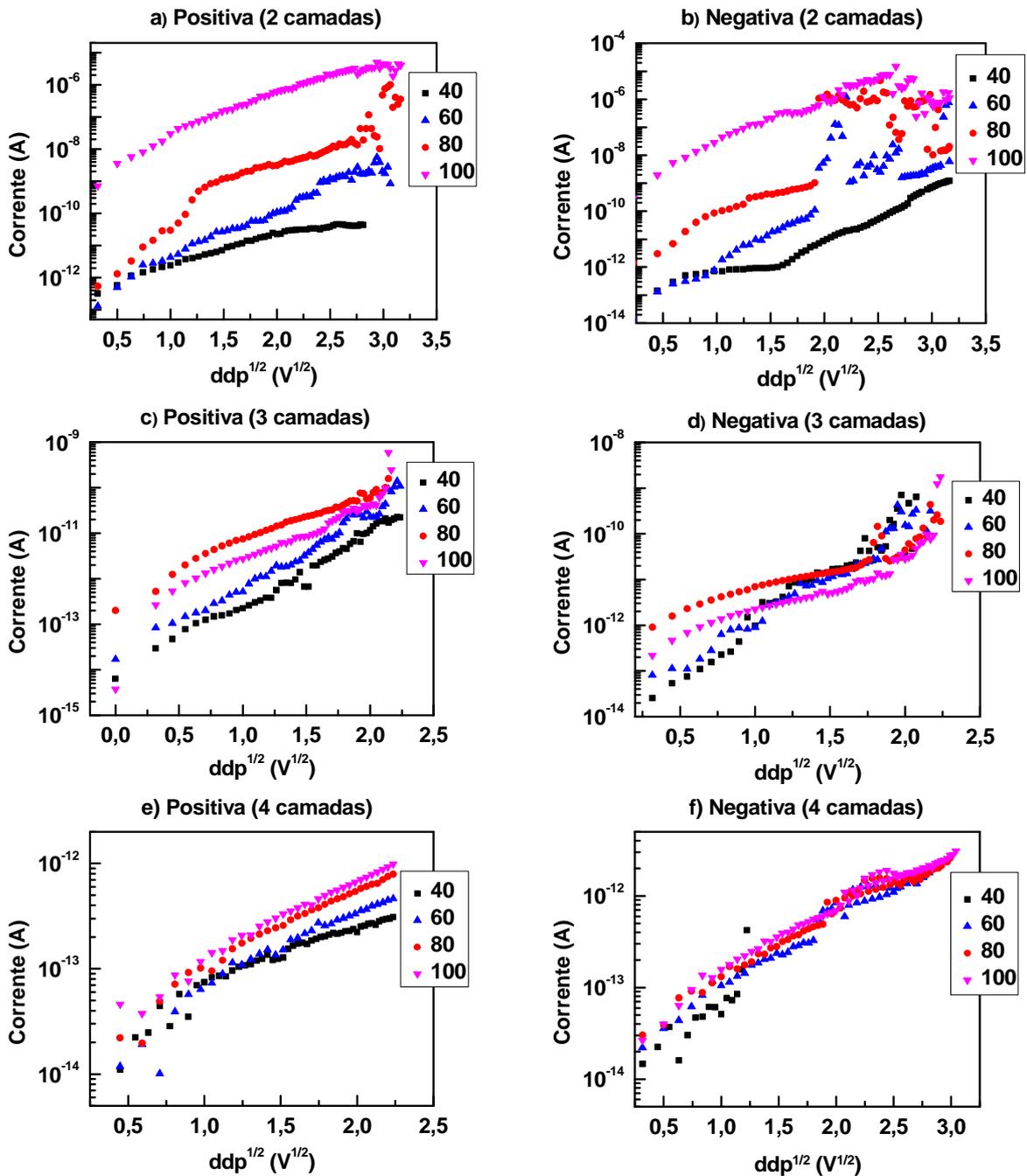


Figura 4.12 – Curvas da corrente *versus* raiz da ddp em filmes de PAI com 2, 3 e 4 camadas, as temperaturas de 40 a 100 °C. As figuras da esquerda referem-se às medidas com tensões positivas e as da direita com tensões negativas.

O fato de se observar regiões lineares nas curvas das Figuras 4.11 e 4.12 não garante que a injeção de Schottky é determinante no processo de condução. Assim como para o modelo de Poole-Frenkel um teste adicional pode ser feito através da inclinação das curvas para se determinar a constante dielétrica  $\kappa$ . Usando a Equação (4.4) obtém-se que a inclinação da reta é:

$$\gamma = \frac{1}{KT} \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\kappa d}} \quad (4.5)$$

Do gráfico de  $\ln\left(\frac{I}{AT^2}\right)$  em função da  $\sqrt{V}$  tem-se que a inclinação é a mesmo que no modelo de Poole-Frenkel.

Os valores das constantes dielétricas obtidos a partir da Equação (4.5) são mostrados na Tabela 6. Apesar de termos alguns valores bastante discrepantes, de maneira geral os valores das constantes dielétricas são da ordem dos valores esperados para o PSQ e SU8 que é igual 3,5 e do PAI, que é igual a 4.

**Tabela 6 – Valores das constantes dielétricas calculadas utilizando o modelo de injeção de Schottky. Positiva e negativa referem-se à polaridade da ddp aplicada.**

Temperatura (°C)	Material	Constante dielétrica ( $\kappa$ )	
		Positiva	Negativa
40	PSQ	4,1	24,8
	SU8	3,5	2,9
	PAI – 2 camadas	3,99	2,0
	PAI – 3 camadas	1,4	1,9
	PAI – 4 camadas	5,6	-
50	PSQ	5,2	20,0
	SU8	4,2	2,9
	PAI – 2 camadas	3,5	2,3
	PAI – 3 camadas	1,5	2,9
	PAI – 4 camadas	3,3	7,2
60	PSQ	8,7	12,5
	SU8	3,9	3,3
	PAI – 2 camadas	2,4	1,7
	PAI – 3 camadas	1,7	1,6
	PAI – 4 camadas	3,8	3,5
70	PSQ	7,2	5,5
	SU8	4,0	3,1
	PAI – 2 camadas	4,4	3,4
	PAI – 3 camadas	2,5	2,9
	PAI – 4 camadas	3,7	3,6
80	PSQ	4,8	5,5
	SU8	3,8	3,2
	PAI – 2 camadas	3,6	3,1
	PAI – 3 camadas	2,6	1,6
	PAI – 4 camadas	3,4	3,3
90	PSQ	4,7	5,3
	SU8	3,5	3,2
	PAI – 2 camadas	4,3	4,3
	PAI – 3 camadas	1,9	1,6
	PAI – 4 camadas	4,6	2,0
100	PSQ	5,5	5,1
	SU8	3,4	3,2
	PAI – 2 camadas	2,8	1,9
	PAI – 3 camadas	2,2	2,9
	PAI – 4 camadas	3,4	3,5

Para avançar na análise dos resultados foi calculada a barreira de potencial,  $\Phi$ , que é a diferença entre a função de trabalho do metal e do polímero. Usando a equação (4.4) e considerando a ddp igual a zero, a equação se resume a:

$$I = ABT^2 e^{-\left(\frac{\Phi_B}{kT}\right)} \quad (4.6)$$

e rearranjando-a temos,

$$\phi = KT \ln\left(\frac{ABT^2}{I}\right) \quad (4.7)$$

Assim, extrapolando-se a reta das regiões lineares das Figuras 4.11 e 4.12 até o eixo das ordenadas para o valor da corrente na ddp nula, é possível calcular o valor da altura da barreira de potencial,  $\Phi$ . Os valores obtidos para todos os filmes variam de 1,0 a 1,4 eV (Tabela 7). Esses valores são comparáveis as alturas das barreiras de Schottky encontradas para outros materiais<sup>21</sup>, como os óxidos SrTiO<sub>2</sub> e PbTiO<sub>3</sub>, cujos valores também variam de 0,9 e 1,5.

O cálculo da barreira de potencial para as medidas em temperaturas mais próximas da temperatura ambiente só foi possível fazendo-se o deslocamento das curvas de corrente elétrica para que o valor mínimo da corrente ocorra para a ddp nula (veja a seção 4.2.1 para a análise do processo de condução). Para temperaturas mais elevadas (próximas a 100 °C) o mínimo do valor corrente ocorre muito perto da ddp nula. Assim a extrapolação da curva de corrente elétrica é feita sem a necessidade desse deslocamento. A análise dos resultados da Tabela 7 indica que para as curvas que foram deslocadas (em temperaturas próximas a ambiente) como para as que não foram deslocadas (temperaturas mais elevadas), os valores calculados para a altura da barreira são sempre da mesma ordem.

**Tabela 7 – Valores das constantes dielétricas calculadas utilizando o modelo de injeção de Schottky. Positiva e negativa referem-se a polaridade da ddp aplicada.**

Temperatura (°C)	Material	Barreira de Potencial ( $\Phi$ )	
		Positiva	Negativa
40	PSQ	1,2	1,1
	SU8	1,1	1,1
	PAI – 2 camadas	1,1	1,2
	PAI – 3 camadas	1,2	1,2
	PAI – 4 camadas	1,2	-
50	PSQ	1,2	1,1
	SU8	1,1	1,1
	PAI – 2 camadas	1,2	1,2
	PAI – 3 camadas	1,2	1,3
	PAI – 4 camadas	1,2	1,2
60	PSQ	1,2	1,2
	SU8	1,2	1,2
	PAI – 2 camadas	1,2	1,3
	PAI – 3 camadas	1,3	1,3
	PAI – 4 camadas	1,3	1,3
70	PSQ	1,2	1,2
	SU8	1,2	1,2
	PAI – 2 camadas	1,0	1,1
	PAI – 3 camadas	1,2	1,2
	PAI – 4 camadas	1,3	1,3
80	PSQ	1,3	1,3
	SU8	1,2	1,2
	PAI – 2 camadas	1,1	1,3
	PAI – 3 camadas	1,3	1,4
	PAI – 4 camadas	1,4	1,4
90	PSQ	1,3	1,3
	SU8	1,3	1,3
	PAI – 2 camadas	1,2	1,1
	PAI – 3 camadas	1,3	1,3
	PAI – 4 camadas	1,4	1,4
100	PSQ	1,3	1,3
	SU8	1,3	1,3
	PAI – 2 camadas	1,0	1,1
	PAI – 3 camadas	1,4	1,3
	PAI – 4 camadas	1,4	1,4

Dos resultados apresentados nessa seção, tem-se a evidência que o processo de condução nos três tipos de filmes é determinado pela injeção de cargas através dos eletrodos por efeito Schottky. Os valores encontrados para as constantes dielétricas e alturas das

barreiras de potencial tem valores ainda muito dispersos, mas dão a indicação de que o processo pode ser descrito pelo modelo de injeção de cargas por efeito Schottky.

Entretanto, para se obter a consistência entre os resultados experimentais e o modelo de Schottky não é uma tarefa fácil. No nosso caso poderíamos refinar as medidas experimentais, mas na análise dos resultados não foi considerado como o processo de condução ocorre através do volume do filme. Levar em conta essa condução nos modelos é muito difícil, pois as equações que descrevem o processo são muito difíceis de serem resolvidas.

### **4.3 Microscopia de varredura de AFM**

As imagens da topologia dos filmes dos polímeros PSQ, SU8 e PAI, obtidas através da técnica de microscopia de varredura de AFM são mostradas na Figura 4.13. O problema encontrado nas nossas medidas é que o aparelho de AFM da Nanosurf possui uma baixa resolução e o ruído inerente de uma medida corresponde a uma rugosidade que é de 0,3 a 0,5 nm, como descrito na Seção 3.4. Para que o nível de ruído do equipamento não interfira nos cálculos de rugosidade e que não provoque baixas definições de imagem, em geral utiliza-se a regra de que a variação da altura do filme deva ser pelo menos 20 vezes maior que o nível de ruído do equipamento. Nas medidas mostradas na Figura 4.13 os valores da rugosidade RMS dos filmes, calculados através do programa *Gwyddion*, são de aproximadamente 0,4 nm para o PSQ, 0,3 nm para o SU8 e para o PAI.

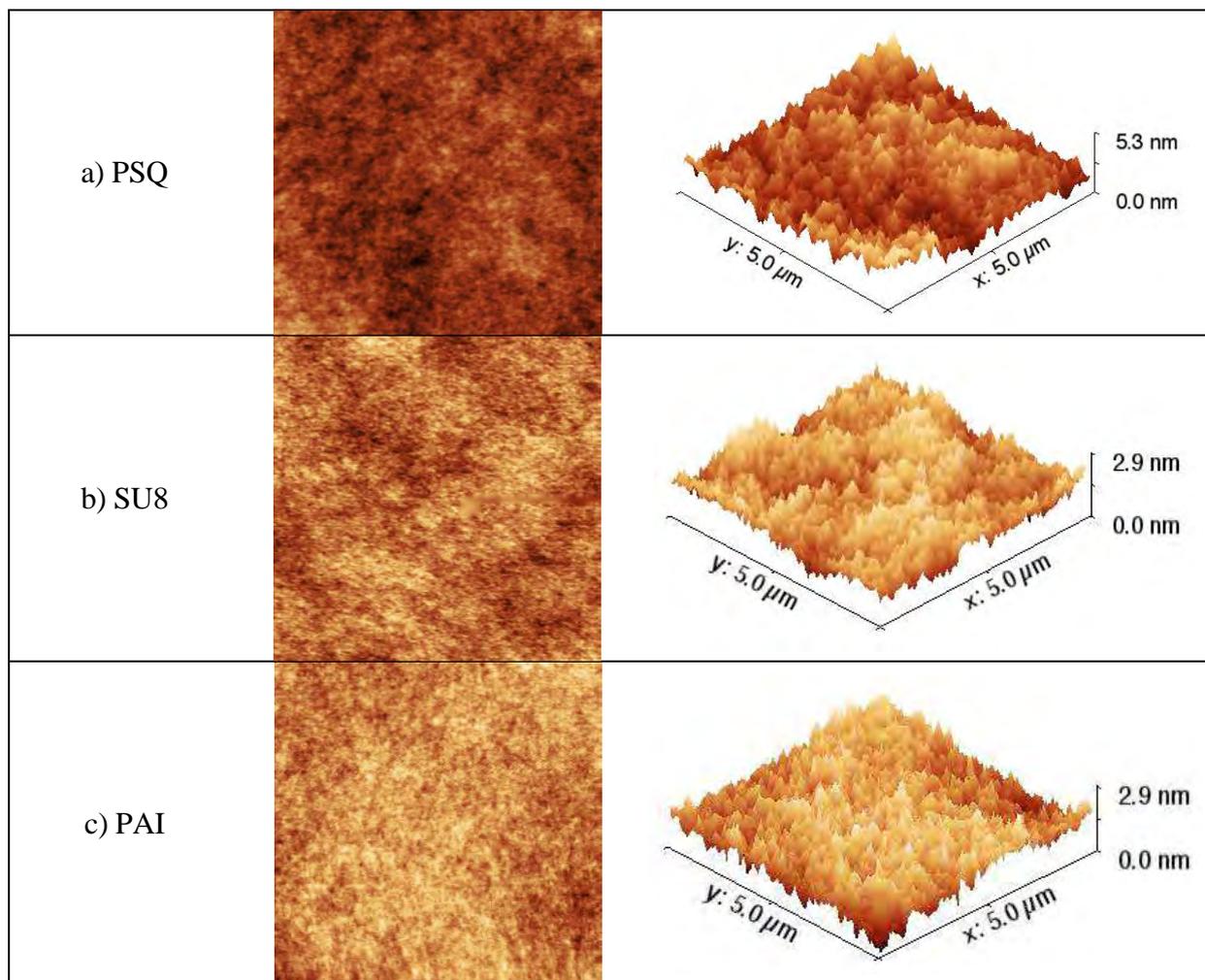


Figura 4.13 – Topografia de AFM dos filmes poliméricos: a) PSQ, b) SU8 e c) de PAI com 2 camadas.

Os valores obtidos para a rugosidade nos nossos filmes têm valores similares ao sinal de ruído inerente ao aparelho de AFM. Portanto, as figuras representam o sinal de ruído do aparelho e isso nos conduz à indicação de que todos os filmes possuem valores de rugosidade menores que os correspondentes ao ruído. Assim, conclui-se que os filmes dos polímeros PSQ, SU8 e PAI possuem alta uniformidade de superfície, com valores comparáveis a outros filmes poliméricos utilizados em dispositivos como os filmes de álcool polivinílico (PVA)<sup>22</sup>, que apresenta rugosidade RMS de ~0,25 nm.

## V. APLICAÇÕES DO POLÍMERO PAI

O objetivo desse capítulo é apresentar duas possíveis aplicações do polímero PAI em dispositivos para eletrônica orgânica. A primeira aplicação é na fabricação de um dispositivo MIS e a segunda aplicação é em memórias de chaveamento resistivo.

A primeira aplicação deu origem ao trabalho “*Electrical characterization of poly(amide-imide) for application in organic electronic field effect devices*” que foi submetido à publicação na revista *Organic Electronics*. A segunda aplicação ainda em fase de testes consistiu da realização de medidas elétricas preliminares na tentativa de se mostrar que a camada isolante do polímero PAI pode ter um comportamento típico de uma memória de chaveamento resistivo. A seguir é feito um resumo dessas aplicações.

### 5.1 Capacitores MIS

Como descrito no Capítulo I, os capacitores MIS possuem uma estrutura semelhante a dos OFETs, ou seja, ambos possuem uma estrutura básica constituída de um filme dielétrico, um filme semicondutor e eletrodos como ilustrado na Figura 1.1. Os capacitores MIS são dispositivos muito úteis para se compreender o funcionamento de OFETs, pois fornecem informações sobre as propriedades do volume da camada dielétrica, da interface dielétrico/semicondutor e sobre parâmetros do semicondutor, como a densidade de *doping* e a mobilidade dos portadores no volume do semicondutor.

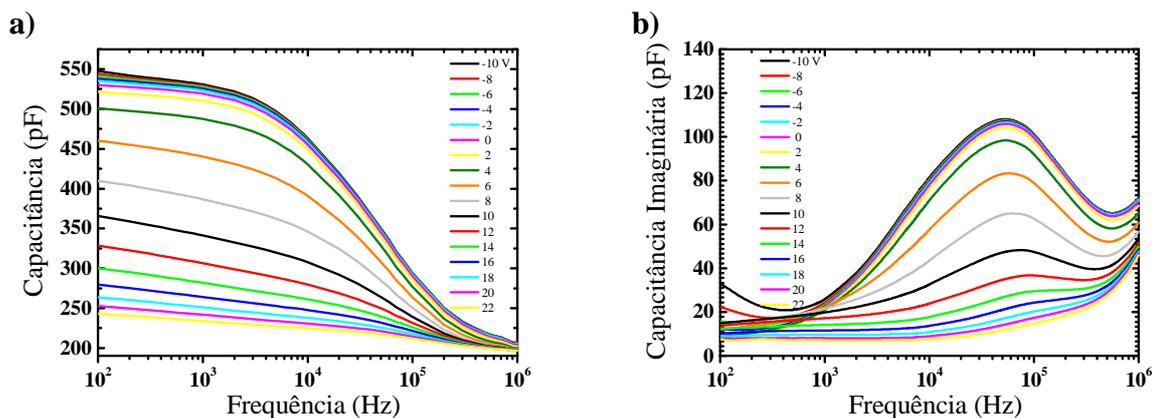
Através dos estudos apresentados neste trabalho foi possível a fabricação e a caracterização de um capacitor MIS tendo o polímero PAI como camada dielétrica e o polímero poli(3-hexiltiofeno), P3HT, como camada semicondutora.

Para a fabricação do capacitor MIS foi utilizado um filme de PAI com 3 camadas o qual foi tratado com hexametildisilazano (HMDS), para uma melhor aderência da camada

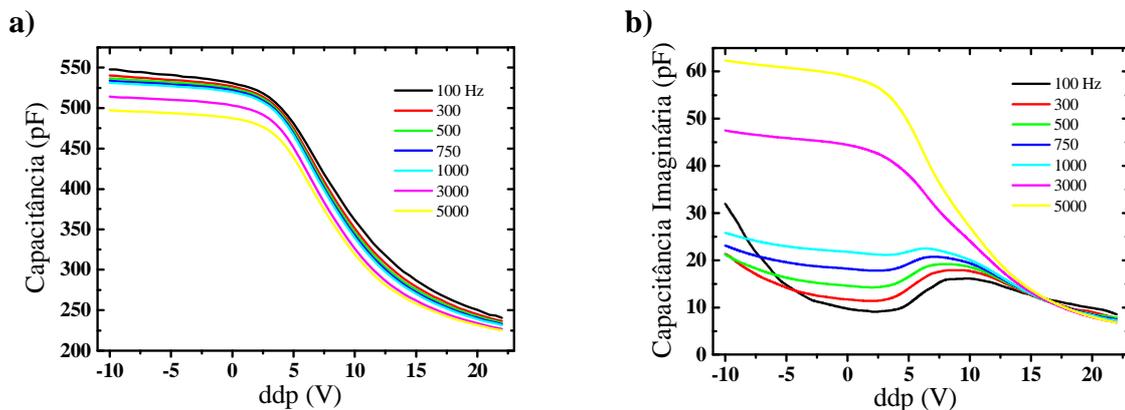
semicondutora. O filme de P3HT foi então depositado por *spin-coting* e sobre o qual foram depositados os eletrodos de ouro de 2 mm de diâmetro e ~60 nm de espessura.

O capacitor MIS foi caracterizado através de medidas de espectroscopia de impedância, obtendo curvas para a capacitância e para a perda dielétrica em função da frequência e da ddp de polarização DC, mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2. Os dispositivos também foram estudados através de medida de corrente *versus* ddp.

As curvas apresentadas nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 são típicas do comportamento característico de um dispositivo MIS.

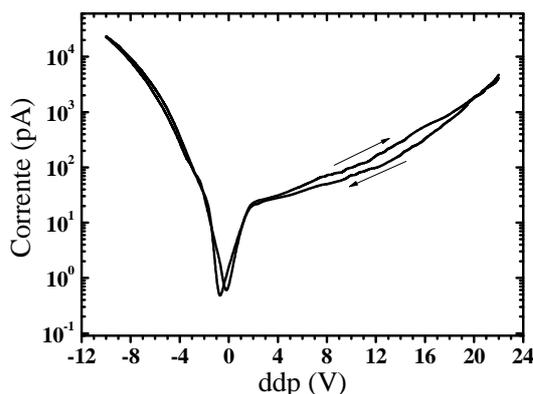


**Figura 5.1 – Curvas de capacitância e perda em função da frequência do capacitor MIS de PAI/P3HT a temperatura de 30 °C: a) capacitância e b) perda dielétrica.**



**Figura 5.2 – Curvas de capacitância e perda em função da ddp do capacitor MIS de PAI/P3HT a temperatura de 30 °C a) capacitância e b) perda dielétrica.**

A Figura 5.3 mostra a corrente elétrica em função da ddp aplicada no capacitor MIS variando-se a ddp de -10 a 22 V e depois de 22 para -10 V. Os resultados mostram que a corrente apresenta a característica de retificação (assimetria nas curvas para tensões positivas e negativas), com uma razão de retificação de  $\sim 320$  a  $\pm 10$  V. Na região de acumulação, com -4 V, o que corresponde a um campo elétrico de 25 MV/m, a resistência apresentada é de  $\sim 1,4 \times 10^{10} \Omega$ . No capacitor MIM, sem a camada semicondutora, foi calculada uma resistência da ordem de  $\sim 10^{12} \Omega$ . A menor resistência no capacitor MIS sugere que ocorre a injeção de buracos pelo P3HT ou, mais possivelmente, que o solvente utilizado tenha difundido o P3HT na camada dielétrica durante a fabricação do dispositivo.



**Figura 5.3 – Corrente versus ddp para o capacitor MIS de PAI/P3HT. Os dados foram obtidos variando a ddp de -10 V a 22 V e voltando a -10 V, a 30 °C.**

Através dos resultados obtidos com o dispositivo MIS conclui-se que o polímero PAI pode ser utilizado como a camada dielétrica em dispositivos de eletrônica orgânica. O polímero possui uma constante dielétrica relativamente alta e uma  $\tan\delta$  relativamente pequena, comparável a outros isolantes. Também foi calculado o valor da mobilidade de portadores no P3HT do MIS, sendo o valor encontrado da mesma ordem de magnitude comumente reportada na literatura. Essas características fazem do polímero PAI um bom candidato para o uso em dispositivos do tipo OFETs.

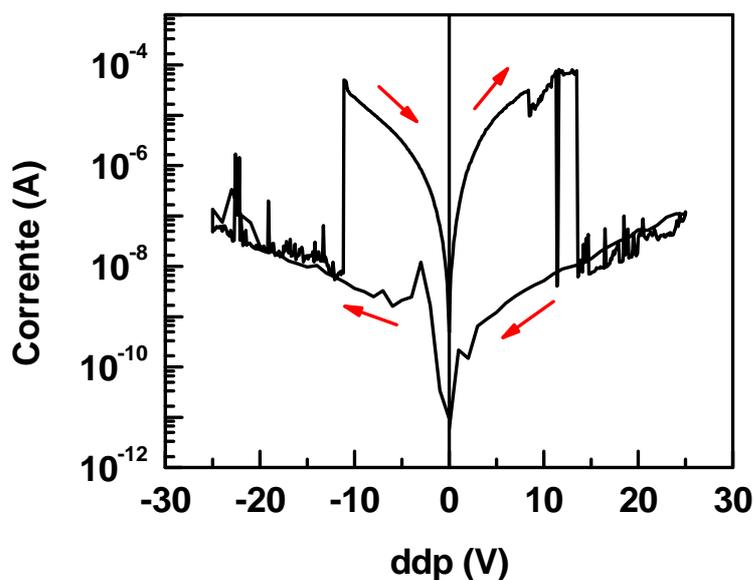
## 5.2 Memórias de chaveamento resistivo

Recentemente, um novo dispositivo tem ganhado espaço na pesquisa em dispositivos eletrônicos. Esse dispositivo, um tipo de memória de chaveamento resistivo, chamado de *memristor*, foi proposto em 1971 por Chua<sup>23</sup>. Porém, o primeiro protótipo do *memristor* só foi apresentado em 2008<sup>24</sup> e, desde então, muitos pesquisadores têm estudado esse tipo de dispositivo. O *memristor* tem a propriedade de "lembrar" uma condição de condução, ou seja, se uma ddp é aplicada e interrompida, o dispositivo "lembrará" seu último estado de condução.

Os mecanismos de funcionamento deste tipo de memória ainda não são bem compreendidos. Há vários mecanismos propostos, como por exemplo, a formação de canais de condução devido à difusão dos eletrodos no filme ou de materiais derivados de carbono, ou ainda pela introdução de impurezas na fabricação do filme.<sup>25,26</sup>

Em geral, o efeito de chaveamento resistivo é observado com mais facilidade em filmes muito finos, característica essa que pode ser um fator de complicação para a produção de filmes finos de materiais orgânicos, como proposto neste trabalho, uma vez que os canais de condução podem ser formados por filamentos de carbono quando se aplica um campo elétrico mais elevado no dispositivo.

Os capacitores MIM fabricados com filmes de PAI com uma ou duas camadas apresentam uma característica de condução bastante peculiar. As medidas de condução elétrica realizadas nesses filmes apresentaram, em todas as medidas realizadas, uma mudança abrupta da corrente, seja para maiores ou para menores valores como mostrado no exemplo da Figura 5.4.

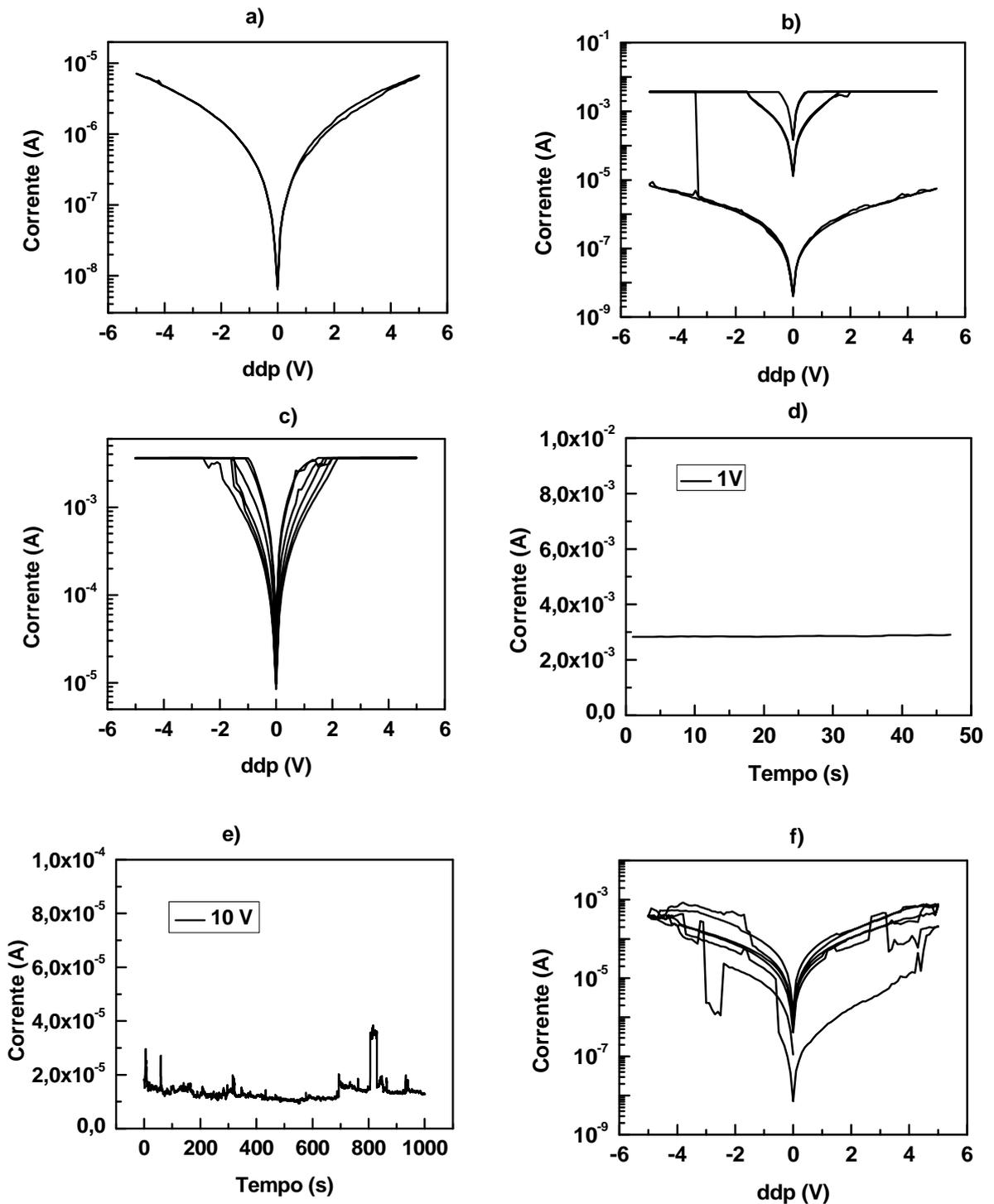


**Figura 5.4 – Corrente *versus* ddp de uma amostra de capacitor MIM de PAI. As mudanças abruptas da corrente podem ser usadas como princípio de operação em memórias de chaveamento resistivo.**

Este tipo de característica pode ser utilizado como base para o funcionamento de memórias de chaveamento resistivo, pois as mudanças abruptas da corrente geralmente ocorrem em voltagens específicas. Na Figura 5.5 são mostradas as medidas para um capacitor MIM com um filme de uma camada de PAI. Para essas medidas foi realizada a seguinte sequência de rampas de voltagens: início em 0 V, rampa até -5 V, depois até 5 V e então terminando em 0 V (taxa de 0,1 V/s). Esse processo corresponde a um ciclo. Para cada medida foram realizados três ciclos.

A Figura 5.5a corresponde a primeira curva obtida para a amostra: é simétrica em relação à ddp e praticamente não há histerese. Na segunda medida (Figura 5.5b) houve uma mudança abrupta da corrente elétrica em torno de -3 V, atingindo o valor limite do eletrômetro utilizado (~2 mA). A partir dessa medida, como pode ser observado na Figura 5.5c e 5.5d, o dispositivo permaneceu no estado ligado. Aplicando-se voltagens pequenas, 1 V (como na Figura 5.5d) o valor da corrente permaneceu no limite de leitura do eletrômetro. Porém, ao se aplicar uma ddp mais alta, 10 V, por exemplo, a corrente diminuiu e o dispositivo volta novamente ao estado isolante (Figura 5.5e), apresentando uma diminuição de

aproximadamente 2 ordens de grandeza na magnitude da corrente, podendo essa diferença ser maior, levando em consideração o limite do eletrômetro. Realizando-se novas rampas, o dispositivo pode ser novamente ligado (Figura 5.5g) e, aplicando-se uma ddp alta, o dispositivo pode ser desligado (Figura 5.5h).



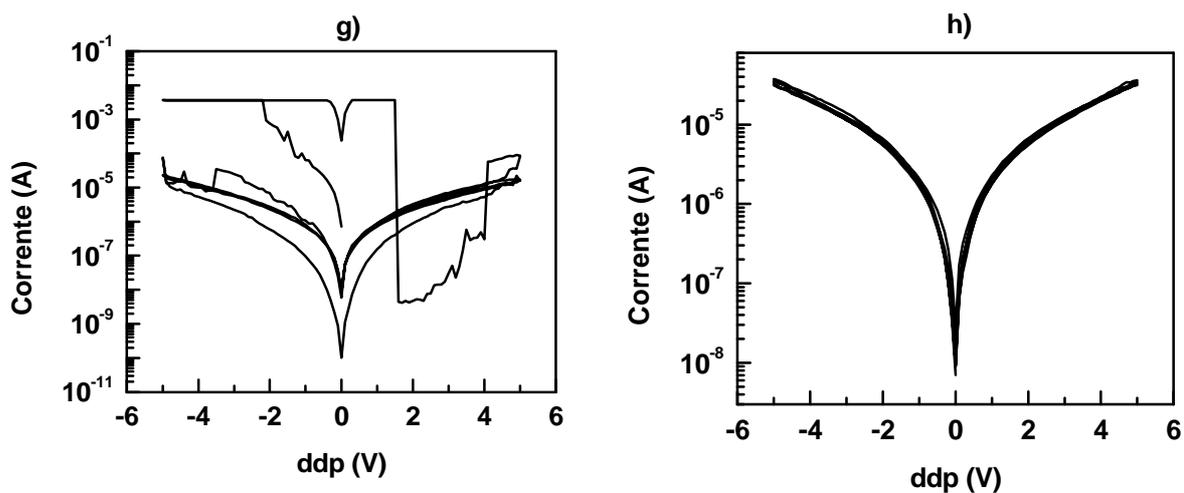


Figura 5.5 – Curvas de corrente obtidas em um capacitor MIM de um filme de PAI de uma camada. A corrente no filme de PAI pode ser chaveada como mostra a seqüência de figuras.

O dispositivo funciona para poucos ciclos, permanecendo no estado desligado após aproximadamente 5 chaveamentos completos. Porém, estudos adicionais estão sendo realizados para otimizar o desempenho do PAI como memória resistiva visando o aumento a razão ligado/desligado da corrente e a vida útil do dispositivo.

## VI. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades elétricas dos polímeros PSQ, SU8 e PAI, visando aplicações em dispositivos de eletrônica orgânica, como os capacitores MIS e OFETs. Devido à importância nos dispositivos eletrônicos, a condução elétrica, capacitância, perda dielétrica, resistividade e rugosidade foram as principais propriedades abordadas.

Medidas de impedância apresentaram valores de  $\tan\delta$  menores que  $10^{-2}$  para todos os filmes estudados indicando que todos os filmes são isolantes de muito boa qualidade. Através das medidas de condução elétrica nos filmes foi possível verificar que a condução elétrica se dá predominantemente por injeção de cargas por efeito Schottky para os filmes de PSQ, SU8 e PAI. Esta conclusão foi obtida através da análise da forma das curvas  $I$  versus  $V$  e por cálculos da constante dielétrica, tendo como referência o valor na literatura igual a 3,5 para o PSQ e SU8, e 4 para o PAI.

Com a resistividade de  $1,8 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ , um filme de PAI de quatro camadas apresenta um valor de resistividade quatro vezes maior do que para um filme de SU8 com quase o dobro da espessura. Portanto, foi mostrado que a PAI apresenta propriedades elétricas melhores que o SU8, e que o PSQ possui as melhores propriedades dentre os 3 materiais.

Filmes de PAI de 1 camada apresentam as piores propriedades dielétricas, com o melhoramento dessas propriedades à medida que se aumenta o número de camadas. Isso ocorre possivelmente devido à redução dos defeitos do filme da camada anterior com o preenchimento deles pela nova camada.

Apresentando baixa rugosidade superficial, alta resistividade, alta capacitância e baixos valores de  $\tan\delta$ , concluímos que os filmes de PAI são suficientemente adequados para o uso em dispositivos da eletrônica orgânica, fato que permitiu a submissão de artigo para

publicação descrevendo o uso do PAI em capacitores MIS e a viabilidade de seu uso em OFETs.

Finalmente, medidas de condução também mostraram que filmes finos de PAI têm propriedades que os tornam candidatos para serem utilizados como memória de chaveamento resistivo. Não foi nosso objetivo abordar os filmes de PAI para esse fim, mas estudos mais detalhados deverão ser realizados para uma melhor compreensão desses resultados.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 BAO, Z.; LOCKLIN, J. Organic Field Effect Transistors, *CRC Press* (2007).
- 2 KLAUK, H. Organic Electronic: Materials, Manufacturing and Applications, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA* (2006)
- 3 SZE, S. M. Physics of Semiconductor Devices, *Wiley Interscience Publication* (1981).
- 4 MARK, J. E. Polymer Data Handbook, *Oxford University Press, Inc* (1999).
- 5 STEUDEL, S.; DE VUSSER, S.; JONGE, S. D.; JANSSEN, D.; VERLAAK, S.; GENOE, J.; HEREMANS, P. Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 4400 (2004).
- 6 HEEGER, A. J.; Braun, D. *United States Patent*, Patent Number: US5.869.350 (1999).
- 7 PETTY, M. C. Langmuir-Blodgett films: an introduction, *Cambridge University Press* (1996).
- 8 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, *Wiley Interscience* (2005).
- 9 LAMB, D. R. Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films, *Spottiswoode, Ballantyne & Co Ltd.*, London (1967).
- 10 ASHCROFT, N. W.; Mermin, N. D. Solid State Physics, *Harcourt College Publishers* (1976).
- 11 SIMMONS, J. G. Poole-Frenkel Effect in Metal-Insulator-Metal Systems, *Physical Review*, vol. 155, p. 657 (1967)
- 12 GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness Parameters, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, p. 133 (2002).
- 13 LIU, C.; LIU, Y. ; FENG, J.; YUAN, Q.; XIE, P.; DAI, D.; ZHANG, R. Synthesis and characterization of two novel functional ladder-like polysilsesquioxanes for nonlinear optical response, *Reactive & Functional Polymers*, vol. 46, p. 213 (2001).
- 14 Torlon Engineering Polymers Design Manual. Amoco Performance Products, Atlanta.
- 15 BALOGH, D. T.; CARVALHO, A. J. F.; Incorporation of Azobenzene Chromophore into Poly(amide-imide). *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, p. 841 (2007).
- 16 International Business Machines Corporation. *United States Patent*, Patent Number: 4882245 (1989).
- 17 SU8: Thick Photo-Resist for MEMS. Disponível em <<http://memscyclopedia.org/su8.html>>, Acesso em 07 de Maio de 2012.
- 18 MENARD, E; NUZZO, R. G.; ROGERS J. A. Bendable Single Crystal Silicon Thin Film Transistors Formed by Printing on Plastic Substrates, *Applied Physics Letters*, vol. 86, p.93507 (2005).
- 19 YILDIRIM, F.; SHLIEWE, R.; BAUHOFER, W.; MEIXNER, R.; GOEBEL, H.; KRAUTSCHNEIDER, W. Gate Insulators and Interface Effects in Organic Thin Films Transistors, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 95, p. 673 (2009).
- 20 NanoSurf EasyScan 2 AFM Operating Instructions. Disponível em <[http://www.scribd.com/doc/25966960/EasyScan-2-AFM-Operating-Instructions#outer\\_page\\_12](http://www.scribd.com/doc/25966960/EasyScan-2-AFM-Operating-Instructions#outer_page_12)>, Acesso em 23 de Maio de 2012.
- 21 PEACOCK, P. W.; ROBERTSON, J. Band Offsets and Schottky Barrier Heights of High Dielectric Constant Oxides, *Journal of Applied Physics*, vol. 92, p. 4712 (2002).

- 
- 22 CAVASOGLU, J.; KUSEFOGLU, S. H. Oleophilic Modification of Poly(vinyl alcohol) Films by Functionalized Soybean Oil Triglycerides, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, p. 2431 (2011).
- 23 CHUA, L. O. Memristor – The Missing Circuit Element, *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, p.5 (1971).
- 24 STRUKOV, D. B.; SNIDER G. S.; STEWART D. R.; WILLIAMS R. S. The Missing Memristor Found, *Nature*, vol. 453, p. 1 (2008).
- 25 HENISCH, H. K.; SMITH, W. R. Switching in Organic Polymer Films, *Applied Physics Letters*, vol. 24, p. 12 (1974).
- 26 BLESSING, R.; PAGNIA, H.; SOTNIK, N. The Electroforming Process in MIM Diodes, *Thin Solids Films*, vol. 85, p. 119 (1981).

## ANEXO I – Código fonte do programa de computador “IV3”

```
function varargout = iv3(varargin)
% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
                  'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @iv3_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn',  @iv3_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn',  [], ...
                  'gui_Callback',    []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before iv3 is made visible.
function iv3_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
% Choose default command line output for iv3
handles.output = hObject;
handles.file=0;
handles.path=0;
handles.dataiv = [];
handles.stress = false;
handles.table = [0 0 0 0 0];
handles.repeat = 1;
handles.VSSCName = ['Voltage (V)      '; 'Step Bias (V)  '; 'Delay (s)      '; 'Stress Time (s)'];
';
handles.ISSCName = ['Current (A)      '; 'Step Curr. (A)'; 'Delay (s)      '; 'Stress Time (s)'];
';
handles.VSCName = ['Start Bias (V)'; 'Stop Bias (V) '; 'Step Bias (V) '; 'Delay (s)
'; 'Waiting (s)  '];
handles.ISCName = ['Start Current (A)'; 'Stop Current (A) '; 'Step Current (A) '; 'Delay (s)
'; 'Waiting (s)  '];

handles.model = true;
set(handles.comptag, 'Enable', 'Off');
handles.source = get(handles.vsourcetag, 'Value'); % se o handles.source=1, ent?o a fonte ? de
tens?o, sen?o ? de corrente
handles.compliance = 0;
set(handles.repeattag, 'String', handles.repeat);
set(handles.tabletag, 'Data', handles.table);
set(handles.starttag, 'UserData', true);
set(handles.plottag, 'UserData', true); % true for linear plot
set(handles.comptag, 'String', handles.compliance);
set(handles.vsourcetag, 'Enable', 'Off');
set(handles.csourcetag, 'Enable', 'Off');
% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

function varargout = iv3_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
varargout{1} = handles.output;

function v = ver_num (handles)
v = false;
[rsize,csize] = size(handles.table);
for r = 1:rsize
    for c = 1:csize
        if isnan(handles.table(r,c))
            v = true;
            c = csize;
            r = rsize;
        end;
    end;
end;

function comptag_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

if ispc && isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'), get(0, 'defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
end;

function v = ver_numeb (hObject)
if isnan(str2double(get(hObject, 'String')))
    uiwait(errordlg(sprintf('NUMBER NUMBER NUMBER', 'Error')));
end;
```

```

        v = false;
    else
        v = true;
    end;

function define_lim (handles)
rsize = size(handles.table);
rsize = rsize(1,1);
min = 9999999999;
max = -9999999999;
for r=1:rsize
    start = handles.table(r,1);
    stop = handles.table(r,2);
    if start > stop
        if start >= max
            max = start;
        end;
        if stop <= min
            min = stop;
        end;
    else
        if start <= min
            min = start;
        end;
        if stop >=max
            max = stop;
        end;
    end;
end;
xlim([min max]);

function res = separa_string (texto,car)
num = size(texto);
num = num(1,2);
t = '';
m = 0;
c = 1;
cv = 1;
for i=1:num
    l = texto(1,i);
    if l ~= car
        t(1,cv) = l;
        cv = cv + 1;
    end;
    if (l == car) || (i == num)
        m(1,c) = str2double(t);
        t = '';
        cv = 1;
        c = c + 1;
    end;
end;
res = m;

function sourcetag_SelectionChangeFcn(hObject, eventdata, handles)
handles.source = get(handles.vsourcetag, 'Value');
if handles.source
    if handles.stress
        set(handles.tabletag, 'ColumnName', handles.VSSCName);
    else
        set(handles.tabletag, 'ColumnName', handles.VSCName);
    end;
else
    if handles.stress
        set(handles.tabletag, 'ColumnName', handles.ISSCName);
    else
        set(handles.tabletag, 'ColumnName', handles.ISCName);
    end;
end;
guidata(hObject, handles);

function comptag_Callback(hObject, eventdata, handles)
if ver_numb(hObject)
    handles.compliance = str2double(get(handles.comptag, 'String'));
    if handles.source
        if (handles.compliance < -3.15 || handles.compliance > 3.15)
            uiwait(errordlg(sprintf('Current compliance must be in the range -3.15 to 3.15
Amperes.', 'Error')));
            handles.compliance = 0;
        end;
    end;
else
    handles.compliance = 0;
end;
set(handles.comptag, 'String', num2str(handles.compliance));
guidata(hObject, handles);

```

```

function addtag_Callback(hObject, eventdata, handles)
handles.table = vertcat(handles.table,[0 0 0 0 0]);
set(handles.tabletag,'Data',handles.table);
guidata(hObject, handles);

function remtag_Callback(hObject, eventdata, handles)
rsize = size(handles.table);
rsize = rsize(1,1);
if rsize > 1
    handles.table(rsize,:) = [];
    set(handles.tabletag,'Data',handles.table);
end;
guidata(hObject, handles);

function tabletag_CellEditCallback(hObject, eventdata, handles)
handles.table = get(hObject,'Data');
guidata(hObject, handles);

function stoptag_Callback(hObject, eventdata, handles)
set(handles.starttag,'UserData',false);
set(handles.starttag,'Enable','On');
set(handles.stoptag,'Enable','Off');

function stresstag_Callback(hObject, eventdata, handles)
handles.stress = get(hObject,'Value');
if handles.stress
    if handles.source
        set(handles.tabletag,'ColumnName',handles.VSSCName);
    else
        set(handles.tabletag,'ColumnName',handles.ISSCName);
    end;
    set(handles.tabletag,'ColumnEditable',[true true true true false]);
    set(handles.plottag,'Enable','Off');
else
    if handles.source
        set(handles.tabletag,'ColumnName',handles.VSCName);
    else
        set(handles.tabletag,'ColumnName',handles.ISCName);
    end;
    set(handles.tabletag,'ColumnEditable',[true true true true true]);
    set(handles.plottag,'Enable','On');
end;
guidata(hObject, handles);

function plottag_Callback(hObject, eventdata, handles)
cla;
if get(handles.plottag,'UserData')
    set(handles.plottag,'UserData',false);
    set(handles.plottag,'String','Linear (y)');
    if not isempty(handles.dataiv)
        semilogy(handles.dataiv(:,1), handles.dataiv(:,3),'k-');
    end;
else
    set(handles.plottag,'UserData',true);
    set(handles.plottag,'String','Log (y)');
    if not isempty(handles.dataiv)
        plot(handles.dataiv(:,1), handles.dataiv(:,2),'k-');
    end;
end;
guidata(hObject, handles);

function l488tag_Callback(hObject, eventdata, handles)
handles.model = get(hObject,'Value');
set(handles.comptag,'Enable','Off');
set(handles.vsourcetag,'Enable','Off');
set(handles.csourcetag,'Enable','Off');
guidata(hObject, handles);

function scpitag_Callback(hObject, eventdata, handles)
if get(hObject,'Value')
    handles.model = false;
    set(handles.comptag,'Enable','On');
    set(handles.vsourcetag,'Enable','On');
    set(handles.csourcetag,'Enable','On');
end;
guidata(hObject, handles);

function opentag_Callback(hObject, eventdata, handles)
og

function trepeattag_Callback(hObject, eventdata, handles)
function trepeattag_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function repeattag_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end
function repeattag_Callback(hObject, eventdata, handles)
if ver_numeb(hObject)
    handles.repeat = str2num(get(handles.repeattag,'String'));
    if (handles.repeat < 1 || handles.repeat > 100000)
        uiwait(errordlg(sprintf('Repeat must be in the range 1 to 100000.','Error')));
        handles.repeat = 1;
    end;
else
    handles.repeat = 1;
end;
set(handles.repeattag,'String',num2str(handles.repeat));
guidata(hObject, handles);

function starttag_Callback(hObject, eventdata, handles)
if ver_num(handles)
    uiwait(errordlg(sprintf('All data in table must be numbers','Error')));
else
    set(handles.starttag,'UserData',true);
    set(handles.starttag,'Enable','Off');
    set(handles.stoptag,'Enable','On');
    set(handles.tabletag,'Enable','Off');
    set(handles.repeattag,'Enable','off');
    if not(handles.model)
        set(handles.comptag,'Enable','Off');
    end;
    set(handles.stresstag,'Enable','Off');
    set(handles.addtag,'Enable','Off');
    set(handles.remtag,'Enable','Off');
    set(handles.l488tag,'Enable','Off');
    set(handles.scpitag,'Enable','Off');
    set(handles.vsourcetag,'Enable','Off');
    set(handles.csourcetag,'Enable','Off');
    if(ischar(handles.file) && ischar(handles.path))
        fileName=strcat(handles.path,handles.file);
    else
        fileName='';
    end;
    [file,path] = uiputfile('*.txt','',fileName);
    if(ischar(file) && ischar(path))
        electrometer=gpib('ni',0,27);
        a=get(electrometer,'status');
        if strcmpi('CLOSED',a)
            fopen(electrometer);
        end;
        set(electrometer,'Timeout',10)

        if handles.model
            fprintf(electrometer,'ClX');
            fprintf(electrometer,'ZlX');
            fprintf(electrometer,'COX');
            fprintf(electrometer,'FlX');
            fprintf(electrometer,'ROX');
            fprintf(electrometer,'DlX');
            fprintf(electrometer,'BOX');
            fprintf(electrometer,'GlX');
            fprintf(electrometer,'OlX');
        else
            fprintf(electrometer,'*RST');
            fprintf(electrometer,':TRACe:CLEAr');
            fprintf(electrometer,':TRACe:POINtS 1');
            fprintf(electrometer,':TRIGger:COUNT 1');
            fprintf(electrometer,':TRIGger:DELay 0');
            if handles.source
                fprintf(electrometer,':SOURce:FUNCTion:MODE VOLTage');
            else
                fprintf(electrometer,':SOURce:FUNCTion:MODE CURRent');
            end;
            fprintf(electrometer,':SOURce:CLEAr:AUTO OFF');
            if handles.source
                fprintf(electrometer,':SENSe:FUNCTion "CURRent"');
                fprintf(electrometer,':SENSe:CURRent:RANGE:AUTO ON');
            else
                fprintf(electrometer,':SENSe:FUNCTion "VOLTage"');
                fprintf(electrometer,':SENSe:VOLTage:RANGE:AUTO ON');
            end;
            if handles.compliance ~= 0
                if handles.source
                    fprintf(electrometer, sprintf('%s ',':SENSe:CURRent:PROTection:LEVel',
num2str(handles.compliance)));
                else
                    fprintf(electrometer, sprintf('%s ',':SENSe:VOLTage:PROTection:LEVel',
num2str(handles.compliance)));
                end;
            end;
        end;
    end;
end;

```

```

end;
fprintf(electrometer, ':FORMat:ELEMents VOLTage,CURRent');
fprintf(electrometer, ':OUTPut ON');
end;

handles.dataiv = [];
handles.path = path;
handles.file = file;
fileName=strcat(handles.path,handles.file);
fidiv=fopen(fileName,'w');
rsize = size(handles.table);
rsize = rsize(1,1);
m = 1;
cla(handles.axesiv);
axes(handles.axesiv);
if handles.stress
    if handles.source
        title('Current - Time', 'FontSize',14);
    else
        title('Voltage - Time', 'FontSize',14);
    end;
else
    define_lim(handles);
    title('Current - Voltage', 'FontSize',14);
end;
ii = 1;
tic;
u = 1;
while((ii <= handles.repeat) && get(handles.starttag, 'UserData'))
    for i=1:rsize
        if handles.stress
            bias = handles.table(i,1);
            step = handles.table(i,2);
            delay = handles.table(i,3);
            stress = handles.table(i,4);

            step = abs(step);
            if(sign(bias) == -1)
                step = step * -1;
            end;
            if i == 1
                b = 0;
            else
                b = handles.table(i-1,1);
            end;
            if ((step ~= 0) && (step ~= bias))
                while((abs(b) <= abs(bias)) && get(handles.starttag, 'UserData'))
                    % model
                    if handles.model
                        fprintf(electrometer, strcat('V', num2str(b), 'X'));
                    else
                        if handles.source
                            fprintf(electrometer, sprintf('%s ', ':SOURCE:VOLTage',
num2str(b)));
                        else
                            fprintf(electrometer, sprintf('%s ', ':SOURCE:CURRENT',
num2str(b)));
                        end;
                    end;
                    set(handles.measuringnowbiastag, 'String', num2str(b));
                    set(handles.measuringnowtag, 'String', 'Initial ramp');
                    b = b + step;
                    pause(delay);
                end;
            end;
            vt1 = -1;
            timer = toc;
            if handles.model
                fprintf(electrometer, strcat('V', num2str(bias)));
            else
                if handles.source
                    fprintf(electrometer, sprintf('%s ', ':SOURCE:VOLTage',
num2str(bias)));
                else
                    fprintf(electrometer, sprintf('%s ', ':SOURCE:CURRENT',
num2str(bias)));
                end;
            end;
            stressT = timer + stress;
            while((timer < stressT) && get(handles.starttag, 'UserData'))
                timer = toc;
                vt2 = floor(timer / delay);
                if(vt2 ~= vt1)
                    if handles.model
                        fprintf(electrometer, 'X');
                    else
                        fprintf(electrometer, ':READ?');
                    end;
                end;
            end;
        end;
        ii = ii + 1;
    end;
end;

```



```

        end;
        set(handles.measuringnowbiastag, 'String', sprintf('Voltage (V):
%s', num2str(handles.dataiv(m,1))));
        set(handles.measuringnowcurrtag, 'String', sprintf('Current (A):
%s', num2str(handles.dataiv(m,2))));
        set(handles.measuringnowtag, 'String', strcat('Running: ', num2str(i), '
Cycle: ', num2str(ii)));
        pause(waiting);
        fprintf(fidiv, '%f, %s, %f\n', handles.dataiv(m,1), num2str(data),
toc);
        point = point + step;
        u = u + 1;
        m = m + 1;
    end;
end;
end;
ii = ii + 1;
end;

set(handles.measuringnowbiastag, 'String', '');
set(handles.measuringnowcurrtag, 'String', '');
set(handles.measuringnowtag, 'String', 'Finished');

pause(0.01);
if handles.model
    fprintf(electrometer, 'VOX');
    fprintf(electrometer, 'OOX');
else
    if handles.source
        fprintf(electrometer, ':SOURce:VOLTage 0.0');
    else
        fprintf(electrometer, ':SOURce:CURRent 0.0');
    end;
    fprintf(electrometer, ':SOURce:CLear');
end;

fclose(electrometer);
delete(electrometer);
clear electrometer;
beep;
fclose('all');
end;

set(handles.starttag, 'UserData', true);
set(handles.starttag, 'Enable', 'On');
set(handles.stoptag, 'Enable', 'Off');
set(handles.tabletag, 'Enable', 'On');
if not(handles.model)
    set(handles.comptag, 'Enable', 'On');
    set(handles.vsourcetag, 'Enable', 'On');
    set(handles.csourcetag, 'Enable', 'On');
end;
set(handles.l488tag, 'Enable', 'On');
set(handles.scpitag, 'Enable', 'On');
set(handles.addtag, 'Enable', 'On');
set(handles.rentag, 'Enable', 'On');
set(handles.stresstag, 'Enable', 'On');
set(handles.repeattag, 'Enable', 'On');

guidata(hObject, handles);
end;

```