

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

EDELSON LUIS PINHEIRO SEZEROTTO JÚNIOR

**Otimização de PVA para uso como dielétrico em eletrônica
orgânica**

PORTO ALEGRE

2022

EDELSON LUIS PINHEIRO SEZEROTTO JÚNIOR

**Otimização de PVA para uso como dielétrico em eletrônica
orgânica**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física, realizado sob orientação do Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov e apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

PORTO ALEGRE

2022

RESUMO

O Álcool Poli Vinílico (PVA) é provavelmente o polímero mais estudado para aplicações dielétricas em dispositivos orgânicos, mas a concentração de grupos OH é capaz de afetar as características desses dispositivos. Uma maneira de reduzir a influência dos grupos OH é reticular o PVA. A reticulação é capaz de deixar a estrutura do material mais rígida, melhorando as propriedades de isolamento do polímero. Isso é feito através de agente reticulante, que cria ligações rígidas entre as moléculas do PVA. Neste trabalho foi usado Dicromato de Amônia (ADC) como agente reticulante. Um problema recorrente nesta tecnologia é a existência de cargas móveis no PVA, que provoca variação dos parâmetros dos dispositivos (por exemplo, tensão limiar dos transistores) após polarização do dielétrico. Como o ADC possui átomo de cromo na sua molécula, foi levantada a hipótese na literatura de que a carga móvel é provocada principalmente pelo excesso da concentração de cromo; contudo, recentemente, descobrimos através de análises com feixes de íons que não cromo, mas sódio incorporado na hidrolização do PVA é o responsável pelas cargas móveis. Partimos para uma purificação do PVA comercial. Neste trabalho, estudamos amostras que foram preparadas sob diferentes regimes, onde os parâmetros que caracterizam cada amostra são a reticulação, a purificação e a velocidade de deposição do PVA. Foram realizadas análises através de medidas elétricas C-V e I-V para comparar as diferentes amostras e verificar os efeitos de cada um dos parâmetros de preparação, a fim de descobrir quais deles proporcionam os melhores resultados para o uso de PVA em aplicações eletrônicas.

Palavras-chave: PVA, ADC, Eletrônica Orgânica, dielétrico, capacitor MOS, MOSFET.

ABSTRACT

Polyvinyl Alcohol (PVA) is probably the most studied polymer for dielectric applications in organic devices, but the concentration of OH groups can affect the characteristics of these devices. One way to reduce the influence of OH groups is to crosslink PVA. Crosslinking can make the material structure stiffer, improving the insulation properties of the polymer. This is done through a crosslinking agent, which creates rigid bonds between PVA molecules. In this work, Ammonium Dichromate (ADC) was used as the crosslinking agent. A recurring problem in this technology is the existence of mobile charges in PVA, which causes variation of device parameters (e.g. threshold voltage of transistors) after dielectric polarization. As ADC contains chromium atoms in its molecule, the hypothesis in the literature is that the mobile charge is mainly caused by an excess concentration of chromium; however, recently, we discovered through ion beam analysis that not chromium, but sodium incorporated in PVA hydrolysis is responsible for the mobile charges. We proceeded with a purification of commercial PVA. In this work, we studied samples that were prepared under different regimes, where the parameters that characterize each sample are crosslinking, purification, and deposition velocity of PVA. Analysis through C-V and I-V curves were performed to compare the different samples and verify the effects of each preparation parameter, in order to discover which ones provide the best results for PVA use in electronic applications.

Keywords: PVA, ADC, Organic Electronics, dielectric, MOS capacitor, MOSFET.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura básica de um capacitor MOS. Fonte: [14]	11
Figura 2 – Princípio de funcionamento de um capacitor (a) de placas paralelas e (b) MOS. Fonte: [14]	11
Figura 3 – Estrutura de um NMOSFET. Fonte: [14]	12
Figura 4 – Comportamento (a) dos níveis de energia, (b) da densidade de cargas, (c) do campo elétrico e (d) da tensão ao longo do capacitor MOS. Fonte: [16] (adaptado)	14
Figura 5 – Tipos de cadeias poliméricas mais comuns: (a) linear, (b) ramificada e (c) com ligações cruzadas. Fonte: [19]	16
Figura 6 – Estruturas de cadeias poliméricas sendo unidas por <i>crosslink</i> . Fonte: [20]	17
Figura 7 – Estrutura de polímero (a) amorfo e (b) semicristalino. Fonte: [19] . . .	17
Figura 8 – Condutividade elétrica de diversos tipos de materiais. Fonte: [19] . . .	18
Figura 9 – Reação química para a obtenção do PVA: (a) polimerização do acetato de vinila resultando no PVAc; (b) reação de hidrolização do PVAc; (c) PVA não completamente hidrolisado (com existência de monômeros com radicais de acetato). Fonte: [19] (adaptado)	19
Figura 10 – A capacitância do capacitor MOS é formada por capacitância do dielétrico e capacitância da camada de depleção, ligadas em série. Fonte: Autoria própria	24
Figura 11 – Níveis de energia de um capacitor MOS para diferentes valores de V_G : (a) banda plana; (b) acumulação; (c) depleção; (d) inversão. Fonte: [14] (adaptado)	25
Figura 12 – Comportamento de alta frequência da capacitância equivalente C do capacitor MOS em função da tensão V_G aplicada no <i>gate</i> . Fonte: [16] .	27
Figura 13 – Tipos de cargas que podem estar presentes em um óxido. Fonte: [16] (adaptado)	27
Figura 14 – Medida de curva C-V com a presença de histerese. Fonte: [40]	28
Figura 15 – Esquema do sistema de medidas de curvas C-V de alta frequência. . . .	29
Figura 16 – Microscópio óptico e ponteira usados para aplicar uma tensão sobre a amostra.	30
Figura 17 – Medidor de precisão LCR HP4284A.	30
Figura 18 – Esquema do medidor de curvas I-V. Fonte: [19]	31
Figura 19 – Analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A (à esquerda) e microscópio óptico (à direita).	31
Figura 20 – Curvas I-V para amostras cuja camada de PVA foi depositada a 2000 rpm.	32

Figura 21 – Curvas I-V para amostras com camada de PVA depositado a: a) 2000 rpm e b) 4000 rpm.	34
Figura 22 – Curvas C-V para amostras com camada de PVA depositado a: a) 2000 rpm e b) 4000 rpm.	35
Figura 23 – Curvas C-V de ida e volta para amostras com camada de PVA depositado a: a) 2000 rpm e b) 4000 rpm.	37
Figura 24 – Concentração de cargas na interface durante a aplicação de uma tensão positiva ao se medir uma curva C-V. Fonte: Autoria própria	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do PVA 100% hidrolisado. Fonte: [39]	21
Tabela 2 – Soluções utilizadas.	22
Tabela 3 – Informações sobre as amostras.	23
Tabela 4 – Tipos de cargas que podem estar presentes em um óxido.	28
Tabela 5 – Valores extraídos a partir das curvas C-V.	35
Tabela 6 – Valores extraídos a partir das curvas C-V de ida e volta.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOS	Capacitor Metal-Óxido-Semicondutor
MOSFET	Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor
NMOSFET	MOSFET de canal n
OFET	Transistor Orgânico de Efeito de Campo
PVA	Álcool Polivinílico
ADC	Dicromato de Amônia
C-V	Capacitância-Tensão
I-V	Corrente-Tensão
PVAc	Acetato de Polivinila
DI-H ₂ O	Água deionizada

LISTA DE SÍMBOLOS

V_G	Tensão entre <i>gate</i> e substrato
V_{th}	Tensão limiar
E_C	Nível de energia do fundo da banda de condução
E_V	Nível de energia do topo da banda de valência
E_{Fi}	Nível de Fermi do semiconductor intrínseco
E_{FM}	Nível de Fermi do metal
E_{FS}	Nível de Fermi do semiconductor
W	Largura da camada de depleção
Q_S	Carga total acumulada no substrato
x	Eixo ao longo da extensão do capacitor MOS
V_{ox}	Variação de tensão ao longo do dielétrico
ϕ_S	Variação de tensão ao longo do substrato
C_{ox}	Capacitância do dielétrico
C_{max}	Capacitância máxima da curva C-V
ϵ_r^{ox}	Constante dielétrica relativa
t_{ox}	Espessura do dielétrico
C_S	Capacitância da camada de depleção
C	Capacitância do capacitor MOS
Q_{ox}	Carga móvel no dielétrico
Q_{Movel}	Densidade superficial de cargas móveis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVOS GERAIS	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	PVA	14
2.1	DIELÉTRICOS ORGÂNICOS	14
2.2	CARACATERÍSTICAS DO PVA	18
3	METODOLOGIA	22
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	22
3.2	CURVAS C-V	23
3.3	CURVAS I-V	30
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	32
4.1	CORRENTE DE FUGA	32
4.2	CONSTANTE DIELÉTRICA	34
4.3	CARGAS MÓVEIS	36
5	CONCLUSÕES	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Embora a microeletrônica tenha diversas aplicações, ela ainda continua sendo relativamente difícil de se integrar com objetos flexíveis - os equipamentos eletrônicos tem seu poder vindo dos circuitos integrados, os quais, além de serem compostos de milhões de componentes eletrônicos (o que os torna caros), apresentam grande dificuldade para serem integrados com materiais flexíveis usados no dia a dia. Para as tecnologias que poderiam criar eletrônica integrada em objetos do cotidiano, uma das maiores promessas são os polímeros condutores. Eles poderiam nos propiciar o desenvolvimento de uma grande variedade de produtos, como por exemplo: embalagens plásticas capazes de monitorar a temperatura e avisar se o alimento dentro delas está propício para o consumo, ou ainda, na hora de fazer a compra, avisar ao supermercado quando o item for colocado dentro do cesto de compras; papéis inteligentes que consigam entender o que está sendo escrito neles; papéis encriptados que só mostrariam a mensagem contida neles após serem desbloqueados^[1]; etc.

Para possibilitar aplicações desse tipo, precisamos ser capazes de desenvolver polímeros com propriedades eletrônicas - dessa necessidade surge um campo de estudo conhecido como Eletrônica Orgânica, que vem ganhando cada vez mais atenção tanto na área acadêmica como na industrial. Nos últimos 30 anos, os Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (OFETs) evoluíram de estruturas utilizadas para caracterização de transporte de carga em materiais orgânicos com baixa condutividade para componentes elementares de tecnologia emergente que permite a integração de diferentes funcionalidades eletrônicas em diversos substratos para as mais variadas aplicações^[2]. Embora seja útil comparar as tecnologias dos dispositivos orgânicos e da microeletrônica convencional à base de silício, é importante notar que elas têm propósitos diferentes. A tecnologia dos dispositivos orgânicos não tem a intenção de substituir a microeletrônica convencional, mas sim complementá-la, abrindo novas oportunidades para aplicações específicas, como circuitos com grande área superficial^[3] e o desenvolvimento de dispositivos com baixo consumo de energia e baixo custo de manufatura^{[3][4]}.

Diferentes polímeros têm sido testados como dielétricos em OFETs, incluindo Cyanoethyl pullulan (CyEPL), Poli-imida, resinas Silsesquioxano, Polinorborno, Polivinilpirrolidona, Polimetacrilato de metila (PMMA) e Poli (4-vinilfenol); além do Álcool Polivinílico (PVA), possivelmente o mais estudado, em grande parte por ser facilmente produzido e devido às suas boas propriedades dielétricas, que incluem ótimas características isolantes (alta resistividade) e uma alta constante dielétrica^{[5][6]}: cerca de 8.0, bem maior que a do dióxido de silício, que é de 3.9. No entanto, ele apresenta alguns problemas, sendo

responsável por instabilidades nas tensões em OFETs^[7]. Essas instabilidades são frequentemente reportadas para o PVA e outros dielétricos semelhantes^{[8][9]}, mas ainda não há um consenso sobre a razão pela qual elas ocorrem^[7], sendo portanto necessário fazer uma melhor caracterização das propriedades desses materiais.

Devido às características dos polímeros, grandes investimentos em pesquisas e aplicações estão sendo feitos atualmente na área de eletrônica orgânica. Além de suas propriedades físico-químicas, características como facilidade de produção e aplicação, flexibilidade e baixo custo de produção chamam a atenção de pesquisadores e empresas interessados nessa área emergente da microeletrônica^{[10][11]}, a qual já rende frutos, seja na área de semicondutores ou na questão de isolamento - por exemplo, é possível encontrar na literatura dispositivos como memórias orgânicas, onde o isolante de porta, com espessura de 120 nm, é feito usando PMMA^[12]. Aplicações como essa nos mostram que a Eletrônica Orgânica tem um potencial muito grande e que deve ser explorado mais a fundo.

Sabe-se que alguns dos parâmetros mais importantes para um correto funcionamento de um dielétrico são sua constante dielétrica, sua corrente de fuga (corrente conduzida por ele; idealmente deveria ser nula) e sua concentração de cargas móveis (cargas elétricas que podem se movimentar em temperatura ambiente na presença de campo elétrico no material). A fim de melhorar esses parâmetros, podemos preparar diferentes amostras de PVA sob diferentes regimes de preparação, e então usá-lo como dielétrico em um dispositivo eletrônico, no qual podemos realizar medidas das grandezas relevantes. Uma maneira comum de alterar as propriedades do PVA é através da adição de *dicromato de amônia* (ADC) - um agente capaz de realizar reticulação do PVA, modificando sua estrutura e alterando suas propriedades. Como o ADC possui átomo de cromo na sua molécula, foi levantada a hipótese na literatura de que a carga móvel é provocada principalmente pelo excesso da concentração de cromo. Recentemente, porém, descobrimos^[13], através de análise com feixes de íons, que não cromo, mas sódio incorporado na hidrolização do PVA é o responsável pelas cargas móveis.

Para medir as grandezas de interesse, iremos nos focar em estudos usando capacitores, dispositivos utilizados para armazenar cargas elétricas. Talvez o tipo mais básico de capacitor seja o modelo de placas paralelas. Nele, temos duas placas condutoras separadas por um material isolante capaz de ser polarizado na presença de um campo elétrico - ou seja, um dielétrico. Quando submetemos o capacitor a uma tensão durante um certo intervalo de tempo, elétrons se acumulam em uma das placas, repelindo elétrons da outra e assim dando origem a uma carga positiva em uma placa e negativa na outra. Com ambas as placas eletricamente carregadas, surge um campo elétrico entre elas, o que faz com que surjam dipolos no dielétrico que tendem a se opor ao campo gerado, diminuindo o campo elétrico líquido entre as placas.

Um modelo mais complexo de capacitor e que será mais relevante para nossa discussão é o capacitor Metal-Óxido-Semicondutor (MOS). Como o nome sugere, ele consiste de um conjunto de três camadas, organizadas conforme a Figura 1, sendo uma de metal, chamada de *porta* ou *gate*, usualmente feita de alumínio; um óxido - mais especificamente, um dielétrico, usualmente dióxido de silício (SiO_2); e uma de material semicondutor, chamada de *substrato*, sendo usualmente silício dopado. O princípio de funcionamento dos dois tipos de capacitores é ilustrado na Figura 2.

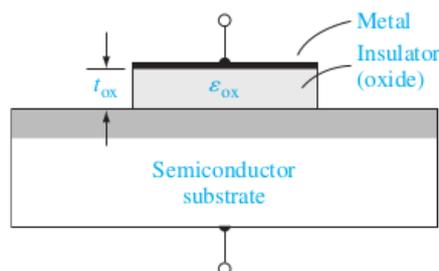


Figura 1 – Estrutura básica de um capacitor MOS. Fonte: [14]

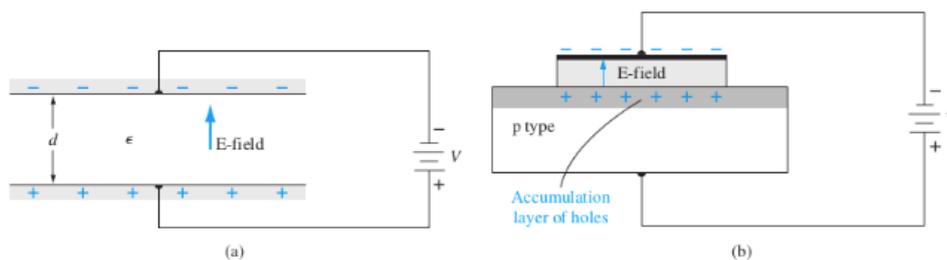


Figura 2 – Princípio de funcionamento de um capacitor (a) de placas paralelas e (b) MOS. Fonte: [14]

No exemplo ilustrado pela figura, temos um substrato semicondutor do tipo *p*, isto é, dopado com átomos aceitadores de elétrons - por exemplo, boro -, o que promove a geração de lacunas, que podem ser representadas através de cargas positivas. Ao submeter a estrutura a uma diferença de potencial V , há uma acumulação de elétrons no *gate*, os quais atraem lacunas do substrato semicondutor, gerando um campo elétrico E do semicondutor para o metal, passando pelo dielétrico. Em um capacitor ideal, não existem cargas no óxido e sua resistência é infinita^{[15][16][17]}.

Um outro dispositivo com uma estrutura bastante semelhante à do capacitor MOS é o Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (MOSFET), sendo uma peça central para a construção das portas lógicas que permitem que dispositivos eletrônicos executem operações *booleanas*, podendo assim serem programados. Existem diferentes tipos de MOSFETs, sendo um dos mais comuns o MOSFET de canal *n* (NMOSFET), ilustrado na Figura 3.

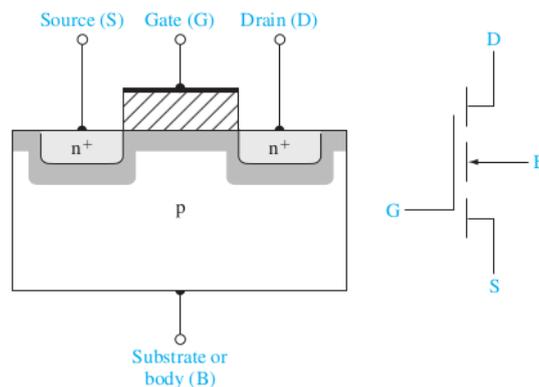


Figura 3 – Estrutura de um NMOSFET. Fonte: [14]

Nele, temos dois terminais conectados a semicondutores do tipo $n+$ (fortemente dopados com átomos doadores de elétrons), sendo um o *dreno* e outro a *fonte*; um terminal conectado a uma camada metálica, chamado *porta* ou *gate* (de forma análoga ao capacitor); e um conectado a um substrato feito de semicondutor tipo p , o qual frequentemente está aterrado, e é em relação a ele que podemos medir as tensões. Quando temos uma tensão no gate $V_G < V_{th}$, sendo V_{th} a tensão limiar (cujo valor é definido pela geometria e composição dos materiais que formam o transistor), a fonte e o dreno não estão conectados e portanto não permitem a passagem de corrente elétrica; porém, quando fazemos $V_G \geq V_{th}$, forma-se um canal conectando as duas regiões do tipo $n+$, de forma que elétrons podem fluir da fonte para o dreno.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo desse trabalho é otimizar o uso do PVA como dielétrico. Embora estejamos interessados especialmente no uso em transistores de efeito de campo, é vantajoso analisar essas propriedades a partir de capacitores, por terem uma estrutura muito semelhante à dos transistores, mas sendo mais simples de serem fabricados; além de que as propriedades medidas em um capacitor valerão também para um transistor.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Preparar amostras de capacitores Al-PVA-Si através de diferentes regimes de preparação - utilizando diferentes níveis de pureza, diferentes espessuras das camadas depositadas e amostras sem e com ADC;
- b. Fazer a análise detalhada das propriedades de suas curvas C-V e I-V;

- c. Avaliar qual regime de preparação oferece melhores resultados, a partir de um conjunto de características de interesse: alta constante dielétrica, baixa concentração de cargas móveis, e uma pequena corrente de fuga.

2 PVA

2.1 DIELÉTRICOS ORGÂNICOS

Um *dielétrico* é um material isolante que pode ser polarizado na presença de um campo elétrico. Isso acontece porque embora suas cargas elétricas não consigam gerar uma corrente, elas podem sofrer variações em suas posições de equilíbrio - cargas positivas são deslocadas na direção do campo elétrico, e cargas negativas, contra ele - dando origem a uma polarização interna do material. A função do dielétrico em um capacitor MOS é evitar que exista passagem de corrente entre a porta e o substrato (corrente de fuga); em um transistor MOSFET, ele desempenha também a função de controlar a tensão V_{th} necessária para formar um canal condutor entre a fonte e o dreno.

Para entendermos mais a fundo como isso acontece, vamos analisar a Figura 4, que mostra como os níveis de energia, a densidade de cargas, o campo elétrico e a tensão se comportam ao longo da extensão do capacitor (estamos considerando um substrato tipo p).

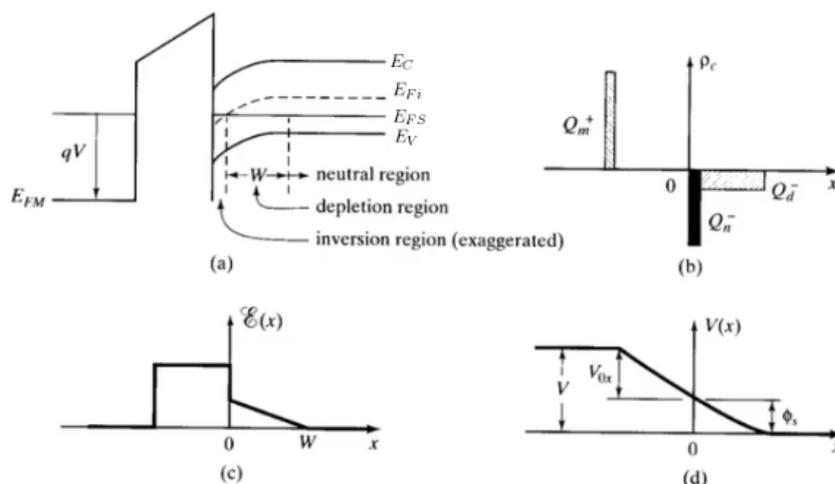


Figura 4 – Comportamento (a) dos níveis de energia, (b) da densidade de cargas, (c) do campo elétrico e (d) da tensão ao longo do capacitor MOS. Fonte: [16] (adaptado)

Na Figura 4a, a região à esquerda representa o *gate*; a região central é o dielétrico; e a região à direita é o substrato. $q \approx 1.6 \times 10^{-19} C$ é a carga elementar; V é a tensão entre o *gate* e o substrato; E_C e E_V são os níveis de energia, respectivamente, das bandas de condução e de valência do semiconductor; E_{Fi} é o nível de Fermi do semiconductor intrínseco; E_{FM} é o nível de Fermi do metal; e E_{FS} é o nível de Fermi do semiconductor. O que a figura está indicando é que a aplicação de uma tensão no *gate* faz com que haja uma queda de potencial tanto no dielétrico quanto no substrato - nesse último, a queda

de tensão dá origem a duas regiões ou camadas, sendo uma delas a *camada de inversão*, onde temos $E_{Fi} < E_{FS}$; e a outra a *camada de depleção* - na qual há uma queda no valor de E_{Fi} , mas sem fazê-lo se tornar menor que E_{FS} - que se estende por uma distância W .

As variações nos níveis de energia levam a uma distribuição de cargas, a qual é representada na Figura 4b. Q_d^- é a carga na camada de depleção; Q_n^- a carga na camada de inversão; e Q_m^+ é a carga acumulada no metal. Pela lei de conservação de carga, temos que

$$Q_m^+ = -Q_S = Q_d^- + Q_n^- \quad (2.1)$$

onde por conveniência definimos a grandeza Q_S conforme a Equação 2.1. Na Figura 4c vemos como o campo elétrico E varia ao longo da extensão x do capacitor (a origem do eixo x está na interface entre o dielétrico e o substrato). Integrando a função de distribuição do campo elétrico, obtemos a variação de tensão $V(x)$, representada na Figura 4d. Nela, $V = V_G$ é a tensão total entre o *gate* e o substrato; V_{ox} é a queda de tensão ao longo do dielétrico; e ϕ_S é a queda de tensão ao longo do substrato. As quedas de tensão estão relacionadas pela equação

$$V_G = V_{ox} + \phi_S \quad (2.2)$$

A queda de tensão no dielétrico faz com que haja uma separação entre uma quantidade $|Q_S|$ de cargas positivas e negativas (dando origem ao campo elétrico interno), e assim podemos associar a ele uma capacitância C_{ox} de acordo com a Equação 2.3.

$$V_{ox} = \frac{|Q_S|}{C_{ox}} \quad (2.3)$$

Pode ser demonstrado que C_{ox} é calculado como

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r^{ox} A}{t_{ox}} \quad (2.4)$$

onde ϵ_r^{ox} é a permissividade relativa ou *constante dielétrica* do dielétrico, que mede o quão facilmente ele se polariza - quanto maior a constante dielétrica, menor o valor do campo elétrico dentro do dielétrico; $\epsilon_0 \approx 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ é a permissividade do vácuo; A é a área superficial do capacitor; e t_{ox} é a espessura do dielétrico. Com isso, temos que um alto valor de ϵ_r^{ox} leva a um alto C_{ox} , que por sua vez diminui o valor de V_{ox} . Em outras palavras, quanto mais polarizável for um dielétrico, menor vai ser a queda de tensão que ele provoca, fazendo com que a tensão aplicada sobre o *gate* caia majoritariamente sobre

o substrato, tornando mais fácil de atingir a tensão limiar V_{th} necessária para a condução de corrente; dessa forma, dielétricos com altas constantes dielétricas são desejáveis para uso em MOSFETs.

Analisando a Equação 2.4, percebemos que uma outra forma de obter menores tensões de operação é utilizando materiais de pequena espessura t_{ox} . O uso de dielétricos extremamente finos já foi testado, garantindo tensões de operação abaixo de $-1V$ e com baixas correntes de fuga; porém, a produção desses filmes é muito complexa e não pode ser aplicada em grandes áreas, inviabilizando a produção de dispositivos flexíveis de baixo custo^[18].

Conforme já mencionado, um dielétrico pode permitir a passagem de uma corrente de fuga, o que não desejamos que aconteça. Assim, vale a pena analisarmos como se dá a condução de corrente no PVA. Primeiramente, devemos ter em mente que o PVA é um polímero. Polímeros são moléculas estruturadas em longas cadeias (macromoléculas), de elevada massa molecular (g/mol), cujas configurações mais comuns são a linear, a ramificada e a de ligações cruzadas, conforme a Figura 5.

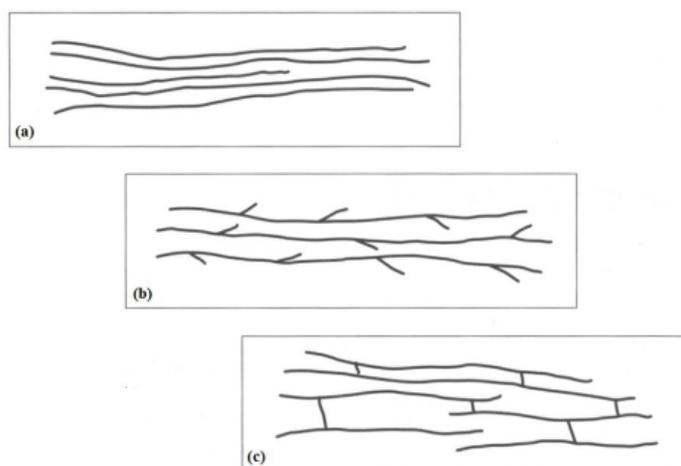


Figura 5 – Tipos de cadeias poliméricas mais comuns: (a) linear, (b) ramificada e (c) com ligações cruzadas. Fonte: [19]

Cadeias lineares ou ramificadas podem ser convertidas em cadeias com ligações cruzadas em um processo chamado de *reticulação* ou *crosslink*, ilustrado na Figura 6. Nele, cadeias poliméricas se unem através de ligações covalentes ou iônicas, promovendo mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero.

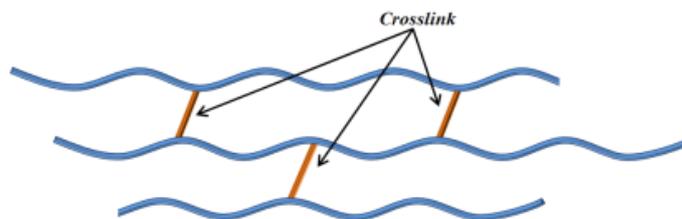


Figura 6 – Estruturas de cadeias poliméricas sendo unidas por *crosslink*. Fonte: [20]

Quanto à sua organização, as cadeias poliméricas podem ser completamente amorfas ou semicristalinas (i.e. contendo algumas regiões amorfas, e outras cristalinas) conforme ilustrado na Figura 7, porém não é possível de se obter um polímero 100% cristalino porque, durante a cristalização, a viscosidade do meio aumenta, fazendo com que as cadeias não tenham mobilidade para se arranjar na estrutura cristalina^[19]; além disso, normalmente apenas uma parte da molécula adota a ordenação necessária^[21].

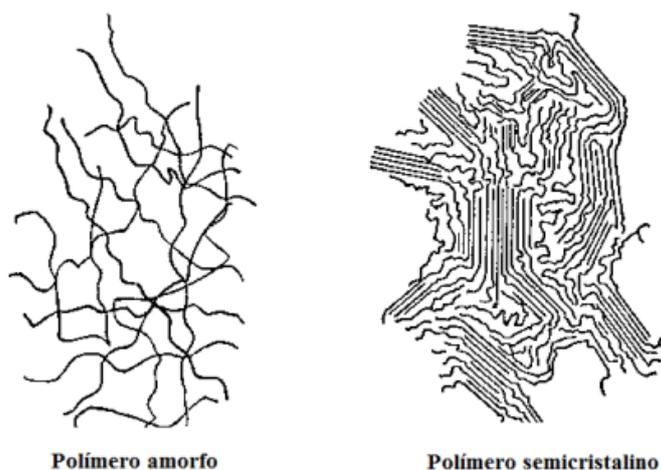


Figura 7 – Estrutura de polímero (a) amorfo e (b) semicristalino. Fonte: [19]

Os átomos nos polímeros estão unidos através de ligações covalentes e algumas vezes ligações iônicas. As ligações covalentes são extremamente fortes, fazendo com que cargas elétricas não possam se mover tão facilmente; e como a condutividade está ligada ao movimento de elétrons ou íons do material, polímeros isolantes apresentam condutividades muito baixas. Quando, de alguma maneira, surge uma corrente de fuga, isso deve-se ao transporte de íons livres ou elétrons pelo mecanismo de *hopping*, que ocorre através de saltos entre estados localizados. Na Figura 8 podemos comparar as condutividades de alguns materiais.

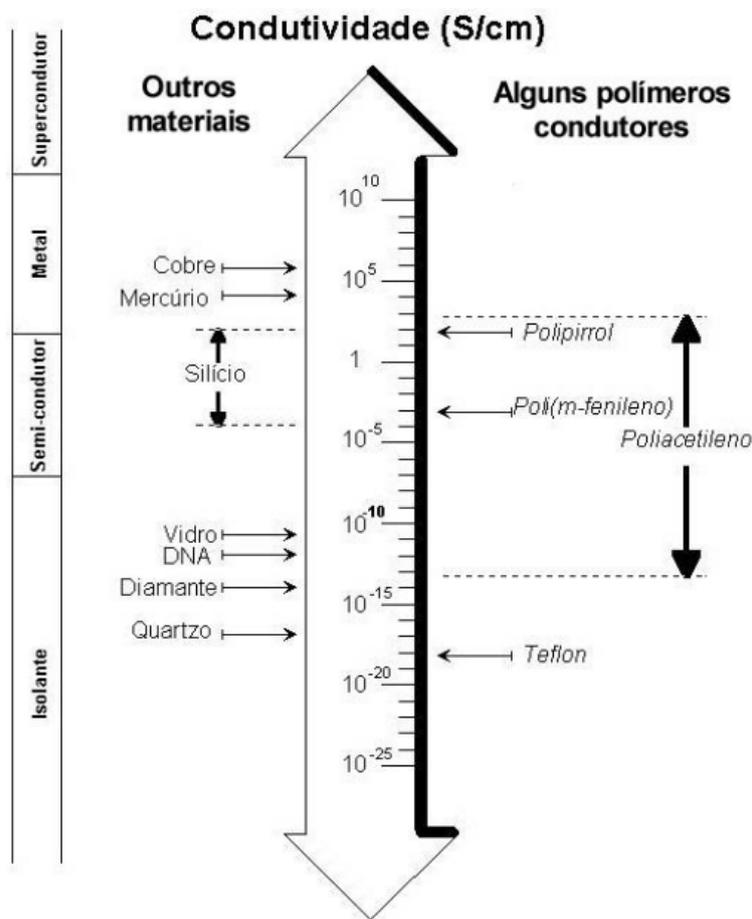


Figura 8 – Condutividade elétrica de diversos tipos de materiais. Fonte: [19]

A condução elétrica só ocorre em cadeias poliméricas lineares, pois esse tipo de fenômeno não acontece entre as cadeias poliméricas. Logo, é praticamente impossível um polímero ser condutivo caso tenha passado por um processo de *crosslink*^[22], que pode ser feito, por exemplo, através do uso de um agente reticulante, que, nesse trabalho, foi escolhido como sendo o ADC.

2.2 CARACATERÍSTICAS DO PVA

O PVA é provavelmente o polímero para o qual há mais estudos analisando seu uso como material dielétrico em transistores orgânicos devido à sua versatilidade, alta solubilidade em água, baixo custo, não-toxicidade, rede hidrofílica flexível e, principalmente, devido a suas características eletrônicas tais como ótimas propriedades isolantes e uma alta constante dielétrica^{[7][23][8]}. O PVA é um polímero semicristalino, sendo predominantemente produzido e usado para aplicações não-eletrônicas^[1] - entre elas, podemos citar^[24]: substituições de cartilagem, lentes de contato e colírios^[25]; na China, é usado como colóide

protetor para fazer dispersões de PVAc; no Japão, seu principal uso é a produção de fibra de Vinyon^[26]; entre várias outras.

Diferentemente da maioria dos polímeros sintéticos, o PVA é obtido através de duas reações químicas consecutivas de acetato de vinila, sendo elas a *polimerização* e a *hidrólise*, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 9. Como mostra a figura, o PVA é produzido pela hidrólise do acetato de polivinila (PVAc), o qual é obtido da polimerização do acetato de vinila^[1]. A reação de hidrólise é incompleta, resultando em polímeros com diferentes graus de hidrólise^[23]. Considerando que os grupos hidroxila agem como sítios reticulantes capazes de formar ligações de hidrogênio entre cadeias adjacentes, o fato do PVA poder contar com diferentes graus de hidrólise e diferentes tamanhos de cadeia torna possível a existência de variados tipos de PVAs, com diferentes características e aplicações^{[1][19]}.

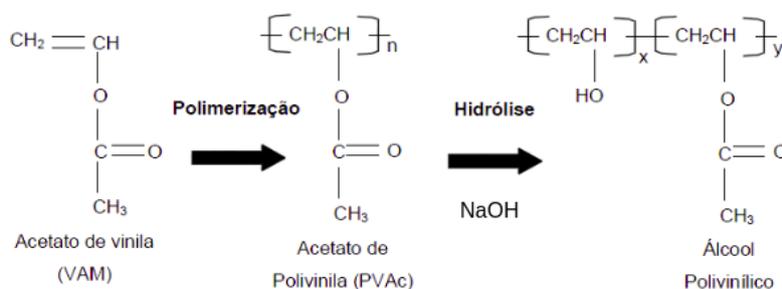


Figura 9 – Reação química para a obtenção do PVA: (a) polimerização do acetato de vinila resultando no PVAc; (b) reação de hidrólise do PVAc; (c) PVA não completamente hidrolisado (com existência de monômeros com radicais de acetato). Fonte: [19] (adaptado)

O grau de hidrólise está relacionado à quantidade de grupos hidroxila (OH) presente no material. Uma comparação entre PVA e outros polímeros indicou que suas características isolantes são significativamente afetadas pela concentração de grupos OH^[27], e são melhoradas quando o PVA passa por *crosslink*^{[28][11]}, o qual pode ser feito pelo uso de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos^[29]. Na literatura, entre os agentes reticulantes testados para o PVA encontramos o melanina-co-formaldeído^{[30][31]}, o ADC^{[32][33]} e o glutaraldeído^[34]. Há ainda um trabalho^[28] mostrando que a melhor escolha para o preparo do PVA como dielétrico orgânico é como uma cadeia com ligações cruzadas com alta massa molecular e hidrólise incompleta.

A hidrólise incompleta é vantajosa porque a solubilidade do PVA em água, necessária para que ele possa ser depositado sobre o substrato, está relacionada ao seu grau de hidrólise - quanto mais hidrolisado, maior é a dificuldade na diluição do PVA em água, devido às ligações de hidrogênio promovidas pelos grupos OH; por outro lado, no PVA

parcialmente hidrolisado, os grupos acetato residuais promovem interações de *Van der Waals*, que são mais fracas que as ligações de hidrogênio e, portanto, mais fácil se torna a entrada de água nos novos poliméricos, aumentando a solubilidade em água. Para o PVA 100% hidrolisado, torna-se necessária alta temperatura na diluição em água, já que as regiões cristalinas do material possuem altas energias associadas à dissolução e essas são rompidas com o aumento da temperatura^[19]. Depois de diluído a solução permanece estável em temperatura ambiente^[35]. O grau de hidrolização também influencia diretamente outras propriedades, tais como tensão interfacial, compatibilidade, reologia, cinética das reações, entre outras^[2].

É importante também apontar que durante a hidrólise do PVAc, alguns grupos acetato vindos do polímero acabam se ligando a íons de sódio vindos do hidróxido de sódio (NaOH), dando origem a acetato de sódio, o qual se apresenta comumente como contaminação no polímero comercial. Contaminações podem agir como cargas móveis e interferirem no desempenho do dielétrico, prejudicando o funcionamento do transistor, como discutido por Egginger e colaboradores^{[2][8]}, sendo necessário portanto realizar uma purificação do material.

Muitos estudos tem sido feitos ao longo dos anos sobre o uso de PVA como dielétrico de porta. O efeito de impurezas foi discutido por Egginger e colaboradores, que recomendam extensivas purificações^{[7][8]}. Uma comparação entre PVA e PVP indica que as características dos dispositivos são afetadas significativamente pela concentração de grupos OH^[27]. A reticulação do PVA foi analisada por Bettinger e colaboradores, que concluíram que dispositivos com PVA não reticulado apresentam melhor desempenho^[11]. Entretanto, Machado e colaboradores propuseram que as propriedades de isolamento do polímero podem ser significativamente melhoradas através do processo de reticulação, aumentando também a imunidade a umidade e solventes^[36]. A concentração e a composição do agente reticulante também já foram avaliadas^{[36][37]}. Além disso, o estudo detalhado da dinâmica molecular do PVA por espectroscopia dielétrica e análise mecânico-dinâmica em uma larga faixa de temperaturas esclareceu os movimentos moleculares do polímero^[38]. Na Tabela 1, podemos conferir algumas das propriedades do PVA 100% hidrolisado.

Tabela 1 – Propriedades físicas do PVA 100% hidrolisado. Fonte: [39]

PROPRIEDADES	DADOS
Forma	Pó granulado
Cor	Branca
Calor específico (cal/g · °C)	0.4
Constante dielétrica relativa	7.5 - 8
Resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$(3.1 - 3.8) \times 10^7$
Condutividade térmica (W/mK)	0.2
Índice de refração (filme) a 20 °C	1.49 - 1.55
Densidade (sólido)	1.19 - 1.31
T_g (°C)	75 - 85
Ponto de fusão (°C)	230
Estabilidade ao calor	Baixa degradação até 100 °C

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesse trabalho, a caracterização do PVA foi feita usando dois tipos de medidas: as curvas *capacitância-tensão* (C-V) e *corrente-tensão* (I-V), que serão melhor detalhadas mais adiante. Para realizar essas medidas, foram preparados um conjunto de diferentes amostras utilizando PVA adquirido da Sigma Aldrich, tendo peso molecular de 31000 - 50000 g/mol e hidrolização de 87-89%. Cada amostra consiste de um capacitor MOS com PVA produzido sob um regime diferente - com ou sem purificação e com ou sem ADC; todas foram preparadas com 10 ml de H₂O e com 0.5 g de PVA. As soluções usadas estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Soluções utilizadas.

SOLUÇÃO	DESCRIÇÃO
D0	10 ml de H ₂ O, 0.5 g de PVA sem purificação e sem ADC
D3	10 ml de H ₂ O, 0.5 g de PVA sem purificação e com 80 µg de ADC – corresponde a 16% ADC/PVA w/w
DX0	10 ml de H ₂ O, 0.5 g de PVA com purificação e sem ADC
DX3	10 ml de H ₂ O, 0.5 g de PVA com purificação e com 80 µg de ADC – corresponde a 16% ADC/PVA w/w

A purificação, que conforme já comentado, serve para reduzir parcialmente as impurezas de acetato de sódio, foi feita da seguinte forma: 10 g de PVA foram aquecidos em 30 ml de álcool etílico puro (> 96%) até 70 °C e mantidos por 2.5 horas nesta temperatura com agitação magnética. Posteriormente, o PVA foi secado em 110 °C por duas horas em ar atmosférico.

A preparação foi iniciada com a clivagem da lâmina de silício (100) de 4 polegadas tipo *n* com resistividade de 3-9 Ω · cm, polida de um dos lados em pedaços de 2 × 2 cm². A seguinte limpeza foi feita:

1. 10 minutos, 120 °C em solução “piranha” (4 partes de ácido sulfúrico, H₂SO₄) : 1 parte de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) - remoção de impurezas orgânicas e partículas da clivagem;
2. 5 minutos em água deionizada (DI-H₂O) corrente;

3. 1 minuto, temperatura ambiente (RT) em H₂O:HF - 10:1 em recipiente plástico - remoção de óxido nativo;
4. 5 minutos em água DI-H₂O corrente;
5. Secagem com N₂;
6. *Spin-coating* com velocidades de rotação de 2000 e 4000 rpm durante 50 segundos;
7. Recozimentos a 130 °C por 1 hora foram realizados no prato quente em ar atmosférico.

Conforme explicado no item 6, para cada solução, o PVA foi depositado no substrato por *spin-coating* usando duas velocidades de rotação diferentes - 2000 e 4000 rpm; dessa forma, foram obtidas 8 amostras. A Tabela 3 reúne as informações que descrevem cada amostra, que são as concentrações de ADC e as espessuras das camadas de PVA depositada, as quais foram medidas por reflexão de luz com comprimento de onda variável, usando índice de refração extraído de medidas de elipsometria.

Tabela 3 – Informações sobre as amostras.

AMOSTRA	ADC/PVA (w/w %)	ESPESSURA (nm)
D0-2000	0	158 ± 2.5
D3-2000	16	155 ± 1.5
DX0-2000	0	167 ± 3.0
DX3-2000	16	174 ± 2.0
D0-4000	0	105 ± 1.5
D3-4000	16	101.5 ± 1.0
DX0-4000	0	115 ± 2.5
DX3-4000	16	115 ± 4.0

Contatos de alumínio de diâmetros de 200 µm e espessura de 500 nm são depositados sobre o PVA usando evaporação resistiva de cadinho de tungstênio. Máscara mecânica foi usada para a definição dos contatos durante a evaporação.

3.2 CURVAS C-V

As curvas C-V nos fornecem informações sobre praticamente todas as grandezas relevantes para um capacitor/transistor, como V_{th} , concentração de dopantes no substrato, espessura do dielétrico, estados de interface, entre outras, incluindo as que estaremos interessados nesse trabalho, que são a concentração de cargas móveis (íons de Na⁺ vindos da dissolução

do acetato de sódio) no dielétrico e sua constante dielétrica. A única coisa que não conseguimos medir através dessas curvas é a corrente de fuga através do dielétrico, e para isso usaremos as curvas I-V.

Para entender o que essas medidas representam e como obter as informações de interesse, precisamos analisar mais a fundo a física de um capacitor MOS. Primeiramente, é preciso compreender que um capacitor MOS pode ser visto como um conjunto de duas capacitâncias ligadas em série, conforme a Figura 10. Aqui vamos estabelecer uma convenção que valerá para o resto do texto: o termo *interface* será usado para se referir à interface entre o dielétrico e o substrato, a menos que especificado de outra forma.

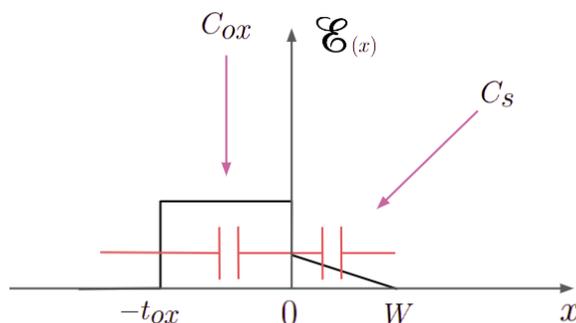


Figura 10 – A capacitância do capacitor MOS é formada por capacitância do dielétrico e capacitância da camada de depleção, ligadas em série. Fonte: Autoria própria

Na figura, temos o campo elétrico ao longo da extensão do capacitor, conforme já apresentado na Figura 4c. Nessa representação, um capacitor, de capacitância C_{ox} , está ligado entre o metal e a interface, ou seja, temos uma placa em $x = -t_{ox}$ e outra em $x = 0$; e outro, de capacitância C_s , entre a interface e o término da camada de depleção; ou seja, temos uma placa em $x = 0$ e outra em $x = W$. Como os nomes sugerem, C_{ox} é uma capacitância associada ao dielétrico (óxido), e C_s , ao substrato. Temos ainda uma capacitância equivalente C definida pela relação

$$C = \frac{dQ_m}{dV_G} \quad (3.1)$$

onde Q_m é o mesmo definido na Figura 4b e V_G está relacionado com as tensões no dielétrico e no substrato conforme a Equação 2.2.

Um outro aspecto importante são as características dos níveis de energia em um capacitor MOS em função da tensão V_G aplicada no *gate*, os quais estão representados na Figura 11. A figura considera o caso em que temos um substrato do tipo p , mas as conclusões podem ser facilmente estendidas para os do tipo n .

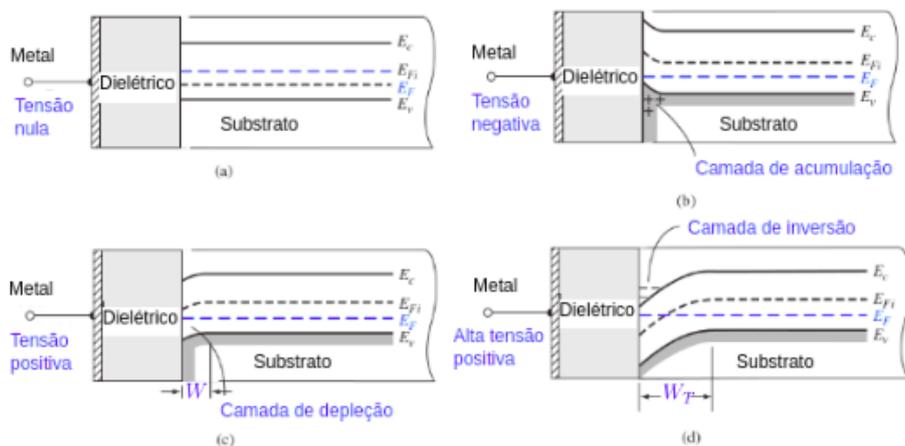


Figura 11 – Níveis de energia de um capacitor MOS para diferentes valores de V_G : (a) banda plana; (b) acumulação; (c) depleção; (d) inversão. Fonte: [14] (adaptado)

A Figura 11a representa a condição de *banda plana*, onde não há tensão aplicada no *gate* (isto é, $V_G = 0$). Nesse caso, os níveis de energia se mantêm constantes ao longo da extensão do substrato e não há acumulação de cargas.

A Figura 11b representa o caso para $V_G < 0$. Nesse caso, há uma acumulação de cargas negativas na interface metal/dielétrico, fazendo com que os níveis de energia próximos à interface dielétrico/substrato sejam “dobrados” para cima, o que faz com que lacunas sejam atraídas para próximo da interface, tornando essa região positivamente carregada e dando origem a uma *camada de acumulação*.

A Figura 11c representa o caso para $0 < V_G < V_{th}$. Nessa situação, há uma acumulação de cargas positivas na interface metal/dielétrico, fazendo com que os níveis de energia próximos à interface dielétrico/substrato sejam “dobrados” para baixo, o que faz com que lacunas sejam afastadas para longe da interface, tornando essa região negativamente carregada e dando origem a uma *camada de depleção*, que se estende por uma região W a partir da interface. Nessa situação, o nível de Fermi intrínseco (representado na figura por E_{Fi}) é menor que na situação de banda plana (11a), mas ainda maior que o nível de Fermi do material dopado (representado na figura por E_F).

A Figura 11d representa o caso para $V_G \geq V_{th}$. Nessa situação, passamos a ter uma região na qual $E_{Fi} > E_F$, a qual é chamada de *camada de inversão forte*. Em um transistor, é essa a camada que forma o canal de condução entre fonte e dreno.

Tendo em mente os conceitos acima apresentados, podemos desenvolver a Equação 3.1 para encontrar a dependência de C com C_{ox} e C_S :

$$C = \frac{dQ_m}{dV_{ox} + d\phi_S} = \left(\frac{1}{\frac{dQ_m}{dV_{ox}}} + \frac{1}{\frac{dQ_m}{d\phi_S}} \right)^{-1} = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_S}} \quad (3.2)$$

C_{ox} é constante, porque depende apenas da espessura do dielétrico e do material do qual ele é feito; porém C_S muda porque depende da largura da camada de depleção - assim, ela pode ir de um valor (idealmente) infinito, quando a largura da camada de depleção é zero e o capacitor está na condição de acumulação (conforme ilustrada na Figura 11b); até um valor mínimo, quando a camada de depleção atinge a largura máxima W - note que a largura não aumenta mais que isso porque a partir desse ponto, um aumento na diferença de potencial faz com que comece a surgir uma camada de inversão, e não com que a de depleção aumente. Quando $C_S = \infty$ (e aqui devemos interpretar a igualdade como uma idealização matemática; fisicamente essa situação corresponde a uma capacitância muito alta), pela equação 3.2, teremos $C = C_{ox}$. Fisicamente, isso significa que quando o capacitor está na condição de acumulação, para a qual não há região de depleção, a sua capacitância depende unicamente do dielétrico. Conforme a camada de depleção vai abrindo, C_S vai diminuindo, até atingir seu valor mínimo. Pela equação 3.2, notamos que isso significa que C também diminui até atingir um valor mínimo C_{min} .

Para medirmos uma capacitância, precisamos gerar uma pequena variação de tensão, que por sua vez gera uma pequena variação na carga $|Q_S|$, de forma que podemos calcular a capacitância em um certo ponto V_G como sendo a razão entre essas duas variações. Ou seja, precisamos fazer a tensão variar ao redor de cada ponto V_G , e por essa razão, para medir a capacitância do capacitor MOS, usamos uma tensão $V(V_G, t)$ (sendo t o tempo) de acordo com a Equação 3.3.

$$V(V_G, t) = V_G + V_1 \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

onde $V_1 \ll V_G$ é a amplitude de oscilação da tensão ao redor de V_G . O parâmetro ω é a frequência da oscilação do sinal, e dependendo de seu valor, a curva C-V pode ter comportamentos diferentes, porque a camada de inversão leva um certo tempo para responder a uma variação de tensão. Nesse trabalho, estaremos interessados no regime de altas frequências, e nesse caso, a camada de inversão não é afetada pelas variações de tensão porque elas ocorrem muito rapidamente (a camada de inversão tem uma resposta mais lenta do que a de depleção), de forma que após atingir a capacitância C_{min} , não há mais variações na capacitância equivalente porque a partir desse ponto a tensão não afeta mais a camada de depleção. O comportamento de $C(V_G)$ para um capacitor MOS com substrato tipo p no regime de alta frequência está ilustrado na Figura 12.

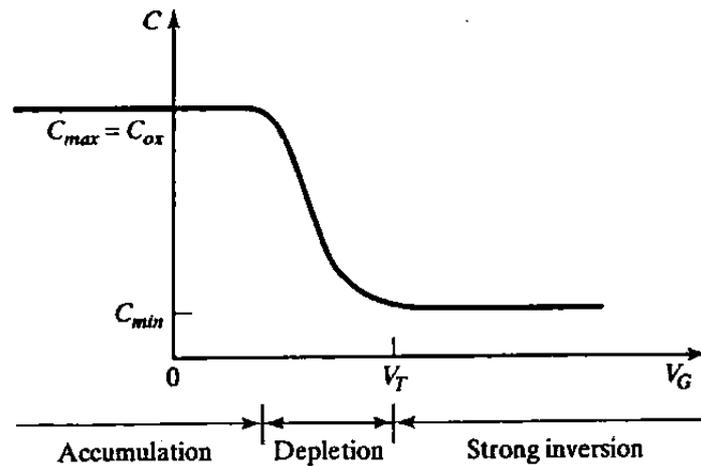


Figura 12 – Comportamento de alta frequência da capacitância equivalente C do capacitor MOS em função da tensão V_G aplicada no *gate*. Fonte: [16]

Um conceito importante aqui é o de cargas no óxido - cargas livres presentes no óxido/dielétrico, que podem afetar o funcionamento do capacitor/transistor. Em geral, há 4 tipos de cargas que podem estar presentes no óxido, representadas na Figura 13 (que considera o óxido como sendo SiO_2 , mas a análise também é válida para o PVA).

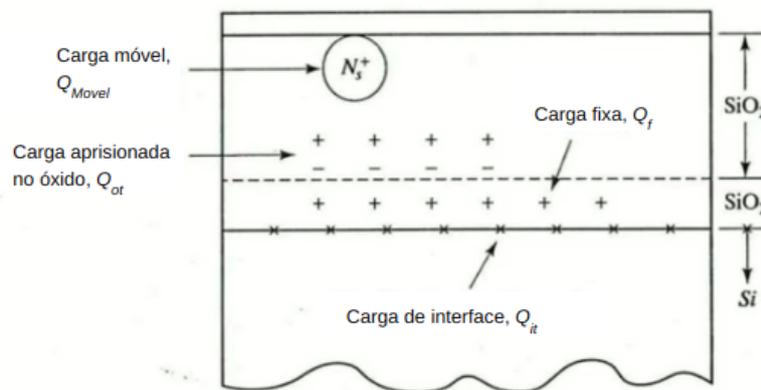


Figura 13 – Tipos de cargas que podem estar presentes em um óxido. Fonte: [16] (adaptado)

Os tipos de cargas estão esquematizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Tipos de cargas que podem estar presentes em um óxido.

SÍMBOLO	NOME
Q_{Movel}	Carga móvel
Q_f	Carga fixa
Q_{it}	Carga de interface
Q_{ot}	Carga aprisionada no óxido

Todas essas cargas são prejudiciais porque elas alteram o valor de V_{th} , e como elas em geral não são criadas na mesma quantidade em todos os capacitores/transistores, isso dá origem a uma variabilidade em V_{th} . Essas quatro cargas dão origem à carga total Q_{ox} do óxido, conforme indicado na Equação 3.4.

$$Q_{ox} = Q_{Movel} + Q_f + Q_{it} + Q_{ot} \quad (3.4)$$

A presença de cargas móveis Q_{Movel} se reflete em uma curva C-V através do fenômeno da *histerese*, representado na Figura 14, que mostra uma medida típica de curva C-V para o PVA.

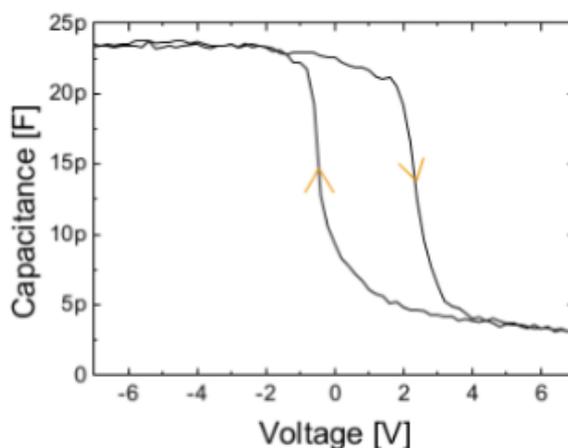


Figura 14 – Medida de curva C-V com a presença de histerese. Fonte: [40]

Nesse tipo de medida, primeiramente a capacitância é calculada variando-se a tensão V_G de um valor inicial V_{Gi} até um valor final V_{Gf} , dando origem à curva à direita na figura (com a seta indicando o sentido em que se variou a tensão no gate). Se o PVA possuir cargas móveis, essa variação de tensão faz com que elas se acumulem em uma das interfaces metal/dielétrico ou dielétrico/substrato (dependendo do sinal dessas cargas), causando alterações na queda de tensão ao longo do dielétrico (conferir Figura 4d), o que afeta a tensão que cai sobre o substrato e portanto altera sua tensão limiar. Agora quando

fazemos o caminho inverso, variando V_G indo de V_{Gf} para V_{Gi} , V_{th} não é o mesmo que na curva inicial, de modo que a curva C-V nesse trajeto é deslocada de forma a passar pelo novo ponto V_{th} , dando origem à curva à esquerda da figura. Quanto maior a área compreendida entre as duas curvas, maior é o efeito de histerese, o qual idealmente deve ser o menor possível (porque a presença de histerese indica que há variabilidade em V_{th}).

O equipamento que realiza as medidas C-V de alta frequência está representado na Figura 15^[41]. A amostra é fixada através de vácuo em uma base condutora que está ligada a um controlador de temperatura que pode atingir até 300 °C medidos através de um termopar em contato com a base. Uma ponteira de tungstênio é então posicionada sobre o capacitor presente na amostra por meio de posicionadores xyz e com o auxílio de um microscópio óptico (Figura 16). A base e a ponteira estão ligadas a um medidor de precisão LCR HP4284A (Figura 17), que por sua vez é controlado por um software via interface GPIB. O medidor LCR aplica uma tensão DC superposta ao sinal AC de baixa amplitude e alta frequência (conferir Equação 3.3). O software utilizado para as medidas foi o Agilent® VEE Pro 6.2. Este possui interface gráfica que facilita o monitoramento dos processos, aquisição e análise de dados^[19].

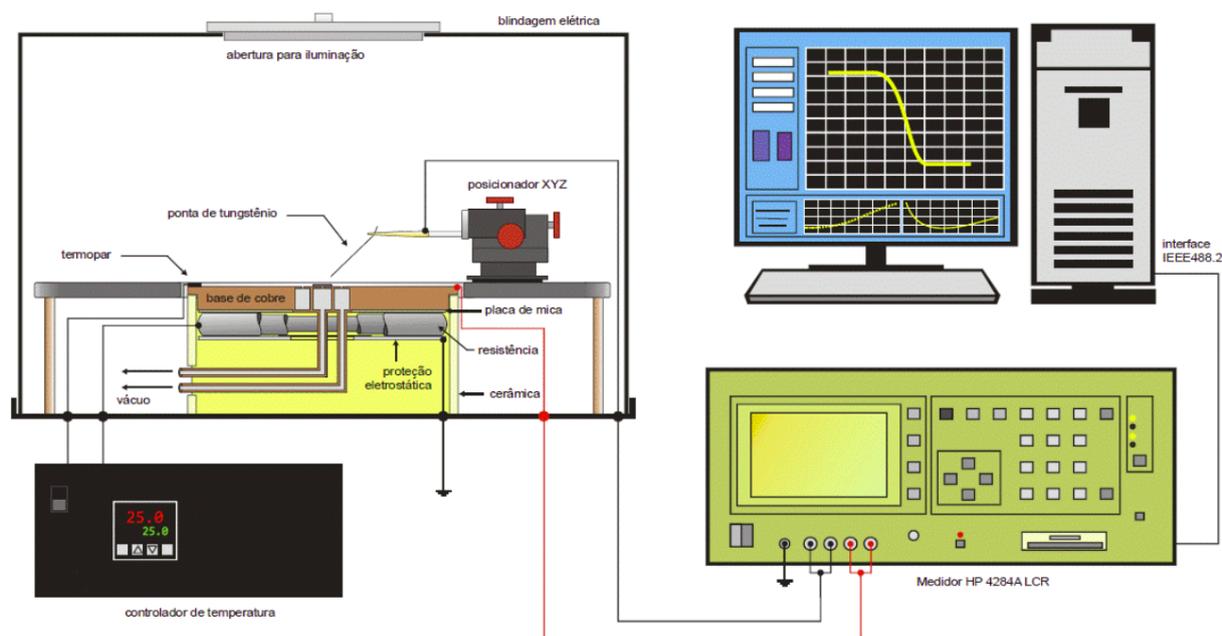


Figura 15 – Esquema do sistema de medidas de curvas C-V de alta frequência.



Figura 16 – Microscópio óptico e ponteira usados para aplicar uma tensão sobre a amostra.



Figura 17 – Medidor de precisão LCR HP4284A.

3.3 CURVAS I-V

Idealmente, um dielétrico não deve permitir passagem de corrente elétrica entre o *gate* e o substrato (corrente de fuga). Na prática, essa corrente sempre irá existir, mesmo que em pequeno valor. Ainda assim, em um dielétrico polimérico, ela pode ser minimizada através de *crosslink*. A presença de corrente de fuga pode ser verificada experimentalmente através de uma curva I-V, que mede a corrente que passa pelo capacitor MOS (percorrendo o dielétrico) em função da tensão aplicada.

Assim como para as curvas C-V, a medida de curvas I-V é realizada prendendo a amostra sobre uma base metálica que está em contato ôhmico com a face oposta da mesma (Figura 18). Para garantir esse contato ôhmico, raspamos a parte de trás do substrato e aplicamos

uma liga de gálio e índio. Os contatos superiores de Al então são tocados por pontas metálicas cuidadosamente posicionadas com a ajuda de um microscópio (Figura 16). Ajustes podem ser feitos através de posicionadores de precisão que podem se movimentar nas três direções, facilitando assim a precisão das medidas^[19]. Esse processo é controlado por um analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A (Figura 19).

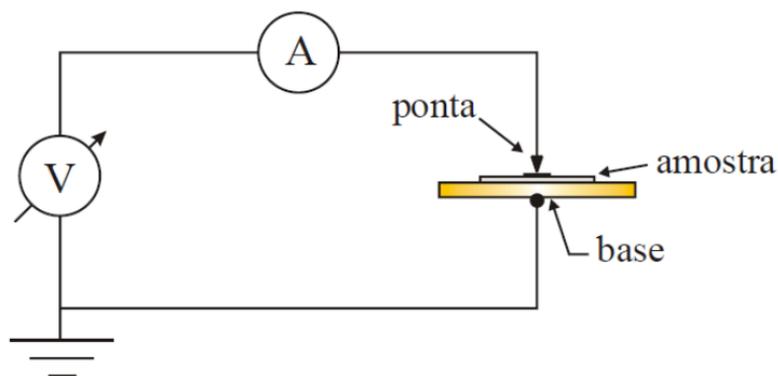


Figura 18 – Esquema do medidor de curvas I-V. Fonte: [19]

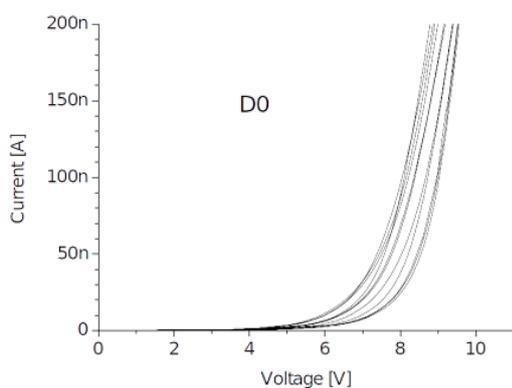


Figura 19 – Analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A (à esquerda) e microscópio óptico (à direita).

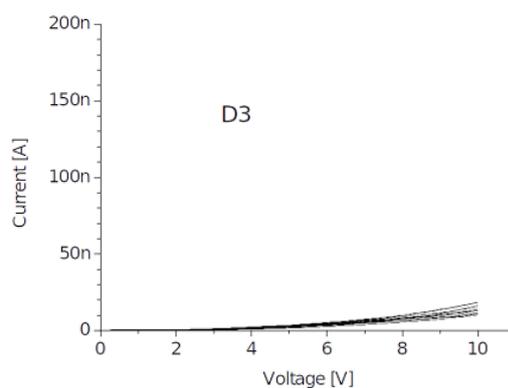
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CORRENTE DE FUGA

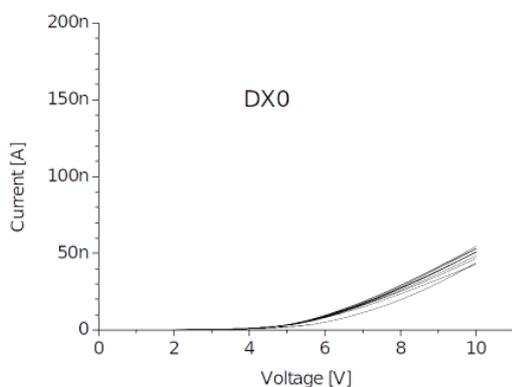
Conforme explicado na seção anterior, a corrente de fuga pode ser medida através das curvas I-V. Um ponto importante a ser notado sobre essas curvas, é que antes de fazermos a variação da tensão aplicada pela primeira vez em uma amostra, ainda há algumas cargas livres (cargas móveis) ao longo do dielétrico, de forma que a primeira medida empurra essas cargas para a interface, as deixando presas. Ao fazer esse movimento em direção à interface, o campo elétrico das cargas móveis afeta a corrente externa ao dielétrico, contribuindo para a corrente de fuga medida; assim, os resultados que serão aqui apresentados foram obtidos após variar a tensão diversas vezes, a fim de estabilizar o comportamento do capacitor. Tendo isso em vista, a Figura 20 mostra conjuntos de medidas feitas para as amostras com PVA depositado a 2000 rpm:



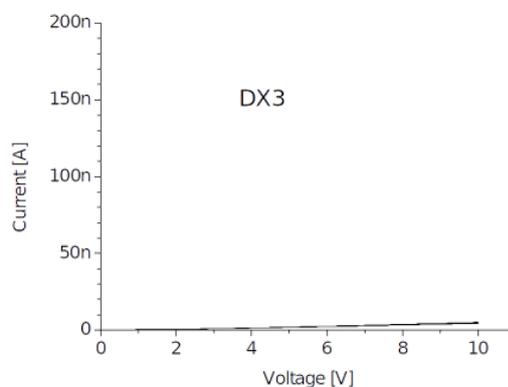
(a) D0 (sem purificação e sem ADC)



(b) D3 (sem purificação e com ADC)



(c) DX0 (com purificação e sem ADC)



(d) DX3 (com purificação e com ADC)

Figura 20 – Curvas I-V para amostras cuja camada de PVA foi depositada a 2000 rpm.

Uma primeira observação que podemos fazer sobre essas medidas é que elas apresentam pouca variabilidade, ainda que ela seja maior do que para dielétricos à base de silício; contudo, devemos lembrar que a eletrônica orgânica ainda está em fase de aprimoramento, e isso pode ser melhorado em trabalhos futuros. Essa baixa variabilidade é desejada, já que para aplicações tecnológicas é necessário que tenhamos dispositivos com comportamentos estáveis.

Além disso, as figuras deixam claro que o processo de *crosslink* reduz bastante a corrente de fuga, uma vez que as amostras D3 e DX3 apresentam valores de corrente muito menores, tendo uma redução de uma ordem de grandeza. A razão pela qual isso acontece é porque o *crosslink* faz com que as cadeias poliméricas que formam o PVA desenvolvam diversas ligações adicionais, dando origem a uma intrincada e densa rede polimérica que dificulta muito que elétrons vindos do silício consigam penetrar e atravessar o dielétrico, que é a razão pela qual a corrente de fuga acontece.

Ademais, cabe ressaltar que as medidas para as curvas I-V foram feitas sempre com o capacitor na condição de acumulação (Figura 11b), porque isso garante que todo campo elétrico está atuando sobre o dielétrico. Uma forma de entender por que isso é verdade é analisando a Figura 4c: na condição de acumulação, não temos camada de depleção, o que significa dizer que $W = 0$, o que faz com que o campo seja nulo para toda a extensão do substrato, atuando apenas no dielétrico.

Podemos ainda perceber que a purificação também tem um efeito bastante significativo - basta comparar o quanto a corrente diminui entre as amostras D0 e DX0 (ambas sem *crosslink*, sendo que sua única diferença é que a segunda é purificada) e D3 e DX3 (ambas com *crosslink*, sendo que sua única diferença é que a segunda é purificada).

A fim de entender a influência da velocidade de deposição do PVA sobre o substrato, foram feitas medidas para amostras com deposições feitas a 2000 e 4000 rpm, cujos resultados podem ser vistos na Figura 21.

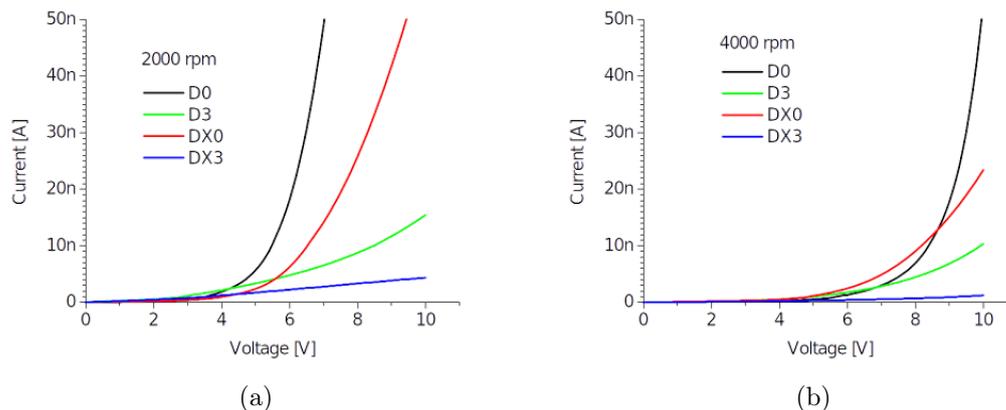


Figura 21 – Curvas I-V para amostras com camada de PVA depositado a: a) 2000 rpm e b) 4000 rpm.

Para esses gráficos, foram selecionadas uma medida de cada amostra, que representam o comportamento geral para uma certa condição de preparação - isso não é um problema porque, conforme visto na Figura 20, as amostras apresentam pouca variabilidade entre si.

Além de podermos comparar de maneira mais direta os valores das correntes para os diferentes regimes de preparação, podemos ver pelas figuras que as amostras de 4000 rpm apresentam claramente uma corrente de fuga menor, para todos os regimes de preparação. Esse é um resultado inesperado, porque uma maior velocidade de rotação leva a uma camada do dielétrico mais fina - para o dióxido de silício, isso faz com que a corrente de fuga aumente, já que agora o caminho que ela precisa atravessar é menor, além de que o campo elétrico atuando sobre um dielétrico aumenta conforme sua espessura diminui.

Duas possíveis razões pelas quais uma maior velocidade de deposição do PVA diminui as correntes de fuga são: uma maior velocidade de rotação consegue expulsar a água com maior eficiência; e também porque a 4000 rpm o entrelaçamento das cadeias poliméricas é mais intensa, devido a forças centrípetas maiores. Expulsando a água e entrelaçando as moléculas do polímero, temos um meio mais denso, o que por sua vez cria mais ligações - assim há uma diminuição dos centros responsáveis pelos saltos dos elétrons que formam a corrente de fuga.

4.2 CONSTANTE DIELETRICA

A fim de entender o impacto dos diferentes regimes de preparação na constante dielétrica, vamos analisar a Figura 22, que reúne medidas de curvas C-V para cada uma das 4 amostras, com o PVA depositado a 2000 e 4000 rpm. Essas curvas foram obtidas variando

a tensão de valores negativos para positivos, de forma que o substrato vai da inversão para a acumulação.

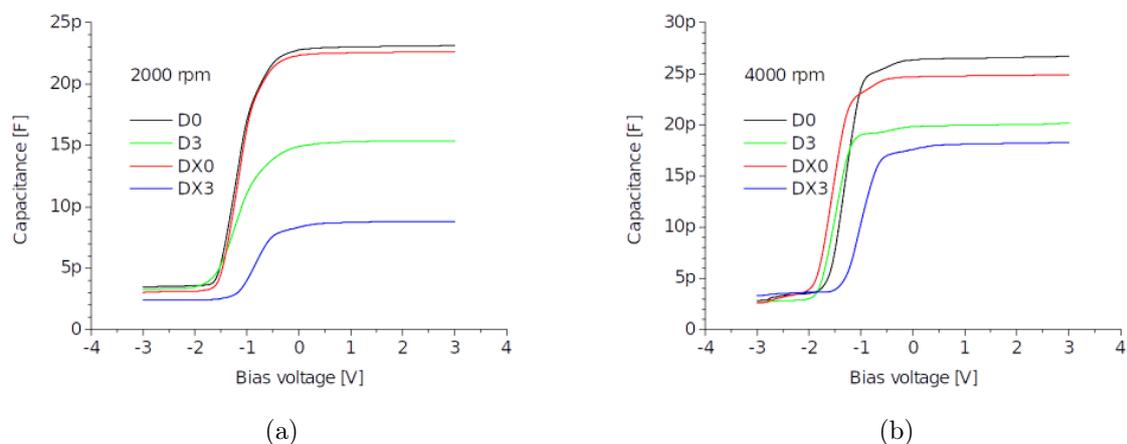


Figura 22 – Curvas C-V para amostras com camada de PVA depositado a: a) 2000 rpm e b) 4000 rpm.

Pela Equação 2.4, sabemos que a constante dielétrica relativa do óxido ϵ_r^{ox} pode ser calculada como

$$\epsilon_r^{ox} = \frac{C_{ox} t_{ox}}{\epsilon_0 A} \quad (4.1)$$

A partir dos valores obtidos experimentalmente e da Equação 4.1, podemos obter os valores de interesse, listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores extraídos a partir das curvas C-V.

VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO (rpm)	AMOSTRA	ESPESSURA (nm)	C_{max} (pF)	ϵ_r^{ox}
2000	D0	158	23.1	13.13
	D3	155	15.4	8.59
	DX0	167	22.6	13.58
	DX3	174	8.8	5.51
4000	D0	105	26.7	10.09
	D3	101	20.2	7.34
	DX0	115	24.9	10.3
	DX3	115	18.3	7.57

Percebemos que o *crosslink* diminui a constante dielétrica em todos os casos. Para entendermos porque isso acontece, devemos nos lembrar da interpretação física da constante dielétrica: ela representa a facilidade que as cadeias poliméricas que constituem o PVA tem de se polarizarem na presença de um campo elétrico, e, conforme explicado ao longo do texto, estamos interessados que ela tenha um alto valor. Como o processo de *crosslink* faz com que a estrutura se torne mais rígida, fica mais difícil para as cadeias poliméricas realizarem os movimentos mecânicos necessários para se alinharem ao campo elétrico (i.e. se polarizarem), o que se reflete em uma menor constante dielétrica.

Em relação à purificação, podemos perceber que ela tem um impacto mais significativo apenas quando temos amostra purificada com ADC e PVA depositado a 2000 rpm (isto é, passamos de uma amostra D3 para uma DX3).

Já em relação à velocidade de deposição do PVA, podemos notar que a constante dielétrica diminui em quase todos os casos para rotação de 4000 rpm, comparada com 2000 rpm. Uma possível razão pela qual essa tendência existe é porque, conforme já comentado, ao girar mais rapidamente, o PVA expulsa mais água, a qual possui uma alta constante dielétrica: 78.2 em temperatura ambiente (25 °C). Esse alto valor faz com que a constante dielétrica efetiva medida experimentalmente seja maior. Contudo, devemos notar que isso não é de interesse para aplicações tecnológicas, uma vez que não queremos que os parâmetros dos dispositivos dependam da concentração de água, porque eles seriam alterados conforme ela evaporasse. Assim, mesmo que a constante dielétrica seja ligeiramente menor para velocidades de deposição maiores, ela possui uma estabilidade maior; além disso, ao desenvolver aplicações tecnológicas, sempre precisamos encontrar um compromisso entre os parâmetros de interesse, e nesse caso pode ser vantajoso ter uma constante dielétrica um pouco menor porque em compensação, pudemos perceber que temos uma corrente de fuga menor e, conforme veremos a seguir, a concentração de cargas móveis também diminui bastante para amostras purificadas e reticuladas.

4.3 CARGAS MÓVEIS

A Figura 23 mostra medidas feitas para as amostras com PVA depositado a 2000 e 4000 rpm. Nestas figuras é feita uma variação da tensão aplicada sobre o *gate*, indo da inversão para acumulação e depois da acumulação para inversão, sendo que as setas identificam o caminho da variação. Estamos notando claramente histereses entre as curvas de ida e volta, e, conforme explicado ao longo do texto, isso ocorre devido à movimentação de cargas móveis. Para cada amostra é feita uma linha horizontal no nível de capacitância de banda plana, a fim de calcular a quantidade efetiva de cargas móveis.

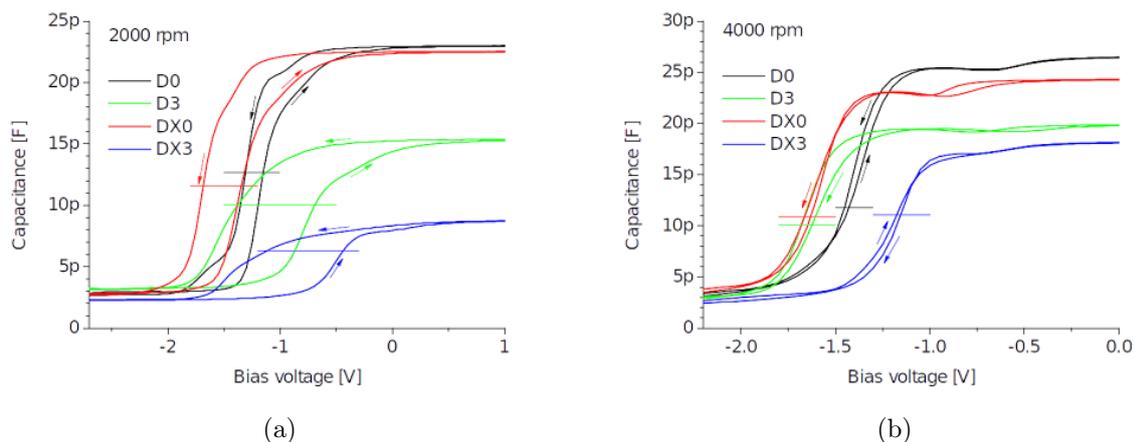


Figura 23 – Curvas C-V de ida e volta para amostras com camada de PVA depositado a: a) 2000 rpm e b) 4000 rpm.

Uma primeira observação que fica clara a partir da figura é que uma maior velocidade de rotação diminui consideravelmente o efeito de histerese em todas as amostras. Uma possível explicação seria que ao girar mais rapidamente, a amostra expulsa mais água, que é a responsável por diluir o acetato de sódio e assim liberar partículas de Na^+ , as principais responsáveis pelas cargas móveis.

A partir dos dados associados à Figura 23, extraímos alguns valores de interesse, exibidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores extraídos a partir das curvas C-V de ida e volta.

VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO (rpm)	AMOSTRA	C_{max} (pF)	ΔV (V)	Q_{Movel} (cargas/cm ²)
2000	D0	23.1	0.15	0.7E11
	D3	15.4	0.65	2.0E11
	DX0	22.6	0.35	1.6E11
	DX3	8.8	0.65	1.1E11
4000	D0	26.7	0.02	1.1E10
	D3	20.2	0.06	2.4E10
	DX0	24.9	-0.03	-1.5E10
	DX3	18.3	-0.02	-0.9E10

Na tabela, $C_{max} = C_{ox}$ é a capacitância do óxido em condição de acumulação; ΔV é a diferença entre as tensões de banda plana para as duas curvas de cada amostra (ida e volta) no nível de capacitância de banda plana, situação na qual não há queda de

potencial e campo elétrico no silício; e Q_{Movel} é a densidade superficial de cargas móveis, que é calculada pela expressão

$$Q_{Movel} = \frac{C_{ox}\Delta V}{Aq} \quad (4.2)$$

onde $A = 3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ é a área superficial do capacitor e $q = 1.6 \times 10^{-19}$ é a carga elementar. Para prosseguir com a análise dos resultados da tabela, precisamos antes entender por que algumas das cargas (para as amostras DX0 e DX3) são negativas. Ao aplicarmos uma tensão positiva no *gate*, alguns portadores majoritários do substrato (nesse caso, elétrons, já que estamos usando um substrato de silício dopado do tipo *n*) são atraídos para a interface, ficando presos em níveis de energia lá disponíveis (*traps*). Como as cargas móveis no PVA são em sua maioria Na^+ , isto é, cargas positivas, elas são também empurradas para a interface. A situação é ilustrada na Figura 24.

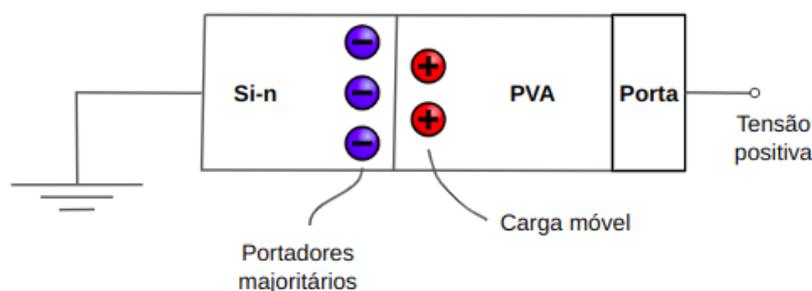


Figura 24 – Concentração de cargas na interface durante a aplicação de uma tensão positiva ao se medir uma curva C-V. Fonte: Autoria própria

Caso a concentração de elétrons na interface seja maior do que a de Na^+ , situação que acontece quando existe muito pouca carga móvel, a diferença de tensão de banda plana se torna negativa, o que faz com que tenhamos um valor negativo no cálculo das cargas móveis.

Assim, podemos perceber que os melhores resultados ocorrem para as amostras DX0 e DX3 depositadas a 4000 rpm, porque elas apresentam um valor de Q_{Movel} muito pequeno e negativo. O que essas amostras tem em comum é o fato de que ambas são purificadas; disso tiramos que a purificação ajuda bastante na remoção de cargas móveis. Isso era esperado, já que a purificação serve justamente para reduzir a concentração de impurezas, em especial o acetato de sódio, que quando dissolvido por água, dá origem aos íons de Na^+ .

Em relação ao *crosslink*, percebemos que ele diminuiu a carga móvel para os purificados, mas não diminuiu para os normais.

5 CONCLUSÕES

Ao longo desse trabalho, pudemos concluir que além do PVA já ser naturalmente um candidato promissor para ser usado como dielétrico em OFETs e outros dispositivos orgânicos devido a propriedades como baixa corrente de fuga, alta constante dielétrica e flexibilidade, ao se fazer a engenharia de sua estrutura, podemos obter um material ainda mais adequado. A aplicação de *crosslink* e de purificação, bem como uma maior velocidade de rotação, podem ser usados para otimizar as características do filme, dependendo das propriedades desejadas. A resistividade elétrica e a constante dielétrica são antagônicas: o aumento de uma resulta em uma diminuição da outra, já que ambas são afetadas de maneiras opostas pela mobilidade das cadeias. Isso gera a necessidade de se chegar em um compromisso entre ambas.

A metodologia usada nesse estudo se provou eficiente. As curvas C-V e I-V, ferramentas amplamente utilizadas para o desenvolvimento e análise de dispositivos e circuitos eletrônicos, forneceram informações precisas sobre as estruturas investigadas. Com base nessas informações, foi possível analisar as amostras de forma detalhada. Como os resultados indicaram, para preparar o PVA como dielétrico orgânico, é necessário realizar os processos de purificação e de *crosslink*, bem como uma hidrolização incompleta, além de utilizar altas velocidades de deposição.

Algumas possibilidades de tópicos a serem investigados em trabalhos futuros incluem uma análise mais detalhada do impacto das diferentes velocidades de deposição do PVA na estrutura das cadeias poliméricas. Esse estudo permitiria uma compreensão mais detalhada sobre o motivo pelo qual a velocidade de 4000 rpm apresentou melhores resultados. Outro ponto a ser investigado com mais profundidade é a distribuição do peso molecular de amostras compradas e purificadas. Há uma hipótese de que a purificação possa quebrar as cadeias poliméricas, gerando mais armadilhas e, conseqüentemente, reduzindo a mobilidade dos elétrons. Isso poderia explicar a contribuição significativa da purificação na redução da corrente de fuga.

REFERÊNCIAS

- 1 BOUDINOV, H.; LEITE, G. Organic Field Effect Transistors. *Journal of Integrated Circuits and Systems*, v. 17, n. 2, 2022.
- 2 ETTEN, E. A. M. A. V. *Fabricação de Transistor Orgânico de Efeito de Campo Sobre Substrato Plástico Flexível*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- 3 ZAUMSEIL, J. P3HT and other polythiophene field-effect transistors. *Advanced Polymer Science*, v. 265, p. 107–134, 2014.
- 4 ZHANG, X. et al. Low-voltage flexible organic complementary inverters with high noise margin and high DC gain. *Appl. Phys. Lett.*, v. 94, p. 043312, 2009.
- 5 AZIZ, B. Modifying Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) from Insulator to Small-Bandgap Polymer: A Novel Approach for Organic Solar Cells and Optoelectronic Devices. *J. Electron. Mater.*, v. 45, p. 736, 2016.
- 6 NAWAZ, A.; HUMMELGEN, I. Poly(vinyl alcohol) gate dielectric in organic field-effect transistors. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 5299, 2019.
- 7 EGGINGER, M.; SCHWOEDIAUER, R. Analysis of mobile ionic impurities in polyvinylalcohol thin films by thermal discharge current and dielectric impedance spectroscopy. *AIP Advances*, v. 2, p. 042152, 2012.
- 8 EGGINGER, M. et al. Mobile Ionic Impurities in Poly(vinyl alcohol) Gate Dielectric: Possible Source of the Hysteresis in Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.*, v. 20, p. 1018, 2008.
- 9 EGGINGER, M. et al. Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors. *Monatsh Chem*, v. 140, p. 735–750, 2009.
- 10 JEON, J. et al. Full-Swing and High-Gain Pentacene Logic Circuits on Plastic Substrate. v. 31, n. 12, p. 1488–1490, 2010.
- 11 BETTINGER, C. J.; BAO, Z. Organic thin-film transistors fabricated on resorbable biomaterial substrates. *Adv. Mater.*, v. 22, n. 5, p. 651–5, 2010.
- 12 MABROOK, M. F. et al. A pentacene-based organic thin film memory transistor. *Appl. Phys. Lett.*, v. 94, n. 17, p. 173302, 2009.
- 13 Resultados não publicados.
- 14 NEAMEN, D. A. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2012.
- 15 MARTINO, J. A.; PAVANELLO, M. A.; VERDONCK, P. B. Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS. São Paulo, p. 1–4, 2003.

- 16 KANO, K. *Semiconductor Devices*. 1. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- 17 SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2. ed. New York: [s.n.], 1981.
- 18 MACHADO, W. S. *Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- 19 XIMENES, E. S. *Álcool Polivinílico (PVA) Como Dielétrico De Porta Em Eletrônica Orgânica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- 20 CROSS-LINKING. <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Cross-linking>. Acesso em: 21-Setembro-2022.
- 21 JR., S. V. C. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- 22 SHIGUE, C. Y. Polímeros condutores - fundamentos e aplicações. n. 12, 2010.
- 23 HASSAN, C. M.; PEPPAS, N. A. Structure and Applications of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. *Adv. Polym. Sci.*, v. 153, p. 37, 2000.
- 24 WIKIPEDIA. https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol. Acesso em: 09-Março-2023.
- 25 BAKER, M. I. et al. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. n. 100B, p. 1451–1457, 2012.
- 26 SRI Consulting CEH Report Polyvinyl Alcohol. Published March 2007, abstract retrieved July 30, 2008.
- 27 DAS, S. et al. Effects of gate dielectric composition on the performance of organic thin-film devices. *Synth. Metals.*, v. 162, p. 598, 2012.
- 28 ETTEN, E. V. et al. Poly(vinyl alcohol) gate dielectric in organic field-effect transistors. *Thin Solid Films*, v. 568, p. 111, 2014.
- 29 MATSUZAWA, S. *Handbook of Thermoplastics*. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 1997.
- 30 KIM, S. H. et al. Low-operating-voltage pentacene field-effect transistor with a high-dielectric-constant polymeric gate dielectric. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 183516, 2006.
- 31 KIM, S. H. et al. Hysteresis behavior of low-voltage organic field-effect transistors employing high dielectric constant polymer gate dielectrics. *J. Phys. D Appl. Phys.*, v. 43, p. 465102, 2010.
- 32 BENVENHO, A. R. V. et al. Study of poly (3-hexylthiophene)/cross-linked poly (vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors. *J. Appl. Phys.*, v. 113, p. 214509, 2013.

- 33 CRUZ-CRUZ, I. et al. Interfacial insertion of a poly (3,4- ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) layer between the poly (3- hexyl thiophene) semiconductor and cross-linked poly(vinyl alcohol) insulator layer in organic field-effect transistors. *J. Phys. D Appl. Phys.*, v. 47, p. 075102, 2014.
- 34 WANG, X. et al. Organic Field-Effect Transistors with Cross linkable Poly(vinyl alcohol) Insulator and Spin-Coated/Drop-Cast Poly(3- hexylthiophene-2,5-diryl) Semiconductor. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 46, p. 1337, 2007.
- 35 CRUZ, T. A.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. Estudo do comportamento do PVA com aditivos inorgânicos. 2008.
- 36 MACHADO, W. S.; HUERMELGEN, I. A. Low-Voltage Poly(3- Hexylthiophene)/Poly(Vinyl Alcohol) Field-Effect Transistor and Inverter. *IEEE Transactions Electron Devices*, v. 59, p. 1529, 2012.
- 37 HYUNG, G. W. et al. ZnO thin-film transistors with a polymeric gate insulator built on a polyethersulfone substrate. *Solid State Electronics*, v. 69, p. 27, 2012.
- 38 GONZALEZ-CAMPOS, J. B. et al. Revisiting the thermal relaxations of poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, p. 4082, 2012.
- 39 HUMMEL, R. E. *Electronic Properties of Materials*. 2. ed. Flórida: Springer-Verlag, 1985.
- 40 NEVES, T.; NEVES, T.; BOUDINOV, H. The influence of crosslinker concentration on PVA insulation characteristics. *35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, p. 1–4, 2021.
- 41 PALMIERI, R. Caracterização elétrica e físico-química de estruturas dielétrico / 4H-SiC obtidas por oxidação térmica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.