



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA-CCEN

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - CIÊNCIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Jorlandio Francisco Felix

Desenvolvimento de Novos Materiais Nanoestruturados e Nanoestruturas Híbridas para a Produção de Dispositivos Eletrônicos

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientador: Eronides Felisberto da Silva Junior

Co-Orientador: Walter Mendes de Azevedo

Recife-PE

Junho de 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Felix, Jorlandio Francisco.

Desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados e nanoestruturas híbridas para a produção de dispositivos eletrônicos / Jorlandio Francisco Felix. – Recife: O Autor, 2012.

xiv, 158 f.: fig., tab.

Orientador: Eronides Felisberto da Silva Júnior.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2012.
Inclui bibliografia e apêndice.

1. Semicondutores. 2. Materiais nanoestruturados.
3. Polímeros condutores. I. Silva Júnior, Eronides Felisberto da (orientador). II. Título.

537.622

(22. ed.)

FQ 2012-021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

JORLANDIO FRANCISCO FELIX

**“DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E
NANOESTRUTURAS HÍBRIDAS PARA A PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS
ELETRÔNICOS”**

A Banca Examinadora composta pelos Professores: ERONIDES FELISBERTO DA SILVA JR. (Orientador e Presidente da Banca Examinadora), do Departamento de Física da UFPE; HENRI BOUDINOV, do Departamento de Física da UFRGS; LUCY VITORIA CREDIDIO ASSALI, do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica da USP; LÚCIO HORA ACIOLI, do Departamento de Física da UFPE; e ANDRÉ GALEMBECK, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; considera a Tese do candidato:

APROVADA

REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 15 de junho de 2012.

PROF. ERONIDES FELISBERTO DA SILVA JR.
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. HENRI IVANOV BOUDINOV
2º EXAMINADOR

PROFA. LUCY VITORIA CREDIDIO ASSALI
3º EXAMINADOR

PROF. LÚCIO HORA ACIOLI
4º EXAMINADOR

PROF. ANDRÉ GALEMBECK
5º EXAMINADOR

Dedico esta tese à minha família, pais e irmãos, pelo apoio incondicional, força, incentivo e amizade. Não poderia deixar de dedicar esta tese se não àquela que se tornou, ao longo desses últimos anos, uma das pessoas mais importante da minha vida, Tânia D'able. Sem essas pessoas nada disto seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e todas aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho. Aos meus pais, Lozano Felix e Honorina Rosa por todo o carinho, apoio e esforço que foram concedidos durante todos esses anos. Aos meus irmãos, Bruno, Lozano Filho, Lândio e Wilhans por serem grande companheiros. A Tânia D'able, pelo companheirismo, amizade, dedicação e o mais importante, toda a sua paciência (Ah e pelas sugestões no português). Aos Professores Walter M. de Azevedo, Elder Vasconcelos, Eronides F. da Silva Jr. pela orientação e sugestões. Em particular, gostaria de agradecer o professor Mohamed Henini por ter dado a oportunidade de aprender sobre novas técnicas de caracterização de semicondutores, como também ter me recebido com muita satisfação em seu laboratório na Inglaterra. A república Happy family, Thiago (chorão), Ricardo por serem grandes parceiros e o mais importante, grandes amigos. Aos amigos e colegas de pós-graduação: Maury, Eduardo, Macarrão, Plínio, Pablo, Milrian, Kelly, Karllinha, Linhares, Kleber, Joaquim, Lincon, Geovani, Augusto, Raquel, Euzébio, Daniel, Robson, Rogério, etc. Aos colegas de laboratório: Diego, Mohsin (UK), yesmin e Rodolfo. Aos técnicos João Carlos, Clécio, Virgínia, Cristina, Francisco (Chico), Eliete e David (UK) pela aquisição dos resultados experimentais que foram utilizados neste trabalho. Ao CNPq, Capes e Facepe pelo apoio financeiro.

(Jorlandio Felix)

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”

“Isaac Newton”

Resumo

Neste trabalho, será apresentado um processo de baixo custo para deposição de filmes finos de óxido de zinco (ZnO) sobre substratos de carbeto de silício (SiC), o qual apresentou excelentes características elétricas/ópticas. Discutiu-se o processo de fabricação, bem como as propriedades elétricas e microscópicas destes dispositivos. As características elétricas foram estudadas em nanoescala, usando microscópio de força atômica (AFM) e, além disso, medidas de fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) foram realizadas. O espectro de EL, obtido aplicando uma injeção de corrente de 300 mA, consiste em dois picos largos de emissão em 605 nm e 640 nm e um terceiro pico na região de alta energia, centrado em 410 nm. Para altas correntes, essa emissão foi detectada a olho nu, apresentando coloração branco-amarelada. Esse comportamento indica que a heterojunção ZnO/n-SiC-4H exibe recombinação radiativa efetiva na borda da banda do UV. Com relação a heterojunções PANI/SiC, será apresentado o processo de fabricação bem como sua caracterização elétrica, onde filmes finos de PANI foram depositados usando a técnica de *spin coating* sobre substratos de SiC-4H e SiC-6H. As propriedades elétricas dessas heterojunções foram estudadas por meio de medidas de corrente, capacitância e condutância em função da frequência e tensão. Foram obtidas características elétricas reprodutíveis e razões de retificação de 2×10^6 em ± 2 V para heterojunções PANI/SiC-6H (razão entre a corrente direta e reversa, I_F/I_R). Adicionalmente, foram analisadas as curvas características de corrente-tensão (I-V) de heterojunções do tipo Au/polianilina sulfonada (SPAN)/SiC-n em função da temperatura, na região de 20 K até 440 K. Nesse

caso, as curvas I-V características de todos os dispositivos, mostraram ótimo comportamento retificador na região de alta e baixa temperatura, apresentando razão de retificação, à temperatura ambiente e em 0,6 V de 2×10^4 e 7×10^6 , para as heterojunções SPAN/4H-SiC-n e SPAN/6H-SiC-n, respectivamente. Finalmente, será apresentado uma metodologia não convencional para a síntese da polianilina. Nesta metodologia, ao invés de se usar agentes oxidantes (químico ou eletroquímico), geralmente utilizados para sua síntese, utiliza-se fótons de raios-X para interagir com íons nitrato (NO_3^-) e monômeros de anilina em solução aquosa. Os resultados apresentados sugerem, fortemente, que os monômeros de anilina são oxidados através de radicais hidróxidos, ($\cdot\text{OH}$), produzidos pela interação dos fótons de raios-X com os íons nitratos. Esse processo ocorre quando os radicais hidróxido ($\cdot\text{OH}$) atacam o monômero de anilina, dando início ao processo de polimerização que perdura até que praticamente todos os monômeros sejam consumidos.

Palavras Chave: Heterojunções, Nanoestruturas, Semicondutores, Polianilina, Raios-X, Radiação ionizante, Óxido de Zinco, Carbetto de Silício.

Abstract

In this work, we present a low cost process to deposit ZnO films on SiC substrates, which presents an improved behavior of the electrical characteristics of the devices. In what follows, we discuss the fabrication process as well as the electrical and microscopic properties of these devices. Furthermore, the electrical characteristics were studied at the nanoscale as well photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) measurements. The temperature dependent EL measurements revealed the strong near-band-edge (NBE) ultraviolet (UV) emission and the weak deep-level (DL) green band emission. We report also on the fabrication of conventional polyaniline/SiC heterojunctions produced by spin coating of polyaniline films onto n-type 6H-SiC and 4H-SiC substrates. Atomic Force Microscopy (AFM) was used to estimate the surface roughness and their electrical characteristics were investigated by means of current, capacitance and conductance measurements as a function of the frequency and voltages. Reproducible characteristics and rectification ratios as high as 2×10^6 at ± 2 V for the 6H-SiC based heterojunctions were obtained. Furthermore, the current-voltage (I-V) characteristics of Au/ Sulfonated polyaniline (SPAN)/n-SiC Schottky devices have been investigated in detail over a wide range of temperatures between 20 and 440 K. The measured I-V characteristics of all devices show good rectification behavior at all temperatures. The room temperature rectification ratios (forward to reverse currents ratio, I_F/I_R) at 0,6 V for SPAN/n-type 4H-SiC and SPAN/n-type 6H-SiC heterojunctions are 2×10^4 and 7×10^6 , respectively. Lastly, a non-conventional methodology for polyaniline (PANI) synthesis using X-ray irradiation is presented in this thesis, and shows the oxidants normally used in the (chemical or electro-

chemical) conventional synthesis of PANI are not necessary. The method uses only high energy photons to interact with nitrate ions (NO_3^-) and aniline monomer in an aqueous solution.

Keywords: Heterojunctions, Nanostructures, Semiconductors, Polyaniline, X-ray radiation, Ionizing radiation, Zinc oxide, Silicon Carbide.

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução Geral	1
1.1 Carbetto de Silício	4
1.1.1 Estrutura Cristalina e Politipismo	6
1.1.2 Principais Propriedades Elétricas do Carbetto de Silício	8
1.2 Óxido de Zinco	9
1.3 Polímeros Condutores	11
1.3.1 Estruturas de Bandas de Polímeros Condutores	13
1.3.2 Polianilina Convencional	18
1.3.3 Síntese da Polianilina	19
1.3.4 Polianilina Sulfonada	22
2 Dispositivos Semicondutores	24
2.1 Junções $p-n$	25
2.2 Junções Metal-Semicondutor	31

2.2.1	Medidas de Corrente-Tensão	36
2.2.2	Medidas de Capacitância-Tensão	40
2.2.3	Densidade de Estados de Interface (D_{it})	42
2.2.4	Defeitos em Semicondutores-Níveis Profundos	44
3	Procedimentos Experimentais	58
3.1	Preparação dos Substratos	58
3.2	Processamento dos Filmes Finos de ZnO	60
3.3	Síntese Convencional da Polianilina	61
3.4	Síntese Não-Convencional da Polianilina	63
3.5	Processamento dos Filmes Finos de PANI	65
3.6	Deposição da Polianilina Sulfonada	67
3.7	Preparação dos Dispositivos	68
3.8	Medidas de Espessura dos Filmes Finos	71
3.9	Caracterização Elétrica	73
3.10	Microscópio de Força Atômica (AFM)	74
3.11	Descrição do Equipamento de Medida de DLTS	75
4	Resultados e Discussões	77
4.1	Heterojunções de ZnO e SiC-Tipo- p	77
4.2	Propriedades Elétricas e Óticas das Heterojunções Baseadas em ZnO e 4H-SiC-tipo- n	91
4.2.1	Propriedades Elétricas	91
4.2.2	Propriedades Óticas	94

4.3	Heterojunções de PANI e SiC	98
4.4	Heterojunções de SPAN e SiC	104
4.4.1	Microscopia de Força Atômica	105
4.4.2	Medidas Elétricas	106
4.4.3	Medidas de DLTS	118
4.5	Nova Rota Para Síntese da Polianilina	124
5	Conclusões	133
5.1	Perspectivas	136
	Referências Bibliográficas	142
A	Artigos publicados e submetidos	151
A.0.1	Apresentações em Conferências Nacionais e Internacionais	151

Lista de Figuras

1.1	Uma coleção de nanoestruturas de ZnO, sintetizadas sob condições controladas por evaporação térmica [11].	3
1.2	Ligação tetragonal de um átomo de carbono com quatro átomos de silício mais próximo.	7
1.3	Exemplos da sequência de empilhamento dos principais politipos de carbetos de silício.	8
1.4	Estrutura de polímeros condutores, em sua forma neutra.	12
1.5	Comparação entre a condutividade de polímeros e outros materiais.	14
1.6	Estrutura de bandas para dois comportamentos elétricos em semicondutores orgânicos. (a) Polímero no estado isolante; (b) Polímero no estado semicondutor, mostrando a formação do bipólaron.	16
1.7	Ilustração da estrutura de bandas de energia para um polímero conjugado: (a) Isolante; (b) Estrutura de polaron; (c) Bandas bipólaron.	17
1.8	Estrutura química da PANI	19
1.9	Estrutura química da SPAN em sua forma condutora.	22

2.1	Variaco da concentrao de impurezas numa juno p - n . A linha tracejada representa a variao numa juno real, enquanto a linha cheia representa uma juno abrupta ideal.	26
2.2	Modelo de juno abrupta.	27
2.3	(a) Ilustrao mostrando as regies p e n separadas, antes de formar a juno; (b) Carga, campo eltrico, potencial e nveis de energia na regio de carga espacial aps a formao de uma juno p - n	28
2.4	Efeitos da tenso externa na espessura da regio de carga espacial e na altura da barreira de potencial: (a) Situao em equilbrio; (b) polarizao direta; (c) polarizao reversa.	31
2.5	Caracterstica real da curva corrente-tenso para um diodo de juno. A dependncia da corrente em funo da tenso aplicada segue um comportamento exponencial.	32
2.6	Representao de duas das quatro possveis configuraes de uma juno metal-semicondutor, levando a um contato Schottky quando: (a) $\varphi_m > \varphi_s$ e semicondutor tipo- n ; (b) $\varphi_m < \varphi_s$ e semicondutor tipo- p . Um contato Schottky  obtido, em cada caso, devido aos portadores majoritrios no semicondutor experimentarem uma barreira de potencial, a qual impede seu livre movimento atravs da juno metal semicondutor.	33
2.7	Curva caracterstica corrente - voltagem para um contato Schottky real. . .	34

2.8	Representação de duas das quatro possíveis configurações de junção uma metal-semicondutor, levando a um contato Ôhmico: (a) Quando $\varphi_m > \varphi_s$ e o semicondutor for tipo- n e (b) quando $\varphi_m < \varphi_s$ e o semicondutor for tipo- p . Diferente das configurações mostrada na figura 2.6, o perfil da banda de energia, neste caso, é tal que os portadores majoritários no semicondutor podem se mover através da junção metal-semicondutor, sem experimentar uma forte barreira de potencial.	36
2.9	Dados experimentais para extrair a resistência em série (R_s) e o fator de idealidade (n), segundo o modelo de Werner.	39
2.10	Gráfico esquemático mostrando o inverso da capacitância ao quadrado versus tensão reversa.	42
2.11	Diagrama esquemático de uma estrutura do tipo Metal/polímero-Isolante-Semicondutor (MIS).	43
2.12	Diagrama esquemático mostrando os níveis profundos e rasos no interior do <i>gap</i> semicondutor.	45
2.13	Diagrama esquemático do processo de emissão e captura: (I) Captura elétrons (II) Emissão de elétrons (III) Captura de buracos (IV) Emissão de buracos.	47
2.14	A geração do sinal de DLTS a partir do transiente de capacitância é ilustrado em (a);(b) representa a mudança na posição do pico para diferentes janelas de emissão, e (c) gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia da armadilha (E_T).	56

2.15	Diagrama esquemático da (a) emissão de elétrons durante um pulso $V = V_R$ (b) captura dos elétrons durante o pulso de preenchimento $V = V_D$ e (c) emissão térmica de elétrons provenientes das armadilhas durante um incremento de temperatura e aplicação de uma tensão $V = V_R$	57
3.1	Cadinhos utilizados nos processos e evaporação térmica (a) Cadinho de Tungstênio utilizado para evaporar ouro e alumínio. (b) Cadinho utilizado para deposição dos filmes de ZnO.	60
3.2	Forno Termo-Resistivo THERMCO MB80.	61
3.3	Representação esquemática da montagem do sistema para síntese da polianilina. Para o resfriamento da solução, utilizou-se cubos de gelo.	62
3.4	(a) Imagem do equipamento usado para obtenção da PANI, (b) Configuração experimental mostrando o posicionamento da amostra no interior do equipamento.	64
3.5	Detalhe do sistema de "spin-coating".	66
3.6	Figura esquemática mostrando um substrato de SiC em contato com a superfície da solução, para deposição do filme de SPAN.	68
3.7	a) Dispositivo montado sobre um suporte T05 mostrando um contato circular, onde são soldados os micro fios de alumínio. b) Desenho esquemático da estrutura final dos dispositivos híbridos. Substratos de SiC foram utilizados para depositar filmes finos de PANI e SPAN.	70

3.8	a) Dispositivo montado sobre um suporte T05 mostrando um contato circular. b) Desenho esquemático da estrutura final dos dispositivos a base de SiC e ZnO.	71
3.9	Perfilômetro DEKTAK 6M da Veeco Instruments Inc..	72
3.10	AFM Shimadzu modelo SPM9600 com câmara ambiente acoplada.	74
3.11	Fotografia do sistema de DLTS	75
4.1	Diagrama esquemático das bandas de energia da heterojunção n-ZnO/4H-SiC-p em equilíbrio térmico.	79
4.2	Diagrama esquemático das bandas de energia da heterojunção n-ZnO/6H-SiC-p em equilíbrio térmico.	80
4.3	(a) Difratoograma de Raios-X (DRX) do pó de ZnO utilizado para obtenção dos filmes finos. (b) DRX do filme de ZnO depositado sobre substrato de vidro, tratado termicamente a 500°C em atmosfera de N_2	81
4.4	Característica I-V mostrando o comportamento ôhmico da junção Au/ZnO/Au.	83
4.5	Curvas I - V semi-logarítmica das heterojunções ZnO/4H-SiC- p e ZnO/6H-SiC- p medidas à temperatura ambiente e iluminadas com UV. Os <i>insets</i> mostram curvas I - V lineares obtidas sobre iluminação UV.	84
4.6	Curvas I - V características das heterojunções ZnO/4H-SiC- p e ZnO/6H-SiC- p , medidas à temperatura ambiente sob alta tensão	85
4.7	Imagem de AFM da superfície dos filmes de ZnO depositados sobre substratos de (a) 4H-SiC- p e (b) 6H-SiC- p . As imagens foram obtidas com ponta de Si (raio < 5 nm) no modo dinâmico com varreduras: $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$	86

4.8	Esquema de uma configuração genérica para medidas de AFM, envolvendo um fluxo de corrente entre a ponta/amostra. A natureza do sinal de saída depende dos amplificadores, em particular, para o sistema usado neste trabalho será corrente (<i>C-AFM conductive atomic force microscopy</i>).	87
4.9	Imagem de AFM da superfície dos filmes de ZnO, depositados sobre substratos de 4H-SiC- <i>p</i> (a) e 6H-SiC- <i>p</i> (c). Também são mostradas curvas <i>I-V</i> características para dispositivos baseados em 4H-SiC- <i>p</i> (b) e 6H-SiC- <i>p</i> (d). Estas medidas foram obtidas nas regiões indicadas através de círculos numerados usando AFM com ponta condutora	88
4.10	Gráfico extraído da figura 4.5 para tensão acima de 1,5 V usando a metodologia proposta por Werner. O inset mostra uma curva obtida a partir dos dados da figura 4.9 b.	89
4.11	Curvas <i>I-V</i> semi-logarítmica das heterojunções ZnO/4H-SiC- <i>n</i> , medidas em função da temperatura (20K até 450K em intervalos de 50K).	92
4.12	Dependência da temperatura da altura de barreira e do fator de idealidade para heterojunção ZnO/4H-SiC- <i>n</i> no intervalo de temperatura de 20K até 450K	93
4.13	Espectro de EL a 20K da heterojunção ZnO/4H-SiC- <i>n</i> , em diferentes injeções de corrente.	95
4.14	Espectro de EL da heterojunção n-ZnO/n-SiC em diferentes temperaturas com injeção de corrente de 300 mA.	96

4.15	Espectros de fotoluminescência de filmes de ZnO, obtidos por evaporação térmica, tratados a 550°C em diferentes atmosferas.	97
4.16	Imagem de AFM (obtida utilizando o modo dinâmico) da superfície dos filmes de PANI depositados sobre substratos de: 4H n-SiC (a, b) e 6H n-SiC (c, d). Essas imagens foram obtidas utilizando ponta de Si com varreduras em diferentes áreas: (a, c) 2,5 μm x 2,5 μm e (b, d) 1 μm x 1 μm	99
4.17	Característica I-V identificando o comportamento ôhmico da junção Au/PANI/Au.	100
4.18	Curva I - V semi-logarítmica medida no escuro à temperatura ambiente. O <i>inset</i> mostra o gráfico correspondente, porém, em escala linear.	101
4.19	Curvas G /I - G obtidas através das curvas I - V para tensão direta maior que 2 V. Deste gráfico, foram extraídos o fator de idealidade (n) e a resistência em série R_s	102
4.20	Características capacitância-Tensão (C - V) para heterojunções SiC/PANI, medidas em várias frequências. No <i>inset</i> mostra curvas características $1/C^2$ - V	103
4.21	Densidade de estados de interface (D_{it}) para as heterojunções 4H-SiC/PANI e 6H-SiC/PANI. Conforme discutido na seção 2.2.3.	104
4.22	Imagem de AFM da superfície dos filmes de SPAN depositados sobre substratos de (a) 4H-SiC- n e (b) 6H-SiC- n . As imagens foram obtidas com ponta de Si (raio < 5 nm) no modo dinâmico com varreduras: 2 μm x 2 μm	106
4.23	Característica I-V identificando o comportamento ôhmico da junção Au/SPAN/Au.	107

4.24	Curvas $I-V$ semi-logarítmica das heterojunções SPAN/4H-SiC-n medidas em função da temperatura (40K até 440K em intervalos de 40K). Uma curva $I-V$ em escala linear, obtida à temperatura ambiente é mostrada no <i>inset</i>	108
4.25	Curvas $I-V$ semi-logarítmica das heterojunções SPAN/6H-SiC-n medidas em função da temperatura (40K até 440K em intervalos de 40K). Uma curva $I-V$ em escala linear, obtida à temperatura ambiente é mostrada no <i>inset</i>	109
4.26	$\ln I_S/T^2$ vs. $1000/T$ para as heterojunções SPAN/SiC	110
4.27	Variação de ϕ_{B0} e n em função da temperatura para as heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC no intervalo de 40 K até 440 K. O <i>inset</i> mostra nkT vs. kT para heterojunção SPAN/6H-SiC.	112
4.28	Variação da R_s em função da temperatura para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, obtida na faixa de temperatura de 40 K até 440 K em intervalos de 40 K.	114
4.29	Curvas experimentais de $C-V$ para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC obtidas à temperatura ambiente em 1 MHz. O <i>inset</i> mostra a região de polarização reversa em mais detalhe em um gráfico $1/C^2$ vs. V	115
4.30	Distribuição do perfil da densidade de estado de interface para os dispositivos Au/SPAN/SiC/Ni, obtidos usando a região de polarização direta das curvas $I-V$ características, à temperatura ambiente.	116

4.31	Energia das armadilhas obtida com auxílio das medidas $I-V-T$ para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC.	117
4.32	Figura esquemática mostrando os estados de armadilhas em semicondutores orgânicos.	119
4.33	Comparação dos sinais de DLTS para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC com janela de taxa de emissão de 500 s^{-1}	120
4.34	Gráfico de Arrhenius para armadilhas eletrônicas para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC.	121
4.35	Gráfico de Arrhenius para armadilhas de buracos para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC.	122
4.36	Imagens da solução aquosa de nitrato de anilínio (a) Antes da radiação (b) Depois de incidir 5 kGy de radiação e (c) Depois de 10 kGy de radiação à temperatura ambiente.	125
4.37	Espectro de absorção da PANI sintetizada através de raios-X com energia de 5 kGy, dissolvida em: (a) DMSO e (b) ácido fórmico.	126
4.38	Espectro de FTIR da PANI sintetizada através de raios-X com energia de 5 kGy. O <i>inset</i> mostra uma amplificação do mesmo espectro na região $1800-400 \text{ cm}^{-1}$	128
4.39	Análise termogravimétrica da PANI sintetizada através de raios-X, com energia de 5 kGy, obtida usando atmosfera de N_2 , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$	129

4.40	Imagens de MEV das nanofibras de PANI sintetizadas com dose de 5 kGy(a) imagem em baixa magnificação, (b) imagem em alta magnificação.	130
4.41	Proposta de mecanismo para foto-polimerização da PANI com NO_3^- através de raios-X	131
5.1	Curva $I-V$ característica da heterojunção 6H PANI/SiC-p, medida no es- curo à temperatura ambiente. No <i>inset</i> o gráfico mostra a resposta elétrica da heterojunção quando é submetida à luz UV	137
5.2	Curva $I-V$ característica da heterojunção PANI/4H-SiC-p, medida no es- curo à temperatura ambiente. No <i>inset</i> o gráfico mostra a resposta elétrica da heterojunção quando é submetida à luz UV.	138
5.3	Variação da corrente direta e reversa em função da dose de raios-X sub- metida ao dispositivo. Uma tensão de $\pm 0,5$ V foi fixada e monitorada a corrente.	139
5.4	Curva $I-V$ característica da heterojunção Si/PANI. No <i>Inset</i> mostra-se medidas realizadas sob iluminação UV e luz branca.	140
A.1	Artigo1	153
A.2	Artigo2	154
A.3	Artigo3	155
A.4	Artigo4	156
A.5	Artigo5	157
A.6	PATENTE	158

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades elétricas dos principais politipos de SiC comparadas com outros semicondutores à temperatura ambiente.	5
2.1	Quatro possíveis configurações para as junções metal semicondutor e o tipo de contato resultante.	37
4.1	Valores de n , R_s , ϕ_{B0} , J_0 e I_{UV}/I_D para heterojunções ZnO/SiC.	87
4.2	Valores de n , J_0 , R_s e ϕ_{B0} para heterojunções SiC/PANI	101
4.3	Armadilhas eletrônicas para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, obtidas através de medidas de DLTS.	123
4.4	Armadilhas de buracos para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, obtidas através de medidas de DLTS.	123

Capítulo 1

Introdução Geral

Desde a invenção do primeiro transistor semicondutor [1], no final da década de 50, a indústria semicondutora vem crescendo em ritmo acelerado, com investimentos superiores a 20 bilhões de dólares por ano, somente nos Estados Unidos [2]. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica Eletrônica (abinee), no Brasil, o déficit da balança comercial do setor eletroeletrônico, no período acumulado de janeiro a novembro de 2011, atingiu a casa dos US\$ 31,5 bilhões, 13% acima do registrado no período equivalente de 2010. No mês de janeiro de 2012, somente as compras de componentes eletrônicos custaram US\$ 1.759 bilhões, valor 14,6% a mais que o gasto no mesmo período do ano anterior [3]. Dessa forma, é imprescindível que grupos de pesquisas nacionais se dediquem à pesquisa básica e aplicada em materiais semicondutores, orgânicos/inorgânicos, bem como à aplicação deles na fabricação de dispositivos eletrônicos e, com isso, consolidar o domínio dessa tecnologia.

Recentemente, o ZnO, como exemplo de um material semicondutor, tem atraído muita atenção da comunidade científica. Somente nos últimos cinco anos foram publicados mais de 12 mil artigos contendo a palavra ZnO no título [4]. Esse grande interesse científico é, particularmente, devido ao fato de que o ZnO pode ser estrategicamente aplicado em diversas áreas, tais como: abrasivos, revestimentos de freios, produtos odontológicos, lubrificantes, pigmentos em tintas para proteção UV, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, etc [5, 6]. O ZnO é um material semicondutor do tipo-*n* de *gap* direto de 3,37 eV(300K) [7], quando obtido na forma de filme fino é um material transparente na região do visível. A energia de ligação de éxciton do ZnO é, aproximadamente, 60 meV, fazendo dele um forte candidato para aplicações em dispositivos emissores de luz, pois quanto maior a energia de ligação de éxciton, maior será a eficiência de emissão de luz [8–10]. Além disso, sob condições específicas de crescimento e usando técnicas de processamento apropriadas, pode-se obter, utilizando o ZnO como material precursor, diversas heteroestruturas, tais como: nanoanéis, nanohélices, nanomolas, nanocintas, nanoarcos, nanofios, nanoestrelas e nanogaiolas, como mostrado na figura 1.1 [11]. A importância dessas nanoestruturas está relacionada, principalmente, a sua grande área superficial, tornando-as ideais para aplicações, por exemplo, em dispositivos optoeletrônicos, sensores para gases e produtos químicos.

Com algumas características semelhantes às do ZnO, o carbeto de silício (SiC) é um material semicondutor de *gap* largo, com excelentes propriedades físicas e químicas. Ele é considerado o melhor material semicondutor já estabelecido para as futuras gerações de dispositivos de potência. Ele apresenta *gap* em torno de 3.0 eV, alta tensão de ruptura (>

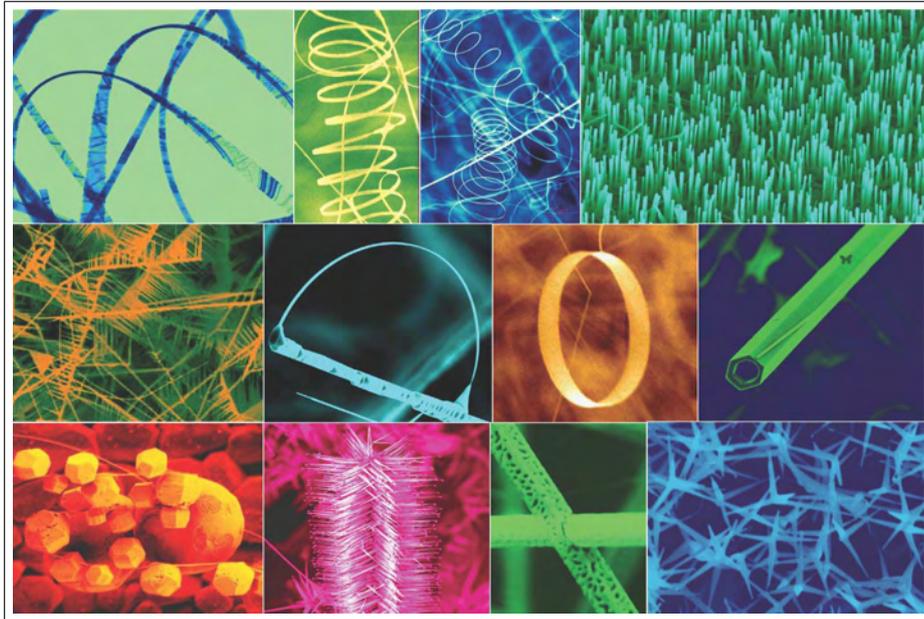


Figura 1.1: Uma coleção de nanoestruturas de ZnO, sintetizadas sob condições controladas por evaporação térmica [11].

10^6 V/cm) e velocidade de chaveamento superior ao do silício (Si), material altamente utilizado na indústria semicondutora [12]. Esses fatores fazem do SiC um ótimo concorrente para a fabricação de dispositivos eletrônicos de alta potência e frequência, com perda de potência menor que o Si e o arseneto de gálio (GaAs). Nos últimos anos, tem-se produzido substratos de SiC com diâmetro da ordem de 4", abrindo caminho para a fabricação de dispositivos eletrônicos com performances cada vez melhores. Além disso, já é possível crescer camadas epitaxiais com baixa quantidade de defeitos e um alto controle nas características de dopagem.

Por outro lado, os polímeros conjugados vêm sendo intensamente investigados como possíveis candidatos para aplicações em dispositivos orgânicos/inorgânicos de baixo custo. Os polímeros conjugados se destacaram como uma nova classe de materiais devido às suas

1.1. CARBETO DE SILÍCIO

propriedades elétricas, óticas e mecânicas diferenciadas, além de exibir características de "*self-assembly*" (auto montagem).

Desde a descoberta da condutividade elétrica do poliacetileno, no final da década de 70 por Shirakawa e colaboradores, [13] vários outros polímeros condutores foram revelados. Dentre estes podemos citar a polianilina (PANI), a qual se destaca por apresentar boa condutividade elétrica, excelente estabilidade e fácil processabilidade. A PANI é um excelente material para o desenvolvimento de sensores para gás, biosensores, sensor de radiação ionizante e diodos, entre outras [14, 15].

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades elétricas, óticas, químicas e morfológicas de três materiais de *gap* largo citados anteriormente (ZnO, PANI e SiC). Além disso, dispositivos eletrônicos, utilizando estes materiais, foram desenvolvidos e caracterizados eletricamente. Finalmente, foi proposta uma técnica não convencional para obter a PANI nanoestruturada, mediante o emprego de raios-X como agentes oxidantes. Em suma, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver metodologias para preparação de heterojunções semicondutores, com alta possibilidade de aplicação em áreas, tais como: sensores de radiação, sensores de gás e óticos.

1.1 Carbeto de Silício

A tecnologia de dispositivos semicondutores baseados em SiC ganhou maturidade nas últimas décadas, ao ultrapassar o domínio de pesquisa básica e alcançou produção em escala comercial, na forma de dispositivos discretos. Como exemplo, diodos Schottky e dispositivos de chaveamento ativo, tais como transistor de junção bipolar e transistores de

1.1. CARBETO DE SILÍCIO

efeito de campo podem ser encontrados no mercado. O interesse e o rápido crescimento dos dispositivos baseados em SiC podem ser explicados devido a sua viabilidade de aplicação em ambientes de alta temperatura e dispositivos de alta potência. Essas aplicações são possíveis pelo fato do SiC apresentar alta condutividade térmica e alta tensão de ruptura.

Comparando algumas propriedades físicas dos materiais semicondutores convencionais, tais como silício (Si) e arseneto de gálio (GaAs), com o SiC, observa-se que este exibe altos valores de condutividade térmica, alto campo elétrico crítico e alta velocidade de saturação, como mostra a tabela 1.1 [16] Essa comparação permite concluir que o SiC é um material atrativo para operar em altas temperaturas (650°C) como sensor de gás, bem como transdutores do estado sólido, como, por exemplo, sensor de pressão e acelerômetro automotivo [16].

Tabela 1.1: Propriedades elétricas dos principais politipos de SiC comparadas com outros semicondutores à temperatura ambiente.

Propriedade (Unidade)	Si	GaAs	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
<i>Gap, E_g (eV)</i>	1,12	1,43	2,4	3,0	3,2
<i>Campo Crítico E_c (MV/cm)</i>	0,25	0,3	2	2,5	2,2
<i>Condutividade Térmica (W/cmK)</i>	1,5	0,5	3–5	3–5	3–5
<i>Velocidade de Saturação (cm/s)x10⁷</i>	1	1	2,5	2	2
<i>Mobilidade Eletrônica (cm²/V.s)10³</i>	1,35	8,5	1,0	0,5	0,95
<i>Mobilidade de Buraco (cm²/V.s)</i>	480	400	40	80	120
<i>Constante Dielétrica</i>	11,9	13,0	9,7	9,8	9,7

1.1.1 Estrutura Cristalina e Politipismo

A única forma quimicamente estável do silício/carbono é o carbeto de silício. A estrutura cristalina do SiC consiste em duplas camadas de átomos de Si e C, empilhadas em uma estrutura de empacotamento compacto [16]. Cada átomo de Si ou C é coordenado através de quatro átomos de Si ou C, fortemente ligados, com simetria tetraédrica (ver figura 1.2). As duplas camadas são arbitrariamente chamadas de A, B e C [16]. Um aspecto singular do SiC é a sequência de empilhamento dessas duplas camadas. Onde diferentes formas de empilhamento são responsáveis pelo grande número de formas cristalinas, chamadas de politipos [17].

O politipismo é um polimorfismo unidimensional que é um resultado da sequência de empilhamento. Somente a forma cúbica é, geralmente, chamada de carbeto de silício beta ($\beta - SiC$), o qual tem sequência de empilhamento ABCABCABC.... Uma outra maneira conveniente para visualização desses politipismos é através da notação de Ramsdell [16]. Esta notação utiliza um número seguido por uma letra. O número representa a quantidade de duplas camadas na sequência de empilhamento e a letra representa a estrutura cristalina, como ilustrado na figura 1.3. Por exemplo, tem-se 3C para cúbica ou $\beta - SiC$. As estruturas hexagonais (H) e romboédrica (R) são politipos comumente referidas como 4H, 6H, etc [16].

Cada politipo de SiC é caracterizado pelas suas propriedades, tais como *gap* de energia e mobilidade eletrônica, como pode ser observado na tabela 1.1. Existem mais de 200 politipos de SiC, onde somente uma pequena quantidade desses politipos pode ser crescido e seus substratos utilizados para produzir dispositivos eletrônicos eficientes.

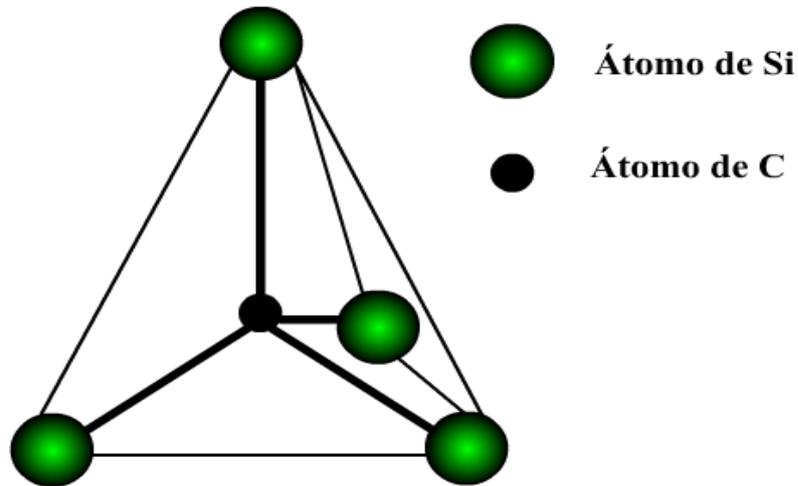


Figura 1.2: Ligação tetragonal de um átomo de carbono com quatro átomos de silício mais próximo.

Os politipos mais estudados são 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC. Em particular, 4H-SiC é composto de duas bicamadas com mesma orientação, seguidas por duas outras bicamadas com orientação oposta, como ilustrado na figura 1.3, resultando em uma sequência de empilhamento ABCB (ABCB)... Por outro lado, 6H-SiC é composto de 6 bicamadas, empilhadas ao longo do eixo-c, com sequência de repetição ABCACB (ABCACB)... Esses politipos são os mais comuns e largamente estudados e podem ser distinguidos pela sua coloração, quando diferentes concentrações de dopagem são utilizadas. O 4H-SiC apresenta coloração marrom, quando altamente dopado com nitrogênio; nessas mesmas condições 6H-SiC apresenta coloração verde.

Outras características interessantes do politipismo do carbeto de silício é a sua polaridade ao longo do eixo-c e a presença de diferentes modificações superficiais (terminações). Quando a superfície é perpendicular ao eixo-c, por exemplo, na orientação (0001), a face 4H-SiC é constituída por átomos de silício. Para o caso da superfície oposta, ou seja,

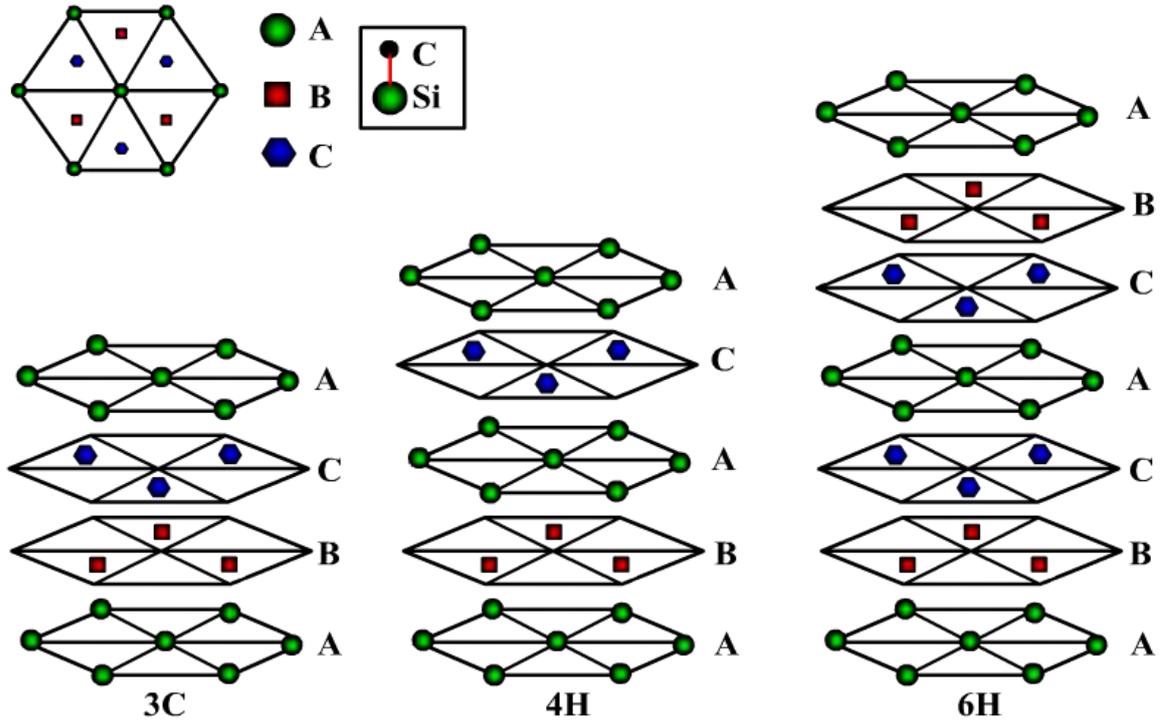


Figura 1.3: Exemplos da sequência de empilhamento dos principais politipos de carbeto de silício.

($000\bar{1}$) a superfície é composta somente de átomos de carbono. Essas superfícies são descritas, respectivamente, como terminações "Si" e "C" ou "face-Si" e "face-C".

1.1.2 Principais Propriedades Elétricas do Carbeto de Silício

As propriedades óticas e elétricas do carbeto de silício estão fortemente relacionadas às diferentes posições que átomos de Si e C podem ocupar na célula unitária. Para um dado politipo, algumas de suas importantes propriedades elétricas são anisotrópicas, por exemplo, a mobilidade eletrônica do 6H-SiC difere quando a direção cristalográfica é modificada. Como pode ser observado na tabela 1.1, com relação ao silício e o arseneto de gálio, os politipos de SiC são caracterizados por apresentar largo *gap* de energia e uma alta condutividade térmica, em conjunto com excelentes valores de campo crítico.

Devido a distâncias relativamente curtas das ligações químicas entre os átomos de carbono e silício, os politipos do SiC apresentam largo *gap* de energia. Entretanto, é importante ressaltar que, como o *gap* do SiC é indireto, uma boa eficiência ótica de dispositivos, tais como LEDs (*Light Emitting Diode*) não é alcançada.

O grande *gap* de energia do SiC implica em altos valores de energia de ionização por impacto. Devido a isso, o SiC pode operar em altos valores de campos elétricos, podendo ser até oito vezes maior que os geralmente aplicados em semicondutores como Si e GaAs, sem que ocorra o efeito avalanche (*avalanche breakdown*). É importante salientar que essa tensão de ruptura não depende somente do politipo, mas também da direção na qual o campo elétrico é aplicado. Essa propriedade faz do SiC um excelente material para fabricação de diodos e transistores, podendo operar no limiar de alta densidade de potência e em altas frequências.

Outra grandeza física muito importante em diodos Schottky é a baixa corrente de fuga. Devido à pequena concentração de portadores intrínsecos do SiC, baixos valores de corrente de fuga podem ser obtidos em diodos, utilizando substratos desse material. Essa é uma importante vantagem, especialmente quando os dispositivos operam em ambientes de alta temperatura.

1.2 Óxido de Zinco

Os óxidos condutores transparentes, comumente designados pela sigla inglesa TCO (*Transparent Conducting Oxide*), têm recebido substancial atenção da comunidade científica, em parte, por causa de seu uso como eletrodos transparentes. Muitos dispositivos

eletrônicos, tais como células fotovoltaicas e LEDs, necessitam de uma camada condutora transparente para o seu funcionamento [18–20]. Neste caso, o TCO é utilizado em forma de filmes finos, funcionando como contatos elétricos transparentes. Assim sendo, as propriedades elétricas, óticas e químicas de filmes de TCOs convencionais, tais como, ZnO, In_2O_3 , SnO_2 e CdO, foram intensamente estudadas nos últimos anos. Por outro lado, devido à necessidade de se produzir filmes finos para aplicações específicas, novas técnicas para produção destes materiais foram ativamente desenvolvidas e estudadas [21].

Dentre os diversos materiais semicondutores, observa-se que o ZnO apresenta diversas vantagens para aplicações tecnológicas, desde LED's a lasers de diodos (LD). Entre elas, a mais importante é a alta energia de ligação de éxciton (aproximadamente 60 meV), conferindo ao ZnO eficiência de emissão à temperatura ambiente [8–10].

O ZnO é um material semicondutor de estequiometria indefinida, em virtude do mesmo apresentar excesso de metal ($Zn_{1+x}O$) e/ou deficiência em oxigênio (ZnO_{1-x}). O zinco incorpora-se na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais (Zn_i) e o oxigênio como vacâncias. Esses defeitos ionizam-se e doam elétrons para a banda de condução, tornando o material semicondutor intrinsecamente do *tipo-n* [22].

O ZnO tem célula unitária wurtzita formada por 4 átomos, dois de oxigênio e dois de zinco. Esta é formada através de duas sub-redes de Zn^{2+} e O^{2-} , tal que cada íon de Zn está rodeado por íons de O, coordenando-o tetraedricamente e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica produz uma simetria polar ao longo do eixo-c da estrutura hexagonal [22]. Esta polaridade é responsável pelas propriedades de piezoelectricidade e polarização espontânea, características extremamente importantes no desenvolvimento de dispositivos. Dessa

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

forma, a estrutura do ZnO pode ser descrita como planos alternados contendo íons de Zn^{2+} e O^{2-} , coordenados tetraedricamente. Estes planos carregados com cargas positivas (Zn^{2+} (0001)) e negativas (O^{2-} (000 $\bar{1}$)) induzem um momento de dipolo, com polarização espontânea ao longo da direção do eixo-c, fazendo surgir diferentes propriedades físicas e químicas [22, 23].

O fato de o ZnO ser um semicondutor de *gap* largo e direto e ainda ter alta energia de ligação de éxciton, faz com que ele seja um excelente material para a produção de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos [22]. Por outro lado, as propriedades elétricas de filmes de ZnO, na maioria das vezes, são difíceis de se quantificar, pois dependem, fortemente, da metodologia de síntese e/ou deposição e /ou crescimento, refletindo, conseqüentemente, na qualidade das amostras produzidas. Do ponto de vista da concentração de portadores, existe uma grande variação de acordo com a qualidade dos filmes, mas usualmente é, aproximadamente, 10^{16} cm^{-3} . O maior valor já publicado para o ZnO dopado do *tipo-n* é $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, enquanto para portadores de carga majoritários do *tipo-p*, pode chegar a $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [22].

1.3 Polímeros Condutores

Antes da descoberta dos polímeros condutores há, aproximadamente, três décadas, a ideia de que os polímeros ou plásticos conduziam eletricidade era considerada absurda. Sua vasta aplicação como material isolante é a razão deles serem estudados e desenvolvidos para essa finalidade. De fato, estes materiais são comumente utilizados em isolamento

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

externo (encapamento) de fios de cobre e na produção de outras estruturas de proteção, que previnem o contato direto com a eletricidade.

Diferentemente dos polímeros convencionais, os quais são isolantes elétricos, os polímeros conjugados são semicondutores e, quando dopados, podem apresentar condutividade elétrica semelhante a dos materiais metálicos. Essa nova descoberta, concedeu no ano 2000, o premio Nobel em química para Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa pela descoberta e o subseqüente desenvolvimento desta nova classe de materiais [24–26]. Devido à intensa pesquisa nas últimas décadas, existe hoje uma variedade de polímeros condutores, como poliacetileno, politiofeno, polipirrol e polianilina (PANI), sendo estes, os mais estudados e interessantes em termos de aplicação tecnológica [24–26]. A figura 1.4 mostra as estruturas desses quatro polímeros condutores na sua forma neutra.

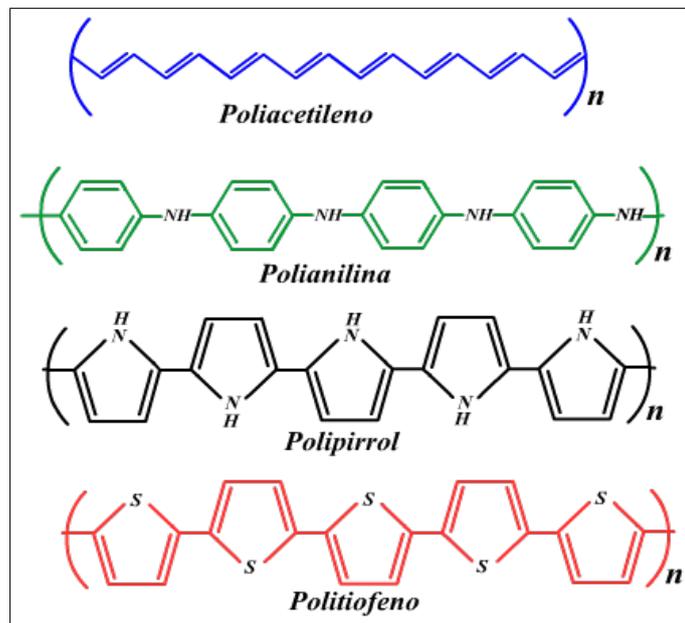


Figura 1.4: Estrutura de polímeros condutores, em sua forma neutra.

Os polímeros condutores, geralmente chamados de "metais sintéticos", possuem uma característica comum: apresentam sistemas conjugados, que consistem em uma combina-

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

ção de ligações químicas simples e duplas ao longo da cadeia polimérica. Embora essa conjugação não seja suficiente para produzir uma condutividade elétrica apreciável, esses polímeros podem apresentar alta condutividade elétrica. Isso acontece quando são parcialmente oxidados, criando defeitos na estrutura do polímero, que pode ser realizada por via química ou eletroquímica [24–26].

Os polímeros condutores são considerados como promissores para aplicações em eletrônica molecular de baixo custo [27, 28]. Em um futuro próximo, esses materiais ou metais orgânicos poderão substituir os metais inorgânicos em várias aplicações, tendo em vista que metais pesados são tóxicos e não são ambientalmente "amigáveis", razão pela qual os metais orgânicos tem um potencial benefício como substitutivos. Potenciais aplicações com polímeros condutores incluem proteção a corrosão [29], sensores [30], células solares [31], diodos emissores de luz [32], baterias [33], etc. Será necessário, entretanto, o desenvolvimento de pesquisa básica para que muitas dessas aplicações se tornem realidade, pois a maioria dos polímeros conjugados apresentam algumas deficiências, tais como insolubilidade em água e baixa resistência mecânica.

1.3.1 Estruturas de Bandas de Polímeros Condutores

Todos os materiais existentes na natureza podem ser divididos em 3 grupos: condutores, isolantes e semicondutores. Eles são, geralmente, distinguidos pelas sua capacidade de conduzir eletricidade, o que possibilita classificá-los como: bons condutores (metais), condutores intermediários (semicondutores) e não condutores (isolantes). Comumente, os polímeros condutores são classificados como semicondutores, embora alguns políme-

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

ros, tal como o poliacetileno, possam apresentar condutividade semelhante a dos metais, ver figura 1.5. Valores de condutividade de alguns materiais orgânicos e inorgânicos são mostrados na figura 1.5 [34].

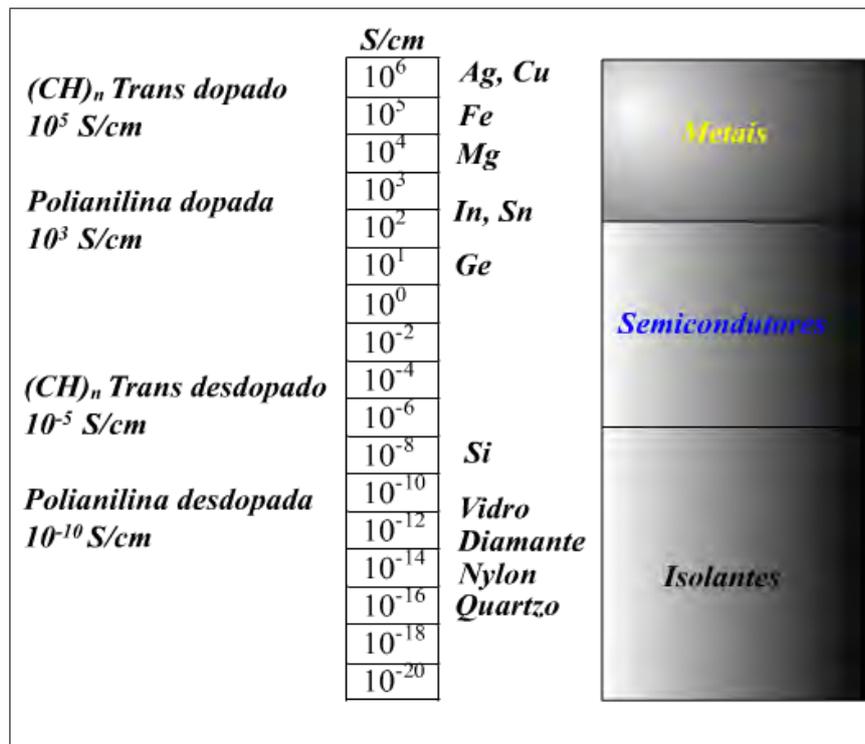


Figura 1.5: Comparação entre a condutividade de polímeros e outros materiais.

Em um polímero, exatamente como em um cristal, a interação das cadeias de um polímero com suas vizinhas, levam à formação de estruturas de bandas eletrônicas. Em polímeros, os orbitais chamados de HOMO (*Highest occupied Molecular Orbital*) constituem a banda de valência (BV) e os orbitais LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) correspondem à banda de condução (BC) [35]. A largura da banda proibida ou *gap*, entre a BV e a BC, determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Para a maioria dos polímeros conjugados, o valor do *gap* é maior que 1,5 eV, portanto, esses materiais são intrinsecamente isolantes [36].

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

A condutividade dos sólidos inorgânicos ocorre, basicamente, devido à presença de bandas parcialmente ocupadas, isto é, a BC parcialmente ocupada por elétrons, ou BV desocupada por elétrons, ou um *gap* de energia igual à zero. De fato, o processo utilizado para obter um polímero na forma condutora, via oxidação ou redução, foi denominado de dopagem, fazendo analogia ao processo de dopagem dos semicondutores inorgânicos, como a dopagem do silício usando átomos de boro e fósforo como dopantes. Entretanto, a dopagem de semicondutores orgânicos envolve, geralmente, reações químicas entre o dopante e a estrutura polimérica, que é diferente da dopagem dos semicondutores inorgânicos [35].

As principais diferenças entre a dopagem em materiais orgânicos e inorgânicos estão no fato de que: a) o dopante nos polímeros conjugados tem a função de neutralizar as cargas criadas pela remoção ou adição de elétrons na cadeia polimérica, o que é completamente diferente do processo de dopagem nos sólidos inorgânicos; b) em semicondutores inorgânicos, os dopantes são adicionados em quantidades da ordem de algumas partes por milhão (ppm), enquanto nos polímeros condutores os contra-íons são da ordem de 10 a 50% em massa da composição do material (no estado dopado, a cadeia polimérica torna-se positivamente carregada, sendo que a neutralidade da carga é compensada pelos contra-íons ou dopantes, como o I^{-3} no caso do poliacetileno) [37]. Dessa forma, para explicar o processo de condução elétrica de polímeros orgânicos, utilizam-se conceitos de sólitons, pólarons e bipólarons [38].

Considerando o caso do processo de oxidação, isto é, quando um elétron é removido da cadeia polimérica os comprimentos das ligações químicas modificam-se, gerando uma deformação estrutural local. Este efeito de deformação provocado na estrutura polimérica,

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

devido à presença do dopante, pode se estender por algumas unidades monoméricas [35, 39]. Como consequência, o nível de energia associado ao cátion (devido à remoção do elétron) encontra-se logo acima do topo da banda de valência, isto é, localiza-se no interior do *gap*, como ilustrado na figura 1.6 (b). Esse tipo de defeito, que é associado a uma deformação local da cadeia é denominado de pólaron [35, 39].

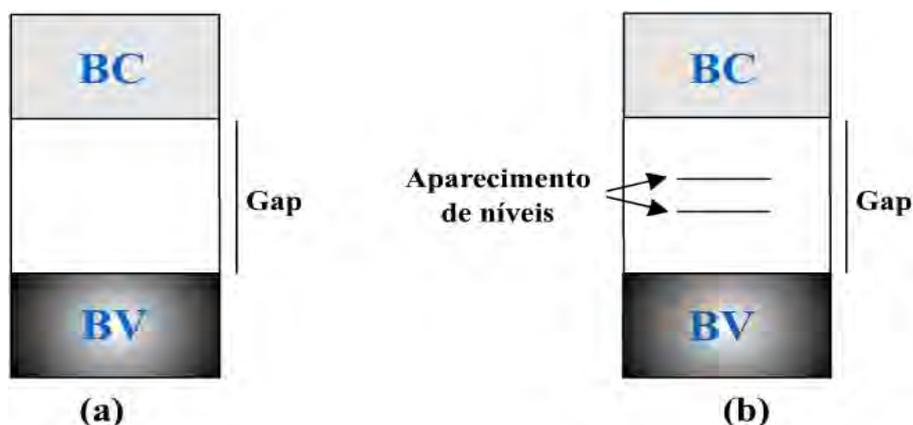


Figura 1.6: Estrutura de bandas para dois comportamentos elétricos em semicondutores orgânicos. (a) Polímero no estado isolante; (b) Polímero no estado semicondutor, mostrando a formação do bipolaron.

A condutividade em polímeros poli-aromáticos (como, por exemplo, a polianilina), baseia-se na formação de dois tipos de defeitos estruturais: pólarons e bipólarons [35, 38, 39]. Como mencionado anteriormente, este modelo propõe que o defeito do tipo pólaron é gerado por meio da remoção de um elétron do sistema conjugado, que produz uma carga localizada na cadeia polimérica. A presença desses pólarons na cadeia polimérica introduz, no interior do *gap*, dois níveis eletrônicos localizados, um estado pólaron ligante semi-preenchido, situado logo acima da banda de valência, e um estado pólarons anti-ligante vazio, situado abaixo da banda de condução, como ilustrado na figura 1.7(b) [35, 38, 39].

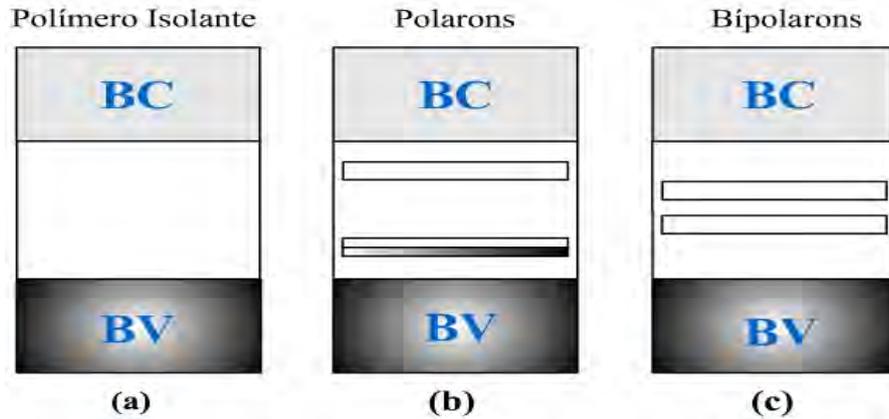


Figura 1.7: Ilustração da estrutura de bandas de energia para um polímero conjugado: (a) Isolante; (b) Estrutura de polaron; (c) Bandas bipólaron.

Por outro lado, o defeito do tipo bipólaron pode ser gerado pela remoção de um segundo elétron da cadeia polimérica previamente oxidada, isto é contendo um pólaron, favorecendo a formação de níveis eletrônicos no interior do *gap*. Uma outra situação que também pode ocorrer com a remoção desse segundo elétron, é a geração de um outro pólaron independente. Isso acontece quando o elétron é retirado de um outro segmento da cadeia. Dessa forma, um bipólaron é formado por um par de cargas iguais, associada a uma forte distorção local na cadeia polimérica e os seus níveis de energia estão completamente desocupados, como ilustrado na figura 1.7(c) [35, 39, 40].

A estrutura de bandas correspondente à presença de dois polarons e a de uma banda bipolaron, está representada esquematicamente na Figura 1.7. Observa-se nessa figura que os estados eletrônicos que aparecem no interior do *gap* para um bipolaron estão mais afastados das bordas das bandas (BV e BC) que para um pólaron. Isso acontece porque o relaxamento da rede em torno de duas cargas é mais forte que em torno de apenas uma carga. Assim sendo, a energia necessária para distorção da rede localmente para um bipólaron é maior que a energia de distorção da rede para um pólaron [38].

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

No caso de polímeros com dopagem do tipo- p , os níveis de bipólarons no interior do *gap* são completamente vazios, ver figura 1.7, enquanto para os do tipo- n são completamente ocupados. Assim sendo, o spin associado a um bipólaron é nulo. A presença de bipólarons na cadeia polimérica resulta na possibilidade de duas transições óticas: no caso particular dos polímeros do tipo- p , pode ocorrer uma transição da BV para nível de bipólaron de menor energia e outra transição da banda de valência para o nível de bipólaron de maior energia [38].

1.3.2 Polianilina Convencional

Dentre os polímeros conjugados, a PANI é o que mais se destaca em termos de aplicação tecnológica. Esta é obtida a partir da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido, inicialmente relatada em 1862, como negro de anilina [37,41]. A partir de então, iniciaram-se estudos para caracterizar este produto e seus produtos intermediários [42]. Entretanto, durante mais de um século, nenhum trabalho mencionava as propriedades elétricas desta nova substância, provavelmente devido ao fato de que acredita-se que esses polímeros não poderiam apresentar condutividade elétrica [37,41].

Os fatores primordiais que fazem da PANI um dos polímeros mais importantes e promissores são: facilidade de síntese, estabilidade ambiental, baixo custo e simplicidade de dopagem. Tais características são muito importantes e concedem sua distinção e vantagem quando comparada a outros polímeros condutores [43].

A estrutura geral da PANI pode ser compreendida através da figura 1.8, onde y representa a fração de unidades reduzidas, e $1-y$ representa a fração de unidades oxidadas.

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

A princípio, o valor de y pode variar de 0 até 1, sendo os principais estados de oxidação caracterizados como: leucoesmeraldina ($y=1$), protoesmeraldina ($y=0,75$), esmeraldina ($y=0,5$), nigranilina ($y=0,25$) e pernigranilina ($y=0$). É importante salientar que a fórmula geral da PANI mostra somente suas formas básicas. Devido à presença de sítios básicos, caracterizados pelos nitrogênios amina e imina, a polianilina pode também ser protonada por ácidos fortes, necessitando, portanto, de um contra-ânion para neutralizar as cargas. Usualmente, as formas da PANI não protonadas são conhecidas como bases e as protonadas como sais [40, 44].

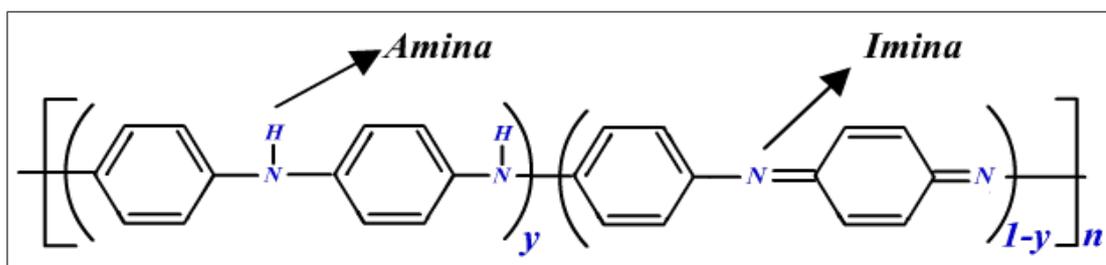


Figura 1.8: Estrutura química da PANI

De todas as formas da PANI somente a sal esmeraldina, de coloração verde, é a que apresenta alta condutividade elétrica. Uma das características mais interessantes da PANI é o fato de que, através de processos de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível, reversivelmente, transformá-la em diferentes formas, conferindo-lhe um grande potencial para aplicações tecnológicas [40, 44].

1.3.3 Síntese da Polianilina

A PANI é usualmente sintetizada através da oxidação da anilina com um oxidante químico (rota química) ou via eletroquímica. Nos últimos anos, outras rotas de sínteses

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

foram propostas, tais como polimerização a plasma [45], polimerização autocatalítica [46], polimerização em emulsão inversa [47] e polimerização usando radiação ionizante [48].

Síntese Química

A síntese química da polianilina necessita, basicamente, de três reagentes, que são os monômeros de anilina, um meio ácido (aquoso ou orgânico) e um oxidante. Os ácidos mais comuns usados no processo de síntese são, essencialmente, o ácido hidrocloreídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Quanto aos oxidantes, os mais comuns são: persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), sulfato de cério ($Ce(SO_4)_2$) vanadato de sódio, ($NaVO_3$), iodato de potássio (KIO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [49].

Dessa forma, a síntese mais popular é realizada em uma solução aquosa de ácido clorídrico $1 \text{ mol } L^{-1}$, onde o persulfato de amônio pode ser usado como agente oxidante, com razão molar oxidante/anilina de $\leq 1,15$, com o objetivo de se obter alta condutividade elétrica e um bom rendimento do produto final [41]. A concentração de monômero varia entre 10^{-2} e $1 \text{ mol } L^{-1}$. A temperatura da solução deve ser mantida entre 0 e 2 °C, com o objetivo de limitar as reações secundárias. A duração da reação varia geralmente entre 1 e 2 hrs.

A parte experimental consiste na adição lenta (gota a gota) da solução de persulfato de amônio na solução de anilina/HCl, sendo que essas soluções devem permanecer resfriadas a 0 °C. A mistura é geralmente agitada por, aproximadamente, 1 h. O precipitado formado é removido por meio de processos de filtração e lavado várias vezes com HCl e em seguida secado em vácuo dinâmico por 48 hrs. O material obtido é o sal de esmeraldina com coloração esverdeada. Para obter a PANI no estado base esmeraldina, o sal de esmeraldina

deve ser tratado em uma solução aquosa de hidróxido de amônio por, aproximadamente, 15 hrs. O pó obtido é lavado e secado como descrito anteriormente [41].

Síntese Eletroquímica

Basicamente, três procedimentos distintos podem ser usadas na síntese eletroquímica da PANI [44]:

- I) Método galvanostático quando é usada uma corrente constante;
- II) Método potenciostato quando o potencial usado é constante;
- III) Método potenciodinâmico quando o potencial e a corrente variam com o tempo.

Independentemente do método usado, geralmente, o aparato experimental é composto de três eletrodos fixados no interior de uma cela (recipiente) onde ocorre a reação: um eletrodo de trabalho, onde o polímero é depositado, um contra eletrodo também chamado de eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência (na maioria dos casos utiliza-se o eletrodo saturado de calomelano, em inglês é abreviado de SCE (*saturated calomel electrode*)) [44, 50].

A platina é o eletrodo de trabalho geralmente usado, porém existem alguns trabalhos onde a PANI é depositada sobre vidros com filmes condutores, Fe, Cu, Au, grafite, aço inoxidável [41]. Quando necessário, a polianilina pode ser facilmente retirada da superfície do eletrodo pela imersão deste em uma solução ácida.

Em comparação com a síntese química, a síntese eletroquímica possui algumas vantagens, tais como: (i) não necessita de um agente oxidante e catalisador; (ii) apresenta facilidade de caracterização "*in situ*" por técnicas espectroscópicas; (iii) a espessura do

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

filme pode ser monitorada e controlada via potencial; (iV) e o polímero é obtido diretamente em forma de filme fino [44, 50].

1.3.4 Polianilina Sulfonada

A polianilina sulfonada (SPAN, estrutura química mostrada na figura 1.9) é de grande interesse, especialmente devido às suas propriedades eletroativas, por ser de fácil processabilidade e de grande potencial para aplicações industriais [51]. Como mostrado na figura 1.9, a diferença entre a SPAN e a polianilina convencional (PANI) é a presença do grupo SO_3H . A introdução desse grupo sulfônico na cadeia polimérica pode afetar várias propriedades da polianilina convencional, tais como: (a) capacidade de se auto-dopar, uma vez que o ácido sulfúrico é um ácido forte e (b) alta solubilidade. De fato, ela é altamente solúvel em água e apresenta condutividade que muda em função do pH. Tal propriedade é de grande interesse tanto do ponto de vista de ciência fundamental, quanto para aplicações tecnológicas, tais como baterias recarregáveis e tecnologias de controle de pH [51, 52].

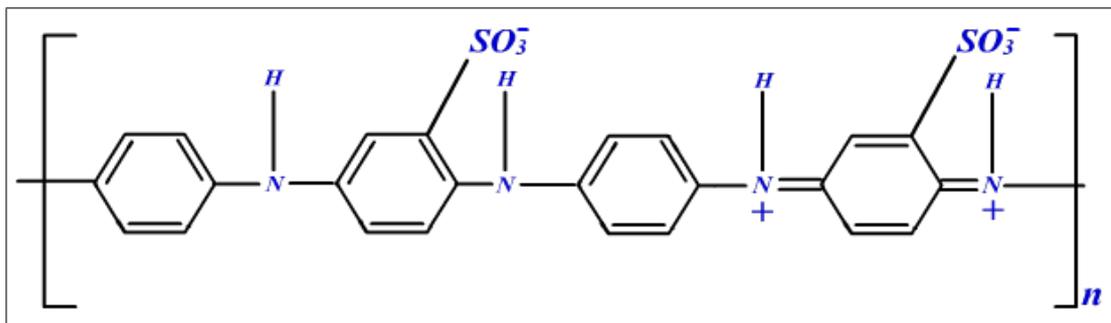


Figura 1.9: Estrutura química da SPAN em sua forma condutora.

Com relação a dispositivos eletrônicos, Onoda e Yoshino [53] usaram filme fino de SPAN como camada ativa para produzir heteroestruturas emissoras de luz, LEDs. No

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

presente trabalho, filmes finos, tanto de SPAN quanto de PANI, foram depositados sobre substratos de SiC com diferentes politipos, formando heteroestruturas híbridas de excelentes qualidades. Esses dispositivos híbridos foram caracterizados eletricamente e estruturalmente, com a utilização de medidas I-V e de AFM, respectivamente.

Capítulo 2

Dispositivos Semicondutores

Neste capítulo, discutiremos algumas das propriedades básicas dos dispositivos eletrônicos construídos usando junções do tipo $p-n$. A maioria dos dispositivos eletrônicos envolvem estruturas semicondutoras construídas através de multicamadas nanoestruturadas e/ou heterojunções semicondutoras $p-n$. Estas junções são tipicamente formadas por uma região dopada do tipo p (região onde os portadores majoritários são os buracos) e outra região é dopada do tipo n (região onde os elétrons são os portadores majoritários). Este tipo de junção forma um dos dispositivos eletrônicos mais simples, composto com apenas uma junção, denominado de diodo. Outra estrutura importante, que, sob certas circunstâncias, pode apresentar as mesmas características elétricas de um diodo (retificação) é denominada de junção metal-semicondutor. Essa junção é formada por um material metálico em contato com um semicondutor.

O comportamento e transporte de portadores de carga em uma junção determina a característica elétrica da curva corrente versus tensão ($I-V$) entre seus terminais. O

objetivo deste capítulo é, primeiramente, estabelecer uma breve descrição qualitativa das características elétricas de dispositivos eletrônicos com comportamento retificador, como também discutir as propriedades de junções do tipo metal-semicondutor.

2.1 Junções $p-n$

Para descrever qualitativamente a junção $p-n$, primeiramente, vamos supor que as grandezas, tais como campo elétrico e transporte de portadores, variam somente em uma direção (por exemplo, na direção x). Esta por sua vez, é uma boa aproximação para o problema real. Uma segunda aproximação se refere à separação entre as regiões p e n . Numa junção ideal, a variação da concentração de portadores é supostamente abrupta, enquanto que na junção real a variação de concentrações de impurezas na fronteira é gradual [36,54]. Sendo assim, em uma junção real, a diferença de concentração ($N_a - N_d$) passa gradualmente de positiva na região p para negativa na região n , onde N_a representa a concentração de portadores aceitadores e N_d , a concentração de portadores doadores, como ilustrado pela linha tracejada na figura 2.1.

No que segue, vamos supor que a junção é abrupta, ou seja, $N_a - N_d$ varia bruscamente de um valor constante e positivo em $x < 0$ para um valor constante e negativo em $x > 0$, como na linha cheia ilustrada na figura 2.1. Um modelo ilustrativo para esta junção $p-n$ abrupta é mostrado na figura 2.2, a qual será utilizada como base para discussão desta seção [36,54].

Para melhor compreensão da junção em equilíbrio, será considerado, inicialmente, que as regiões p e n do material semicondutor estão fisicamente separadas, antes da formação

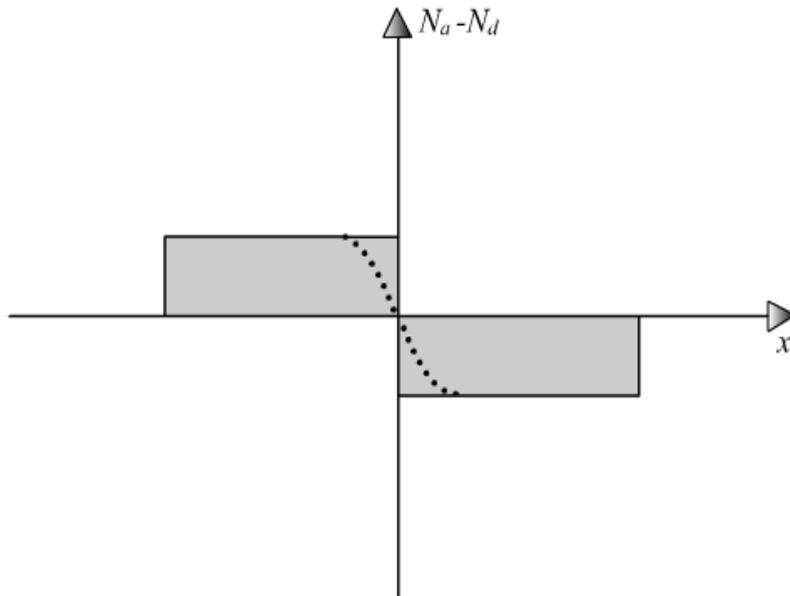


Figura 2.1: Variação da concentração de impurezas numa junção $p-n$. A linha tracejada representa a variação numa junção real, enquanto a linha cheia representa uma junção abrupta ideal.

da junção. Nesta situação, o nível de Fermi, E_F , é localizado próximo à banda de condução para o material do tipo n e, para o material do tipo p , é localizado próximo à banda de valência, como ilustrado na figura 2.3(a) [36, 54, 55]. Por outro lado, quando os dois materiais são postos em contato, formando uma junção $p-n$, a configuração eletrônica do material não continua completamente neutra. De fato, como existe excesso de elétrons em relação aos buracos do lado n , existirá uma difusão de elétrons do lado n para o lado p . De maneira similar, também ocorrerá a difusão de buracos do lado p para o lado n . Este processo de difusão de cargas de um lado para o outro produz duas camadas de cargas (chamada de região de carga espacial ou camada de depleção) que, geralmente, são formadas pelas impurezas ionizadas, doadoras do lado n e receptoras no lado p , como mostrada no alto da figura 2.3 (b). Esta redistribuição de cargas positivas (p) e negativas (n) sobre os lados da junção em $x > 0$ e $x < 0$, respectivamente, cria um campo elétrico

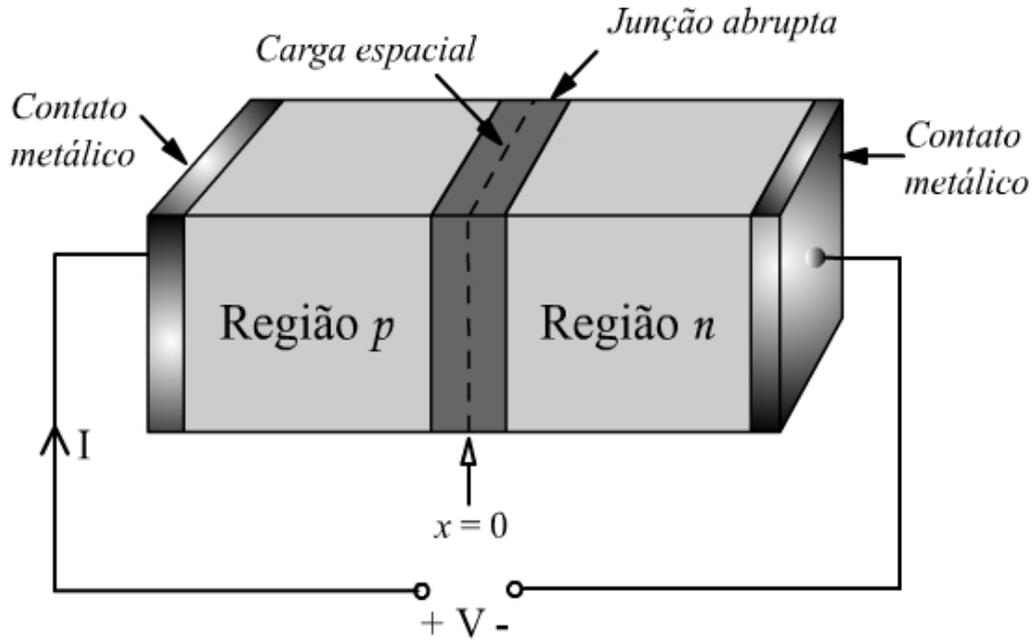


Figura 2.2: Modelo de junção abrupta.

ε , chamado de barreira de potencial, esquematicamente mostrado na figura 2.3 (b). Esse campo elétrico ε é dirigido do lado n para o lado p e opõe-se ao movimento de cargas causado pela difusão e também faz com que os elétrons voltem para o lado n e os buracos para o lado p , através de uma corrente de deriva que se opõe à corrente de difusão. No regime de equilíbrio entre elétrons e buracos, as correntes de deriva e de difusão se anulam, fazendo com que a corrente total seja nula e a distribuição de cargas e o campo elétrico adquiram uma configuração estacionária [21, 36, 54].

Quando uma junção p - n é formada, surge uma região de transição em torno da junção, na qual cargas elétricas estão presentes. Esta região é chamada de região de depleção e é mostrada esquematicamente nas figuras 2.2 e 2.3 (b). O campo elétrico, ε , que surge nesta região, corresponde a uma diferença de potencial V_0 entre a região p e a região n . Tal diferença de potencial tende a impedir a passagem de portadores majoritários da região

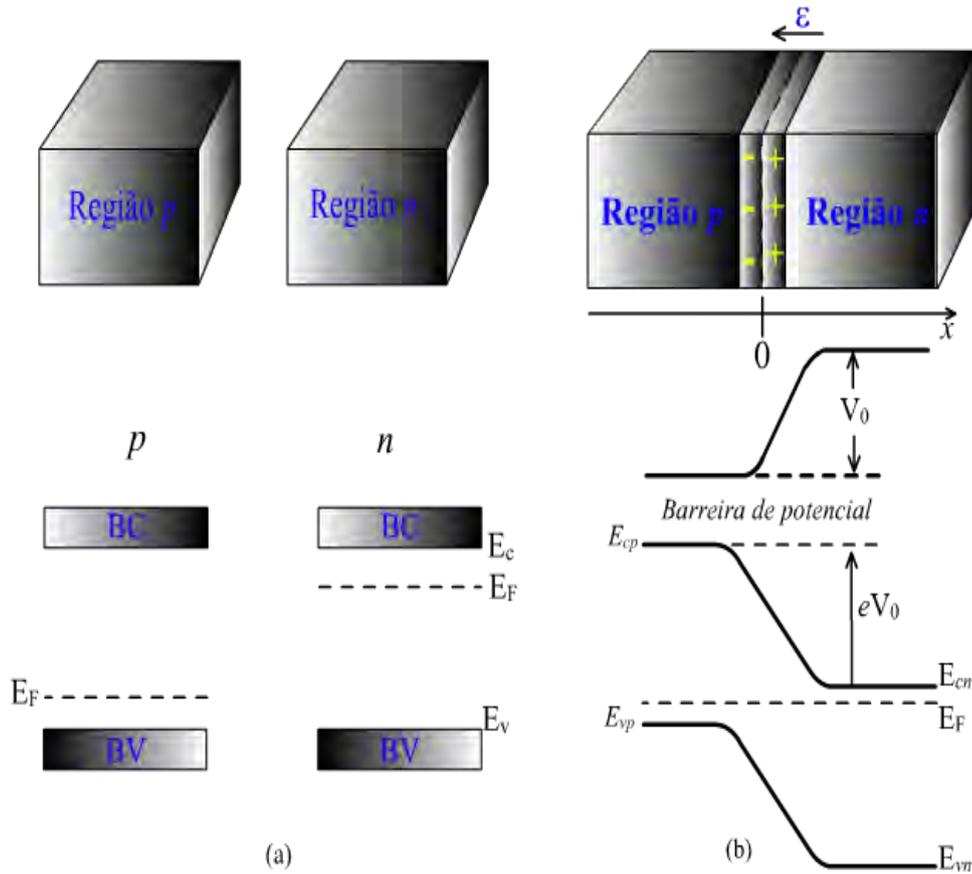


Figura 2.3: (a) Ilustração mostrando as regiões p e n separadas, antes de formar a junção; (b) Carga, campo elétrico, potencial e níveis de energia na região de carga espacial após a formação de uma junção p - n .

p para a região n e vice-versa. Devido à configuração da variação do potencial, ilustrado na figura 2.3 (b), ela é chamada de barreira de potencial. Esta barreira de potencial é o fenômeno físico mais importante que ocorre na junção p - n , sendo o principal responsável por suas características elétricas [21, 36, 54].

O surgimento da barreira de potencial tem uma implicação importante no comportamento nos níveis de energia de uma junção p - n . A energia do elétron está relacionada ao potencial eletrostático, φ , pela relação $E = -q\varphi$, onde $-q$ é carga do elétron, de tal forma que a diferença das energias da banda de condução entre a região p e a região n é, E_{cp} -

2.1. JUNÇÕES P-N

$E_{cn} = -q(\varphi_p - \varphi_n) = qV_0$. Dessa forma, quando a junção é formada, as referências para os níveis de energia das regiões p e n modificam-se, de modo que a diferença de energia da banda de condução entre as duas regiões, correspondem à diferença de potencial criada pelo campo elétrico produzido na junção, o mesmo efeito ocorre para a banda de valência. Tal modificação nos níveis relativos ocorre de forma que o nível de Fermi E_F passa a ser igual nas duas regiões da junção, $E_F = E_{Fn} = E_{Fp}$, como ilustrado parte inferior da figura 2.3 (b) [36, 56].

Quando uma junção $p-n$ é submetida a uma diferença de potencial e/ou quando iluminada, observam-se fenômenos muito interessantes. De fato, quando uma diferença de potencial é aplicada na junção, altera-se o equilíbrio de cargas, resultando numa corrente no sentido do terminal positivo para o negativo, como ilustrado na figura 2.2. Devido a sua natureza assimétrica, a junção $p-n$ exibe diferentes propriedades dependendo da polaridade da tensão externa aplicada [21, 36, 56].

Quando uma tensão externa é aplicada nos terminais de uma junção $p-n$, seu efeito em termos de condução de portadores de carga é observado, quase que inteiramente, através da região de carga espacial. Isso acontece porque a resistência nesta região é muito maior que nas regiões neutras dos semicondutores, pois sua densidade de portadores de carga é pequena. Assim sendo, a tensão externa, dependendo da sua polarização, é somada ou subtraída do potencial associado ao campo elétrico, ε , da barreira de potencial em equilíbrio, como ilustrado esquematicamente na figura 2.4. Quando a tensão externa V é aplicada no sentido da região p para a região n , chamado de polarização direta, ela diminui a barreira de potencial, que passa a ter um valor $\varepsilon - V$, figura 2.4 (b). Por outro

2.1. JUNÇÕES P-N

lado, quando V tem o sentido de n para p , chamado de polarização reversa, a barreira aumenta, passando a ter um valor $\varepsilon + V$, figura 2.4(c). Como resultado, a corrente que atravessa a junção, quando esta é submetida a uma tensão no sentido de p para n , é maior que no sentido inverso, fazendo com que a junção p - n fique assimétrica, característica essa que é à base de operação dos diodos e transistores de junção [21, 36, 56].

No regime de polarização direta, correspondendo a $V > 0$, a tensão total ou a barreira de potencial através da região de transição é efetivamente reduzida de $\varepsilon - V$. Como consequências, além da redução do campo elétrico interno, associado à diminuição da barreira de potencial, a largura da região de carga espacial é reduzida porque poucas cargas elétricas são necessárias para manter este campo elétrico, como mostrado na figura 2.4(b). Por outro lado, quando a junção é polarizada no sentido reverso, correspondendo a $V < 0$, a altura da barreira, o campo elétrico e a espessura da região de carga aumentam simultaneamente [21, 36, 56].

De forma mais específica, quando uma tensão externa positiva é aplicada nos terminais da junção, a corrente I entra pelo contato metálico da região p e sai pelo contato da região n , como mostrado na figura 2.2. Nas regiões neutras afastadas da junção, a corrente é inteiramente de deriva e dominada pelos portadores majoritários, ou seja, buracos na região p e elétrons na região n . Esses portadores se movimentam em direção à região de carga espacial, onde se encontram, recombina-se, como também atravessam para o lado oposto por difusão, dando característica retificadora de uma junção p - n [21, 36, 56].

Um diodo de junção retificadora é um dispositivo eletrônico de dois terminais (junção p - n) que, sob uma diferença de potencial, só permite a passagem de corrente elétrica

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUTOR

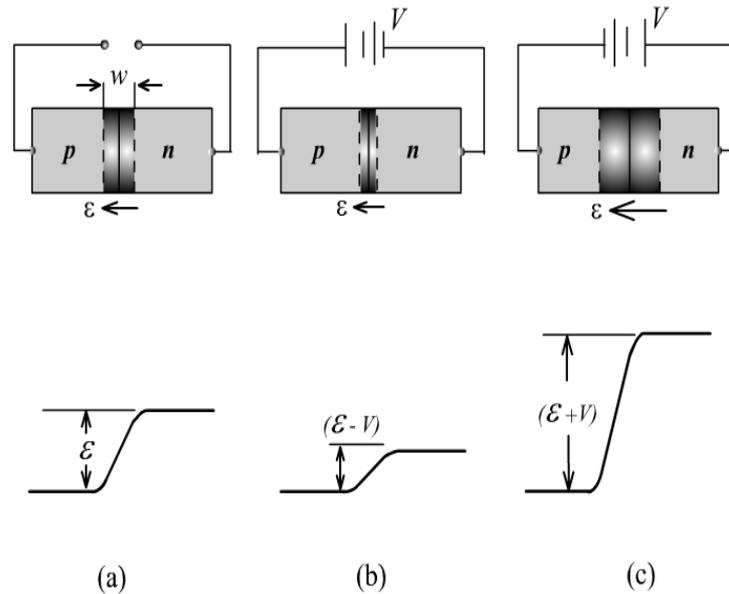


Figura 2.4: Efeitos da tensão externa na espessura da região de carga espacial e na altura da barreira de potencial: (a) Situação em equilíbrio; (b) polarização direta; (c) polarização reversa.

num sentido. Para o caso de um diodo ideal, a resistência deveria ser nula num sentido, comportando-se como um curto - circuito e resistência infinita no sentido oposto, comportando-se como um circuito aberto. Entretanto, para o caso de um diodo real, observa-se que em um sentido apresenta resistência pequena, não nula, enquanto que no outro sua resistência é muito elevada, porém, não infinita, como ilustrado na figura 2.5 [21, 36, 56].

2.2 Junções Metal-Semicondutor

Os circuitos integrados, presentes na maioria dos equipamentos eletrônicos, são interligados aos demais componentes por meio de contatos metal-semicondutor. Além disso, um contato ôhmico com boas características elétricas, como por exemplo, baixa resistên-

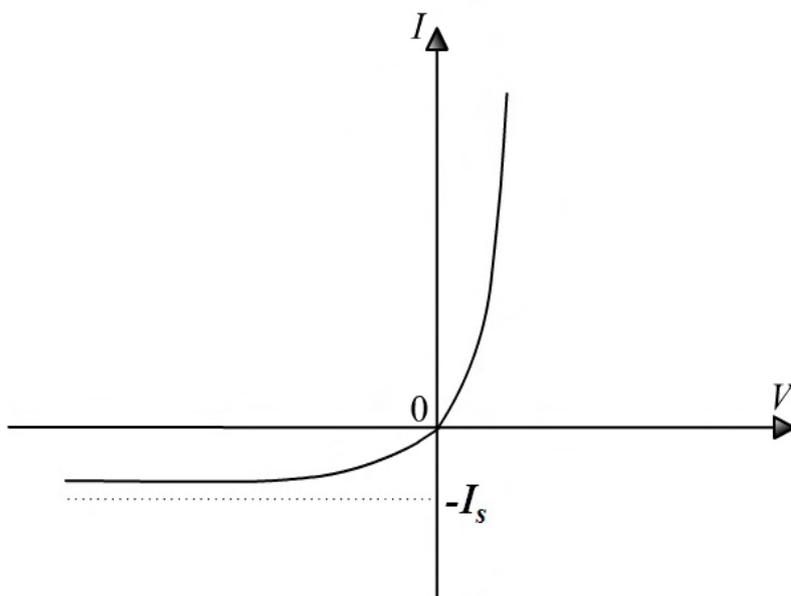


Figura 2.5: Característica real da curva corrente-tensão para um diodo de junção. A dependência da corrente em função da tensão aplicada segue um comportamento exponencial.

cia elétrica, é essencial para maximizar o tempo de vida operacional e o desempenho de dispositivos semicondutores. Dessa forma, objetivando obter alto desempenho de dispositivos semicondutores, é essencial ter contatos ôhmicos que apresentem baixa resistência elétrica e boa estabilidade térmica [36, 56].

A aplicação dos princípios de equilíbrio para junções metal-semicondutor são fundamentadas em uma teoria simples (Teoria Schottky) de comportamento retificador e ôhmico, em vários sistemas metal-semicondutor. Contato ôhmico ou retificador pode ser obtido quando um metal e um material semicondutor são colocados em contato direto. As propriedades elétricas dessa junção dependem de como a região de depleção é criada como resultado da redistribuição de carga. Quando a junção metal-semicondutor é formada, ocorre a transferência de cargas de um lado para o outro, de modo a igualar os níveis de Fermi, semelhante ao que acontece com a junção $p-n$. O sentido do fluxo de cargas de-

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUTOR

pende dos valores relativos das funções trabalho, por isso, com essa transferência, surgem camadas de cargas nos dois lados da junção, resultando numa barreira de potencial, chamada barreira Schottky, em homenagem a W. Schottky que, em 1930 forneceu o primeiro passo para a sua compreensão. A diferença da junção metal-semicondutor em relação à junção $p-n$, é que a forma da barreira é bastante diferente, a qual depende do tipo de semicondutor (tipo n ou tipo p), dos valores relativos das funções trabalho nos dois materiais e da afinidade eletrônica. A figura 2.6 ilustra as formas da barreira Schottky para dois casos típicos [36, 56].

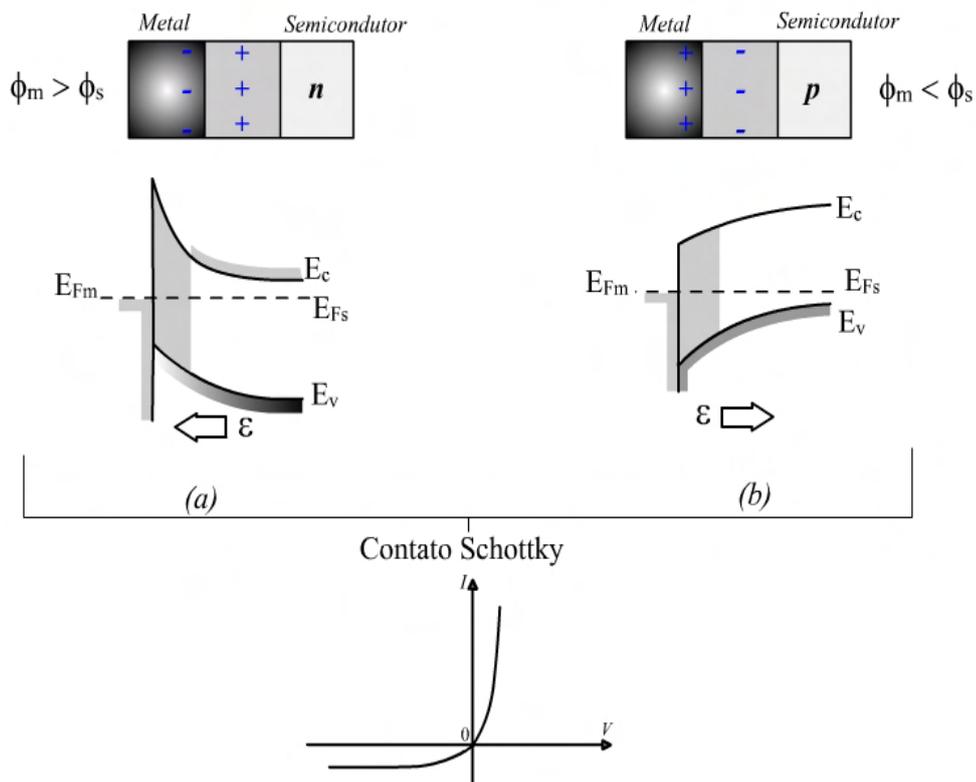


Figura 2.6: Representação de duas das quatro possíveis configurações de uma junção metal-semicondutor, levando a um contato Schottky quando: (a) $\varphi_m > \varphi_s$ e semicondutor tipo- n ; (b) $\varphi_m < \varphi_s$ e semicondutor tipo- p . Um contato Schottky é obtido, em cada caso, devido aos portadores majoritários no semicondutor experimentarem uma barreira de potencial, a qual impede seu livre movimento através da junção metal semicondutor.

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

É importante mencionar que, quando a função trabalho do metal for maior que a do semiconductor ($\varphi_m > \varphi_s$), elétrons são retirados do semiconductor para o metal (a função trabalho de um sólido é definida como a diferença de energia entre o nível do vácuo e o nível de Fermi). Se o semiconductor é do tipo- n , este processo "esvazia" os portadores de carga majoritários do semiconductor [36, 56]. Como consequência, a região de depleção aparece próxima à junção e se obtém um comportamento elétrico semelhante ao do diodo quando uma tensão externa é aplicada, como ilustrado na figura 2.7. O mesmo comportamento é observado quando $\varphi_m < \varphi_s$ e a junção metal-semiconductor for tipo- p . Esta situação é, freqüentemente, chamada de contato retificador ou contato Schottky [36, 56]. Embora o mecanismo de transporte em um contato Schottky seja um pouco diferente da junção $p-n$, a relação corrente-tensão para um contato Schottky real tem uma expressão similar à expressão de uma junção $p-n$ real. Considerações mais detalhadas da característica corrente - tensão em junções metal-semiconductor mostram que a corrente de saturação I_s não é completamente independente da tensão aplicada.

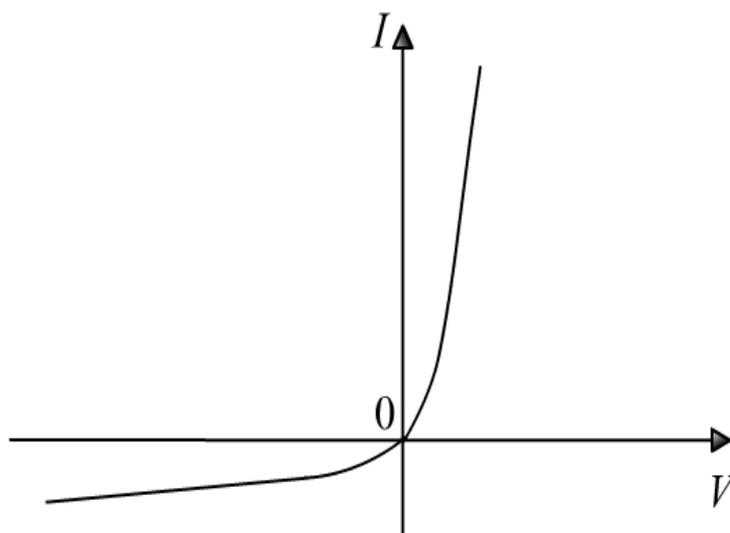


Figura 2.7: Curva característica corrente - tensão para um contato Schottky real.

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

Por outro lado, quando contatos metal-semicondutor são do tipo n com $\varphi_m < \varphi_s$ ou do tipo- p com $\varphi_m > \varphi_s$, o potencial de contato é negativo e, neste caso, não há formação da barreira de potencial. Este tipo de contato é chamado de ôhmico e sua característica corrente - tensão é linear, como ilustrado na figura 2.8. A explicação para que este fenômeno aconteça é o fato de que, quando a função trabalho do metal é maior que a do semicondutor, elétrons são extraídos do mesmo, tornando-o ionizado. Assim, este processo cria mais buracos ou portadores majoritários. Neste caso, não existe região de depleção, porém os portadores majoritários são acumulados próximos à área da junção, de tal forma que estes portadores fluem livremente sob influencia do campo elétrico externo. Esta configuração está ilustrada na figura 2.8, para uma junção metal-semicondutor do tipo- p e do tipo- n [21, 36, 56].

Como pode ser observado na parte inferior da figura 2.8, a resposta de um contato ôhmico possui um comportamento linear, obedecendo à lei de Ohm, conforme a seguinte relação,

$$V = RI, \tag{2.1}$$

onde R é uma constante, chamada de resistência elétrica, que depende das propriedades do material.

Portanto, contatos ôhmicos são caracterizados por apresentar baixas/estreitas barreiras de energia na região de contato, fazendo com que a dificuldade de passagem dos portadores seja pequena, alterando, infimamente, as condições de resistência elétrica do material. Como mencionado anteriormente, essas barreiras são formadas quando colo-

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

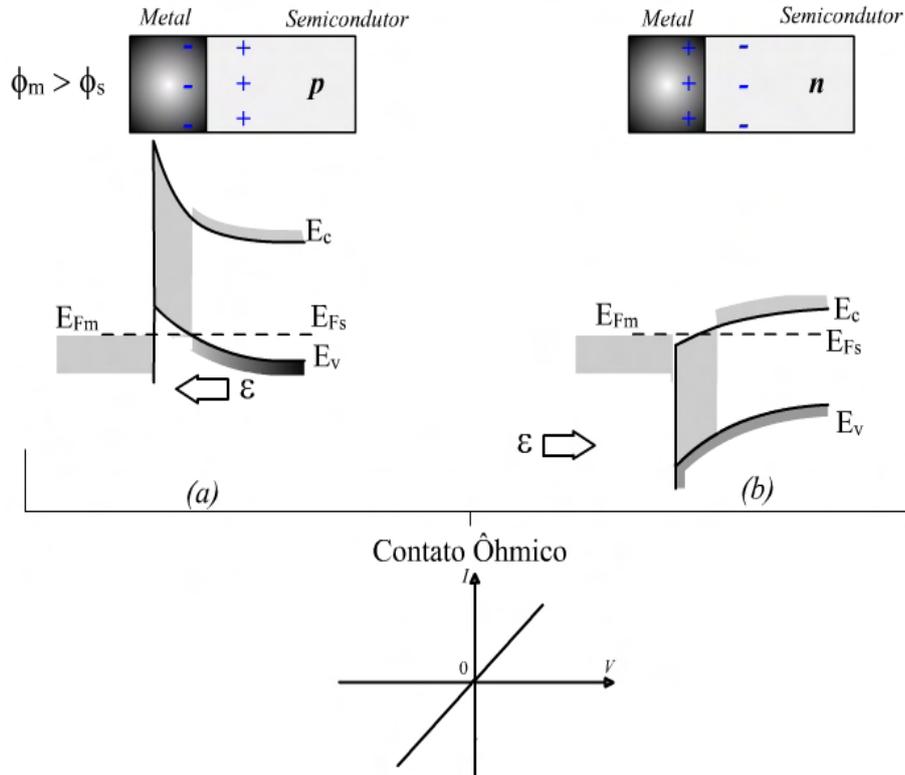


Figura 2.8: Representação de duas das quatro possíveis configurações de junção uma metal-semicondutor, levando a um contato Ôhmico: (a) Quando $\varphi_m > \varphi_s$ e o semicondutor for tipo- n e (b) quando $\varphi_m < \varphi_s$ e o semicondutor for tipo- p . Diferente das configurações mostrada na figura 2.6, o perfil da banda de energia, neste caso, é tal que os portadores majoritários no semicondutor podem se mover através da junção metal-semicondutor, sem experimentar uma forte barreira de potencial.

cados em contato um material metálico com um semicondutor, de forma que sua altura depende da diferença entre as energias das bandas de condução ou valência, como ilustrado na figura 2.8. As quatro configurações mostradas nas figuras 2.6 e 2.8 estão resumidas na tabela 2.1.

2.2.1 Medidas de Corrente-Tensão

Os diodos de junção $p-n$ apresentam uma curva característica de corrente-tensão mostrada na figura 2.5. Quando uma tensão direta é aplicada a uma junção $p-n$, a corrente

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

Tabela 2.1: Quatro possíveis configurações para as junções metal semicondutor e o tipo de contato resultante.

Condição	Semicondutor	Junção
$\varphi_m > \varphi_s$	Tipo- <i>n</i>	Schottky
$\varphi_m < \varphi_s$	Tipo- <i>p</i>	Schottky
$\varphi_m > \varphi_s$	Tipo- <i>p</i>	Ôhmico
$\varphi_m < \varphi_s$	Tipo- <i>n</i>	Ôhmico

aumenta exponencialmente em função da voltagem aplicada, de acordo com a equação 2.2. Por outro lado, quando uma tensão reversa é aplicada, a corrente tende rapidamente para um valor mínimo de saturação, I_s , de acordo com a equação 2.3. O valor da corrente I_s é então chamado de corrente de saturação ou corrente reversa [57, 58]. A corrente de uma junção *p-n* é geralmente escrita em função da tensão aplicada V_d como [57, 58]:

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{qV_d}{nk_B T}\right) - 1 \right), \quad (2.2)$$

onde n é o fator de idealidade [56] I_s é a corrente de saturação, a qual depende da constante de proporcionalidade, (A^*), conhecida como constante de Richardson e da área do diodo de acordo com a seguinte expressão:

$$I_s = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{B0}}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin, A é a área do diodo e ϕ_{B0} é a altura da barreira. A equação 2.2 é chamada de equação do diodo. Esta equação permite calcular a corrente I na junção em função da tensão V , aplicada externamente. É

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

importante mencionar que a corrente I , em uma junção $p-n$, é dominada pelos portadores minoritários [57, 58].

Por outro lado, um diodo semiconductor pode ser representado por um circuito equivalente, consistindo de um diodo ideal em série com uma resistência R_s . Dessa forma quando a corrente flui através do dispositivo, a tensão V na junção é

$$V = V - IR_s. \quad (2.4)$$

com a resistência em série, a equação 2.2 torna-se

$$I = I_s \left(\exp\left[\frac{\beta}{n}(V - IR_s)\right] - 1 \right) \quad (2.5)$$

onde $\beta = q/k_B T$ é a tensão térmica inversa. A existência de processos de recombinação de cargas, dentro da camada de depleção em junções $p-n$, pode aumentar o fator de idealidade, permitindo obter $n > 1$ [57, 58].

A equação 2.2 é frequentemente usada para obter o fator de idealidade, n , em junções $p-n$, usando curvas $I-V$ semi-logarítmicas, obtidas experimentalmente. Dessa forma, se I_s e n são constantes, então o gráfico de $\log(I)$ versus V deve ser uma linha reta, desde que $V \gg nkT/q$. Porém, esta simples análise não é aplicável a diodos Schottky reais e junções $p-n$. De fato, existe uma resistência em série R_s , proveniente do substrato e/ou contatos elétricos, levando a uma distorção do comportamento linear do gráfico $\log(I)$ versus V [57, 58].

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUTOR

O método de Werner [59] é um dos métodos que pode ser utilizado para obter R_s e n . Com esse método, as propriedades da junção $p-n$ podem ser extraídas utilizando uma curva experimental $I-V$ e uma simples equação (equação 2.5), em particular, o resultado obtido é mostrado na figura 4.10.

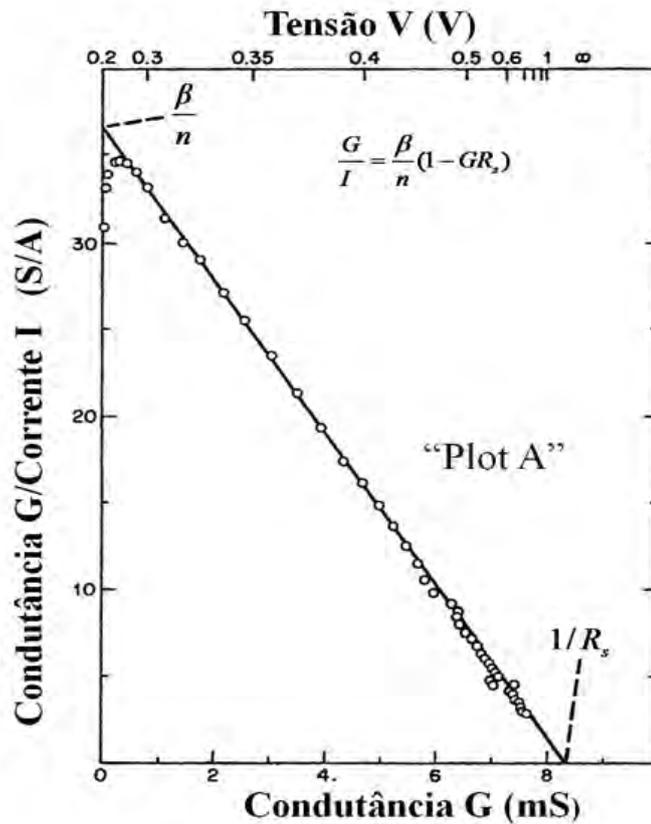


Figura 2.9: Dados experimentais para extrair a resistência em série (R_s) e o fator de idealidade (n), segundo o modelo de Werner.

Através da aplicação de uma tensão direta $V = V - IR_s \gg kT$, a corrente termiônica do diodo é obtida através da equação 2.5. Segundo o método de Werner, a equação 2.5 pode ser utilizada para se obter uma condutância de pequeno sinal $G = dI/dV$ [57, 58]:

$$\frac{G}{I} = \frac{\beta}{n}(V - GR_s). \quad (2.6)$$

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

A equação 2.6 mostra que o gráfico de G/I versus condutância G apresenta comportamento linear, onde a intercessão com o eixo y é igual a β/n e a intercessão com o eixo x igual a $1/R_s$, como mostrada na figura 4.10. Portanto, o método de Werner permite calcular, com excelente precisão, a resistência em série do dispositivo bem como o fator de idealidade.

2.2.2 Medidas de Capacitância-Tensão

Medidas de capacitância versus tensão ($C-V$) revelam o fato de que a largura da região de carga espacial de uma junção semicondutora, sob tensão reversa, depende da tensão aplicada. Esta dependência da largura da scr sob tensão está fortemente relacionada com a técnica $C-V$. O método $C-V$ tem sido aplicado a diodos de Barreira Schottky, junções $p-n$, capacitores MOS (Metal Óxido Semicondutor), entre outros [57, 58].

Considere um diodo de barreira Schottky, mostrado esquematicamente na figura 2.6, com o semicondutor do tipo- p com densidade de carga N_a . Uma tensão dc é aplicada ao contato metálico. A tensão reversa produz uma região de carga espacial de largura W . A diferencial ou o pequeno sinal de capacitância é definido por [57, 58]

$$C = -\frac{dQ_s}{dV} = \frac{d(qN_aW)}{dV} \quad (2.7)$$

onde Q_s é a carga do semicondutor. A capacitância pode ser determinada sobrepondo um pequeno sinal de tensão ac sob a tensão dc . O sinal de tensão ac varia, tipicamente, no intervalo de frequências de 10 kHz e 1 MHz, com uma amplitude de 10 a 20 mV, sendo que outros valores de frequência e tensão podem ser usados [57, 58].

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

A equação 2.8 para capacitância da região de depleção é válida para qualquer distribuição arbitrária de impureza. Aqui será assumido que apenas existirá variação de carga na região de depleção, assim sendo somente essa região contribuirá para capacitância. Esta é uma boa aproximação, já que está sendo considerada a condição sob tensão reversa. Para tensão direta, uma grande corrente pode fluir através da junção, correspondendo a um grande número de portadores de carga móveis presentes dentro da região neutra. O incremento de carga desses portadores móveis, com respeito a tensão, contribui para um termo adicional que é chamado de capacitância de difusão [57, 58].

Dessa forma, para um lado da junção abrupta, obtém-se da equação 2.7

$$C = \frac{dQ_s}{dV} = \frac{\varepsilon_s}{W} = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s N_a}{2(V_0 - V)}}, \quad (2.8)$$

ou

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_0 - V)}{q\varepsilon_s N_a}, \quad (2.9)$$

onde ε_s é a permissividade elétrica do semiconductor e a largura da região de carga espacial é dada por [57, 58]

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s(V_0 - V)}{qN_A}}. \quad (2.10)$$

Analisando a equação 2.9, pode-se obter um gráfico de $1/C^2$ versus V com comportamento linear para a polarização reversa da junção abrupta. Da inclinação obtém-se a

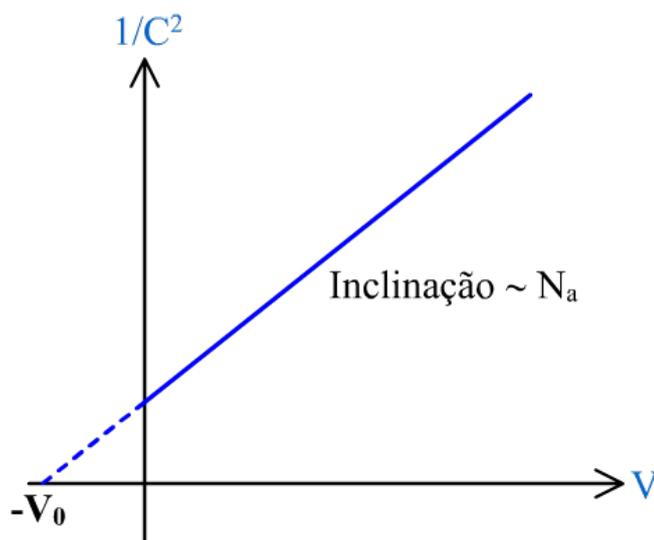


Figura 2.10: Gráfico esquemático mostrando o inverso da capacitância ao quadrado versus tensão reversa.

concentração de impureza aceitadora, N_a , do substrato e, em $(1/C^2) = 0$, obtém-se o valor da altura da barreira de potencial V_0 , como ilustrado na figura 2.10 [57, 58].

2.2.3 Densidade de Estados de Interface (D_{it})

Os estados de interface são defeitos localizados na interface SiC/SiO_2 , para o caso particular desse trabalho, onde cada um dos quais cria níveis de energia dentro da banda proibida do semicondutor. Estes estados de interface podem provocar trocas de cargas com o substrato, isto é, eles podem interagir com a banda de condução do SiC, capturando ou emitindo elétrons e, com a banda de valência, capturando ou emitindo lacunas. No interior de heteroestruturas, como, por exemplo, do tipo Metal-Isolante-Semicondutor, existem três regiões importantes: a camada de SiC, a camada isolante e a interface SiC-Isolante, como ilustrado na figura 2.11. Dessa forma, foram realizados cálculos de D_{it} , para uma melhor compreensão do comportamento elétrico dos dispositivos [57, 58].

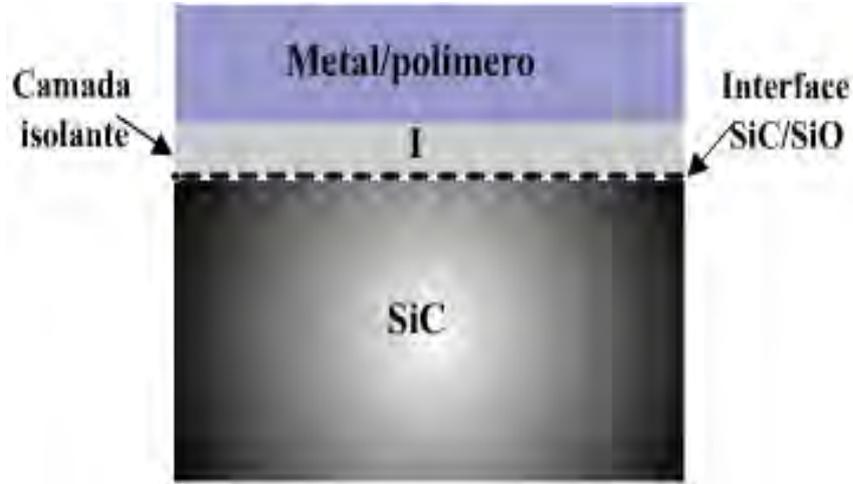


Figura 2.11: Diagrama esquemático de uma estrutura do tipo Metal/polímero-Isolante-Semicondutor (MIS).

Para o cálculo da densidade de estados D_{it} , foram utilizadas medidas $I-V$ e $C-V$, conforme o modelo proposto por Card e Rhoderick [60]. Usando a equação 2.5 e assumindo que $V - IR_s \gg kT/q$, a dependência do fator de idealidade com a tensão V pode ser escrita como:

$$n(V) = \frac{q}{kT} \frac{(V - IR_s)}{\ln(I/I_s)} \quad (2.11)$$

Assumiu-se que a altura da barreira efetiva diminui com a tensão aplicada através da interface é possível descrevê-la como segue [61]:

$$\phi_e = \phi_{B0} + \xi(V - IR_s) = \phi_{B0} + \frac{1}{1 - n(V)}(V - IR_s) \quad (2.12)$$

onde ξ é um coeficiente da altura da barreira efetiva ϕ_e . Portanto, usando a equação para altura de barreira efetiva e a expressão 2.14, deduzida por Card e Rhoderick [60], é possível obter experimentalmente a densidade de estados de interface usando curvas $I-V$.

$$D_{it}(V) = \frac{1}{q} \left[\frac{\varepsilon_i}{\delta} (n(V) - 1) - \frac{\varepsilon_s}{W} \right] \quad (2.13)$$

onde ε_i e ε_s são as permissividades da camada isolante e semicondutora, respectivamente; δ é a espessura da camada isolante, a qual é obtida da curva experimental C - V , em alta frequência (1 MHz), usando a seguinte equação para capacitância da camada isolante

$$C_{ox} = \varepsilon_i A / \delta. \quad (2.14)$$

A largura da região de depleção (W) e a barreira de potencial são obtidos das curvas C - V , como descrito na seção anterior [60]. Finalmente, a energia da densidade de estados de interface, E_{it} , com relação à base da banda de condução E_c é dada por

$$E_c - E_{it} = -q[\phi_e - (V - IR_s)] \quad (2.15)$$

2.2.4 Defeitos em Semicondutores-Níveis Profundos

A indústria microeletrônica tem utilizado materiais semicondutores como elementos básicos para fabricação de muitos dispositivos avançados. Entretanto, um dos principais obstáculos encontrados pelas indústrias semicondutoras é a qualidade cristalina, já que é impossível crescer cristais livres de defeitos. Esses defeitos são classificados como impurezas ou defeitos cristalinos, os quais podem ser intencionalmente introduzidos como átomos dopantes ou incorporados de forma não intencional durante o crescimento do cristal ou no processamento do dispositivo. Tais defeitos podem ser agrupados em defeitos pontuais

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUTOR

(por exemplo, vacâncias, interstícios e substituições) e defeitos do tipo discordâncias ou defeitos em linhas. A presença desses defeitos reduz o tempo de vida dos dispositivos além de influenciar em seu desempenho. É de extrema importância, portanto, estudar esses defeitos e, dessa forma, encontrar procedimentos para reduzi-los a fim de produzir dispositivos com ótimo desempenho [58].

Devido à existência de impurezas em materiais semicondutores, níveis de energia surgem dentro do *gap*. Quando esses níveis de energia estão muito próximos à banda de condução ou à banda de valência, eles são chamados de níveis rasos ou, do inglês, *shallow level*. Enquanto os defeitos com seus estados de energia próximo ao meio do *gap* são chamados de defeitos profundos ou, do inglês, *deep level*, como ilustrado na figura 2.12 [58].



Figura 2.12: Diagrama esquemático mostrando os níveis profundos e rasos no interior do *gap* semicondutor.

Os níveis de energia rasos têm baixa energia de ionização e são facilmente ionizados à temperatura ambiente, contribuindo, portanto, para mecanismo de fluxo de corrente nos semicondutores. Por outro lado, os níveis profundos com energia de ativação superior a

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

0,1 eV abaixo da banda de condução ou acima da banda de valência, não são ionizados à temperatura ambiente e sua contribuição para o fluxo de corrente é relativamente menor que a dos níveis rasos [58].

Cinética de Níveis Profundos

De modo geral, estados de defeitos profundos em semicondutores são conhecidos por diferentes nomes, tais como; centros de armadilhas (armadilhas de elétrons de buracos), centros de geração e recombinação (G-R), níveis profundos, etc. A taxa de emissão e a taxa captura dos portadores de carga determinam a ocupação de um determinado centro em equilíbrio. Considere a impureza de nível profundo mostrada na figura 2.13. Essa impureza tem uma energia E_T e consiste de N_T impurezas/ cm^3 uniformemente distribuídas pelo semicondutor. Para estudar os vários processos de captura e emissão, primeiramente considere a captura de um elétron da banda de condução, como mostrado na figura 2.13(I). Quando um elétron é capturado, dois processos podem ocorrer: esse elétron pode ser emitido de volta para banda de condução (figura 2.13(II)), processo é chamado de emissão, e_n) ou ele poderá capturar um buraco da banda de valência (figura 2.13(III)). Por outro lado, quando um buraco é capturado em um nível profundo, novamente existem duas possibilidades: o buraco é emitido de volta para banda de valência (figura 2.13(IV)) ou ele pode capturar um elétron da banda de condução (figura 2.13(I)) [58].

Na figura 2.13, c_n é a taxa ou coeficiente de captura de elétron, p_T representa um centro quando o mesmo captura um buraco, n_T quando o centro é ocupado por um elétron, e_n é a emissão do centro, c_p é a taxa de captura de buracos e e_p é a emissão de buraco. Geralmente, a taxa de emissão de elétron na metade superior do *gap* é maior que a taxa

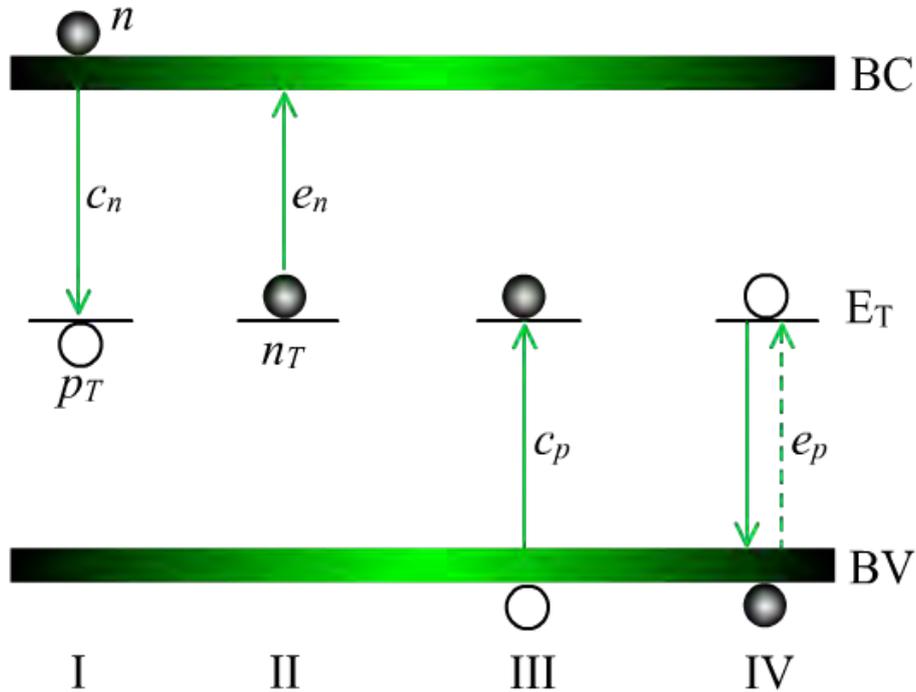


Figura 2.13: Diagrama esquemático do processo de emissão e captura: (I) Captura elétrons (II) Emissão de elétrons (III) Captura de buracos (IV) Emissão de buracos.

de emissão de buracos. Similarmente, a taxa de emissão de buracos na metade inferior do *gap* é maior que a taxa de emissão de elétrons. Usualmente, uma das duas taxas de emissão é dominante e as outras podem ser desprezadas. Existem duas possibilidades para ocupar um centro de *G-R*: a primeira é quando ele é ocupado por um elétron, que é representado pelo estado n_T , e a segunda quando ele é ocupado por um buraco, representado pelo estado p_T , como mostrado na figura 2.13. Portanto, se um centro *G-R* captura elétrons da banda de condução, então a concentração de armadilhas cheias se tornam n_T . Por outro lado, se esse centro captura buracos da banda de valência, então sua concentração se torna p_T .

Para um centro doador, n_T é neutro e p_T positivamente carregado, enquanto que no caso de um centro aceitador n_T é negativamente carregado e p_T é neutro. A concentração

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUTOR

total, N_T , de um centro de G-R é igual a soma de n_T e p_T , ou seja, $N_T = n_T + p_T$. A densidade de elétrons na banda de condução, n , a densidade de buracos na banda de valência, n_T e p_T mudam com o tempo. A taxa de variação de n com tempo pode ser expressa pela equação 2.16 [58].

$$\frac{dn}{dt} |_{G-R} = (II) - (I) = e_n n_T - c_n n p_T \quad (2.16)$$

A equação 2.16 descreve a mudança na densidade de elétrons na banda de condução com relação ao tempo. Ela é baseada no processo de emissão e captura. Nota-se, portanto, que a emissão de elétron depende somente da concentração de armadilhas preenchidas por elétrons e da taxa de emissão, que é representada pelo processo (II) = $e_n n_T$. Já o processo de captura envolve a presença de elétrons na banda de condução c_n e p_T , ou seja, processo (I) = $c_n n p_T$. Assim sendo, uma equação similar pode ser escrita para buracos, onde sua variação com relação ao tempo pode ser dada pela equação 2.17 [58].

$$\frac{dp}{dt} |_{G-R} = (VI) - (III) = e_p p_T - c_p p n_T \quad (2.17)$$

onde c_n e c_p são as taxas/coeficientes de capturas de elétrons e buracos, respectivamente.

A taxa de captura c_n é definida como

$$c_n = \sigma_n v_{te} \quad (2.18)$$

onde v_{te} é a velocidade térmica eletrônica e σ_n é a seção transversal de captura do centro de G-R. Sempre que um elétron ou buraco é emitido ou capturado, a ocupação do estado

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

de G-R sofre uma variação e essa taxa de variação pode ser obtida através das equações 2.16 e 2.17, fornecendo a seguinte equação [58]

$$\frac{dn_T}{dt} |_{G-R} = \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} = (c_n n + e_p)(N_T - n_T) - (c_p p + e_n)n_T \quad (2.19)$$

Para a condição de estado estacionário, tem-se

$$\frac{dn_T}{dt} = 0 \quad (2.20)$$

Portanto,

$$(c_n n + e_p)(N_T - n_T) - (c_p p + e_n)n_T = 0 \quad (2.21)$$

$$(c_n n + e_p)(N_T - n_T) = (c_p p + e_n)n_T \quad (2.22)$$

Em materiais semicondutores, em equilíbrio térmico, a taxa de criação e a taxa de absorção são as mesmas. Esse comportamento é conhecido como princípio do balanço detalhado. De acordo com esse princípio, tem-se que

$$e_n n_T = c_n p_T n \quad (2.23)$$

usando a equação 2.18, teremos

$$e_n n_T = \sigma_n v_{te} p_T n \quad (2.24)$$

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

Para o coeficiente de captura de buracos, tem-se

$$e_p p_T = c_p n_T p \quad (2.25)$$

Onde

$$c_p = \sigma_p v_{te} \quad (2.26)$$

Portanto, obtém-se

$$e_p p_T = \sigma_p v_{te} n_T p \quad (2.27)$$

Como a densidade total de estados disponíveis é igual a densidade de estados ocupados por elétrons e buracos, então

$$N_T = n_T + p_T \quad (2.28)$$

Se a função distribuição de Fermi-Dirac, f , representa o número de estados ocupados por elétrons, então $(1-f)$ fornecerá o número de estados ocupados por buracos, ou seja;

$$n_T = N_T f \quad (2.29)$$

e

$$p_T = N_T(1 - f) \quad (2.30)$$

Dessa forma, a equação 2.28 se torna

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

$$N_T = N_T + N_T(1 - f) \quad (2.31)$$

onde

$$f = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_T - E_f}{kT}} \quad (2.32)$$

Na equação 2.32, E_T é a energia do nível profundo e E_f é a energia do nível de Fermi.

Portanto, a equação 2.24 pode ser expressa como

$$e_n N_T f = \sigma_n v_{te} (1 - f) N_T n \quad (2.33)$$

onde n é a densidade de elétrons que é dada por

$$n = n_i \exp \frac{E_f - E_i}{kT} \quad (2.34)$$

onde n_i é a densidade de estados do material semiconductor intrínseco, que é dado por

$$n_i = N_c \exp \frac{E_i - E_c}{kT} \quad (2.35)$$

Sendo assim, obtém-se o seguinte resultado;

$$n = N_c \exp \frac{E_c - E_f}{kT} \quad (2.36)$$

Portanto, substituindo o resultado da equação 2.36 na equação 2.33, obtêm-se informações sobre o processo de emissão para elétrons, que é dada pela equação 2.37.

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

$$e_n = \sigma_n \langle v_n \rangle_{te} N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (2.37)$$

Dessa forma, uma equação para o processo de emissão de buracos, pode ser obtida similarmente,

$$e_p = \sigma_p \langle v_p \rangle_{te} N_v \exp\left(-\frac{E_T - E_v}{kT}\right) \quad (2.38)$$

Onde N_c e N_v são as densidades de estados das bandas de condução e valência, respectivamente. Os valores de N_c e N_v , $\langle v_n \rangle_{te}$ e $\langle v_p \rangle_{te}$, são obtidos através das seguintes equações:

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.39)$$

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_b^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.40)$$

$$\langle v_n \rangle_{te} = \frac{(3kT)^{1/2}}{m_e^*} \quad (2.41)$$

$$\langle v_p \rangle_{te} = \frac{(3kT)^{1/2}}{m_b^*} \quad (2.42)$$

Onde m_e^* e m_b^* são as massas efetivas dos elétrons e buracos, respectivamente.

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

Se esses valores são substituídos nas equações correspondentes, 2.37 e 2.38, e representando todas as constantes pela letra A , finalmente obtemos as equações para a emissão de elétrons e buracos, respectivamente:

$$e_n = AT^2\sigma_n \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (2.43)$$

$$e_p = AT^2\sigma_p \exp\left(-\frac{E_T - E_v}{kT}\right) \quad (2.44)$$

O gráfico de Arrhenius, graficando a relação entre $\ln\left(\frac{e_{n,p}}{T^2}\right)$ e $\frac{1000}{T}$ fornece uma reta e a inclinação dessa reta obtém-se a energia de ativação do nível profundo.

Espectroscopia de Transiente de Níveis profundos (DLTS)

Os defeitos em semicondutores estudados opticamente são chamados de centros radiativos. A principal desvantagem do uso de técnicas óticas para estudar defeitos é que elas não podem obter informações de centros eletricamente ativos, os quais são mais importantes nas características dos dispositivos eletrônicos. Tais defeitos, que podem ser analisados eletricamente, são chamados de centros não radiativos. Portanto, a técnica espectroscopia de transiente de níveis profundos (DLTS - *Deep Level Transient Spectroscopy*) é considerada a mais adequada para estudar os defeitos eletricamente ativos. Essa técnica, por sua vez, é capaz de detectar defeitos com baixas concentrações (10^{10} cm^{-3}) [58].

A técnica de DLTS foi desenvolvida por Lang em 1974 [62], para estudar níveis de defeitos em semicondutores. Essa técnica é baseada na variação da capacitância, onde a

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

capacitância é medida em dois diferentes tempos t_1 e t_2 ($t_2 > t_1$), durante o processo de emissão de portadores. O sinal de DLTS (S) consiste, basicamente, em medir a mudança da capacitância entre os tempos t_1 e t_2 [$C(t_2) - C(t_1) = \Delta C$], em função da temperatura. Dessa forma, o sinal de DLTS pode ser escrito matematicamente como [58, 62]

$$S(T) = \left[\frac{C(t_2) - C(t_1)}{\Delta C(0)} \right] = [exp(t_2/\tau) - exp(t_1/\tau)], \quad (2.45)$$

em que τ é o inverso da taxa de emissão e $\Delta C(0)$ é a capacitância em $t = 0$.

A relação entre a taxa de emissão inversa máxima τ_{max} , t_1 e t_2 é determinada fazendo a diferenciação de S(T) com relação a τ e igualando esse resultado a zero, com isso obtê-se:

$$\tau_{max} = (t_2 - t_1) / \ln(t_1/t_2) \quad (2.46)$$

A equação 2.46 é chamada de janela de taxa de emissão ou, do inglês, *rate window*. O valor de τ_{max} pode ser mudado pela escolha de diferentes tempos t_1 e t_2 . Diferentes valores de τ_{max} produzem diferentes picos de DLTS em diferentes temperaturas [58, 62].

O processo de geração do sinal de DLTS é esquematicamente mostrado na figura 2.14 (a). Observe que a taxa de emissão tornar-se mais e mais rápida com o aumento da temperatura da amostra. Portanto, podemos usar essa propriedade para determinar a energia de ativação da armadilha, "trap", usando diferentes janelas de emissão, como mostrado no gráfico de Arrhenius da figura 2.14 (c) [62]. Para aplicar a técnica de DLTS é necessário que o dispositivo apresente uma região de depleção. Por isso, diodos Schottky e junções $p-n$ são geralmente utilizados com o objetivo de se investigar os centros de G-R

2.2. JUNÇÕES METAL-SEMICONDUCTOR

no material hospedeiro. Assim sendo, para melhor compreensão dessa técnica, vamos aplicá-la a um diodo Schottky, como mostrado na figura 2.15. Como pode ser verificado nessa figura, quando uma tensão reversa $V = V_R$ é aplicada, as armadilhas presentes na região de depleção serão esvaziadas (figura 2.15 (a)). Durante o pulso de enchimento, $V = V_D$, todas as armadilhas que estavam vazias serão preenchidas (figura 2.15 (b)). A figura 2.15 (c) ilustra as armadilhas sendo esvaziadas durante o incremento de temperatura e aplicação de $V = V_R$. Na realidade, quando a tensão aplicada no dispositivo é zerada ($V = V_D = 0$), processo ilustrado na figura 2.15 (b), faz com que as armadilhas capturem portadores de carga majoritários, isto é, elétrons para o presente caso. Por outro lado, quando uma tensão reversa é aplicada ao dispositivo, as armadilhas começam a se esvaziarem, como ilustrado na figura 2.15 (c), fazendo com que a capacitância do diodo varie exponencialmente com o tempo. Finalmente, um transiente de capacitância é detectado exatamente durante essa variação gerando, portanto, um sinal de DLTS, como ilustrado na figura 2.14.

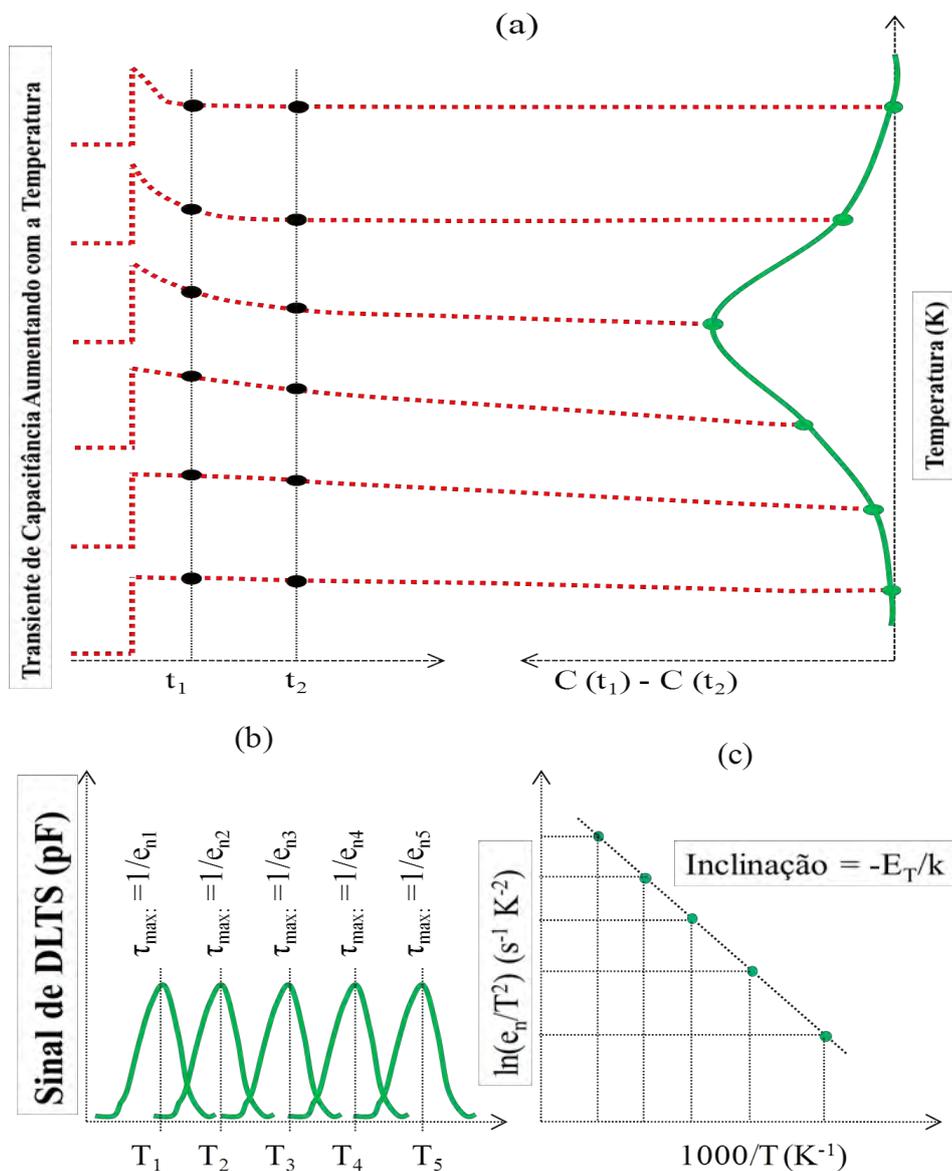


Figura 2.14: A geração do sinal de DLTS a partir do transiente de capacitância é ilustrado em (a);(b) representa a mudança na posição do pico para diferentes janelas de emissão, e (c) gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia da armadilha (E_T).

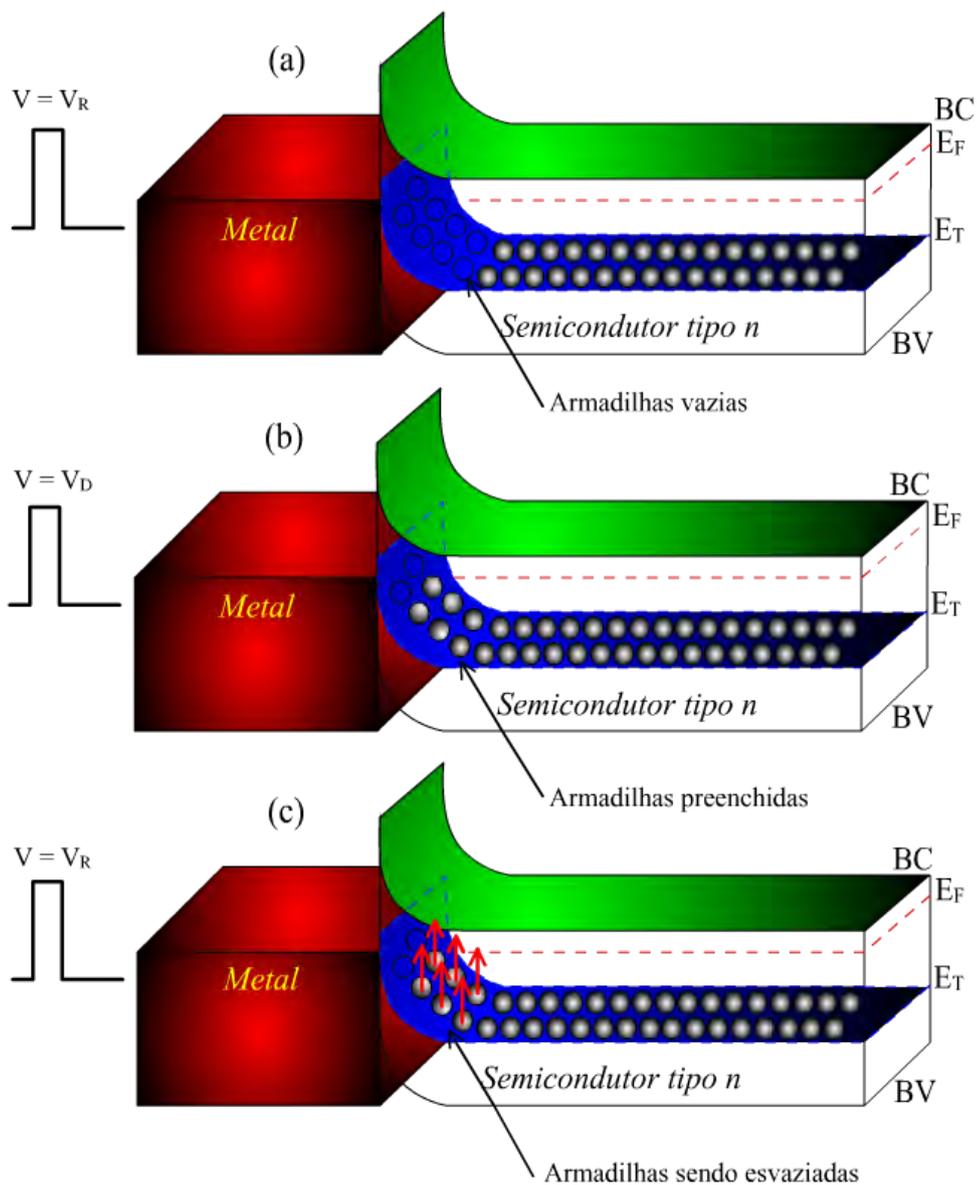


Figura 2.15: Diagrama esquemático da (a) emissão de elétrons durante um pulso $V = V_R$ (b) captura dos elétrons durante o pulso de preenchimento $V = V_D$ e (c) emissão térmica de elétrons provenientes das armadilhas durante um incremento de temperatura e aplicação de uma tensão $V = V_R$.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão discutidos detalhes dos processos utilizados para a fabricação e caracterização dos dispositivos à base de ZnO, PANI e SiC. Inicialmente, serão discutidas as etapas de processamento dos filmes finos de ZnO e das rotas de síntese da polianilina e, em seguida, o processo de deposição da polianilina, na forma de filmes finos sobre substratos de SiC.

Todos os processos aqui descritos foram desenvolvidos e realizados em uma sala limpa (classe 1000), no Laboratório de Microeletrônica do Grupo de Física de Materiais e Dispositivos Semicondutores do Departamento de Física da UFPE e no Laboratório de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.1 Preparação dos Substratos

O desempenho e a qualidade de dispositivos eletrônicos podem ser prejudicados devido à presença de contaminantes sobre a superfície dos substratos. O processo de limpeza dos

3.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

substratos utilizados para deposição dos filmes finos, portanto, é imprescindível para a preparação dos dispositivos. A limpeza dos substratos serve para remover de sua superfície, partículas e filmes contaminantes. Esse processo pode ser feito através de reações químicas que atacam e removem contaminantes orgânicos (resinas, solventes, graxas, lubrificantes, etc.) e inorgânicos. Os contaminantes orgânicos são provenientes, principalmente, do processo de fabricação e corte das pastilhas semicondutoras e substratos vítreos. A remoção de gorduras é feita utilizando solventes, tais como tricloroetileno (TCE), acetona e metanol, enquanto o óxido superficial são removidos com HF 10%. Após esta etapa, é feita uma leve oxidação nos substratos de SiC, utilizando-se uma mistura de uma parte de H_2O_2 e três partes de H_2SO_4 , com o objetivo de se obter uma limpeza mais efetiva. O processo utilizado na limpeza dos substratos de SiC consiste nas seguintes etapas:

1. Mergulhar em 250 ml de TCE (tricloroetileno) por 2 min.;
2. Mergulhar em 250 ml de acetona por 2 min.;
3. Mergulhar em 250 ml de metanol por 2 min.;
4. Mergulhar em 250 ml de HF 10% por 2 min.;
5. Mergulhar em 250 ml de: 1 parte de H_2O_2 + 3 partes de H_2SO_4
6. Mergulhar em 250 ml de HF 10% por 1 min.;
7. Mergulhar em 250 ml de HF 3% até que as pastilhas sejam levadas para o processamento.

Todas essas etapas foram intercaladas com água deionizada, de resistividade > 18.2 M Ω .cm, durante 2 minutos, sob agitação ultra-sônica. Todos os produtos químicos acima mencionados foram de grau de pureza eletrônico (baixo teor de sódio). Os substratos

3.2. PROCESSAMENTO DOS FILMES FINOS DE ZNO

de SiC utilizados no presente trabalho foram produzidos pela *Cree Research Inc.* Esses substratos contêm uma camada epitaxial com espessura de $4.9 \mu\text{m}$. A espessura dos substratos sem a camada epitaxial são de $397 \mu\text{m}$ e $419 \mu\text{m}$ para 6H-SiC e 4H-SiC, respectivamente, com dopagem de aproximadamente 10^{16}cm^{-3} .

3.2 Processamento dos Filmes Finos de ZnO

O ZnO, em forma de pó de alta pureza (99,99%), marca MKN produzido por F. Maia S/A Ind. & Com., foi evaporado usando-se cadinhos de alumina, ver figura 3.1(b). Todos os filmes finos foram preparados a uma taxa de deposição constante de 1 \AA/s e a uma pressão parcial de aproximadamente $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. Os filmes finos de ZnO, depositados previamente sobre as pastilhas de SiC, foram, posteriormente, submetidos a tratamento térmico (550°C por uma hora), em atmosfera de nitrogênio, usando um forno modelo SVG MB80, mostrado na figura 3.2.



Figura 3.1: Cadinhos utilizados nos processos e evaporação térmica (a) Cadinho de Tungstênio utilizado para evaporar ouro e alumínio. (b) Cadinho utilizado para deposição dos filmes de ZnO.



Figura 3.2: Forno Termo-Resistivo THERMCO MB80.

3.3 Síntese Convencional da Polianilina

A polianilina (PANI), usada para a confecção dos dispositivos, foi obtida por síntese química aplicando a metodologia desenvolvida por MacDiarmid *et al.* [63]. Neste método, primeiramente, foi feita a destilação da anilina, eliminando possíveis impurezas químicas. Posteriormente, foi preparada uma solução de anilina 0,5M em ácido clorídrico (HCl) 1M. Para o processo de oxidação da anilina usou-se uma solução de persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$), de concentração 0,125M em 1M de HCl. E esta, por sua vez, foi lentamente gotejada sobre a solução resfriada de anilina, como ilustrado na figura 3.3. Este sistema foi mantido sob agitação constante, por um período de 24 horas.

No processo de polimerização, o meio reacional muda de coloração, passando por tons de vinho, roxo e azul, até começar a se precipitar. O precipitado obtido de coloração esverdeada, chamado de cloreto de poliesmeraldina, foi filtrado com funil de Büchner (com porosidade entre 16 e 40 μm) e, em seguida lavado com acetonitrila com auxílio de um extrator soxhlet, o qual permite eliminar os oligômeros e, logo após, secado a vácuo

3.3. SÍNTESE CONVENCIONAL DA POLIANILINA

dinâmico por 24 horas. Após esta etapa, o pó foi tratado em HCl 1M e mantido durante 24 horas sob agitação constante, filtrado e secado sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente por 72 horas. Após esta secagem, o pó foi dissolvido e tratado, desta vez, em uma nova solução aquosa 0,1M de hidróxido de amônio (NH_4OH) e mantido durante 24 horas sob agitação constante, filtrado e novamente secado sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente. O processo de lavagem e filtração, nos meios ácido (HCl) e básico (NH_4OH) mencionados, foi repetido três vezes.

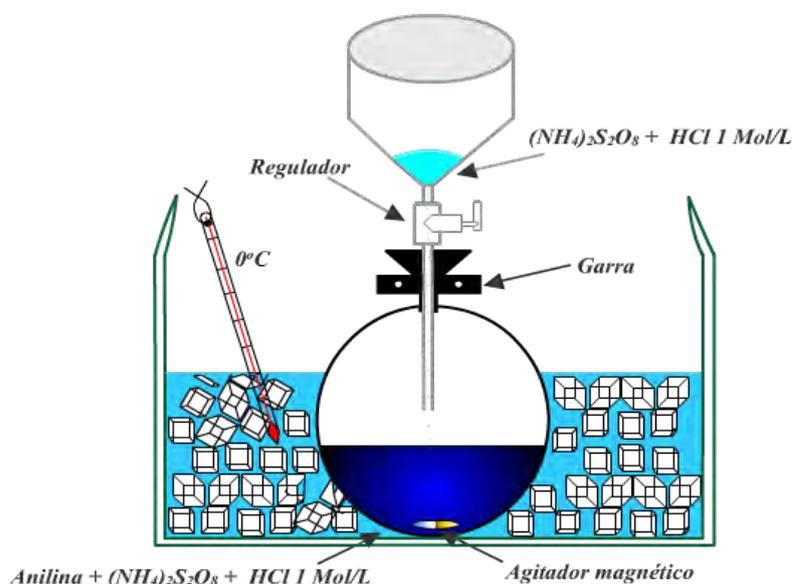


Figura 3.3: Representação esquemática da montagem do sistema para síntese da polianilina. Para o resfriamento da solução, utilizou-se cubos de gelo.

O precipitado obtido, após todo o processo descrito no parágrafo anterior, é a polianilina no estado base de esmeraldina. Esse precipitado, em forma de pó, foi dissolvido na proporção de 1% em peso da polianilina em ácido fórmico 98%. Esta solução foi mantida em agitação constante por 24 horas. Nesse caso, além de solubilizar o polímero, o ácido fórmico tem a função de protonar os nitrogênios imínicos da cadeia polimérica, formando uma solução de cor verde, característica do sal de esmeraldina (forma condutora).

3.4. SÍNTESE NÃO-CONVENCIONAL DA POLIANILINA

A solução de polianilina dopada foi submetida a um tratamento térmico (80°C) para evaporar aproximadamente 25% do ácido fórmico. Este processo foi necessário para aumentar a viscosidade da solução, permitindo assim a obtenção de filmes finos com a técnica de *spin-coating*. Com essa solução, filmes com espessuras de aproximadamente 200 nm foram obtidos.

3.4 Síntese Não-Convencional da Polianilina

Neste trabalho, uma nova rota de síntese para preparar a PANI foi desenvolvida, usando raio-X ao invés dos oxidantes utilizados comumente na sua síntese convencional (descrita na seção anterior). Para essa síntese, foi utilizada anilina, a qual foi destilada a pressão atmosférica e armazenada em local escuro, a uma temperatura de 5°C aproximadamente. A polimerização da anilina foi realizada incidindo um feixe de raios-X em uma cubeta de largura de 1 cm, a qual continha uma solução de 0,5 M de anilina em 1,0 M de ácido nítrico. Soluções de ácido clorídrico e ácido sulfúrico também foram utilizadas. A solução foi irradiada usando uma fonte de raios-X Philips, modelo PW 1720, com um anodo de cobre ($\lambda = 0,1541nm$), aplicando uma tensão de 30 kV e uma corrente de 40 mA. As amostras foram fixadas a 33 cm de distância da saída do feixe de raios-X uniforme, com uma taxa de 570 mGy/s (ver figura 3.4). Logo após o processo de irradiação, a solução foi centrifugada e o material precipitado foi lavado com água deionizada e acetonitrila, por várias vezes, até a solução, inicialmente escura, tornar-se clara.

A caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho foram realizadas com um espectrômetro da Ocean Optics, modelo CHEM 2000-UV-Vis e um espec-

3.4. SÍNTESE NÃO-CONVENCIONAL DA POLIANILINA

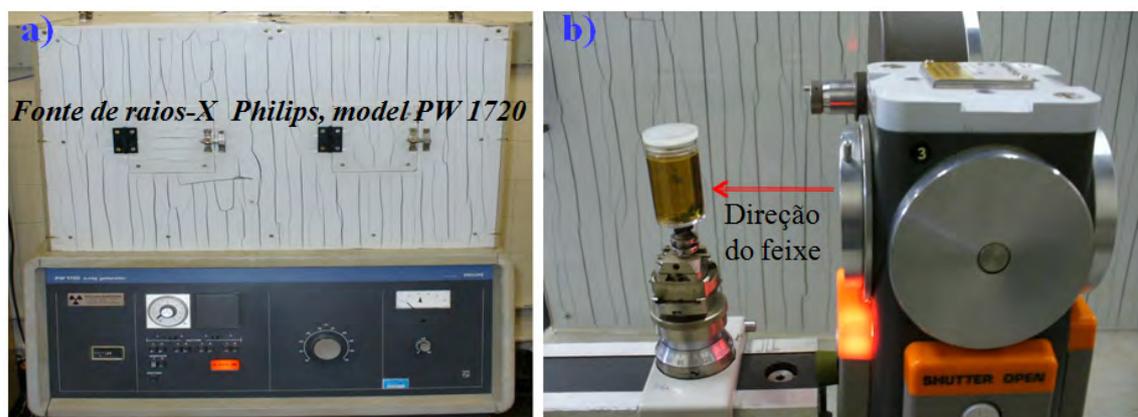


Figura 3.4: (a) Imagem do equipamento usado para obtenção da PANI, (b) Configuração experimental mostrando o posicionamento da amostra no interior do equipamento.

trofotômetro FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) da Bunker, modelo IF66, respectivamente. As análises morfológicas foram realizadas com microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, modelo Quanta-SEM. As medidas de Termogravimetria (TGA) foram realizadas em atmosfera de N_2 , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até uma temperatura de 900°C , usando um analisador Shimadzu, modelo TGA 50. A condutividade do polímero foi obtida através da técnica de quatro pontas.

A análise elementar foi determinada com o instrumento Carlo Erba, modelo EA 1110. Para as medidas de rendimentos, as amostras foram lavadas com água deionizada e acetona, por várias vezes, com o objetivo de retirar os oligômeros presentes. Logo após, essa amostra foi filtrada e secada à vácuo, à temperatura ambiente, por 48 horas. O processo de desdopagem foi feito tratando-se o pó verde com uma solução de hidróxido de amônio por 4 horas. Então, o polímero desdopado foi novamente secado e pesado, com o objetivo de determinar a porcentagem de rendimento, obtida a partir da seguinte expressão:

$$\text{Rendimento \%} = (\text{massa do polímero obtido}) / (\text{massa dos monômeros de anilina}) \times 100 \%$$

3.5. PROCESSAMENTO DOS FILMES FINOS DE PANI

As amostras também foram estudadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), que é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução. De maneira geral, a técnica GPC consiste na separação molecular com base no tamanho das moléculas em solução, que é realizada por meio da injeção de uma solução polimérica em um fluxo contínuo, o qual passa através de colunas porosas, de modo que as moléculas menores penetram mais nos poros, permanecendo mais tempo na coluna que as moléculas maiores. Com essa técnica é possível obter a massa molar numérica média e a distribuição de massa molar. A técnica GPC é baseada em um método relativo e, dessa forma, precisa de padrões conhecidos para calibração. As amostras na forma de base esmeraldina foram dissolvidas em N-Metil pirrolidona (NMP), com concentração de 0,140 mg/ml, para serem analisadas por GPC. A solução foi mantida em NMP, por 2 horas, à temperatura ambiente e então filtrada por um filtro com porosidade de 0,20 μm . Finalmente, a solução foi injetada na coluna do GPC. Os cromatogramas foram obtidos através de um cromatógrafo da Viscotek, modelo TDA 302, com arranjo de tripla detecção. O poliestireno foi utilizado como padrão para medidas de GPC.

3.5 Processamento dos Filmes Finos de PANI

Depois de obtida a PANI na forma condutora, através do método convencional descrito na seção 3.3, esta foi então usada no processamento dos filmes finos. Os filmes foram depositados em substratos de SiC, utilizando a técnica de *spin coating*, como ilustrado na figura 3.5. A técnica de deposição por *spin-coating* é muito utilizada na indústria

3.5. PROCESSAMENTO DOS FILMES FINOS DE PANI

semicondutora (microeletrônica) para produção de filmes finos. Nesta técnica, a solução líquida é depositada sobre um substrato (vidro ou semicondutor), que é preso por sucção a vácuo ao *spinner* em rotação, e se espalha do centro para as bordas do substrato, resultando na formação de um filme fino. A espessura final do filme e sua uniformidade dependem da natureza do material (viscosidade, tensão superficial, etc.) e dos parâmetros estabelecidos no processo de rotação. Variáveis como aceleração, velocidades finais de rotação e exaustão de vapores contribuem para a definição das propriedades finais dos filmes depositados [64]. Os parâmetros de tempo e velocidade de rotação foram definidos experimentalmente e determinam, junto com a viscosidade da solução, a espessura do filme. Os parâmetros usados foram tempo de rotação do *spinner* de 20 s e velocidade de giro de 1000 rpm.

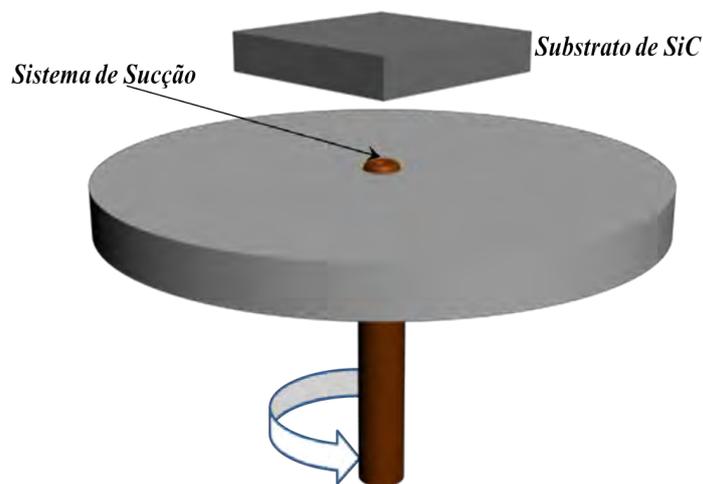


Figura 3.5: Detalhe do sistema de "spin-coating".

Os filmes finos de PANI foram obtidos com um *spinner*, Modelo 1-EC101DT-R485, da Headway Research, Inc. (Sala Limpa DF-UFPE), o qual pode alcançar uma velocidade máxima de até 10.000 rpm.

Depois de obtidos os filmes de PANI, estes foram tratados com vapor de (H_2SO_4). Com este tratamento, foi possível obter filmes finos de PANI, no estado totalmente condutor.

3.6 Deposição da Polianilina Sulfonada

A polianilina sulfonada (SPAN), depositada sobre substratos de SiC, foi obtida através da metodologia desenvolvida por Yang *et al.* [65]. Os filmes de SPAN foram preparados seguindo esta metodologia, porém para o nosso caso, os valores das concentrações dos reagentes utilizados foram maiores. Esse incremento na concentração fez com que a taxa de crescimento do filme de SPAN sobre o substrato aumentasse. A metodologia consiste na copolimerização entre o monômero auto dopante, chamado de ácido metanílico ($SO_3H - C_6H_4 - NH_2$), e a anilina ($C_6H_5NH_2$). Essa copolimerização e a formação simultânea do filme de SPAN ocorrem em solução aquosa na presença de persulfato de amônio. As concentrações utilizadas no presente trabalho e o procedimento seguido foram:

- 1) Foi colocado em um béquer de 500 mL 1,715 g de ácido metanílico. Em seguida, 400 mL de água deionizada foi acrescentada nesse béquer e levado ao ultra-som por 3 minutos. Após esse tempo, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL, e acrescentada 455 μ L de anilina. Em seguida, o balão volumétrico foi completado com água deionizada até 500 mL e levado até a geladeira, permanecendo por um período de uma hora a, aproximadamente, 10 °C.

- 2) Então, utilizou-se um béquer de 80 mL para adicionar 2,85 g de persulfato de amônio e 62 mL de água deionizada, essa solução foi submetida ao ultra-som por 3 minutos e, em seguida, levada à geladeira onde permaneceu por uma hora.

3.7. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

3) Finalmente, os béqueres foram retirados da geladeira e as soluções obtidas na primeira e segunda etapa foram misturadas em um béquer de 1000 mL por um minuto. Para deposição dos filmes de SPAN, os substratos de SiC foram colocados na superfície dessa solução final, como mostrado na figura 3.6, e levados à geladeira. A taxa de crescimento dos filmes de SPAN foi de 1,8 nm/hora, chegando a uma espessura final de 220 nm.

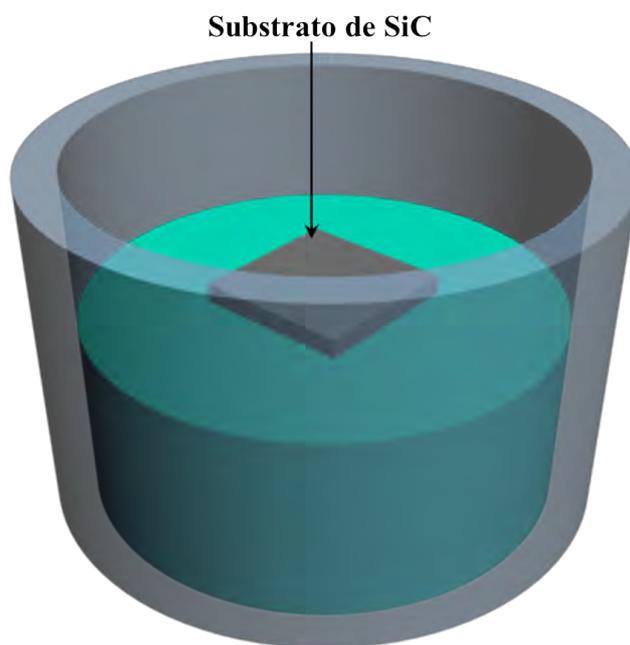


Figura 3.6: Figura esquemática mostrando um substrato de SiC em contato com a superfície da solução, para deposição do filme de SPAN.

3.7 Preparação dos Dispositivos

A primeira etapa na preparação dos dispositivos consistiu em determinar quais metais formam contatos ôhmicos com o ZnO, PANI e SiC. Para isso, foram evaporados contatos de alumínio, níquel e ouro sobre filmes finos de ZnO, PANI e substratos de SiC, empregando o sistema BOC/Edwards 306. Estes foram evaporados com a técnica de evaporação

3.7. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

térmica resistiva, mediante auxílio de máscaras metálicas de sombra, com área efetiva de $0,2 \text{ mm}^2$.

Para que o substrato de SiC do tipo-*n* obtenha um contato ôhmico efetivo, foi necessária a deposição de uma fina camada de níquel (50 nm) com 99.9 % de pureza. Após o processo de deposição, mediante evaporação térmica resistiva, os substratos foram submetidos a um tratamento térmico, a uma temperatura aproximada de 800°C , em uma pressão de 10^{-6} Torr, por um período de 5 minutos. Após esse procedimento, um filme fino polimérico foi depositado, por *spin coating*, sobre a camada epitaxial do substrato. Por fim, contatos de ouro com área de $0,2 \text{ mm}^2$ foram depositados sobre os filmes poliméricos, como ilustrado esquematicamente na figura 3.7.

Foram produzidas duas configurações de dispositivos à base de SiC e PANI (ver figura 3.7), estes são: Au/PANI/4H-SiC/Ni e Au/PANI/6H-SiC/Ni. A figura 3.7 mostra a configuração final dos dispositivos confeccionados a partir de substratos de SiC do tipo-*n*.

Uma outra configuração de heterojunções foi processada, porém usando agora um filme de SPAN como camada ativa (Au/SPAN/4H-SiC/Ni e Au/SPAN/6H-SiC/Ni), com configuração mostrada na figura 3.7.

Por outro lado, para que o substrato de SiC do tipo-*p* forme um contato ôhmico efetivo é necessária a deposição de duas finas camadas, sendo de primeira de alumínio (200 nm) e a segunda de níquel (50 nm), todos os materiais precursores usados com pureza de 99.9 %. Após o processo de deposição, usando evaporação térmica resistiva, os substratos foram submetidos a um tratamento térmico, a uma temperatura aproximada de 800°C , a uma

3.7. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

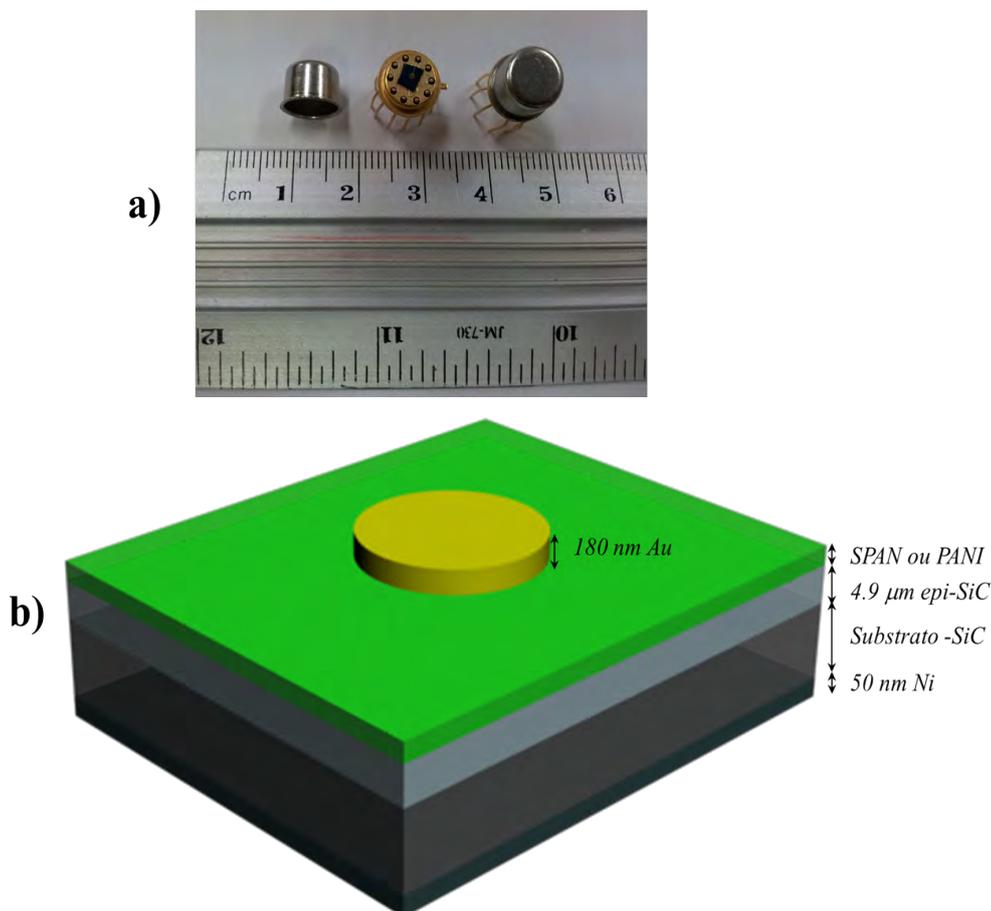


Figura 3.7: a) Dispositivo montado sobre um suporte T05 mostrando um contato circular, onde são soldados os micro fios de alumínio. b) Desenho esquemático da estrutura final dos dispositivos híbridos. Substratos de SiC foram utilizados para depositar filmes finos de PANI e SPAN.

pressão de 10^{-6} Torr, por um período de 5 minutos. Esses substratos foram utilizados para deposição de ZnO, como mostrado na figura 3.8.

Dispositivos à base de SiC do tipo-*p* e ZnO também foram processados com a seguinte configuração: ZnO/SiC-4H e *p*-SiC-6H/ZnO. As etapas de limpeza dos substratos de SiC foram descritas na seção 3.1.

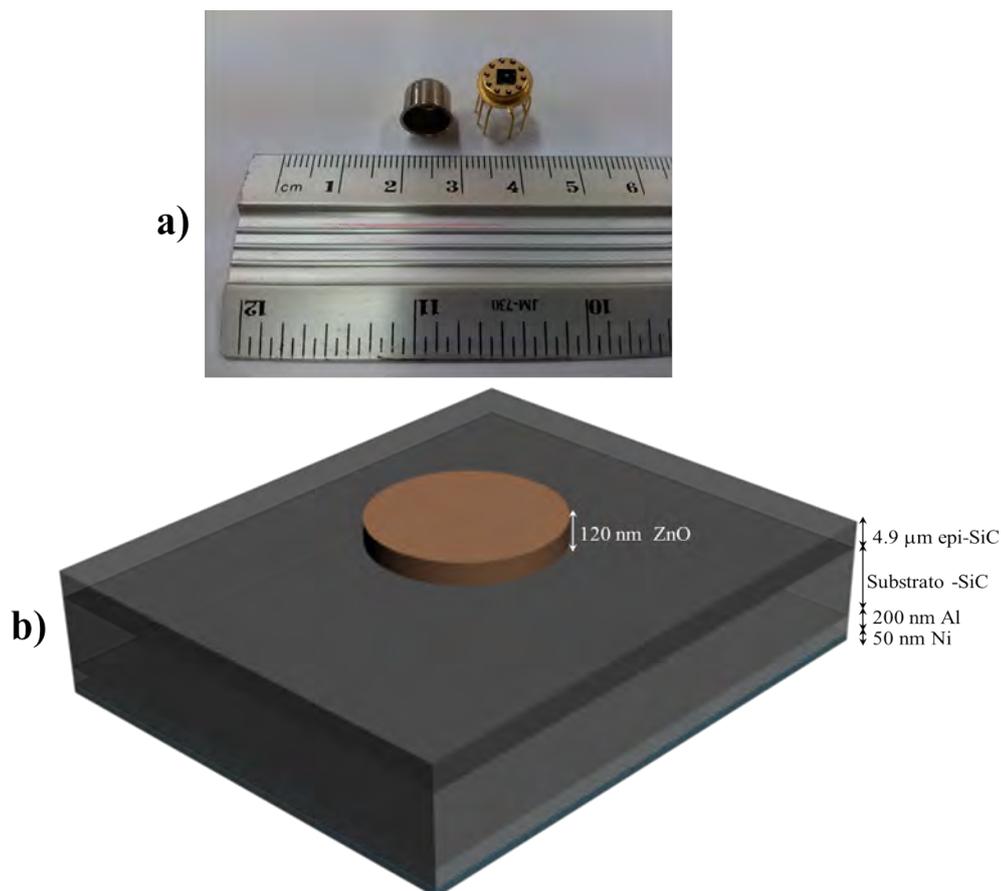


Figura 3.8: a) Dispositivo montado sobre um suporte T05 mostrando um contato circular. b) Desenho esquemático da estrutura final dos dispositivos a base de SiC e ZnO.

3.8 Medidas de Espessura dos Filmes Finos

Uma vez obtidos os filmes, tanto por evaporação térmica resistiva (ZnO e Au) quanto por *spin-coating*, é necessário medir a espessura real dos filmes. Para isso, foi utilizado um perfilômetro, modelo Dektak 6M, da Veeco Instruments (figura 3.9), que é um instrumento que mede, tanto a textura da superfície quanto a espessura da amostra. Este instrumento é capaz de detectar variações de espessura de 50 Å a 2620 kÅ, com resolução de 10 Å.

Nesse equipamento, o processo de medida é simples e rápido, sendo esta realizada eletro-mecanicamente, movendo-se uma haste com sonda de diamante sobre a superfí-

3.8. MEDIDAS DE ESPESSURA DOS FILMES FINOS

cie da amostra. A amostra é colocada sobre uma plataforma de precisão (precisão no posicionamento $\pm 0,25$ mm), que permite controle manual para variação da posição da amostra em X e Y, além de uma rotação de até 360° , que permite posicioná-la em ângulos diferentes. A velocidade e o comprimento de varredura são pré-definidos pelo usuário através de um microcomputador dedicado, enquanto a haste é acoplada mecanicamente a um LVDT (Linear Variable Differential Transformer) Transformador Linear Diferencial Variável, que converte um deslocamento mecânico em um pulso eletrônico.

Enquanto a sonda analisa a superfície da amostra, as variações superficiais da mesma transladam a sonda verticalmente. Sinais elétricos correspondentes ao movimento da ponta são produzidos pelo LVDT. Esse sinal analógico produzido é convertido para um formato digital por meio de um conversor analógico-digital. Por fim, o sinal digital resultante é analisado em um microcomputador.



Figura 3.9: Perfilômetro DEKTAK 6M da Veeco Instruments Inc..

3.9. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para melhor controle e uma melhor escolha de posição na amostra para medida, o perfilômetro possui uma câmera acoplada, com zoom ótico, permitindo uma ampliação de até 200 vezes o tamanho original, permitindo a escolha de um ponto específico da amostra para análise.

Para as medidas dos filmes finos, inicialmente, faz-se pequenos riscos nos filmes, com auxílio de uma ponta de diamante, tomando os devidos cuidados para não riscar os substratos. Em seguida, a amostra é levada ao Dektak e são realizadas varreduras na região destes riscos. A visualização do padrão é feita com um software específico para análise dos perfis, que permite extrair a espessura dos filmes, padrão de rugosidade, etc. O medidor de espessura da evaporadora resistiva foi calibrado com o auxílio do Dektak, utilizando o procedimento já descrito.

3.9 Caracterização Elétrica

As medidas da corrente elétrica, em função da tensão aplicada aos dispositivos, foram feitas usando-se o analisador de parâmetros de semicondutor da HEWLETT PACKARD, modelo HP 4155A. Este equipamento pode ser programado para fazer medidas de corrente-tensão, com incremento de 10 mV e com tensão variando de alguns mV até uma tensão máxima de 100 V. A corrente mínima detectada por este instrumento é de 1 pA e a máxima é de 100 mA.

Utilizando um analisador de parâmetro semicondutor, modelo HP 4284, curvas Capacitância-Tensão ($C-V$) e de Condutância-Tensão foram obtidas (sobrepondo um pequeno sinal ac de 50mV). Para isso foram empregadas correção de circuito aberto e curto-circuito.

3.10 Microscópio de Força Atômica (AFM)

Para obter imagens topográficas dos dispositivos foi utilizado um microscópio de força atômica (AFM), no modo não contato e dinâmico. Parâmetros, como rugosidade superficial média, foram obtidos utilizando esse modo de operação. Pontas confeccionadas com silício, com diâmetro médio de 5 nm, foram utilizadas. Essas pontas são comercializadas pelo fabricante AppNano, USA, modelo ACLA-SS. Adicionalmente, os dispositivos foram analisados usando AFM, com ponta condutora, sendo possível obter curvas $I-V$. Essas pontas foram adquiridas da fabricante Nanoworld Co., Switzerland. Todas análises foram realizadas com um AFM fabricado pela Shimadzu, modelo SPM9600, com câmara ambiente acoplada, figura 3.10.



Figura 3.10: AFM Shimadzu modelo SPM9600 com câmara ambiente acoplada.

3.11 Descrição do Equipamento de Medida de DLTS

Esta seção contém os detalhes do sistema usado para medidas de DLTS, que incluem: (i) medidor de capacitância, (ii) fonte de tensão-corrente, (iii) gerador de pulso, (iv) criostato e (v) controlador de temperatura. Todos esses equipamentos são controlados por um microcomputador via interface GPIB, como mostrado na figura 3.11. Todas as medidas de DLTS e I-V a baixa e alta temperatura foram realizadas no School of Physics and Astronomy junto ao grupo de pesquisa, Nottingham Nanotechnology and Nanoscience Centre (nnnc), da universidade de Nottingham, Nottingham-UK, coordenado pelo professor Mohamed Henini.

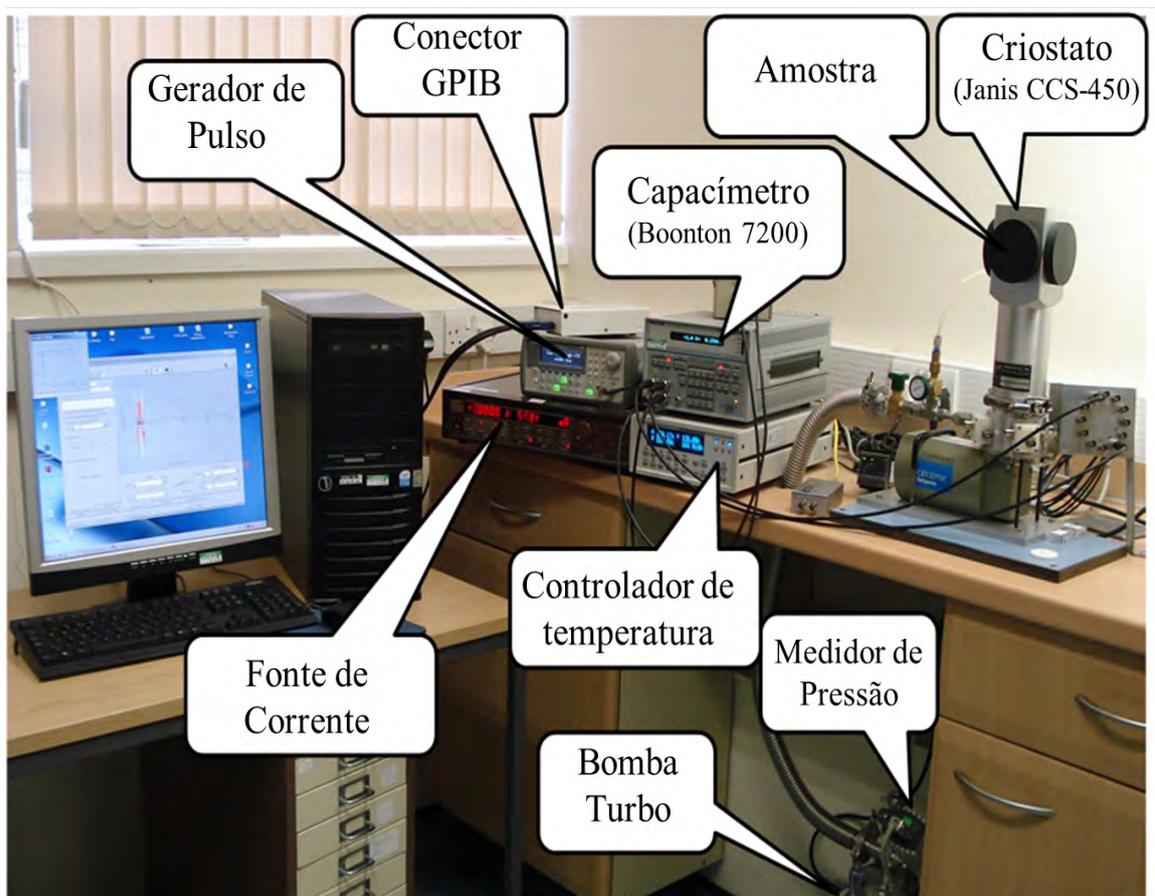


Figura 3.11: Fotografia do sistema de DLTS

3.11. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE MEDIDA DE DLTS

Para as medidas de DLTS, a temperatura da amostra necessita ser controlada e monitorada durante a medida. Para essa finalidade, é utilizado um criostato acoplado a um controlador de temperatura. O modelo de criostato CCS-450 opera na faixa de temperatura de 10K até 450K com precisão de $\pm 0,1K$.

Da mesma forma, um medidor de capacitância Boonton, modelo 7200 foi usado para medidas de transiente de capacitância. Este modelo é vantajoso para medidas de DLTS por apresentar uma ótima relação sinal ruído e uma ótima resposta temporal ($\approx 120 \mu s$).

Medida de DLTS requer trens de pulsos elétricos para "encher" e "esvaziar" as armadilhas continuamente. Assim sendo, um gerador de pulso, modelo Agilent 33220A, foi utilizado para gerar diferentes pulsos elétricos, os quais podem variar de 20 ns até 900 ms, com tensão de saída de -10V até 10V.

Medidas de DLTS são viáveis para dispositivos que apresentam baixas correntes reversas. Portanto, um analisador de parâmetro semiconductor, modelo Keithley 236, foi necessário para selecionar melhores amostras, bem como realizar medidas I-V a baixas temperaturas.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões acerca das características elétricas e estruturais das heterojunções semicondutoras apresentadas nos capítulos 1 e 3. Também serão apresentados resultados de caracterização das propriedades óticas, elétricas e estruturais do polímero polianilina obtido usando uma nova rota de síntese.

4.1 Heterojunções de ZnO e SiC-Tipo-*p*

O ZnO é um material semicondutor que apresenta grande potencial tecnológico para aplicações em optoeletrônica, devido às vantagens que este apresenta sobre o GaN, em particular devido à possibilidade de ser obtido na forma bulk monocristalino e sua alta energia de ligação de éxciton [12]. Entretanto, filmes finos de ZnO do tipo-*p*, de alta qualidade, ainda não foram obtidos, dificultando, conseqüentemente, a obtenção de homojunções *p-n* baseadas em ZnO e, portanto, de diodos emissores de luz [66]. Por outro lado, o crescimento de ZnO tipo-*n* sobre outros materiais semicondutores do tipo-*p*, tem

4.1. HETEROJUNÇÕES DE ZNO E SiC-TIPO-P

vido o caminho alternativo para obtenção de heterojunções $p-n$ [12,66]. Outro fator importante que influencia nas propriedades elétricas das heterojunções é o casamento dos parâmetros de rede da estrutura cristalina [67]. Com relação a esse fator, observa-se que o SiC é um ótimo candidato, (estrutura cristalina do SiC é idêntica ao do ZnO) pelo fato de apresentar estrutura cristalina hexagonal e um ótimo casamento de parâmetro de rede com o ZnO (aproximadamente 4% para 6H-SiC- p). Ademais, vale ressaltar que o SiC é produzido em escala industrial [67].

Com relação à preparação de heterojunções do tipo ZnO/6H-SiC- p , vários trabalhos têm sido desenvolvidos, em particular, Ataev *et al.* [68] reportaram, pela primeira vez, resultados de heteroestruturas de ZnO/SiC fabricadas por CVD (do inglês, *chemical vapor deposition*), em que suas propriedades estruturais e luminescentes foram estudadas.

Filmes finos de n -ZnO heteroepitaxial, crescidos sobre substratos comerciais de 6H-SiC do tipo p , através da técnica MBE (do inglês, *molecular-beam epitaxy*), foram estudadas por Alivov *et al.* [69,70]. As características $I-V$ das heteroestruturas apresentaram comportamento retificador, com corrente de fuga da ordem de 2×10^{-4} A/cm² em 10 V, tensão de ruptura da ordem de 20 V e tensão "turn-on" da ordem de 5 V.

Yuen *et al.* [71] depositaram filmes finos de ZnO, dopado com alumínio sobre substratos de 4H-SiC- p , com a técnica arco catódico em vácuo. Eles demonstraram a possibilidade de utilizar essa heterojunção como LED. Os dispositivos apresentaram comportamento retificador, com corrente de fuga da ordem de 10^{-7} A.

A figura 4.1 mostra um diagrama de banda "ideal" para heterojunção n -ZnO/4H-SiC- p , construído seguindo o modelo de Anderson [72,73]. Neste diagrama, a afinidade eletrônica

4.1. HETEROJUNÇÕES DE ZNO E SIC-TIPO-P

do ZnO, χ_{ZnO} , é de 4,35eV, enquanto que a afinidade eletrônica para o p-SiC-4H, χ_{SiC-4H} , é 4,05eV [72, 73]. Como pode ser observado através deste diagrama, a barreira energética para elétrons é obtida através da relação $\Delta E_C = \chi_{ZnO} - \chi_{SiC-4H}$ e o valor obtido é igual a 0,3eV. Por outro lado, a barreira energética para buracos pode ser obtida através da relação $\Delta E_V = E_{gZnO} + \Delta E_C - E_{gSiC4H}$, fornecendo valor igual a 0,4eV. Fazendo essa mesma análise para a heterojunção n-ZnO/6H-SiC-p, cujo diagrama é mostrado na figura 4.2, os valores das barreiras energéticas para elétrons e buracos são 0,15eV e 0,5eV, respectivamente. Observa-se que o valor de ΔE_V é maior que o valor de ΔE_C , isso significa que a injeção de elétrons provenientes do ZnO no p-SiC-4H é maior que a injeção de buracos provenientes do p-SiC no ZnO [74].

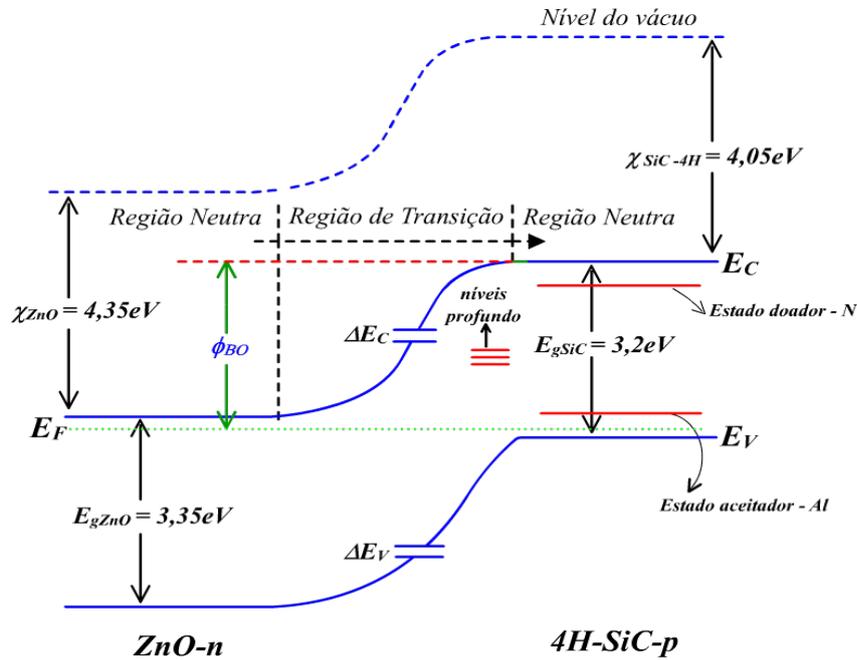


Figura 4.1: Diagrama esquemático das bandas de energia da heterojunção n-ZnO/4H-SiC-p em equilíbrio térmico.

Recentemente, propriedades piezoelétricas, estrutural e elétrica de heteroestruturas de ZnO/4H-SiC-p [74] e ZnO/6H-SiC-n [75] foram estudadas. Eles mostraram a pos-

4.1. HETEROJUNÇÕES DE ZNO E SiC-TIPO-P

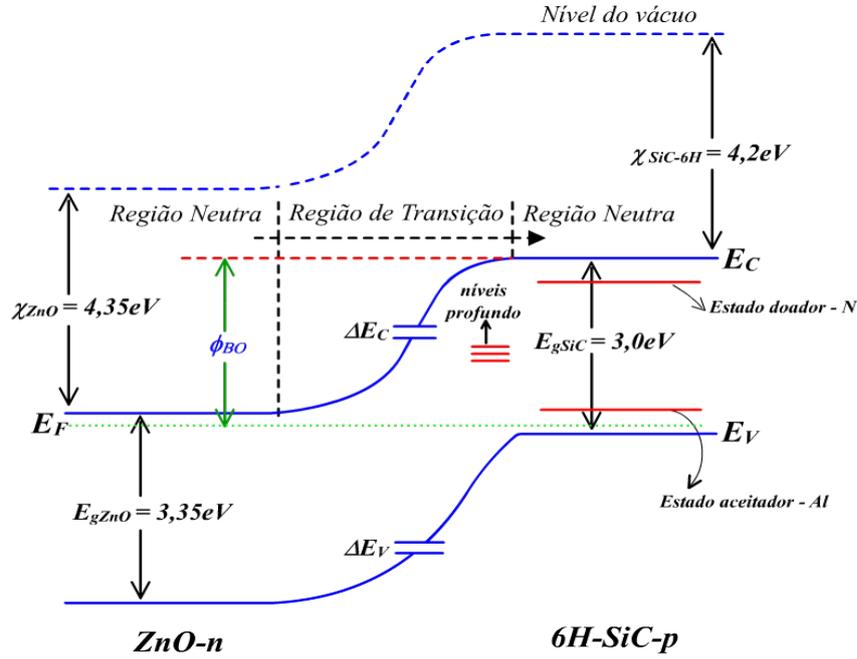


Figura 4.2: Diagrama esquemático das bandas de energia da heterojunção n-ZnO/6H-SiC-p em equilíbrio térmico.

sibilidade de aplicações dessas heteroestruturas como dispositivos piezoelétricos, LEDs, optoeletrônica, sensores, etc [68–71, 75].

Na figura 4.3 (a) é mostrado o difratograma de Raios-X (DRX) do ZnO em forma de pó, no qual é possível identificar todos os seus picos característicos. O DRX do filme de ZnO com tratamento térmico a 500°C em atmosfera de N_2 é mostrado na figura 4.3 (b). Nesta figura, observa-se os picos característicos do ZnO, os quais são associados aos planos (100), (002) e (101), que correspondem aos ângulos em 2θ ; 31.6° , 34.1° , 36.3° , respectivamente. Através desses resultados é possível concluir que os filmes de ZnO depositados sobre substratos de vidro por evaporação térmica resistiva apresentam característica policristalina. Para obtenção destes resultados foi utilizado o difratômetro de Raios-X modelo Siemens D5000 com tubo de cobre. O feixe difratado passa por um filtro de níquel que elimina a linha K_{β} , assim sendo, o feixe detectado corresponde à linha K_{α} do alvo de

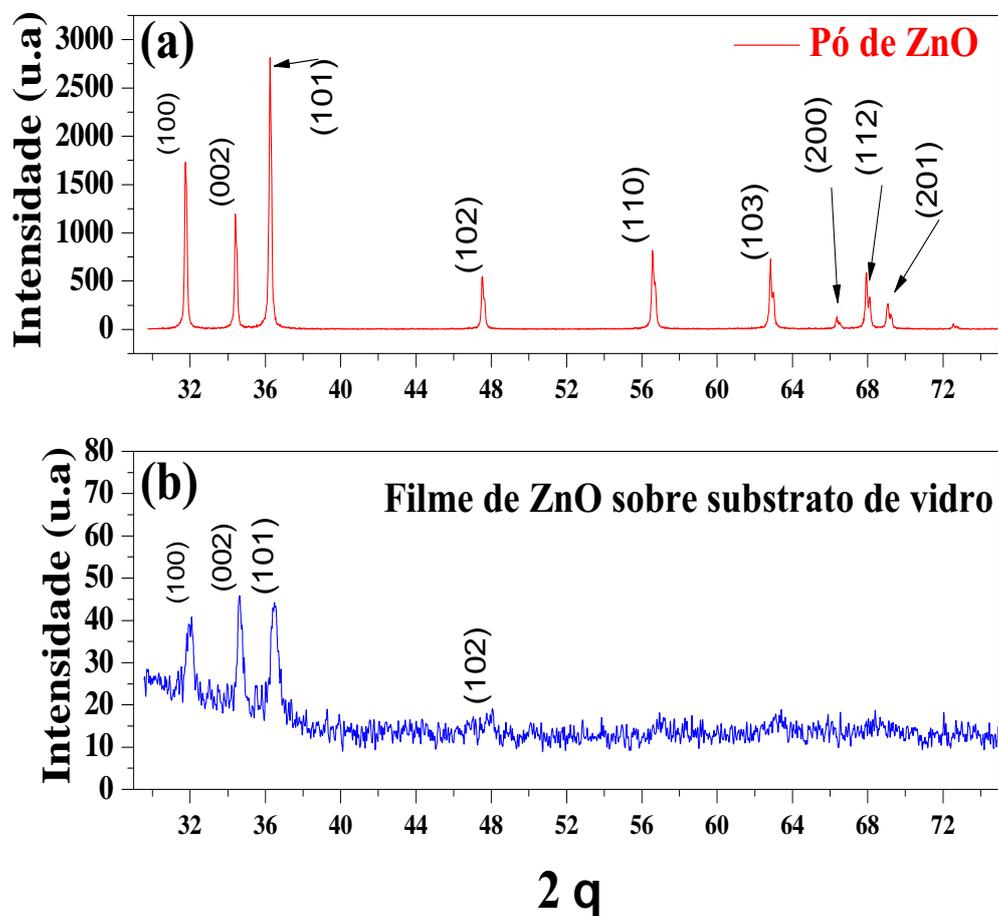


Figura 4.3: (a) Difratoograma de Raios-X (DRX) do pó de ZnO utilizado para obtenção dos filmes finos. (b) DRX do filme de ZnO depositado sobre substrato de vidro, tratado termicamente a 500°C em atmosfera de N_2 .

cobre que tem comprimento de onda característico, $\lambda = 1,54$. Foi utilizada uma tensão de 45 kV e uma velocidade angular foi de $0,02^{\circ}/\text{s}$. Todas as medidas de difração foram realizadas a temperatura ambiente.

Entretanto, as técnicas utilizadas para obter os dispositivos descritos nos quatro últimos parágrafos são dispendiosas e o comportamento elétrico das heterojunções são inferiores aos que serão mostrados no presente trabalho. Assim sendo, nessa seção, será apresentado o processo de deposição de filmes de ZnO sobre substratos de SiC, utilizando

4.1. HETEROJUNÇÕES DE ZNO E SiC-TIPO-P

uma técnica simples e de baixo custo, através da qual foi possível obter dispositivos com excelentes propriedades elétricas. Na sequência, serão apresentadas as características elétricas e morfológicas de heterojunções do tipo ZnO/SiC, obtidas pela da técnica de AFM. Adicionalmente, um modelo simples de diodo Schottky será utilizado para investigar as curvas I - V características. É importante ressaltar que nenhum dos trabalhos citados anteriormente [68–71, 75] relatam propriedades elétricas realizadas em escala nanométrica de heterojunções do tipo ZnO/SiC.

Primeiramente, foram depositados por evaporação térmica resistiva filmes finos de ZnO sobre substratos de vidro e em seguida foi evaporado contatos circulares de Au com raio de 0,25 mm e espessura de 200 nm sobre os filmes de ZnO. Na figura 4.4 é mostrado a característica I - V dessas junções, Au/ZnO/Au, onde se observa que a curva característica apresenta excelente linearidade, comprovando que o Au forma um ótimo contato ôhmico com filmes finos de ZnO.

Filmes de ZnO depositados pela técnica de evaporação térmica resistiva (ETR) sobre substratos de SiC do tipo p , com polimorfismo 4H e 6H, foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera de N_2 a 550 °C por 30 minutos. Esse processo de *annealing* foi realizado com o objetivo de diminuir a quantidade da fase Zn na estrutura do ZnO e, diminuindo, conseqüentemente, sua resistência elétrica, resultando em dispositivos do tipo diodo com melhores características elétricas. A resistividade elétrica desses filmes de ZnO, medida utilizando a técnica de quatro pontas, foi de $\approx 10^{-3} \Omega.cm$ e a transmitância ótica obtida foi superior a 85 % na região UV-visível. Com o objetivo de estudar a fotoresposta das heterojunções ZnO/SiC- p foram realizadas medidas I - V sobre iluminação UV (ver

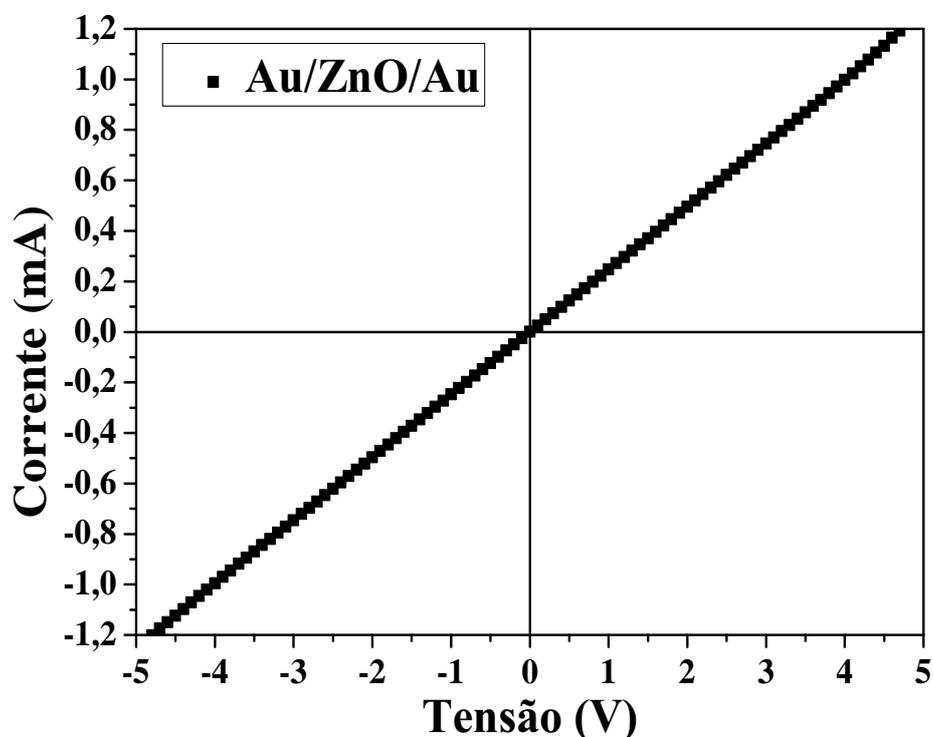


Figura 4.4: Característica I-V mostrando o comportamento ôhmico da junção Au/ZnO/Au.

figura 4.5). Para isso, foi usada uma lâmpada UV de 8 W de potência, com emissão centrada em 365 nm. Adicionalmente, as heterojunções foram analisadas utilizando a técnica de AFM com ponta condutora.

Na figura 3.8 foi apresentado o *layout* da estrutura do dispositivo e na figura 4.5 a característica retificadora *I-V* típica, obtida no escuro e sob iluminação UV. Para a curva obtida no escuro em 5 V, a razão de retificação I_D/I_R e a densidade de corrente reversa foram, respectivamente, 2×10^5 e $4,5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ (dispositivo ZnO/4H-SiC-*p*) e 5×10^4 e $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ (dispositivo ZnO/6H-SiC-*p*). Dessa forma, além das heterojunções serem obtidas por uma técnica de baixo custo, estas apresentaram excelente razão de

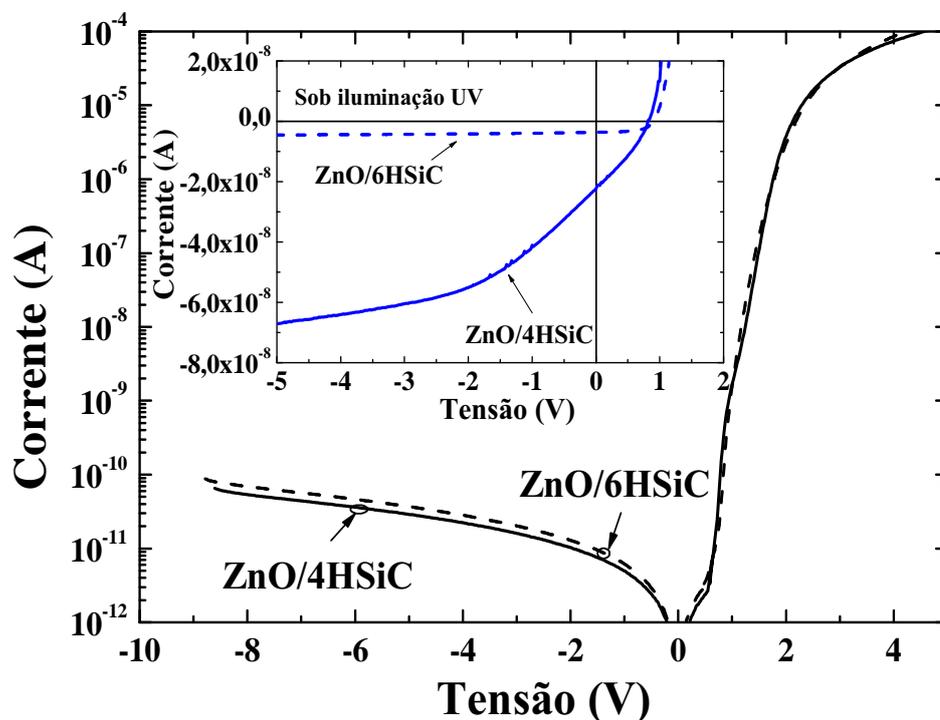


Figura 4.5: Curvas I - V semi-logarítmica das heterojunções ZnO/4H-SiC- p e ZnO/6H-SiC- p medidas à temperatura ambiente e iluminadas com UV. Os *insets* mostram curvas I - V lineares obtidas sobre iluminação UV.

retificação, corrente reversa substancialmente baixa e tensão de ruptura superior a 100 V (ver figura 4.6). Estes valores são melhores que os reportados na literatura [68–71, 75] obtidos por técnicas mais sofisticadas e caras. Além disso, as heterojunções ZnO/SiC- p apresentadas nesse trabalho, são promissoras para aplicações como detectores de UV [76].

A figura 4.5 também mostra a característica I - V das heterojunções ZnO/SiC sob iluminação UV. Embora não se observe mudança significativa na corrente sob polarização direta, a corrente sob polarização reversa é afetada significativamente quando os dispositivos são iluminados com luz UV. Dessa forma, a heterojunção ZnO/4H-SiC- p exhibe

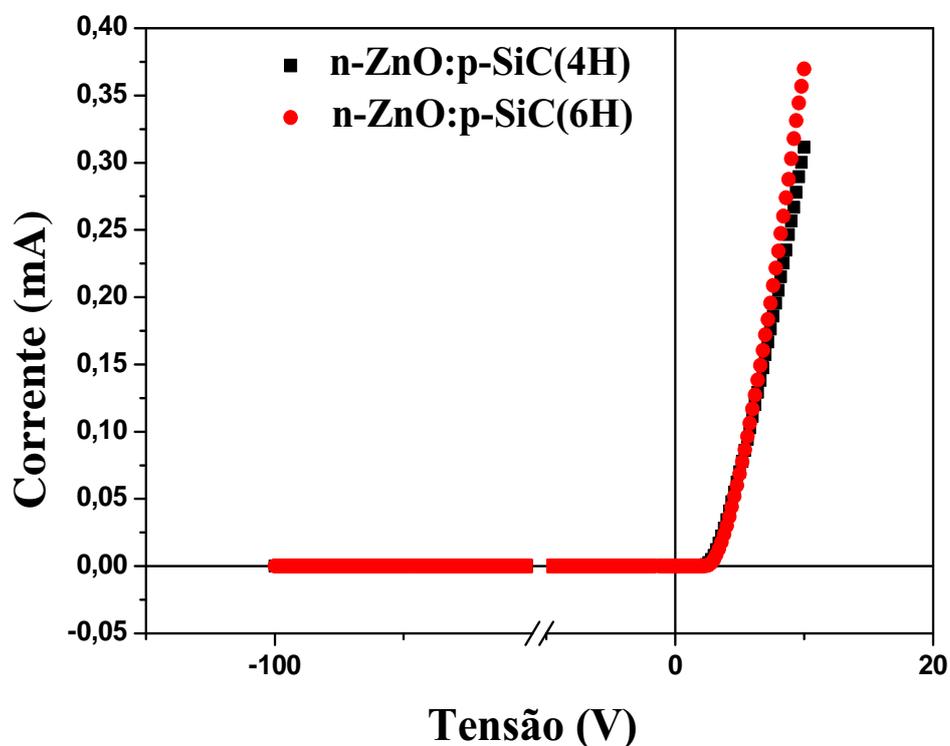


Figura 4.6: Curvas $I-V$ características das heterojunções ZnO/4H-SiC- p e ZnO/6H-SiC- p , medidas à temperatura ambiente sob alta tensão

sensibilidade UV, com razão *on-off* em torno de 260, enquanto a heterojunção ZnO/6H-SiC- p apresentou razão *on-off* com uma ordem de grandeza menor.

As figuras 4.7 (a) e (b) mostram imagens de AFM 2D (em duas dimensões) da superfície dos filmes de ZnO, depositados sobre 4H-SiC- p e 6H-SiC- p , respectivamente. O valor da rugosidade média quadrática (*rms*, *root mean square*) obtida para esses filmes foram de 22.4 nm e 29.2 nm, respectivamente, para uma área de varredura de 4 μm x 4 μm . Estes resultados indicam que a rugosidade superficial dos filmes de ZnO é relativamente maior quando depositados sobre substratos de 6H-SiC- p . Dessa forma, fica evidente que o substrato tem influência sobre a morfologia superficial dos filmes de ZnO. Essa carac-

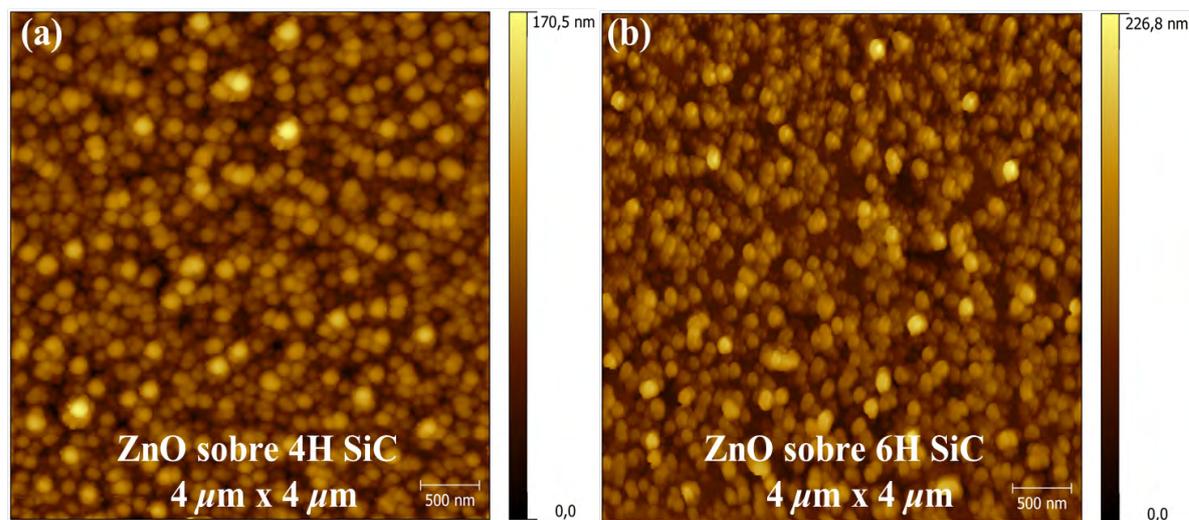


Figura 4.7: Imagem de AFM da superfície dos filmes de ZnO depositados sobre substratos de (a) 4H-SiC-*p* e (b) 6H-SiC-*p*. As imagens foram obtidas com ponta de Si (raio < 5 nm) no modo dinâmico com varreduras: 4 μm x 4 μm

terística também pode ser responsável pelo ligeiro aumento da resistência em série para as heterojunções 6H-SiC-*p*, como mostrado na tabela 4.1.

Com a finalidade de investigar o comportamento elétrico das heterojunções ZnO/SiC em nanoescala, foi usada microscopia de força atômica com ponta condutora, para obter curvas *I-V* características. Essas medidas foram realizadas em vários pontos da superfície do filme de ZnO (círculos 1, 2 e 3, figura 4.9), com resolução espacial de 50 nm. O AFM no modo contato com operação no módulo de corrente, ver diagrama esquemático na figura 4.8, foi usado para obter, simultaneamente, imagens topográficas e curvas *I-V* das heterojunções ZnO/SiC. Como mostrado na figura 4.8, para realizar essas medidas, utilizou-se cantilevers com revestimento de alumínio, contendo pontas condutoras (raio da ponta ≤ 50 nm). Dessa forma, uma diferença de potencial foi aplicada entre os contatos metálicos Al/Ni e a ponta condutora, variando de +10 V até -10 V, em passos de 19.6 mV e, então, foi monitorada a corrente.

4.1. HETEROJUNÇÕES DE ZNO E SIC-TIPO-P

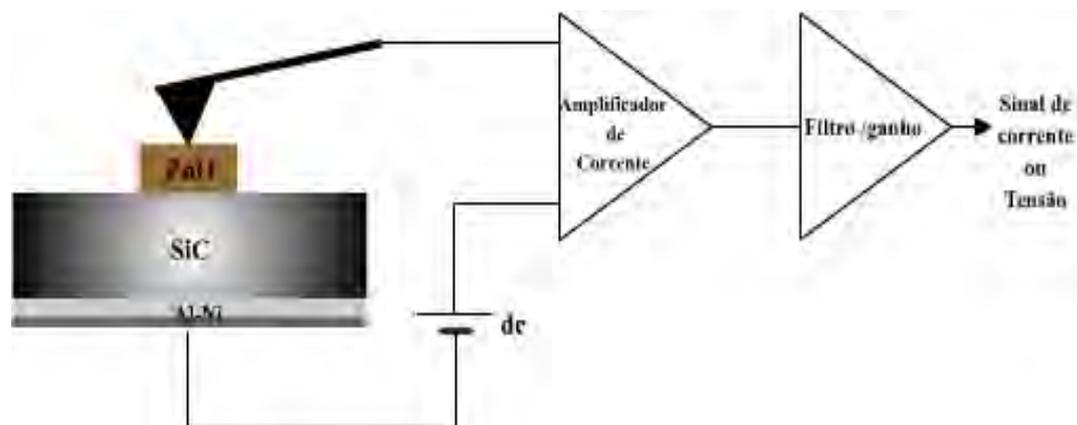


Figura 4.8: Esquema de uma configuração genérica para medidas de AFM, envolvendo um fluxo de corrente entre a ponta/amostra. A natureza do sinal de saída depende dos amplificadores, em particular, para o sistema usado neste trabalho será corrente (*C-AFM conductive atomic force microscopy*).

Os resultados mostrados na figura 4.9 foram obtidos na forma descrita no parágrafo anterior, em particular, as figuras 4.9 (a) e (c) mostram as imagens de AFM obtidas no modo contato. Assim sendo, usando a técnica de AFM com ponta condutora, foram obtidas curvas I - V , mostradas nas figuras 4.9 (b) e 4.9 (d), para heterojunções ZnO/4H-SiC- p e ZnO/6H-SiC- p , respectivamente. Analisando essas curvas, observa-se que os comportamentos retificadores são similares, confirmando a qualidade e a homogeneidade do filme depositado, mesmo para medidas em escala nanométrica. Com intenção de correlacionar e comparar as características elétricas em escala nano e macro, consideramos as heterojunções como diodos Schottky.

Tabela 4.1: Valores de n , R_s , ϕ_{B0} , J_0 e I_{UV}/I_D para heterojunções ZnO/SiC.

Politipo	n	R_s (k Ω)	ϕ_{B0} (eV)	J_0 A/cm ²	I_{UV}/I_D
4H-SiC	4,09	135	0,72	$2,2 \times 10^{-6}$	263
6H-SiC	5,1	154	0,79	$1,1 \times 10^{-7}$	9,3
4H-SiC-nanoescala	6,3	20000	0,39	-	-

4.1. HETEROJUNÇÕES DE ZNO E SiC-TIPO-P

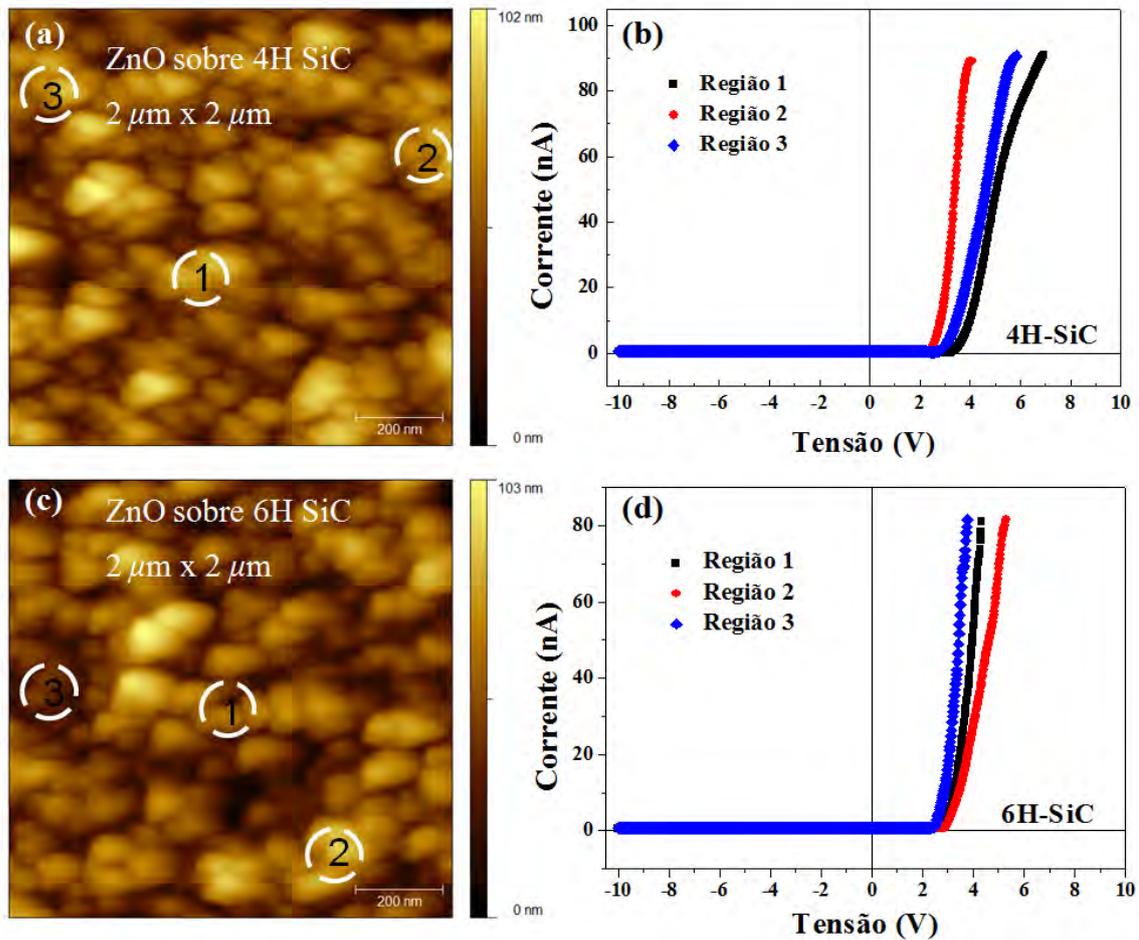


Figura 4.9: Imagem de AFM da superfície dos filmes de ZnO, depositados sobre substratos de 4H-SiC-*p*(a) e 6H-SiC-*p* (c). Também são mostradas curvas *I-V* características para dispositivos baseados em 4H-SiC-*p* (b) e 6H-SiC-*p* (d). Estas medidas foram obtidas nas regiões indicadas através de círculos numerados usando AFM com ponta condutora

Antes das análises é importante mencionar que a resistência de um contato elétrico aumenta com $1/r$, onde r é o raio do contato elétrico, ou seja, se uma tensão é aplicada entre duas pontas de prova, a resistência elétrica será fornecida por $R = \rho/2r$, onde R é a resistência elétrica e ρ a resistividade. Portanto, alta resistência elétrica é esperada em medidas elétricas utilizando AFM com ponta condutora. Essa alta resistência em série implica em um problema adicional para a determinação precisa dos parâmetros de um diodo (R_s , n e ϕ_{B0}).

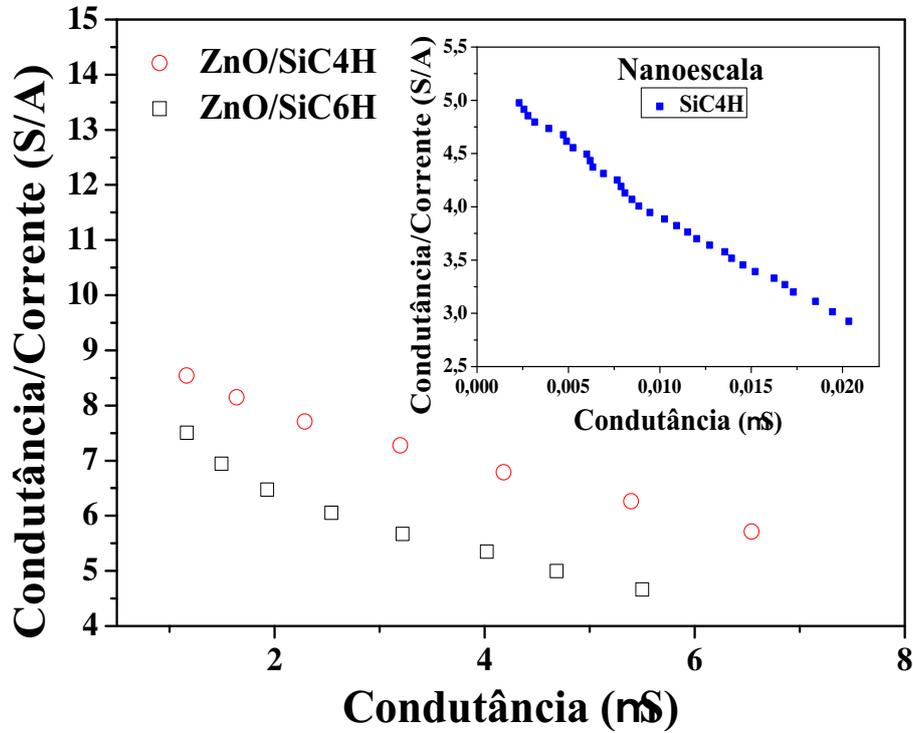


Figura 4.10: Gráfico extraído da figura 4.5 para tensão acima de 1,5 V usando a metodologia proposta por Werner. O inset mostra uma curva obtida a partir dos dados da figura 4.9 b.

Neste trabalho, foi utilizado o método desenvolvido por Werner [59], descrito no capítulo 2, para extrair os parâmetros semicondutores das heterojunções. A constante de Richardson ($32 \text{ A.cm}^{-2}, \text{K}^{-2}$) obtida teoricamente para o ZnO, como reportado por Ren *at al.* [77], foi utilizada para os cálculos dos parâmetros das heterojunções. Dessa forma, empregando a metodologia de Werner e aplicando ao dispositivo ZnO/4H-SiC-*p*, foi encontrado $n = 4.09$ (6.30), R_S ($M\Omega$) = 0.135 (20.00) e ϕ_{B0} (eV) = 0.72 (0.39), onde os valores fora dos parênteses foram extraídos das curvas I - V em escala macroscópica e os em parênteses foram obtidos com auxílio das curvas I - V obtidas em escala nano (AFM). Como esperado, alta resistência em série foi encontrada nas medidas I - V realizadas com

AFM. O fator de idealidade é maior, indicando, portanto, um desvio do modelo Schottky, provavelmente associado aos estados de interface e/ou geração de portadores e transporte de carga próximo à interface. Por outro lado, para todas as medidas obtidas em macroescala, usando o analisador de parâmetro convencional, foi possível obter curvas G/I (V) x G (V) lineares, figura 4.10. A tabela 4.1 mostra todas as grandezas físicas extraídas das heterojunções ZnO/SiC.

Dispositivos que apresentam características de interface pobres e parâmetros dependentes da tensão não apresentam curvas G/I (V) x G (V) lineares. De fato, Werner [59] mostrou que alguns exemplos de diodos com superfícies/interfaces danificadas (diodos de Al/Si tratados com plasma) mostraram grande desvio do comportamento linear. As heterojunções, mostradas aqui, apresentaram comportamento $I-V$ exponencial com fator de idealidade n aproximadamente igual a 4. O comportamento linear dos gráficos G/I (V) x G (V) dessas heterojunções é uma forte indicação de sua qualidade. Por outro lado, para medidas em nanoescala, obtidas com AFM, nem sempre foi possível se conseguir o gráfico de Werner ou comportamento linear das curvas G/I (V) x G (V). Portanto, conclui-se que, para medidas realizadas em nanoescala, as flutuações na altura da barreira efetiva e/ou os estados de interface através de contornos de grãos individuais são, em parte, responsáveis pelo desvio nos gráficos G/I (V) x G (V).

4.2 Propriedades Elétricas e Óticas das Heterojunções Baseadas em ZnO e 4H-SiC-tipo- n

O óxido de zinco também foi depositado sobre substrato de 4H-SiC do tipo- n , cuja diferença para os dispositivos discutidos na seção anterior, consiste somente na dopagem do carbeto de silício. Essa heterojunção foi analisada com as medidas I - V , como também por meio de medidas de eletroluminescência a baixas e altas temperaturas. A análise das curvas I - V foi realizada pelo método de Werner [59], possibilitando, portanto, obter parâmetros característicos da heterojunção, tais como: n , R_s , ϕ_{B0} .

4.2.1 Propriedades Elétricas

A figura 4.11 mostra curvas I - V características da heterojunção ZnO/4H-SiC- n obtidas em várias temperaturas (para essas medidas foi utilizado um suporte TO5, como mostrado na figura 3.8a). Através dessa figura, é possível notar que essa heterojunção apresenta um excelente comportamento retificador, indicando a formação de um ótimo diodo. Além disso, é possível notar baixos valores de corrente reversa, mesmo para temperaturas relativamente altas (10^{-8} A para uma tensão de -2V a uma temperatura de 450K).

Os valores experimentais de n e ϕ_{B0} para a heterojunção ZnO/4H-SiC- n variam de 29 e 0,07 eV (20K) para 1,2 e 1,2 (450K), respectivamente. Essas duas grandezas experimentais são mostradas no gráfico 4.12, onde é possível observar que ϕ_{B0} aumenta enquanto n diminui com o aumento da temperatura. Adicionalmente, o *inset* da figura 4.12, mostra

4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS DAS HETEROJUNÇÕES BASEADAS EM ZNO E 4H-SiC-TIPO-N

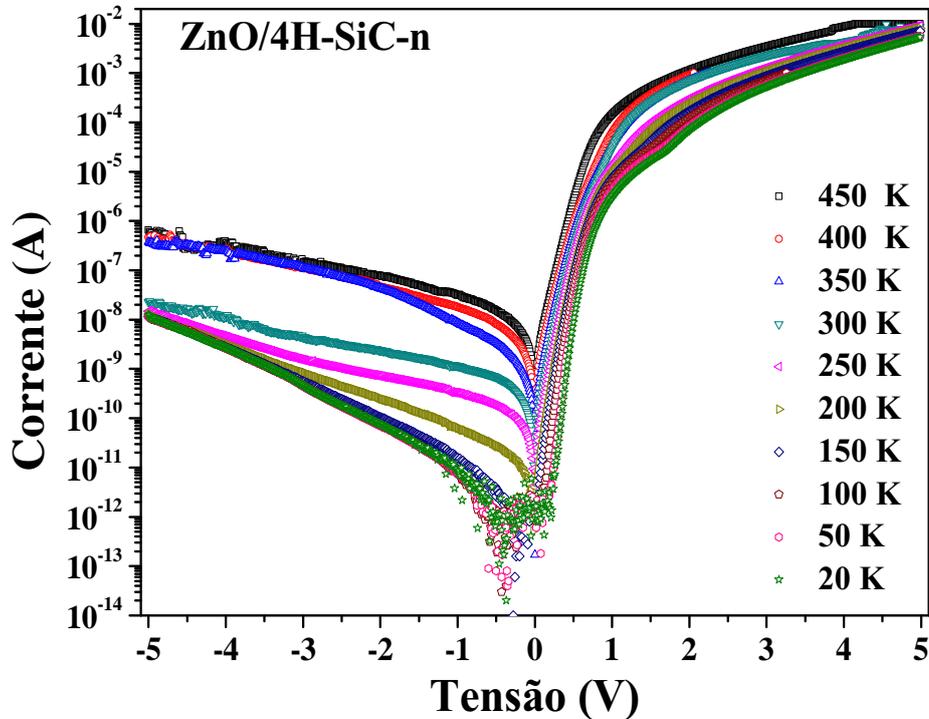


Figura 4.11: Curvas I - V semi-logarítmica das heterojunções ZnO/4H-SiC-n, medidas em função da temperatura (20K até 450K em intervalos de 50K).

o comportamento da resistência em série R_s da heterojunção. É importante ressaltar que o fator de idealidade encontrado para heterojunção ZnO/4H-SiC-n, à temperatura ambiente, é duas vezes menor que o valor obtido por Yuen *et al.* [71], usando uma técnica para preparação de heterojunção mais sofisticada, indicando a qualidade do nosso dispositivo.

Essas variações nos valores dos parâmetros característicos do dispositivo em função da temperatura podem ser atribuídas à não homogeneidade na altura de barreira, presente nesses tipos de interface [78, 79]. Na verdade, o fator de idealidade é um parâmetro que indica a uniformidade da altura de barreira Schottky. Assim sendo, heterojunção com

4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS DAS HETEROJUNÇÕES BASEADAS EM ZNO E 4H-SiC-TIPO-N

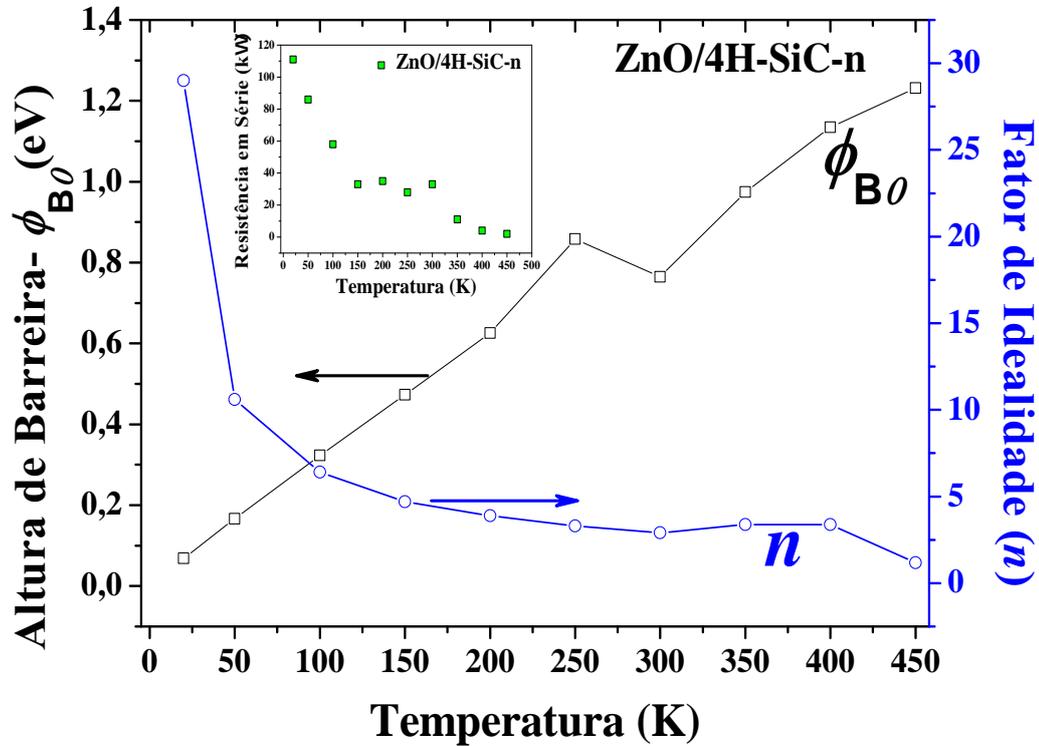


Figura 4.12: Dependência da temperatura da altura de barreira e do fator de idealidade para heterojunção ZnO/4H-SiC-n no intervalo de temperatura de 20K até 450K

uma estrutura de interface mais uniforme, deverá apresentar um valor mais perto do caso ideal, ou seja, $n = 1$. Essa inhomogeneidade característica pode ser provocada pela variação na espessura e na composição da camada interfacial, não homogeneidade das cargas interfaciais, como também devido aos defeitos em regiões localizadas.

Outra grandeza muito importante em dispositivos, tais como diodos, é a resistência em série, R_s , pois valores altos desse parâmetro podem provocar aquecimento do dispositivo por efeito Joule, o qual pode diminuir a vida útil do dispositivo. O valor da resistência em série da heterojunção ZnO/4H-SiC-n diminui com o incremento da temperatura, como mostrado no *inset* da figura 4.12. Essa diminuição em R_s pode ser atribuída à diminuição

4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS DAS HETEROJUNÇÕES BASEADAS EM ZNO E 4H-SiC-TIPO-N

de n com o aumento da temperatura e também devido ao surgimento de portadores de carga livre em temperaturas mais elevadas.

4.2.2 Propriedades Óticas

A figura 4.13 mostra espectros de eletroluminescência (EL) da heterojunção ZnO/SiC obtido a 20K, aplicando diferentes valores de corrente contínua (100 , 200 , 275 e 300 mA) usando polarização direta. Observa-se nessa figura, como era se se esperar, o aumento da EL à medida que se aumenta a injeção de corrente. Especificamente, para correntes injetadas de 275 mA e 300 mA, a EL exibe um pico estreito centrado em 410 nm, que pode ser atribuído ao ZnO. É possível também observar uma segunda emissão na região entre 470 a 750 nm, essa última pode ter contribuição de emissão de luz proveniente, tanto do ZnO quanto do SiC [72]. Para altos valores de corrente essa emissão pode ser vista em uma sala escura, apresentando uma coloração branco-amarelada.

Na figura 4.14 é mostrado o espectro de EL da heterojunção ZnO/n-SiC-4H em diferentes temperaturas, variando de 10K até a temperatura ambiente. Como pode ser observada nessa figura, não existe grande modificação na intensidade das bandas de emissão em função da temperatura. Nessa figura, o espectro de EL foi obtido com injeção de corrente de 300 mA e consiste em dois picos largos de emissão, centrados em 605 nm e 640 nm. Um terceiro pico, observado na região de alta energia, 3.0 eV ou 410 nm, indica que a heterojunção ZnO/n-SiC-4H exibe recombinação radiativa efetiva na borda da banda do UV [72].

4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS DAS HETEROJUNÇÕES BASEADAS EM ZNO E 4H-SiC-TIPO-N

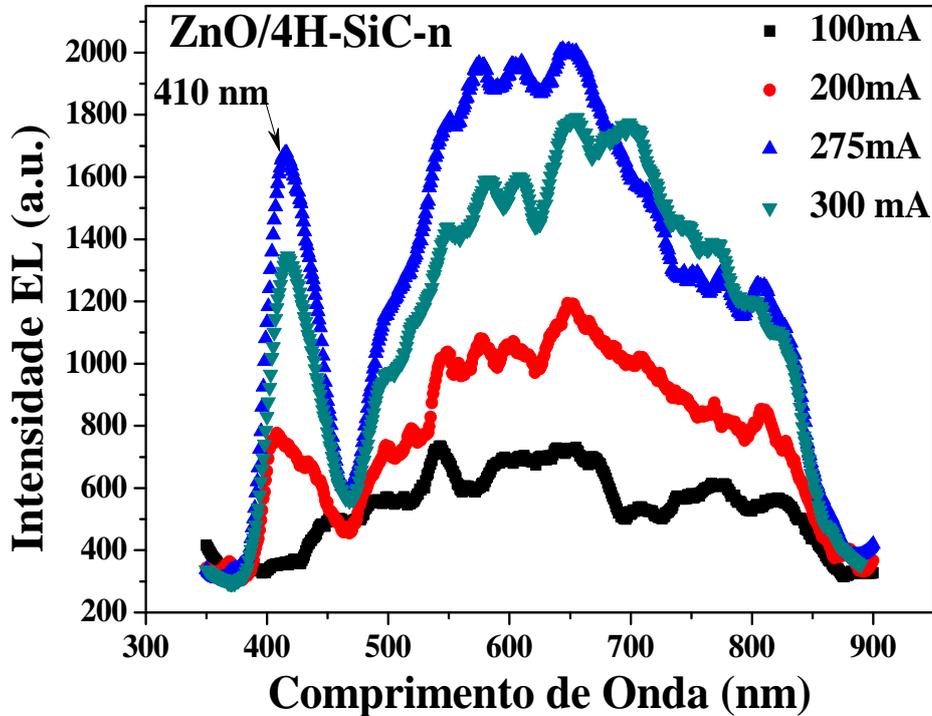


Figura 4.13: Espectro de EL a 20K da heterojunção ZnO/4H-SiC-*n*, em diferentes injeções de corrente.

Com objetivo de identificar a contribuição do ZnO na emissão centrada na região de 410 nm, filmes finos de ZnO, com espessura de 200 nm, foram depositados sobre substratos de vidro por evaporação térmica resistiva. Esses filmes foram submetidos a tratamento térmico a 550°C, por um período de uma hora, em atmosfera de oxigênio e nitrogênio. Em seguida, medidas de fotoluminescência foram realizadas nesses filmes com e sem tratamento térmico. Foi usado um laser de He-Cd ($\lambda_{ex} = 325nm$) para excitação dos filmes e a emissão foi detectada com uma fotomultiplicadora, operando no intervalo de 350-500 nm.

4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS DAS HETEROJUNÇÕES BASEADAS EM ZNO E 4H-SiC-TIPO-N

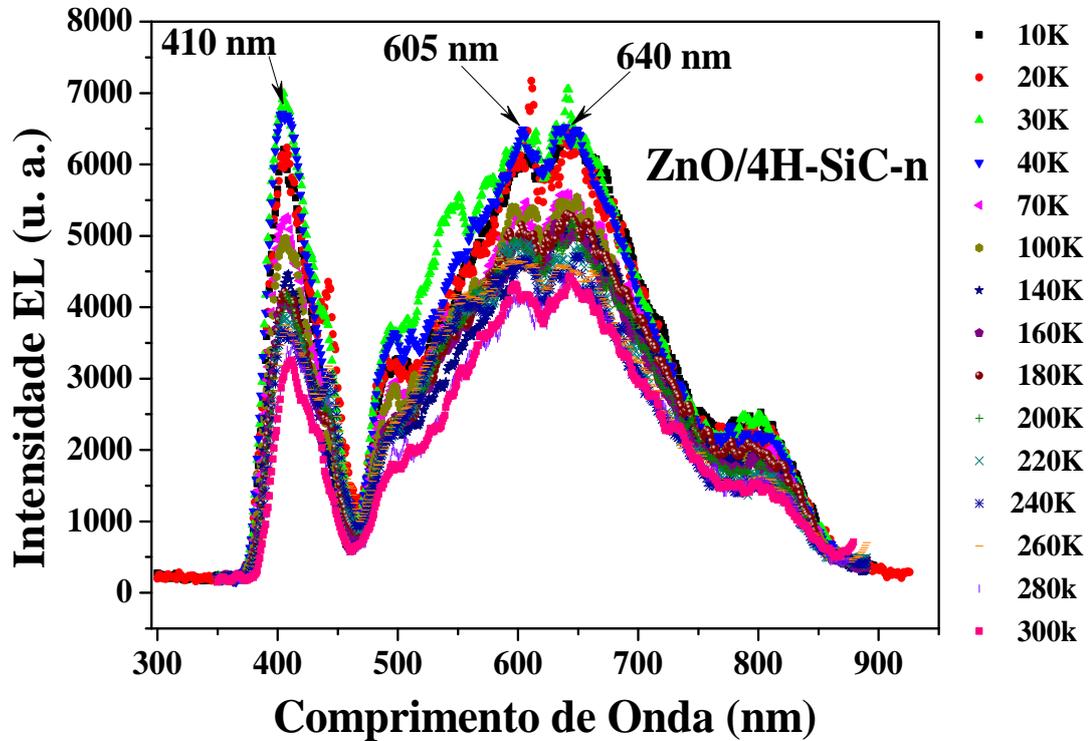


Figura 4.14: Espectro de EL da heterojunção n-ZnO/n-SiC em diferentes temperaturas com injeção de corrente de 300 mA.

A figura 4.15 mostra o espectro de fotoluminescência, que consiste em um pico de emissão intenso, próximo à borda da banda do UV, que pode ser associada com recombinações radiativas de éxciton [72]. A luminescência na região do azul, mostrada no *inset* da figura 4.15, pode ser atribuída a recombinação radiativa de pares doador-aceitador associados a níveis rasos, provenientes de átomos de nitrogênio, adquiridos durante o tratamento térmico em atmosfera de N_2 , como também devido a vacâncias de oxigênio e interstícios de Zinco [72]. Essa explicação pode ser justificada comparando a fotoluminescência do filme de ZnO tratado em atmosfera de oxigênio, figura 4.15, o qual não mostra pico de fotoluminescência nesta região.

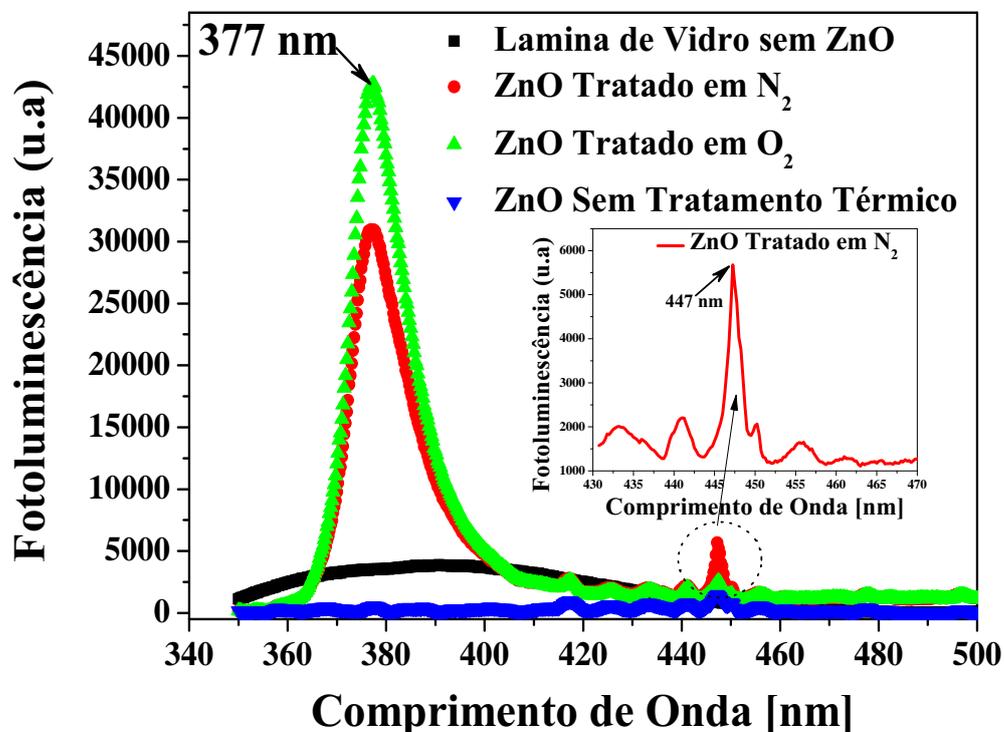


Figura 4.15: Espectros de fotoluminescência de filmes de ZnO, obtidos por evaporação térmica, tratados a 550°C em diferentes atmosferas.

A diferença de 33 nm na posição do pico UV entre o espectro de EL e espectros de fotoluminescência é um indicativo que o processo de recombinação radiativa, provavelmente, foi alterado para espalhamento éxciton-éxciton sob excitação elétrica [71,72]. Esse comportamento pode ser devido a uma menor eficiência de bombeamento elétrico quando comparado com o da excitação óptica [71].

Portanto, comparando os espectros de fotoluminescência e EL, esses revelam a existência dos picos espectrais localizados em 377 e 410 nm, respectivamente, os quais são atribuídos à emissão do ZnO. Por outro lado, uma larga faixa eletroluminescente variando

4.3. HETEROJUNÇÕES DE PANI E SiC

de, aproximadamente, 500 nm até 700 nm, correspondem a recombinação radiativa de pares doador-aceitador do ZnO e do SiC [71, 72].

Assim sendo, é digno mencionar que filmes finos de ZnO depositados sobre substratos de SiC, usando uma técnica barata e simples, apresentaram ótima uniformidade e boa reprodutibilidade. Indicando, também, que os filmes de ZnO crescidos pela técnica de evaporação térmica resistiva pode ser aplicável para a próxima geração de dispositivos fotônicos na região do UV.

4.3 Heterojunções de PANI e SiC

O próximo sistema a ser discutido, consiste no processamento e na caracterização de heterojunções Polianilina/Carbeto de silício (ver estrutura do dispositivo na figura 3.7). Para isso, utilizou-se a técnica *spin coating* para deposição dos filmes de PANI sobre substratos de SiC do tipo *n*, com os polimorfismo 4H e 6H. Para caracterização básica foi utilizada AFM para estimar a rugosidade superficial do polímero e suas propriedades elétricas, que foram investigadas por meio de corrente, capacitância e condutância como uma função da tensão e frequência aplicada. As heterojunções foram modeladas como diodos Schottky, com uma resistência em série e uma camada interfacial de óxido (óxido nativo).

A figura 4.16 mostra imagens de AFM de filmes de PANI, depositados sobre substratos de 4H-SiC (figura 4.16(a) e (b)) e 6H-SiC (figura 4.16(c) e (d)). As imagens mostram que os filmes de PANI são homogêneos, apresentando valores de rms de rugosidade superficial, calculados para as figuras 4.16 (b) e (d) de 0,65 nm e 0,76 nm, respectivamente.

4.3. HETEROJUNÇÕES DE PANI E SiC

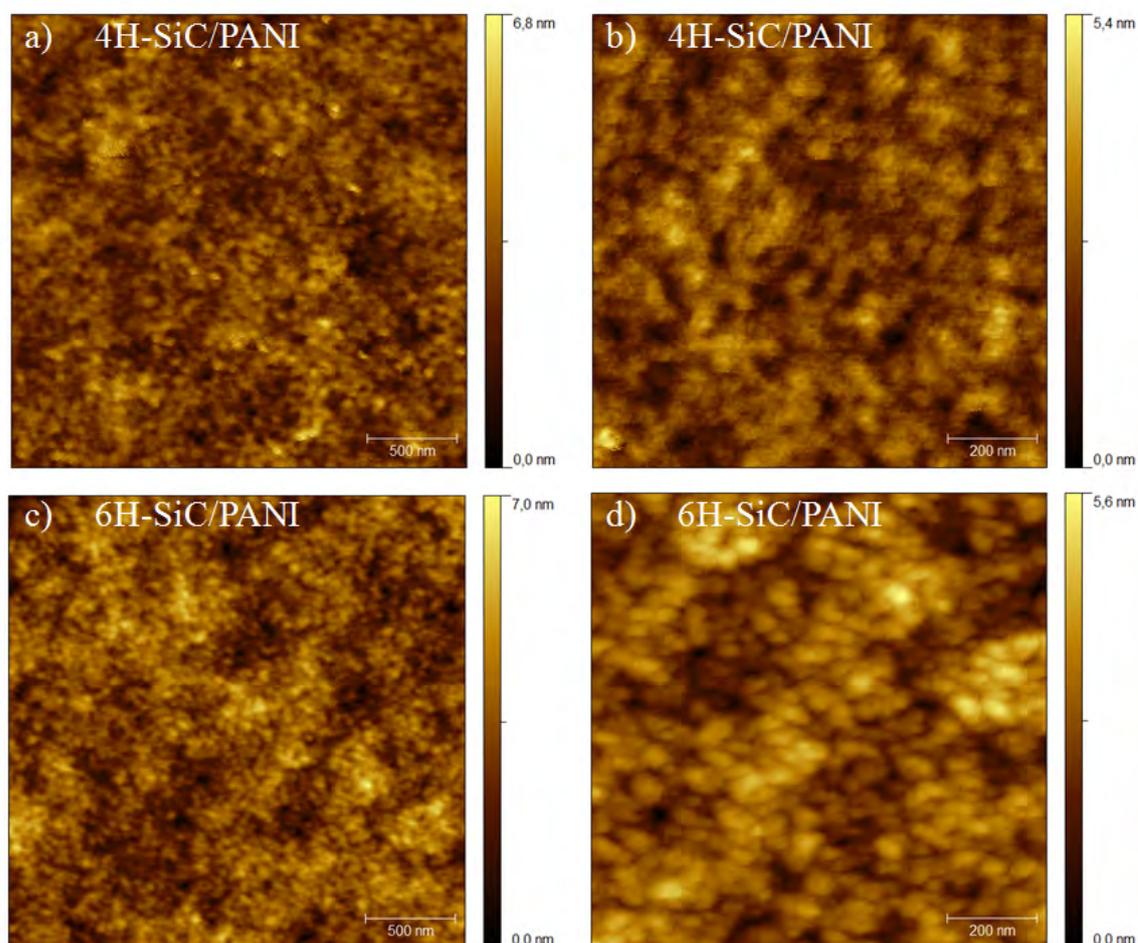


Figura 4.16: Imagem de AFM (obtida utilizando o modo dinâmico) da superfície dos filmes de PANI depositados sobre substratos de: 4H n-SiC (a, b) e 6H n-SiC (c, d). Essas imagens foram obtidas utilizando ponta de Si com varreduras em diferentes áreas: (a, c) $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ e (b, d) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

A Figura 4.17 mostra o comportamento I-V da junção Au/PANI/Au, onde para essas medidas a PANI foi depositada por spin-coating sobre substratos de vidro e em seguida contatos de Au ($r = 0,25 \text{ mm}$) foram depositados por evaporação térmica resistiva. Observa-se que a corrente elétrica diminuiu consideravelmente quando comparada com a junção Au/ZnO/Au, o que sugere que resistência elétrica dos filmes de PANI é maior que a dos filmes de ZnO, ver figura 4.4.

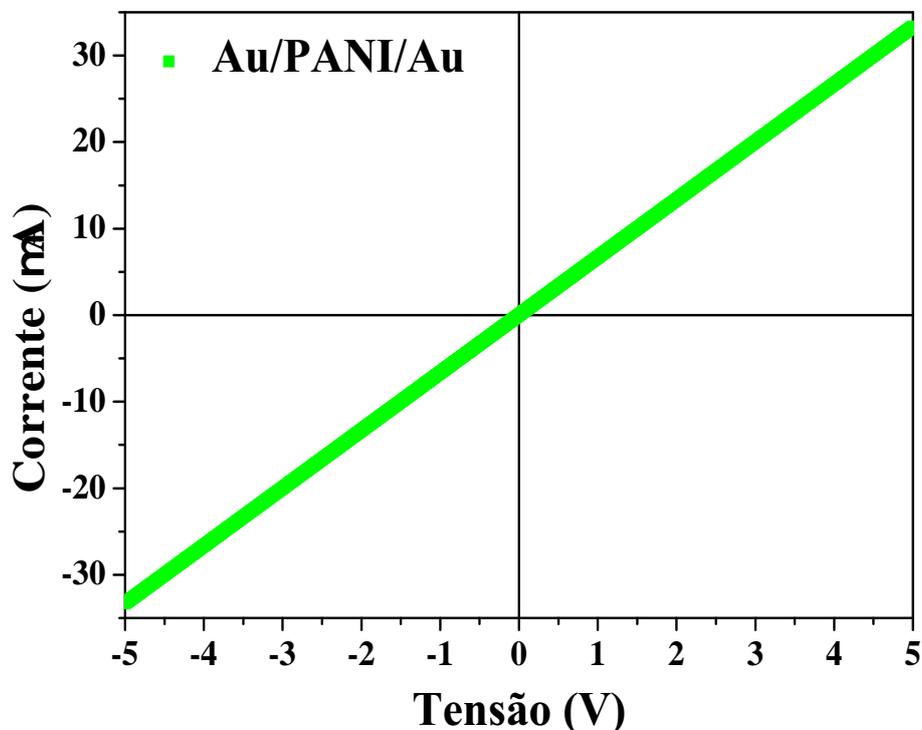


Figura 4.17: Característica I-V identificando o comportamento ôhmico da junção Au/PANI/Au.

A figura 4.18 mostra curvas I-V características de duas heterojunções SiC/PANI. A polarização direta corresponde ao contato de ouro em relação ao contato traseiro (*back-side*) de níquel. A razão de retificação (I_D/I_R) em ± 2 V foi de $1,9 \times 10^4$ para heterojunção 4H-SiC/PANI e 2×10^6 para heterojunção 6H-SiC/PANI. Estes resultados estão na faixa dos mais altos valores de retificação reportados na literatura para dispositivos de junção polímero/semicondutor [80, 81].

A figura 4.19 mostra curvas G/I - G características, extraídas das curvas I-V experimentais, mostradas na figura 4.18, para valores de tensão menor que 2 V. Da figura 4.19, foram calculados os parâmetros mostrados na tabela 4.2, onde foram usados valores para

4.3. HETEROJUNÇÕES DE PANI E SiC

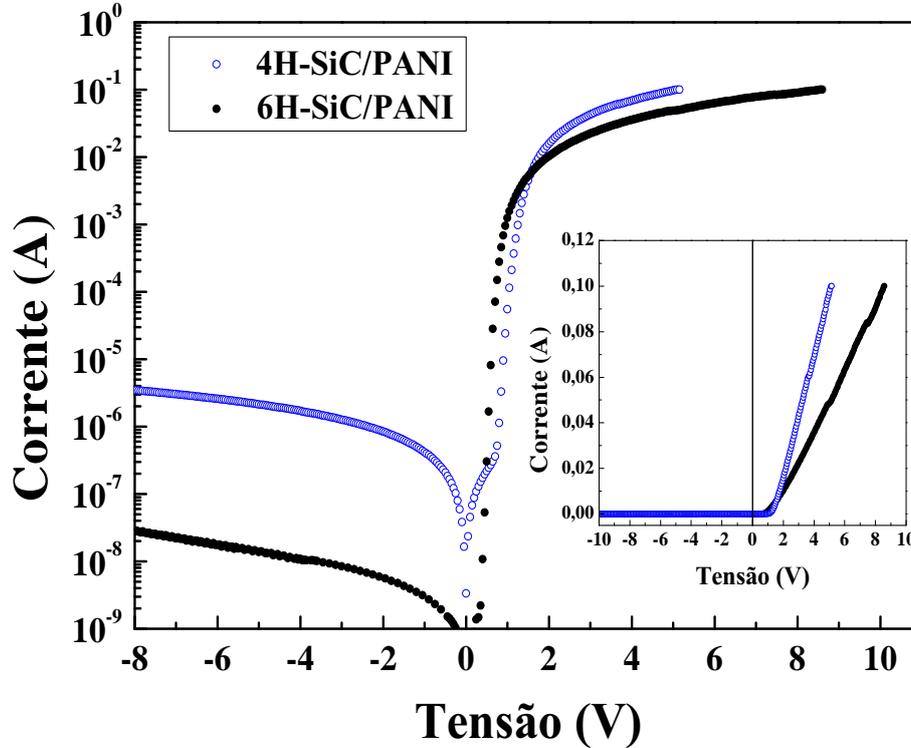


Figura 4.18: Curva I - V semi-logarítmica medida no escuro à temperatura ambiente. O *inset* mostra o gráfico correspondente, porém, em escala linear.

constante de Richardson (A^{**}) iguais a $146 \text{ A/cm}^2 \cdot K^2$ [82] and $72 \text{ A/cm}^2 \cdot K^2$ [83], para 4H-SiC e 6H-SiC, respectivamente [84]. Podem ser observados na tabela 4.2, os baixos valores da resistência em série, alta razão de retificação, bem como os valores da altura de barreira.

Tabela 4.2: Valores de n , J_0 , R_s e ϕ_{B0} para heterojunções SiC/PANI

Politipo	n	$J_0 \text{ A/cm}^2$	$R_s (\Omega)$	$\phi_{B0} (\text{eV})$
4H-SiC	3.1	7.1×10^{-5}	36	0.67
6H-SiC	1.72	2.5×10^{-7}	56	0.78

A figura 4.20 mostra medidas C - V em multi-freqüências das heterojunções SiC/PANI.

O *inset* mostra curvas $1/C^2$ - V em tensões na polarização reversa para os dispositivos

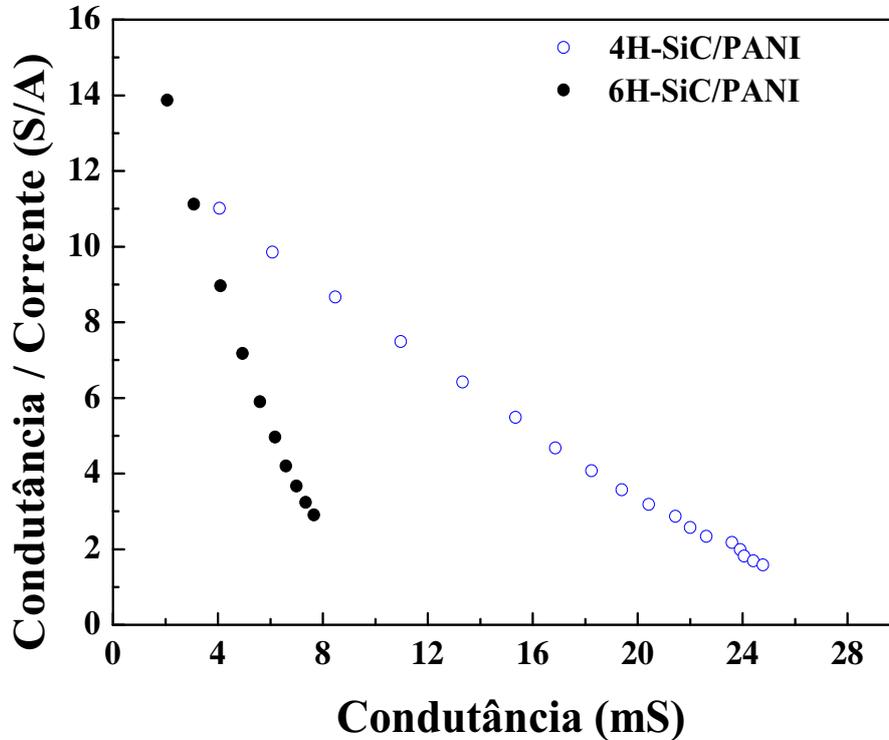


Figura 4.19: Curvas $G/I - G$ obtidas através das curvas $I - V$ para tensão direta maior que 2 V. Deste gráfico, foram extraídos o fator de idealidade (n) e a resistência em série R_s .

4H-SiC/PANI e 6H-SiC/PANI. Os picos de capacitância observados na polarização direta são frequentemente associados às cargas e descargas dos defeitos de interface. Intensos picos de capacitância na polarização direta e a dependência da inclinação da curva $1/C^2 - V$ em função da frequência são fortes indicações de grandes valores de densidade de defeitos de estado para heterojunção 4H-SiC/PANI, conforme visto na seção 2.2.3. De fato, D_{it} para 4H-SiC/PANI é, aproximadamente, uma ordem de grandeza maior que para 6H-SiC/PANI, como mostrado na figura 4.21. O valor médio da densidade de estados de interface (valor médio sobre a faixa de energia) obtida para 4H-SiC/PANI foi $2,7 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e para 6H-SiC/PANI foi de $8,43 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

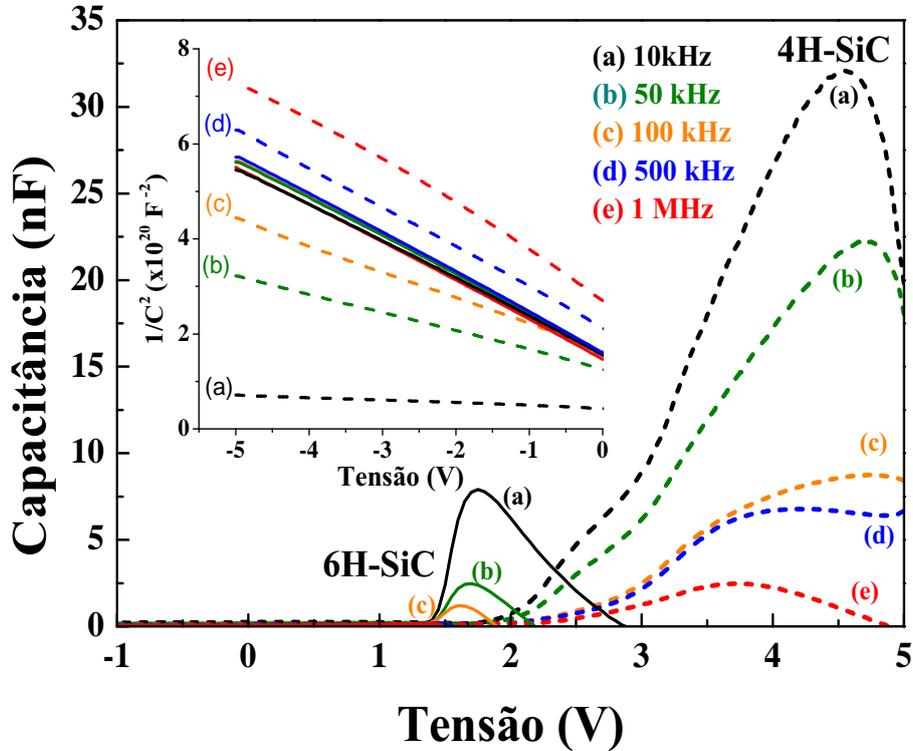


Figura 4.20: Características capacitância-Tensão ($C-V$) para heterojunções SiC/PANI, medidas em várias frequências. No *inset* mostra curvas características $1/C^2 - V$.

Esses valores estão na faixa dos encontrados na literatura para diodos Schottky com um filme polimérico. Valores de densidade de interface médio, encontrados na literatura, estão entre $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [85–89] a aproximadamente $10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [90]. Além do mais, os valores de D_{it} obtidos nesse trabalho estão consistentes com trabalhos publicados sobre densidade de estados de interface em SiC/ SiO_2 , nos quais são mostrados valores de D_{it} para dispositivos baseados em 4H-SiC com uma ordem de grandeza maior [91–93].

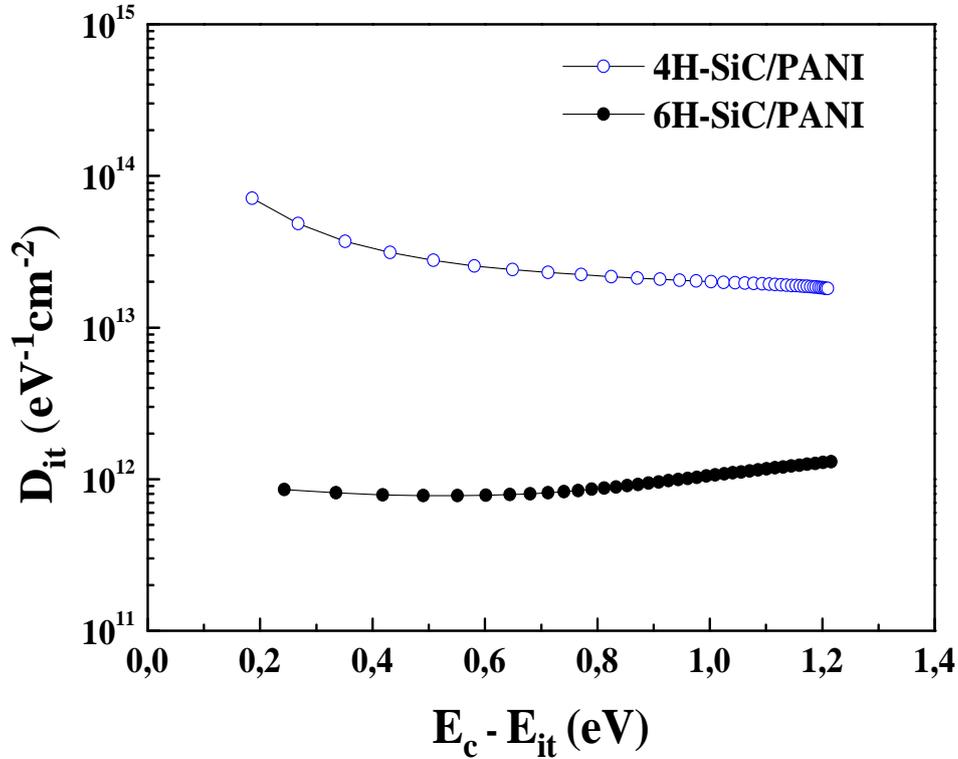


Figura 4.21: Densidade de estados de interface (D_{it}) para as heterojunções 4H-SiC/PANI e 6H-SiC/PANI. Conforme discutido na seção 2.2.3.

4.4 Heterojunções de SPAN e SiC

Nesta seção, serão apresentados resultados experimentais de uma nova classe de dispositivos orgânicos/inorgânicos, baseados em SPAN e SiC. As propriedades elétricas das heterojunções SPAN/SiC na faixa de temperatura de 20K a 450K serão apresentadas e discutidas. Para melhor caracterização dos dispositivos, espectroscopia de Transiente de Níveis profundos (DLTS), foi utilizada para estudar e identificar os níveis de defeitos nessas heterojunções. DLTS é uma poderosa técnica que é amplamente utilizada em dispositivos semicondutores inorgânicos para estudar defeitos com energias localizadas dentro do *gap* do material. Entretanto, somente dispositivos que apresentam uma largura da região de

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

depleção apreciável podem ser utilizados para estudar níveis de defeitos através da técnica de DLTS. Neste trabalho foi empregada, com sucesso, a técnica de DLTS para estudar centros de aprisionamentos em heterojunções Au/SPAN/SiC/Ni, a qual mostrou ampla região de depleção.

O objetivo do estudo dessas heterojunções não é somente fornecer novas informações sobre defeitos e/ou propriedades elétricas de filmes de SPAN, mas também para demonstrar a versatilidade da técnica de DLTS na determinação de defeitos eletricamente ativos nesse polímero. Este estudo é muito importante, pois como é bem conhecido, defeitos e impurezas inseridas de forma não intencional em materiais semicondutores, introduzem níveis de energia no *gap* ou na interface metal/semicondutor, os quais afetam significativamente a performance do dispositivo. É importante ressaltar que não existem estudos sobre esses dispositivos na literatura, ou seja, usando polianilina/SiC. Além do mais, não foi encontrado estudos na literatura usando a técnica de DLTS em dispositivos baseados em Polianilina/semicondutor inorgânico. Assim sendo, neste trabalho foram processados e estudados, pela primeira vez, dispositivos baseados em Polianilinas/SiC.

4.4.1 Microscopia de Força Atômica

As figuras 4.22(a) e 4.22(b) mostram imagens de AFM 2D com áreas de varredura de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ dos filmes de SPAN, depositados sobre SiC com politipos 4H e 6H, respectivamente. Essas imagens indicam que diferentes politipos de SiC não tem influência significativa na morfologia dos filmes de SPAN. Em ambos os casos os filmes são contínuos e recobrem totalmente a superfície do substrato de SiC, que é um requisito para a

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

condutividade da SPAN e o seu uso em diodos Schottky. Adicionalmente, os valores rms da rugosidade superficial calculados extraídos das figuras 4.22(a) e 4.22(b) são 9.68 nm e 9.70 nm, respectivamente. Essas informações topográficas foram obtidas no modo não contato, usando ponta de silício, operando sob condições ambientais.

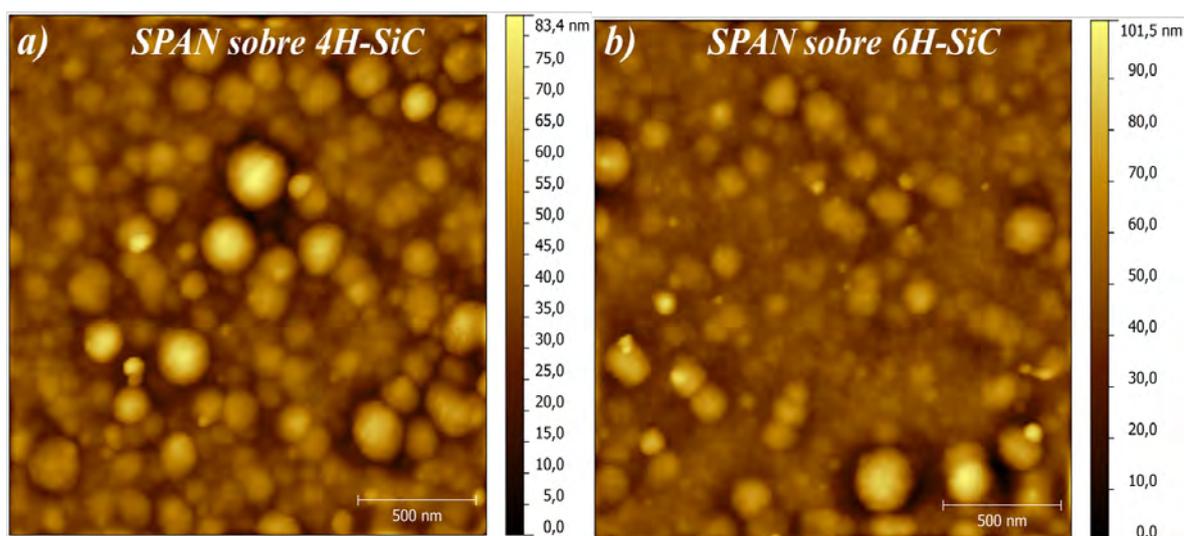


Figura 4.22: Imagem de AFM da superfície dos filmes de SPAN depositados sobre substratos de (a) 4H-SiC-*n* e (b) 6H-SiC-*n*. As imagens foram obtidas com ponta de Si (raio < 5 nm) no modo dinâmico com varreduras: 2 μm x 2 μm

4.4.2 Medidas Elétricas

A Figura 4.23 mostra o comportamento I-V da junção Au/SPAN/Au. Para realização dessas medidas elétricas filmes de SPAN foram depositados sobre substratos de silício com uma espessa camada de óxido sobre a superfície e em seguida contatos de Au ($r = 0,25$ mm) foram depositados por evaporação térmica resistiva. Observa-se que a corrente elétrica diminui aproximadamente três ordens de grandeza quando comparada com a junção Au/PANI/Au, o que sugere que resistência elétrica dos filmes de SPAN é maior que a dos filmes de PANI, ver figura 4.17.

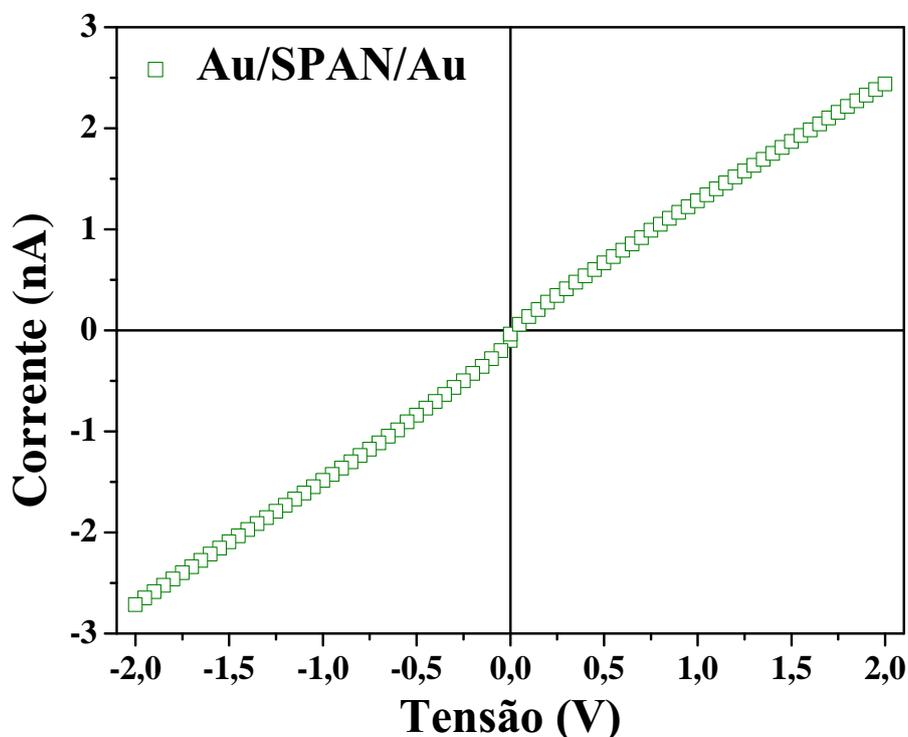


Figura 4.23: Característica I-V identificando o comportamento ôhmico da junção Au/SPAN/Au.

Curvas I-V típicas das heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC em escala semi-logarítmica e obtidas na faixa de temperatura de 20-440 K em intervalos de 40K, são mostradas nas figuras 4.24 e 4.25, respectivamente (para realização dessas medidas foi utilizado um suporte TO5, como mostrado na figura 3.7 a). Um gráfico em escala linear obtido à temperatura ambiente é mostrado no *inset* das figuras 4.24 e 4.25. Essas curvas I-V mostram o comportamento retificador das heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, com razões de retificação, I_D/I_R , em 0,6 V e à temperatura ambiente de 2×10^4 e 7×10^6 , respectivamente. Esses fatores de retificação são muito mais altos que os previamente reportados para heterojunções baseadas em polianilina sulfonada e silício [94].

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

Dessa forma, esses valores indicam a formação de excelentes diodos entre filmes de SPAN e substratos de SiC do tipo-*n*. Nas figuras 4.24 e 4.25 nota-se a existência de uma variação na resposta elétrica em função da temperatura. É possível observar, claramente, que a heterojunção SPAN/6H-SiC exibe melhor comportamento elétrico quando comparado com os apresentados pelas heterojunções SPAN/4H-SiC. Por exemplo, a corrente reversa à temperatura ambiente e a uma tensão reversa de -3 V, para heterojunções SPAN/6H-SiC e SPAN/4H-SiC, são $3 \times 10^{-10} \text{ A}$ ($1,5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) e $4 \times 10^{-6} \text{ A}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$), respectivamente.

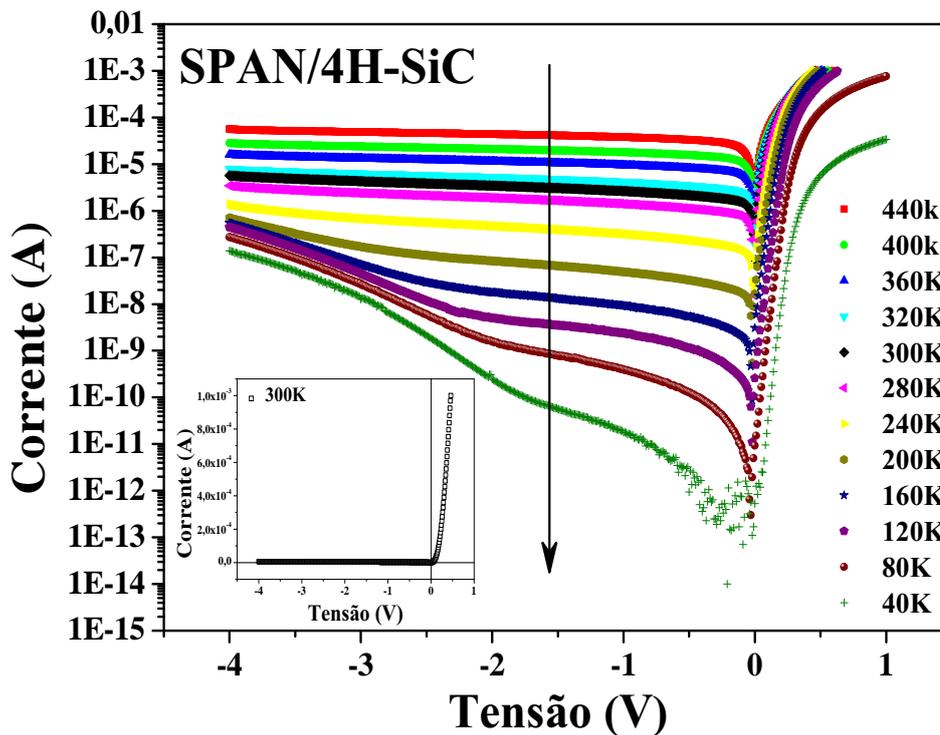


Figura 4.24: Curvas *I-V* semi-logarítmica das heterojunções SPAN/4H-SiC-*n* medidas em função da temperatura (40K até 440K em intervalos de 40K). Uma curva *I-V* em escala linear, obtida à temperatura ambiente é mostrada no *inset*.

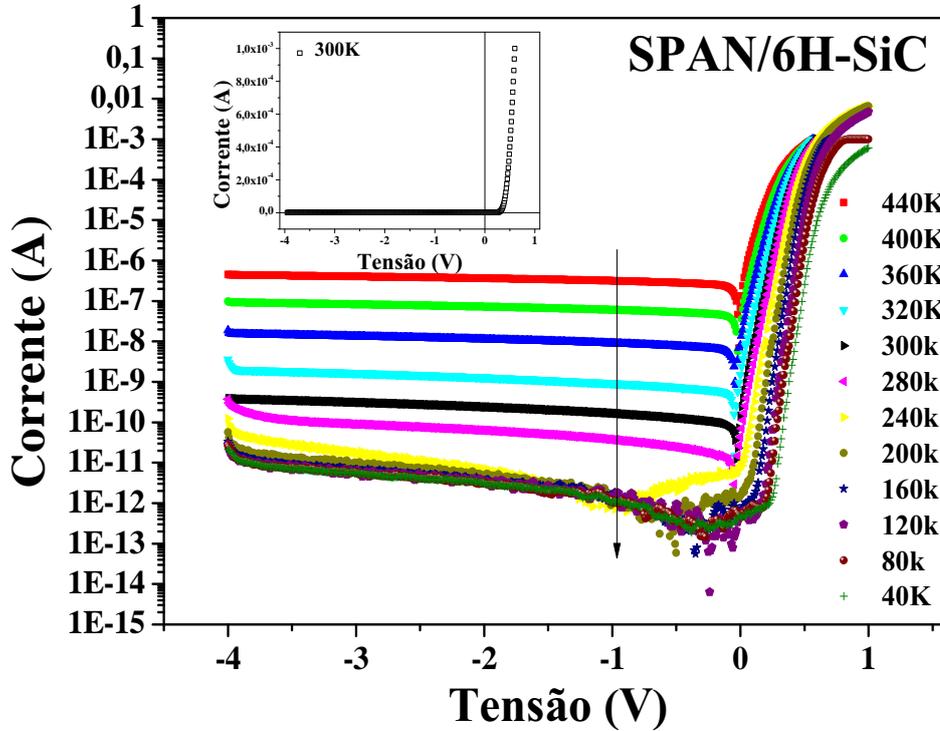


Figura 4.25: Curvas I - V semi-logarítmica das heterojunções SPAN/6H-SiC-n medidas em função da temperatura (40K até 440K em intervalos de 40K). Uma curva I - V em escala linear, obtida à temperatura ambiente é mostrada no *inset*.

Por outro lado, para tensão direta, o comportamento elétrico das curvas I - V desses dispositivos é, aproximadamente, similar, para ambos os politipos. O comportamento exponencial da corrente em baixa tensão suporta a teoria de emissão termiônica, que será aplicada para estudar esses dispositivos [58]. Essa dependência exponencial pode ser atribuída à formação de uma região de depleção entre a SPAN e SiC [58].

Levando em conta determinadas condições, os dispositivos foram modelados como diodos Schottky com uma resistência em série. Assim sendo, o mecanismo dominante de condução de corrente elétrica nas heterojunções SPAN/6H-SiC e SPAN/4H-SiC é o de emissão termiônica através da interface orgânico/inorgânico. Os seguintes valores da

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

constante de Richardson, para os substratos 4H-SiC e 6H-SiC foram utilizados para modelamento elétrico dos dispositivos: $146 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ [82] and $72 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ [83], respectivamente.

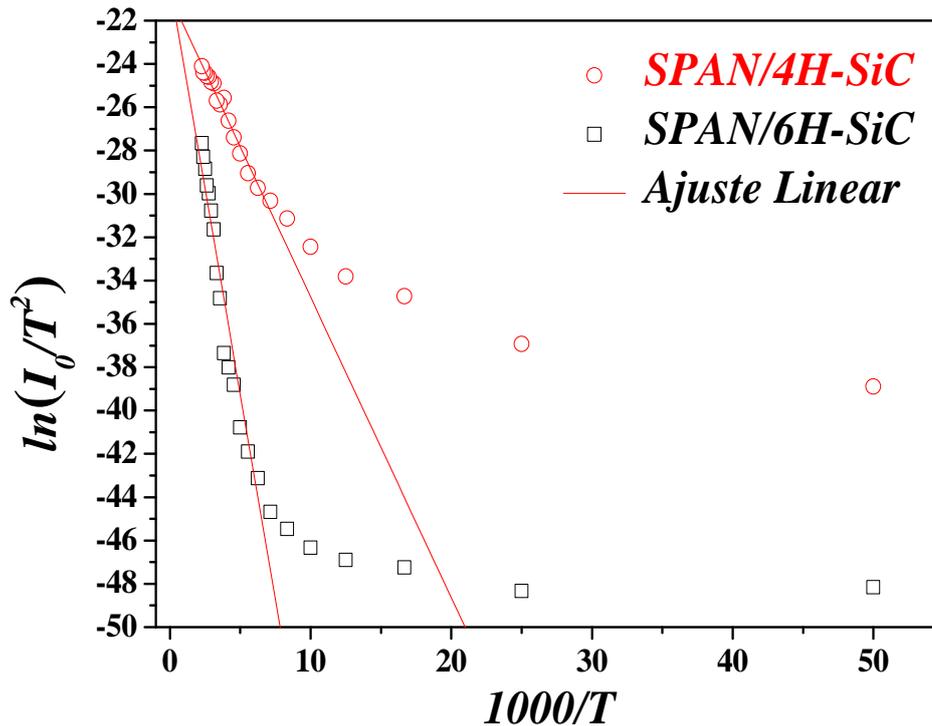


Figura 4.26: $\ln I_S/T^2$ vs. $1000/T$ para as heterojunções SPAN/SiC

Adicionalmente, a figura 4.26 mostra um gráfico de $\ln I_S/T^2$ vs. $1000/T$ para as heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, onde I_S é a corrente de saturação. Como se pode observar nesta figura, os dados experimentais podem ser ajustados muito bem com uma reta para valores de temperatura entre 160K até 440K. Esse comportamento linear e de acordo com a referencia [95] sugere que o mecanismo de condução é governado pela emissão termiônica para ambas heterojunções. O comportamento não linear para

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

temperaturas abaixo de 160K é um resultado do aumento do fator de idealidade (n) com a diminuição da temperatura, esse último será discutido mais adiante.

Novamente, o modelo desenvolvido por Werner [59] foi utilizado para obter a resistência em série, altura de barreira e o fator de idealidade [96]. Para heterojunção SPAN/6H-SiC, os valores de ϕ_{B0} e n em 20 K e 440 K variam de 0,08 eV para 0,98 eV e 13,5 para 1,1, respectivamente. Enquanto para SPAN/4H-SiC mudam de 0,07 eV para 0,87 eV e de 12,8 para 1,2, respectivamente, para o mesmo intervalo de temperatura. A alta qualidade dos dispositivos SPAN/SiC é confirmada pelos baixos valores de n (lembrando que para um diodo ideal n é igual a 1) e altos valores de ϕ_{B0} .

A resistência em série, R_s , foi também obtida para as heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC. Os valores de R_s à temperatura ambiente são 670 $k\Omega$ and 830 $k\Omega$, para as heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, respectivamente. Esses valores são relativamente altos quando comparados com os obtidos para PANI/SiC e podem ser atribuídos à alta resistividade elétrica dos filmes de SPAN (a resistividade da SPAN é de $\approx 10^1 \Omega\cdot\text{cm}$, enquanto para PANI é de $\approx 10^0 \Omega\cdot\text{cm}$).

A figura 4.27 mostra a dependência dos valores do fator de idealidade e da altura de barreira em função da temperatura para as heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC. A análise das curvas I - V características, baseada no modelo Schottky, revela uma diminuição anômala na altura de barreira e um aumento no fator de idealidade com a diminuição da temperatura. Como explicado anteriormente, esse comportamento é, possivelmente, devido à inhomogeneidade na altura de barreira, entre outros efeitos, tais

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

como: inhomogeneidade da espessura devido à estrutura granular mostrada nas figuras 4.22(a) e 4.22(b), como também a não uniformidade das cargas interfaciais [97].

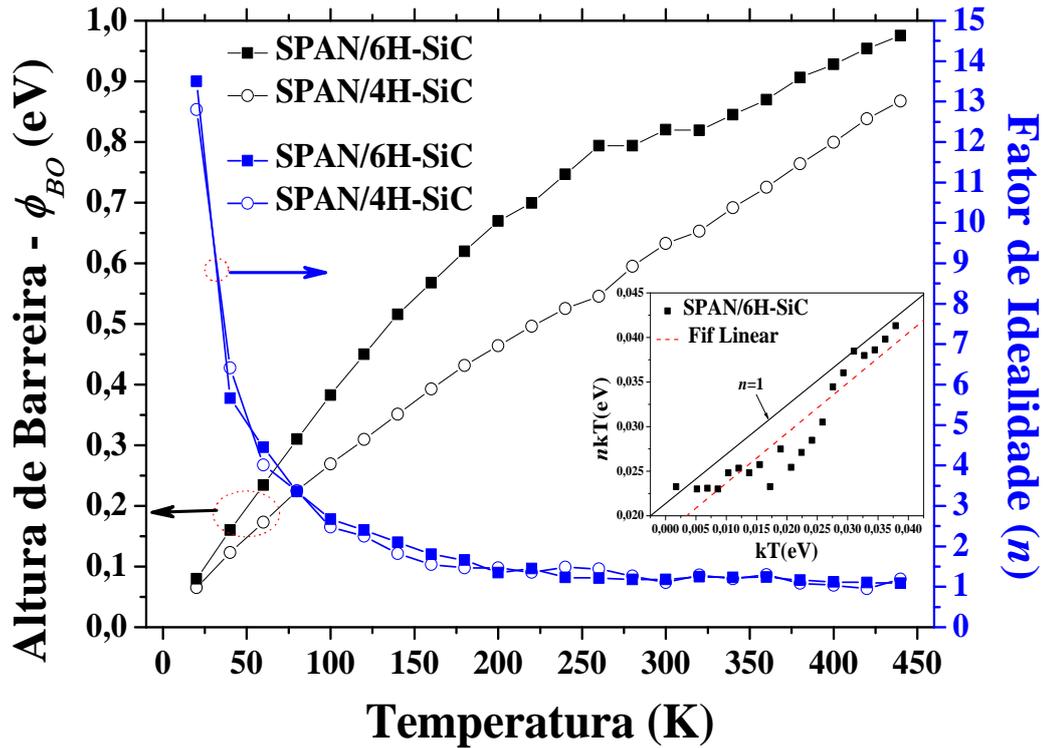


Figura 4.27: Variação de ϕ_{B0} e n em função da temperatura para as heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC no intervalo de 40 K até 440 K. O *inset* mostra nkT vs. kT para heterojunção SPAN/6H-SiC.

Esse aumento de ϕ_{B0} e a diminuição de n com o incremento de temperatura foi também observado e explicado por Boyarbay *et al.* [98] em heterojunção do tipo polianilina/Silício. Paralelamente, outros trabalhos utilizaram o mesmo argumento para explicar esse comportamento [99–101]. A variação na espessura da camada de SPAN, citada no parágrafo anterior, aliada a sua variação composicional e cristalina pode levar a um deslocamento local do nível de Fermi e, conseqüentemente, mudanças na altura de barreira. O transporte de corrente é um processo termicamente ativado, onde os elétrons em baixa temperatura

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

são capazes de ultrapassar/transpor baixas barreiras. Portanto, o transporte de corrente será dominante através da corrente fluindo em regiões de baixa altura de barreira [99]. Neste caso, com o aumento de temperatura, mais e mais elétrons terão energia suficiente para superar uma altura de barreira maior. Conseqüentemente, além das regiões de altura de barreira menor, as regiões de altura de barreira dominante (maior) contribuirão para o fluxo de corrente em altas temperaturas e em altos valores de diferença de potencial.

É interessante notar que os valores do fator de idealidade se aproximam do valor teórico ideal, para uma ampla faixa de temperatura (200 K - 440 K), como mostrado no *inset* da figura 4.27, onde o gráfico de $nkT/q = k(T + T_0)/q$ vs. kT/q é ilustrado. Para temperaturas abaixo de 200 K n aumenta drasticamente alcançando valor igual a 13 em 20 K. Esse comportamento é reportado na literatura e pode ser ajustado pela relação $n = 1 + (T_0/T)$, onde T_0 , conhecido como temperatura anômala, é uma constante e independe da temperatura [99]. A heterojunção SPAN/4H-SiC apresenta similar comportamento.

A figura 4.28 mostra os valores da resistência em série, onde se observa que R_s diminui com o aumento da temperatura. Como já argumentado em seções anteriores, essa diminuição expressiva da R_s pode ser atribuída à diminuição de n com aumento da temperatura, como também devido ao aumento da concentração de portadores livres em altas temperaturas.

A dopagem do substrato e a barreira de potencial foram obtidos através das medidas de capacitância ($C-V$) em função da tensão à temperatura ambiente (figura 4.29). Os picos de capacitância observados na região de polarização direta, mostrado na figura 4.29, são frequentemente associados ao carregamento e o descarregamento das armadilhas na

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

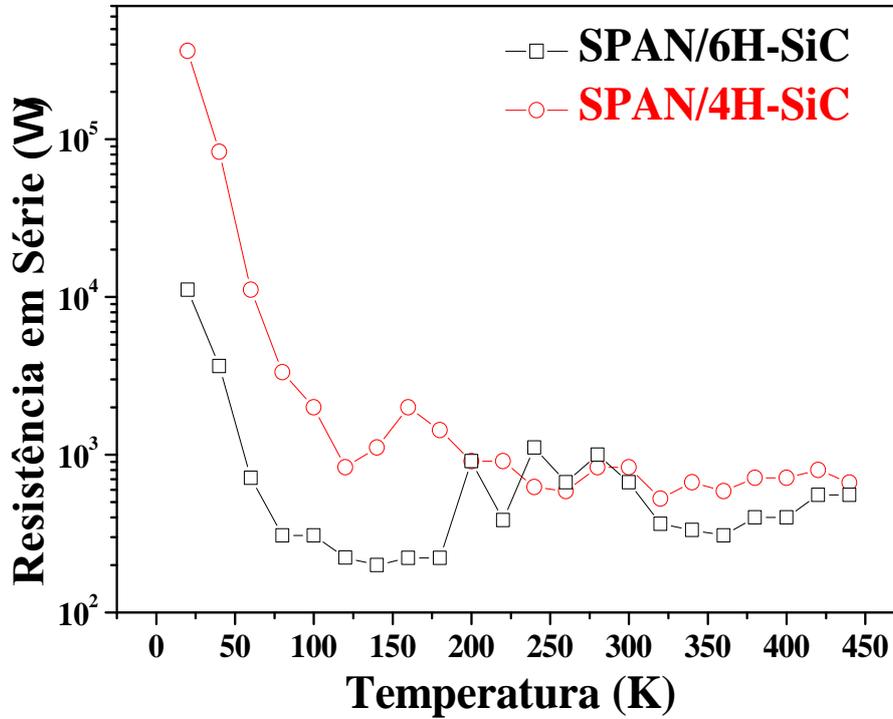


Figura 4.28: Variação da R_s em função da temperatura para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, obtida na faixa de temperatura de 40 K até 440 K em intervalos de 40 K.

interface. Como já discutido, esses altos picos de capacitância, observados para essa polarização, são indicações da alta densidade de estados de armadilhas na interface. Portanto, a heterojunção SPAN/4H-SiC apresenta maior densidade de armadilhas na interface, pois essa apresenta maior pico de capacitância na polarização direta, quando comparada com a heterojunção SPAN/6H-SiC.

O inverso de C^2 vs. V aumenta linearmente, mostrado no *inset* da figura 4.29. A inclinação de $1/C^2$ vs. V fornece a concentração de dopagem do substrato, N_d , enquanto a intersecção no eixo das abscissas fornece a barreira de potencial, V_0 . Dessa forma, os valores de V_0 e N_d encontrados são 1.1 V e $3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para SPAN/4H-SiC e 3.05

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

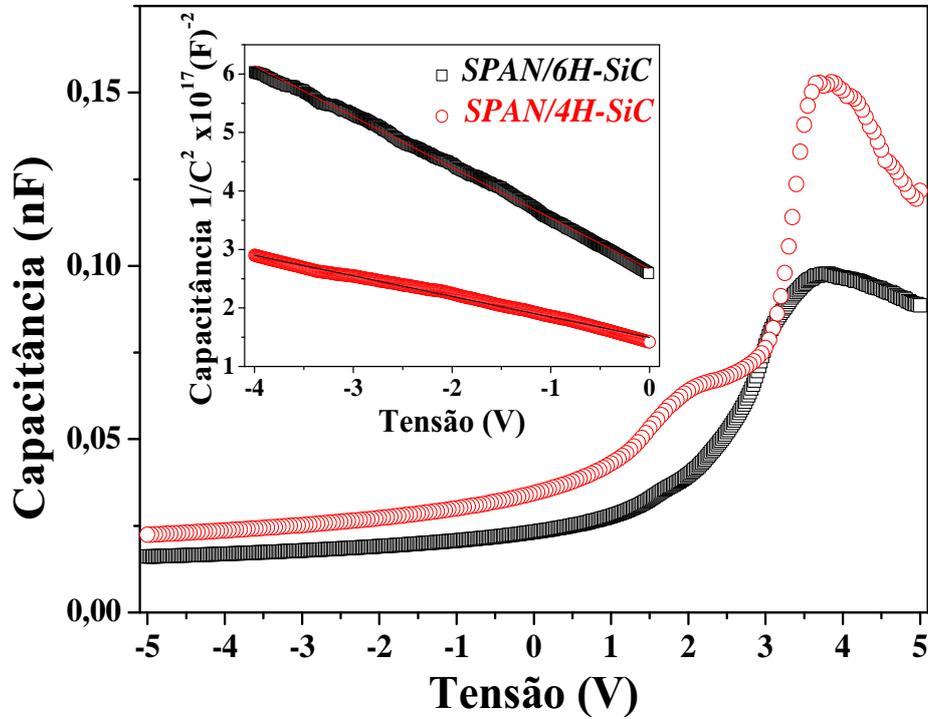


Figura 4.29: Curvas experimentais de C - V para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC obtidas à temperatura ambiente em 1 MHz. O *inset* mostra a região de polarização reversa em mais detalhe em um gráfico $1/C^2$ vs. V .

V e $8,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para SPAN/6H-SiC, respectivamente. Esses valores de N_d estão de bom acordo com os dados fornecidos pelo fabricante dos substratos. Os valores utilizados de ϵ_s para 4H-SiC e 6H-SiC foram $\epsilon_s = 9,7\epsilon_0$ e $\epsilon_s = 9,8\epsilon_0$, respectivamente (ϵ_0 é a permissividade do vácuo). A largura da região de depleção, W , pode ser encontrada através da relação 2.10, assim sendo, os valores de W determinados foram de 186 nm e 196 nm para as heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, respectivamente.

A densidade de estados de interface, D_{it} , foi calculada usando o procedimento descrito na seção 2.2.3, ver figura 4.30. Onde D_{it} foi obtida considerando uma resistência em série e uma camada de óxido interfacial utilizando as curvas I - V características à temperatura

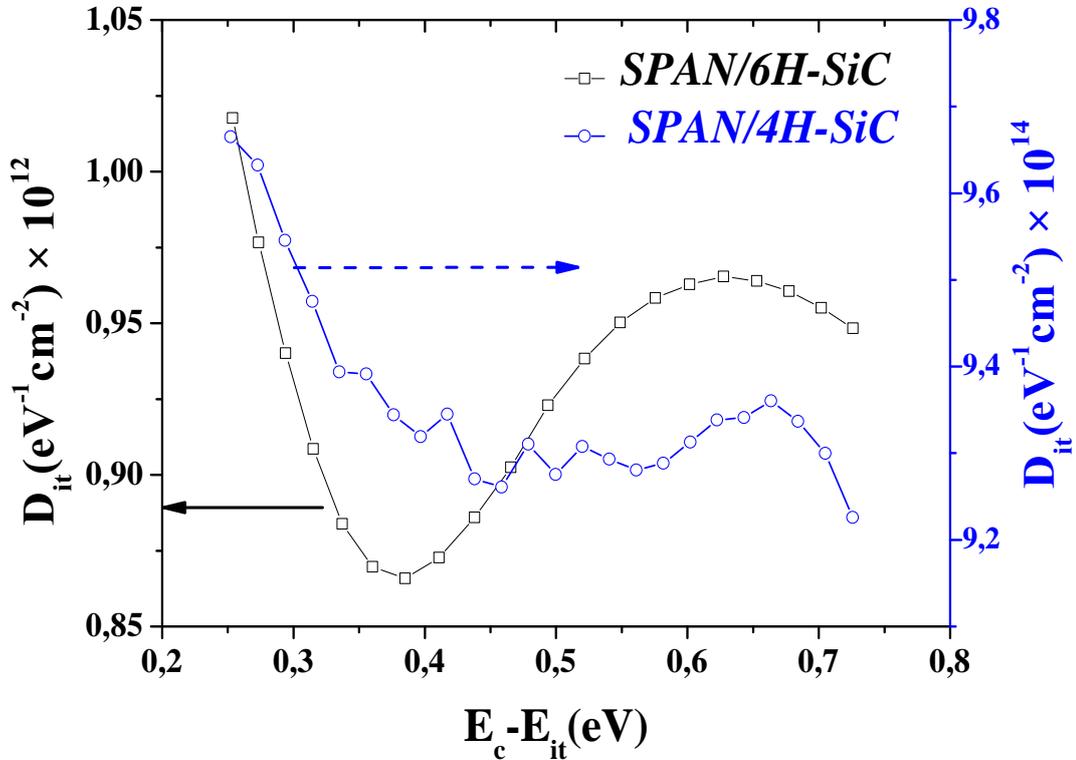


Figura 4.30: Distribuição do perfil da densidade de estado de interface para os dispositivos Au/SPAN/SiC/Ni, obtidos usando a região de polarização direta das curvas I - V características, à temperatura ambiente.

ambiente. Assim sendo, através do método de Card and Rhoderick [60], foi obtida densidade de estados de interface para heterojunções SPAN/6H-SiC, a qual é aproximadamente duas ordens de grandeza menor que o valor apresentado para heterojunções baseadas em 4H-SiC. Os valores médios de D_{it} , obtidos para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, são $9,1 \times 10^{14} eV^{-1}.cm^{-2}$ e $9,32 \times 10^{11} eV^{-1}.cm^{-2}$, respectivamente. Nota-se que esses valores estão dentro da faixa dos encontrados para heterojunções baseadas em SiC e polianilina convencional, mostrados na seção anterior.

As armadilhas/defeitos de interface têm um papel muito importante nas propriedades elétricas de dispositivos eletrônicos. Portanto, a alta densidade de estados de interface,

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

observada nos dispositivos SPAN/4H-SiC, explica a sua alta corrente de reversa e a baixa altura de barreira quando comparada com os dispositivos SPAN/6H-SiC. Adicionalmente, mostraremos e discutimos, em seguida, medidas de DLTS, as quais revelam que os dispositivos SPAN/4H-SiC apresentam maior quantidade de armadilhas/defeitos quando comparados aos dispositivos SPAN/6H-SiC.

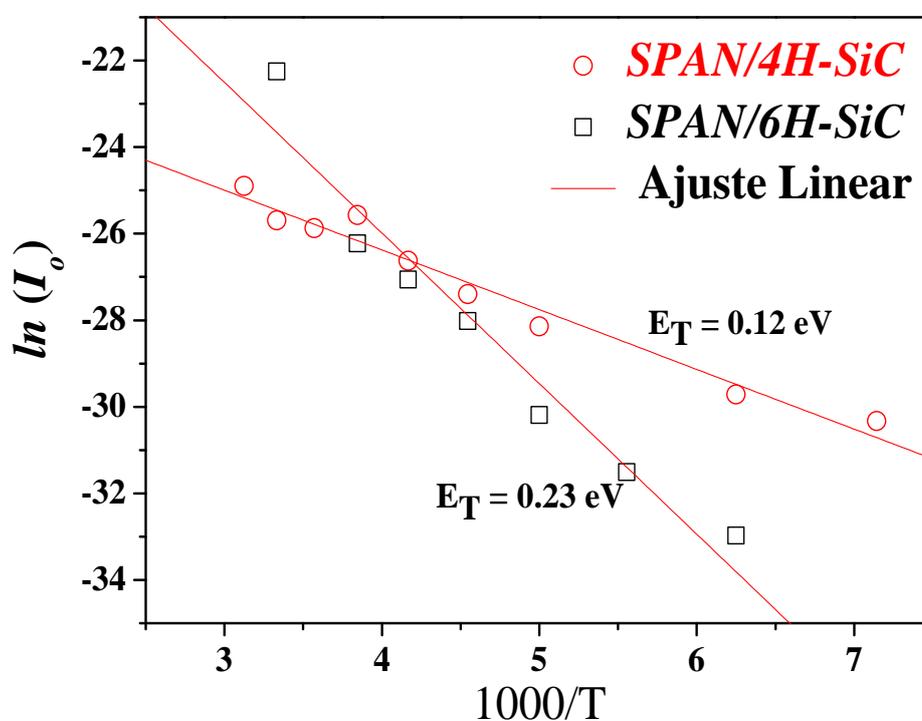


Figura 4.31: Energia das armadilhas obtida com auxílio das medidas I - V - T para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC.

Afim de se obter a energia das armadilhas dominantes na interface, curvas de I - V - T foram encontradas, conforme mostrado na figura 4.31. Essas curvas são extraídas dos valores de corrente de saturação em função da temperatura para os dispositivos Au/SPAN/SiC/Ni. Desse modo, a energia de ativação térmica das armadilhas domi-

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

nantes pode ser encontrada através da inclinação das curvas $\ln(I_0)$ versus o inverso da temperatura. Usando a equação $I_0 = I_\infty \exp(-E_T/kT)$, os valores da energia de ativação, E_T , podem ser calculados [102], e as energias de ativação de 0,12 eV e 0,23 eV foram obtidos para heterojunção SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, respectivamente.

4.4.3 Medidas de DLTS

Defeitos eletricamente ativos são importantes em materiais semicondutores orgânicos e inorgânicos. Como já discutido, esses defeitos são criados durante o processamento e podem ser devido à presença de vacâncias, interstícios, impurezas e etc. Defeitos similares também existem em semicondutores orgânicos e são classificados como defeitos estruturais e impurezas. Os defeitos estruturais são resultados de imperfeições, localizadas na cadeia principal do polímero, enquanto as impurezas são defeitos provocados por meio de incorporação de dopantes durante a síntese, defeitos conformacionais, defeitos de ligações (oxidação), etc [103, 104].

Especificamente, na polianilina sulfonada, estados de armadilhas são formados através de modificações no ambiente químico pelo de processo de dopagem, onde bandas tais como pólarons/bipolarons são formadas dentro do *gap* [103]. Os níveis de energia dessas espécies são energeticamente distantes do LUMO e do HOMO [103], como mostrado na figura esquemática 4.32. Essas bandas de pólaron correspondem a armadilhas profundas (*deep traps*) que, para fins práticos, podem ser definidas como aquelas que podem aprisionar um portador de carga por um período muito maior que o tempo do transiente [103, 104]. Sutar *et al.* [105] calcularam a energia dessa banda de pólaron, usando medidas de AFM,

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SIC

no módulo de corrente, e encontraram para a polianilina um valor de, aproximadamente, 0,25 eV, o qual está localizado abaixo do LUMO e logo acima do HOMO. Por outro lado, a distribuição dos estados energéticos em torno desses níveis (LUMO e HOMO) poderá introduzir armadilhas dentro do *gap*, essas armadilhas, por sua vez, correspondem aos níveis de energia rasos (*shallow traps*), como mostrados na figura 4.32.

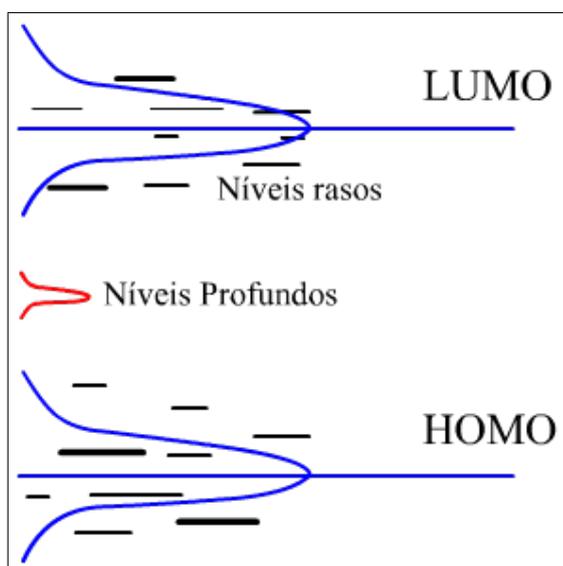


Figura 4.32: Figura esquemática mostrando os estados de armadilhas em semicondutores orgânicos.

Como é conhecido, a técnica DLTS monitora a mudança na capacitância em função do tempo através da variação da camada de depleção. Portanto, essa técnica requer a presença de uma camada de depleção, onde se aplica uma tensão preenchendo as armadilhas presentes na região de depleção e, em seguida, essa tensão é zerada fazendo com que as armadilhas sejam esvaziadas. Esse método pode ser resumido como segue: primeiramente, as armadilhas são preenchidas através de um pulso de tensão ΔV durante um período de tempo τ_c (tempo de carregamento) da amostra, a qual é mantida a uma temperatura T . O pulso de tensão é então zerado, permitindo que as cargas capturadas sejam liberadas

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

e, em seguida, fluindo no circuito externo. O transiente de capacitância é medido entre os tempos t_1 e t_2 , ou seja, $\Delta C = C(t_2) - C(t_1)$, pode ser calculado [62]. Na maioria dos polímeros essa depleção é muito pequena [106] para aplicar a técnica DLTS. Entretanto, alguns dispositivos poliméricos incluindo dispositivos baseados em SPAN apresentam uma camada de depleção suficiente, sendo, portanto, possível à aplicação da técnica DLTS.

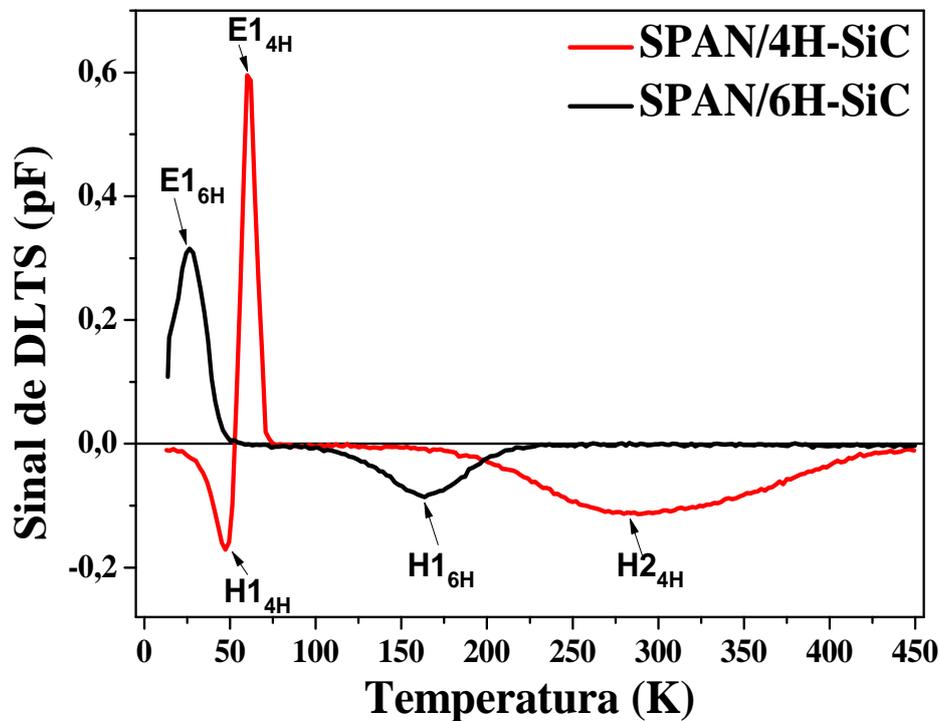


Figura 4.33: Comparação dos sinais de DLTS para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC com janela de taxa de emissão de 500 s^{-1} .

Assim sendo, a técnica de DLTS foi utilizada para monitorar os defeitos eletricamente ativos nos dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC. Os parâmetros usados nas medidas de DLTS são: $V_r = -1\text{V}$, $V_d = 0\text{V}$ e a duração do pulso de preenchimento (filling pulse) $t_p = 1 \text{ ms}$ (onde V_r é a tensão reversa e V_d tensão direta). As varreduras para medidas

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

de DLTS foram na faixa de temperatura de 10 K até 450 K. Duas armadilhas foram detectadas usando medidas de DLTS para os dispositivos SPAN/6H-SiC, mostradas na figura 4.33. Uma armadilha eletrônica de nível raso, $E1_{6H}$, tendo energia de ativação de 0,02 eV e um nível profundo correspondendo a uma armadilha de buraco, $H1_{6H}$, com energia de ativação de 0,26 eV. As energias dessas armadilhas foram calculadas usando o gráfico de Arrhenius, como mostrada na figura 4.34 e 4.35, para armadilhas de elétrons e buracos, respectivamente. Esses valores de energia também estão mostrados nas tabelas 4.3 e 4.4.

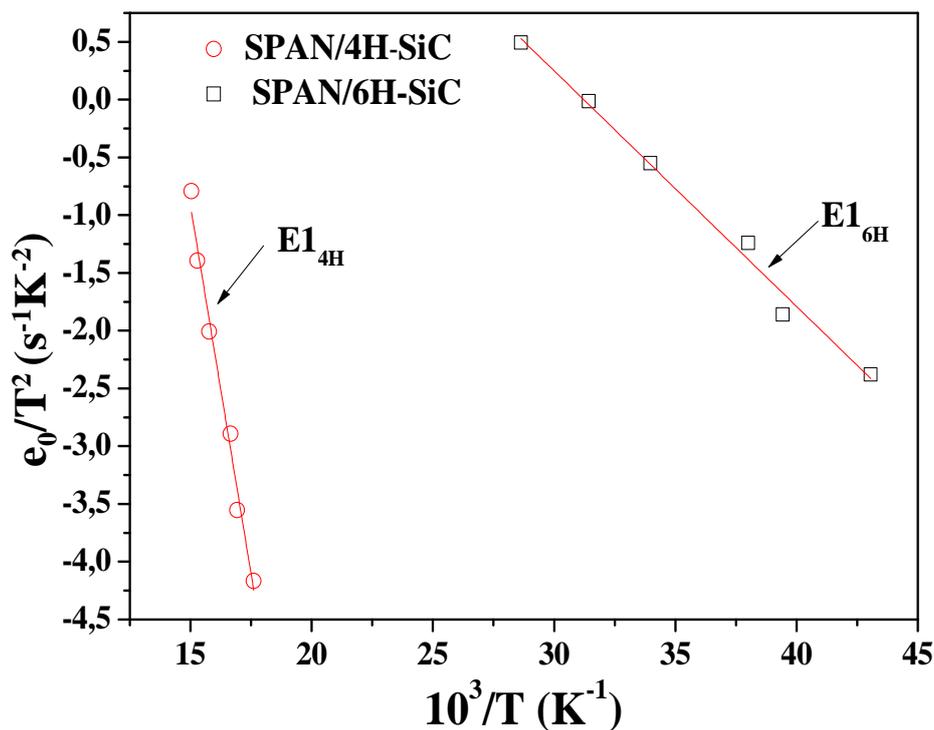


Figura 4.34: Gráfico de Arrhenius para armadilhas eletrônicas para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC.

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

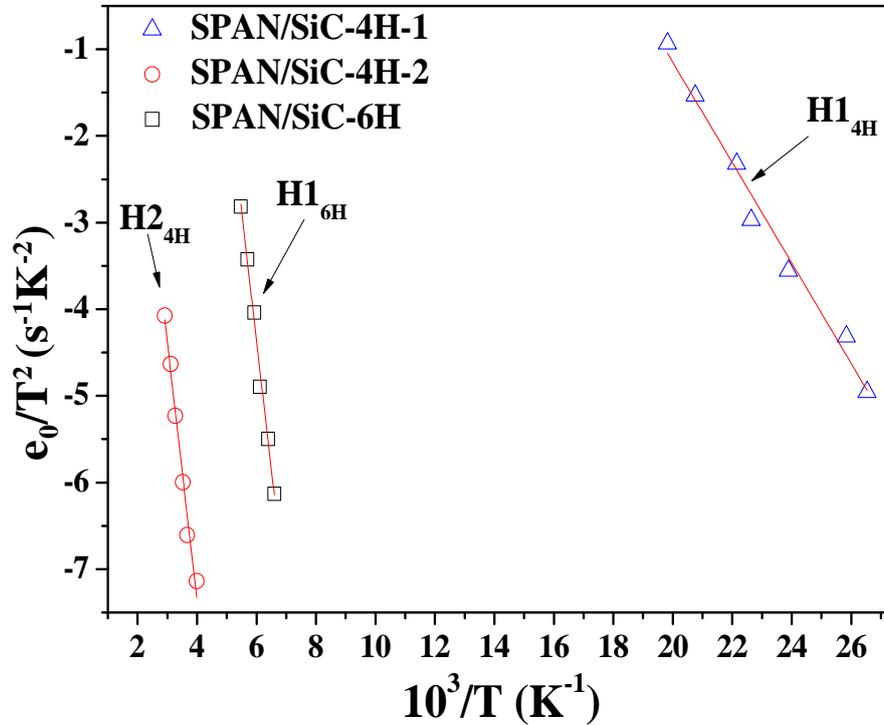


Figura 4.35: Gráfico de Arrhenius para armadilhas de buracos para os dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC.

Para o dispositivo SPAN/4H-SiC três armadilhas foram identificadas, como mostrada na figura 4.33: (i) uma armadilha de buraco e outra armadilha eletrônica $H1_{4H}$ e $H2_{4H}$ com energias 0,05 eV e 0,26 eV, respectivamente, e (ii) uma terceira e última armadilha $E14H$ com energia de 0,11 eV. As energias dessas armadilhas foram calculadas usando o gráfico de Arrhenius, como mostrada na figura 4.34 e 4.35. As armadilhas profundas de buracos nos dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC apresentam energias similares às bandas de pólarons da polianilina, como mostrado por by Sutar *et al.* [105] e, portanto, a origem dessas armadilhas provavelmente está associadas a bandas de pólaron do polímero.

4.4. HETEROJUNÇÕES DE SPAN E SiC

Tabela 4.3: Armadilhas eletrônicas para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, obtidas através de medidas de DLTS.

Heterojunção	Nome da armadilha	E_T (eV)	Concentração das armadilhas (cm^{-3})
SPAN/4H-SiC	$E1_{4H}$	0,11	$1,7 \times 10^{15}$
SPAN/6H-SiC	$E1_{6H}$	0,02	$9,7 \times 10^{14}$

Tabela 4.4: Armadilhas de buracos para heterojunções SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, obtidas através de medidas de DLTS.

Heterojunção	Nome da armadilha	E_T (eV)	Concentração das armadilhas (cm^{-3})
SPAN/4H-SiC	$H1_{4H}$	0,05	$1,2 \times 10^{14}$
”	$H2_{4H}$	0,26	$2,8 \times 10^{14}$
SPAN/6H-SiC	$H1_{6H}$	0,26	$1,3 \times 10^{14}$

As armadilhas eletrônicas $E1_{4H}$ e $E1_{6H}$ em ambos dispositivos SPAN/4H-SiC e SPAN/6H-SiC, possivelmente, são originárias do substrato de carbeto de silício.

Como mostrado logo acima, as medidas de $I-V-T$ foram usadas para determinar a energia das armadilhas dominantes, as quais trouxeram importante contribuição no mecanismo de condução dos dispositivos eletrônicos [102]. As energias dessas armadilhas encontradas usando medidas $I-V$ em função da temperatura são: 0,12 eV para SPAN/4H-SiC e 0.23 eV para SPAN/6H-SiC. Esses valores estão de acordo com os encontrados usando DLTS, ou seja, estão próximos aos valores encontrados para as armadilhas $H1_{6H}$ e $H1_{4H}$ para as heterojunções SPAN/6H-SiC e SPAN/4H-SiC, respectivamente. O que também é claro, analisando as energias das armadilhas medidas por meio da técnica de DLTS, onde $H1_{6H}$ e $H1_{4H}$ são dominantes, uma vez que os dois picos apresentam alta concentração, ou seja, são mais intensos quando comparados com os outros picos ($H1_{6H}$, $H2_{4H}$). Os principais parâmetros (energia de ativação e concentração de armadilhas obtidas por DLTS) para

os dispositivos SPAN/6H-SiC e SPAN/4H-SiC são mostrados nas tabelas 4.3 e 4.4 , para armadilhas eletrônicas e de buracos, respectivamente.

4.5 Nova Rota Para Síntese da Polianilina

Nesta seção descreveremos os resultados obtidos com uma nova rota de síntese para obtenção da PANI, intitulada de não convencional. Esta metodologia consiste na interação de raios-X com uma solução aquosa de nitrato de anilínio, desencadeando o processo de polimerização do anilínio, formando o sal de poliesmeraldina (forma condutora da polianilina). Estamos apresentando, pela primeira vez, uma rota não convencional para sintetizar o polímero polianilina em meio aquoso, sem oxidantes tradicionais, mas somente mediante a aplicação de fótons de raios-X. É importante mencionar que, em trabalhos recentes, fótons de altas energias, isto é, radiação gama, foram utilizados para a síntese de nanocompósitos formados por nanopartículas de prata e polianilina [107].

O efeito visual da interação da radiação ionizante de raios-X com a solução de nitrato de anilínio é mostrado na figura 4.36. Observa-se que a solução, inicialmente incolor antes da irradiação [figura 4.36(a)], transforma-se em um precipitado verde escuro na direção do feixe, (área selecionada) quando submetidos a doses radiação de 5 e 10 kGy, como mostrado nas figuras 4.36 (b) e (c), respectivamente. Nota-se, também, que a quantidade de material polimérico aumenta à medida que o tempo de exposição é aumentada. É perceptível que a quantidade de polímero formado na figura 4.36 (c) é maior que o mostrado na figura 4.36 (b). É interessante mencionar que o processo de polimerização continua enquanto existir monômeros de anilina na solução.

4.5. NOVA ROTA PARA SÍNTESE DA POLIANILINA

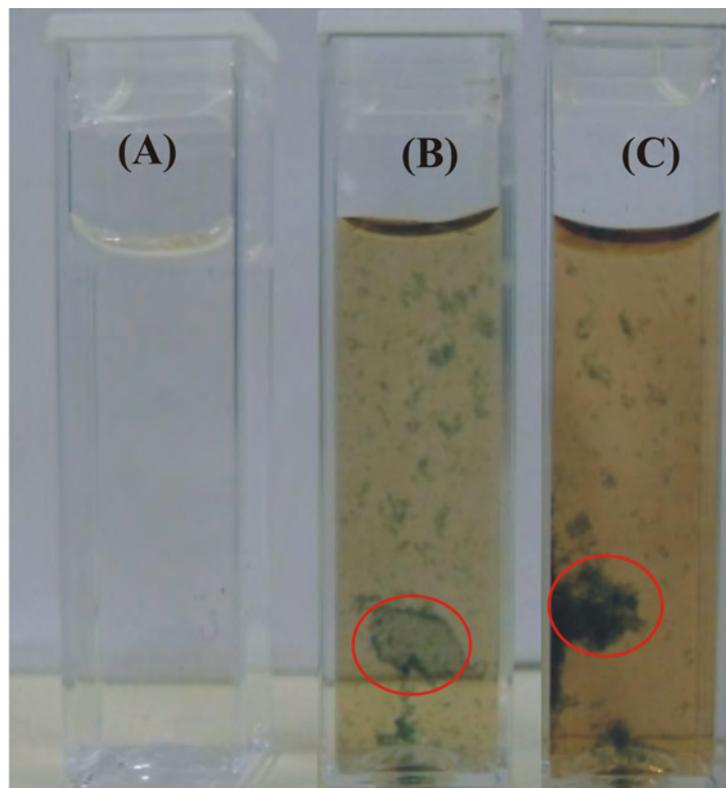


Figura 4.36: Imagens da solução aquosa de nitrato de anilínio (a) Antes da radiação (b) Depois de incidir 5 kGy de radiação e (c) Depois de 10 kGy de radiação à temperatura ambiente.

A figura 4.37 mostra resultados de caracterização espectroscópica do material polimérico sintetizado. Para isso, a solução contendo o polímero foi centrifugada e o precipitado foi lavado com uma solução de NH_4OH e, na sequência, secado a vácuo dinâmico e dissolvido em DMSO (dimethyl sulfoxide). Na figura 4.37 (a) observa-se que o espectro de absorção apresenta duas bandas características, uma em 300 nm e a outra em 650 nm, as quais são bandas de absorção características da base de poliesmeraldina [108]. Por outro lado, quando o polímero é dissolvido em ácido fórmico, duas novas bandas são formadas: uma em 420 nm e a segunda em 800 nm. Atribui-se a essas bandas às transições polaron- π^* e π -polaron da PANI no estado condutor. Essas bandas de absorção são uma forte indicação de que a PANI está sendo produzida por fótons de raios-X [109, 110]. É

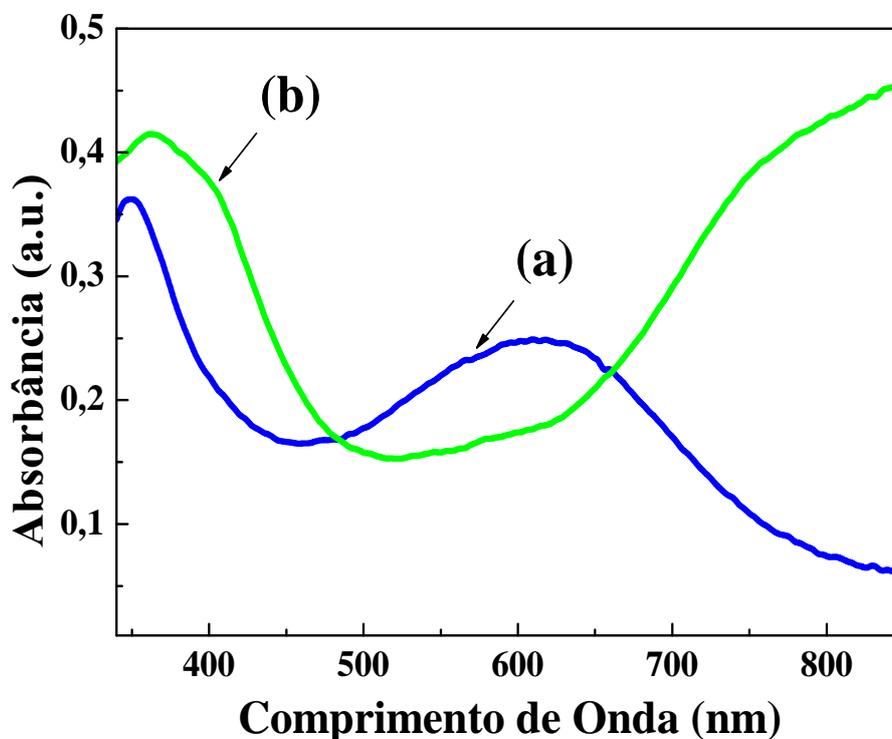


Figura 4.37: Espectro de absorção da PANI sintetizada através de raios-X com energia de 5 kGy, dissolvida em: (a) DMSO e (b) ácido fórmico.

importante salientar que essas bandas de absorção são observadas para PANI sintetizada por rotas convencionais.

Continuando a caracterização, na figura 4.38 temos o espectro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do material polimérico sintetizado, obtido na região de 400-4000 cm^{-1} . Esta técnica permite identificar os modos vibracionais ativos na região do infravermelho. Nessa figura observamos duas bandas intensas em 1575 cm^{-1} e 1493 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos de estiramento dos anéis benzenóides e quinóides; os modos de vibrações em 1293 cm^{-1} pode ser devido ao estiramento N-H das unidades benzenóides da PANI. Todos os modos de vibrações, exceto o intenso modo de vibração

4.5. NOVA ROTA PARA SÍNTESE DA POLIANILINA

em 1387 cm^{-1} , atribuído ao NO_3^- , confirmam a identificação do polímero como sendo a polianilina e estão de acordo com os resultados da literatura [111,112].

Foi realizada análise elementar da PANI sintetizada com dose de 5 kGy, depois de tratada com NH_4OH . Onde o cálculo teórico para o percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a PANI desdopada são: %C, 70,83; %H, 5,65; %N, 13,77, ficando com a seguinte fórmula $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$; enquanto os resultados experimentais obtidos foram: %C, 70,9; %H, 4,4; %N, 13,9, resultando na fórmula $\text{C}_{23,8}\text{H}_{16,2}\text{N}_4$. A taxa de hidrólise menor do que 6, a qual é encontrada fazendo a razão entre os percentuais de carbono e nitrogênio (C/N), também indica que a PANI sintetizada usando fótons de raios-X não apresenta defeitos estruturais na cadeia decorrentes de hidrólise ou degradação

A análise de Termogravimétrica para PANI, mostrada na figura 4.39, foi obtida com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ em uma faixa de temperatura de 20°C e 900°C . Pode-se observar que houve redução de uma pequena fração da massa na faixa de 20 a 120° , em decorrência de perda de água na amostra de PANI; enquanto a perda de peso entre 120 e 300°C , foi principalmente devido à evaporação do ácido dopante (HNO_3). Nesse gráfico é possível notar que existe pouca perda de massa na amostra de PANI até, aproximadamente, à temperatura de 365°C , indicando fortemente que essa amostra apresenta excelente estabilidade térmica. Por outro lado, significativa perda da massa ocorre acima de 365°C , que pode ser atribuída à decomposição térmica da cadeia principal do polímero [113,114].

Com o objetivo de confirmar que o polímero polianilina foi obtido, e não oligômeros de baixo peso molecular, foram realizadas medidas de Cromatografia de Permeação em

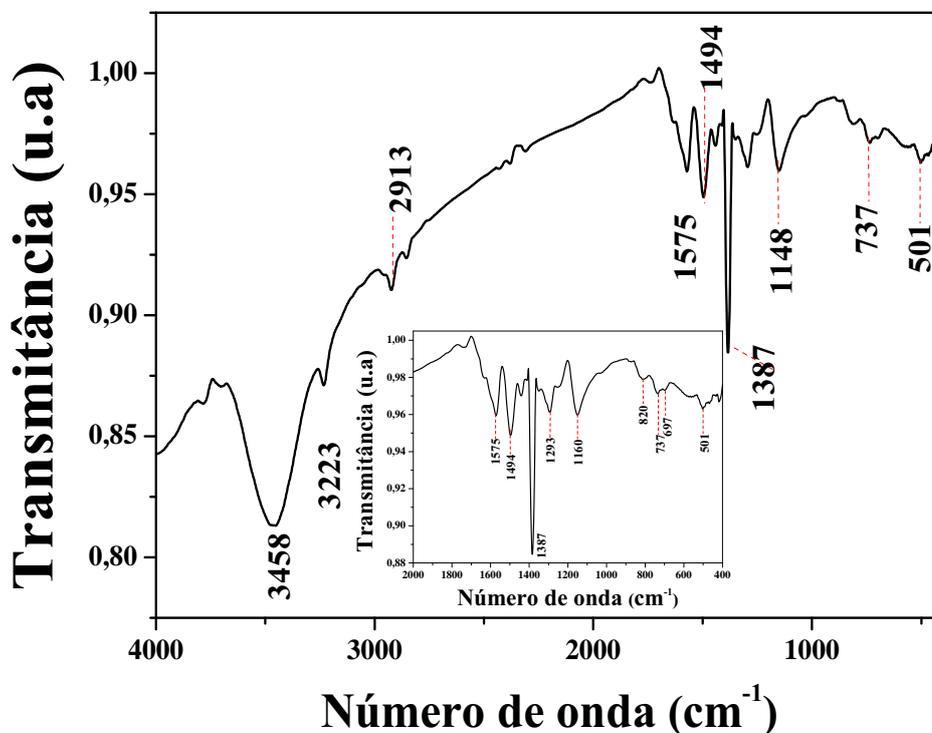


Figura 4.38: Espectro de FTIR da PANI sintetizada através de raios-X com energia de 5 kGy. O *inset* mostra uma amplificação do mesmo espectro na região 1800-400 cm^{-1}

Gel (GPC). Os resultados encontrados foram: Massa molar ponderal média de (M_w) 13.800 mol/g, Massa molar numérica média (M_n)= 13.500 mol/g e a razão dessa duas grandezas (M_w/M_n) = 1,026, que estão de acordo com o peso molecular da PANI, quando comparado aos resultados da literatura.

O rendimento (%) e a condutividade elétrica $\sigma(Scm^{-1})$ medidos para a PANI obtida através de raios-X, com dose máxima de 5 kGy, foram de 5.1 e 0.7×10^{-3} , respectivamente. Observa-se um baixo rendimento para o polímero, o que pode ser atribuído às características do *set up* experimental, onde foi usada uma pequena cubeta com largura de 1cm, na qual o feixe de raios-X foi convergido em um pequeno ponto. Nas figuras 3.4

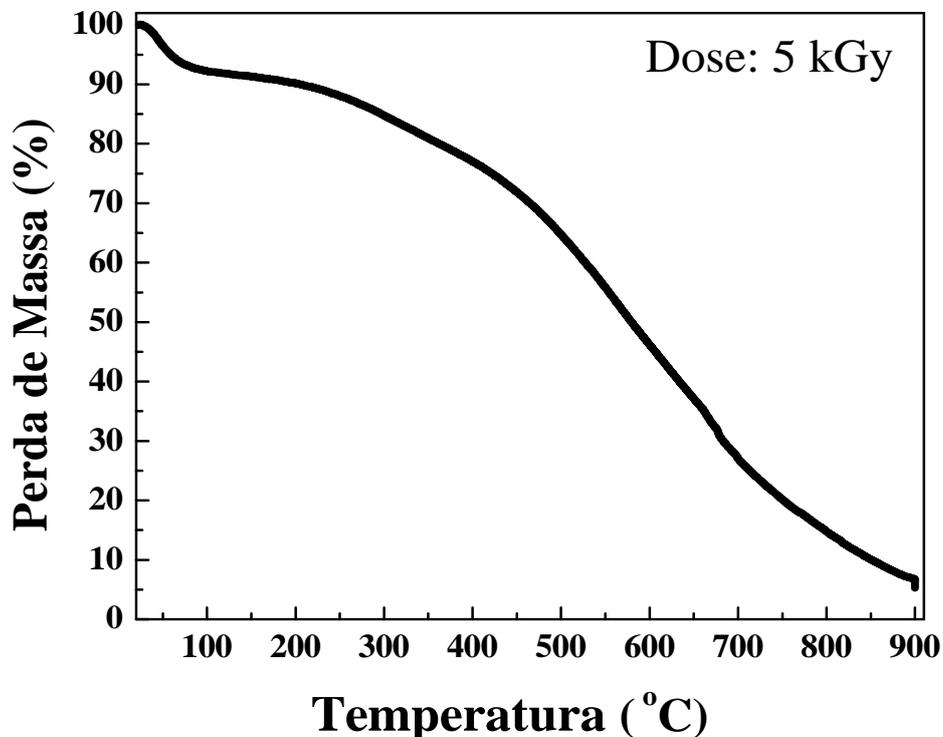


Figura 4.39: Análise termogravimétrica da PANI sintetizada através de raios-X, com energia de 5 kGy, obtida usando atmosfera de N_2 , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

e 4.36, é mostrado o *set up* experimental e a amostra, respectivamente. Do mesmo modo, a condutividade elétrica (σ) da ordem de 0.7×10^{-3} é baixa quando comparada com $1-10 \text{ Scm}^{-1}$ encontrados na literatura [115,116]. Contudo, esse valor é consideravelmente grande quando comparado com a condutividade elétrica de oligômeros, que é da ordem de 0.7×10^{-10} [117]. Estes resultados, juntamente com as medidas de GPC, permitem concluir que o polímero polianilina foi obtido e não oligômeros [118].

A figura 4.40 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas do polímero PANI, crescido em uma solução de nitrato de anilínio, usando dose de raios-X de 10 kGy. Essas imagens revelam que ao invés de morfologias globulares normalmente

4.5. NOVA ROTA PARA SÍNTESE DA POLIANILINA

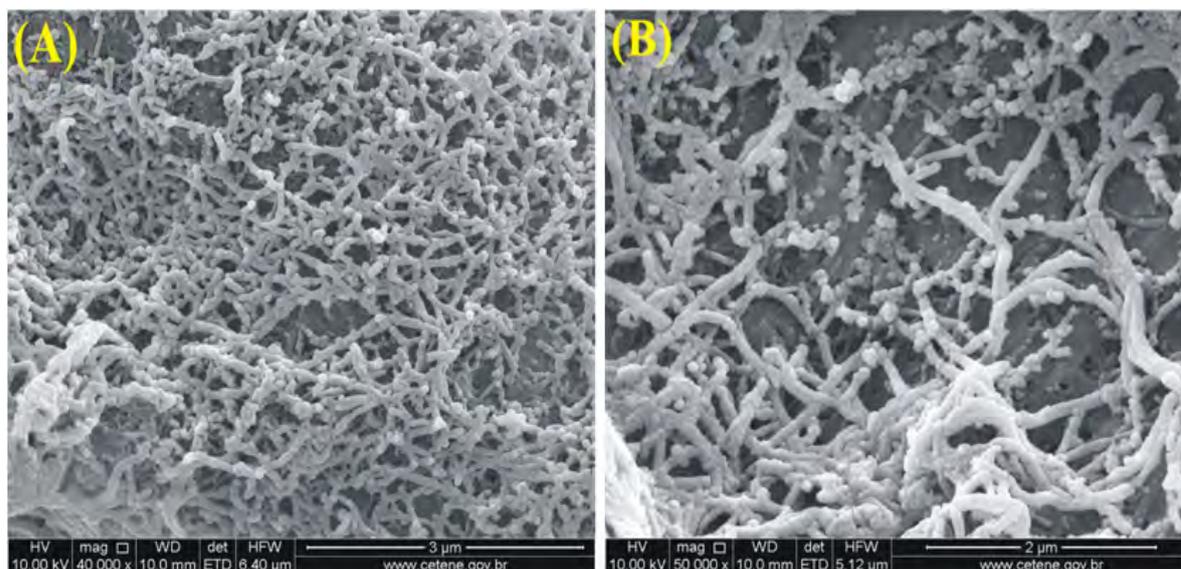


Figura 4.40: Imagens de MEV das nanofibras de PANI sintetizadas com dose de 5 kGy (a) imagem em baixa magnificação, (b) imagem em alta magnificação.

encontradas para a síntese química, obtém-se uma morfologia fibrilar, com diâmetro médio de 90 nm e comprimento de alguns micrômetros. Além disso, nota-se que as fibras são altamente emaranhadas, provavelmente formadas através da fusão de vários esferóides, induzidos na direção de propagação do feixe de raios-X incidente. A razão para essa morfologia ainda está sendo estudada mas, antecipadamente, sugere-se que a morfologia mostrada nas imagens de MEV pode ser correlacionada com a energia dos fótons utilizados para a síntese. Assim sendo, a morfologia da PANI obtida por meio de síntese química é globular [63], enquanto na síntese com radiação gama, são estruturas fibrilares bem mais definidas [107]. Sendo assim, podemos concluir que a PANI sintetizada por raios-X apresenta característica morfológica intermediária, quando comparada com a morfologia da PANI obtida por via química e através de radiação gama.

É interessante mencionar que a polimerização só ocorre quando íons nitratos estão presentes na solução. Experiências foram realizadas com soluções de H_2SO_4 e HCl, em

4.5. NOVA ROTA PARA SÍNTESE DA POLIANILINA

vez de nitratos e surpreendentemente não ocorreu polimerização, sugerindo que os íons nitratos têm um papel muito importante no processo de polimerização da PANI.

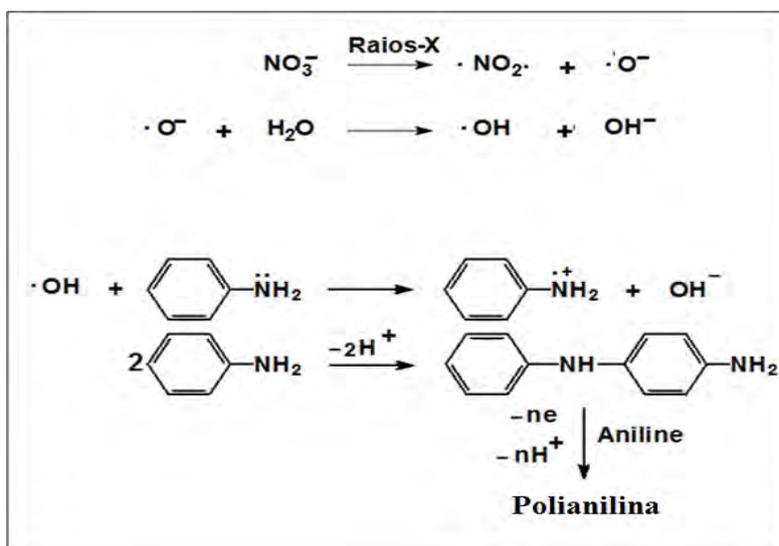


Figura 4.41: Proposta de mecanismo para foto-polimerização da PANI com NO_3^- através de raios-X

Resultados da literatura revelam que íons nitratos (NO_3^-) têm sido intensamente utilizados como agentes oxidantes para tratamento de contaminantes orgânicos em água. O mecanismo sugerido para decomposição dos constituintes é baseado na fotodecomposição do NO_3^- por meio da ionização com irradiação ultravioleta que, por sua vez, produz radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e estes, por fim tornando-se os agentes oxidantes do processo [119]. No nosso caso, a diferença está no fato de que foi utilizada uma fonte de radiação com fótons de energia de ionização maior que o UV, isto é, utilizou-se fótons de raios-X. Dessa forma, propõe-se que o mesmo mecanismo de fotodecomposição pode ser usado para explicar o processo de polimerização usando raios-X.

Com base nos resultados descritos nos parágrafos anteriores, é proposto que os radicais ($\cdot\text{OH}$), formados a partir da fotólise do (NO_3^-), são os responsáveis pela fotopolimerização.

4.5. NOVA ROTA PARA SÍNTESE DA POLIANILINA

A Figura 4.41 mostra o mecanismo proposto para a fotopolimerização da anilina pelo íon (NO_3^-). Nesse mecanismo, sugere-se que a etapa inicial consiste na formação de radicais OH a partir da fotólise do (NO_3^-). Em seguida o OH oxida o monômero de $C_6H_5NH_2$ para formar o cátion radical $[C_6H_5NH_2]^+$, que se acopla com outro monômero para formar dímeros, tetrâmeros, octâmeros e, finalmente, a PANI.

Capítulo 5

Conclusões

Na presente tese, foram desenvolvidos e caracterizados dispositivos semicondutores usando substratos de carbeto de silício (SiC), filmes finos de óxido de zinco (ZnO) e polianilina (PANI). Além disso, foi desenvolvida uma nova metodologia para síntese da PANI utilizando fótons de alta energia (raios-X). Os dispositivos eletrônicos desenvolvidos neste trabalho mostraram ser de alta qualidade, sendo, portanto, viáveis para a aplicação prática, podendo ser produzidos eficientemente em escala industrial.

Foi mostrado ser possível e viável fabricar heterojunções de ZnO/SiC-p de boa qualidade, usando método de baixo custo para deposição dos filmes de ZnO sobre substratos de SiC, com polimorfismo 4H e 6H. As heterojunções exibiram tensão de ruptura superior a 100 V, alta razão de retificação e corrente de fuga da ordem de $10^{-9}A$ em 5 V. Curvas *I-V* características também foram medidas em escala nanométrica, por meio de microscopia de força atômica. O modelo de Werner para diodos Schottky foi utilizado para analisar e extrair os parâmetros das heterojunções semicondutoras. Com essa análise, foi possível

observar o efeito das flutuações da altura da barreira efetiva e/ou os estados de interface, através de grãos individuais ou contornos de grãos.

Heterojunções à base de ZnO/4H-SiC-n foram caracterizadas e estudadas através de medidas $I-V$ e de eletroluminescência (EL). Espectros de EL dessas heterojunções foram obtidos em função da temperatura, aplicando várias injeções de corrente contínua, na polarização direta. Observou-se um aumento na EL com aumento da injeção de corrente. Adicionalmente, medidas de fotoluminescência foram realizadas em filmes de ZnO, depositados sobre substratos de vidro, com e sem tratamento térmico. Quando comparados os espectros de fotoluminescência com os de EL, nota-se a existência de um picos espectrais localizados em 377 e 410 nm, respectivamente, atribuídos a emissão do ZnO e um larga faixa eletroluminescente, variando de, aproximadamente, 470 nm até 750 nm, correspondendo à recombinação radiativa de pares doador-aceitador do ZnO e do SiC. Dessa forma, conclui-se que os filmes finos de ZnO depositados sobre substratos de SiC, usando uma técnica barata e simples, apresentaram ótima uniformidade e boa reprodutibilidade. Indicando, também, que esses filmes crescidos pela técnica de evaporação térmica resistiva podem ser aplicáveis para a próxima geração de dispositivos fotônicos na região do UV.

Foram fabricadas também heterojunções do tipo PANI/SiC, através da deposição de polianilina sobre substratos de 4H SiC e 6H SiC com dopagem do tipo- n , utilizando a técnica de *spin coating*. Essas heterojunções apresentaram excelentes propriedades elétricas, com curvas $I-V$ com alto fator de retificação e gráficos lineares de $G/I - G$ (condutância/corrente - condutância), indicando a excelente qualidade dos dispositivos. A densidade de estados de interface foi avaliada com o modelamento de diodos Schottky, com resis-

tência em série e uma fina camada de óxido interfacial. Através das curvas I - V , usando a polarização direta, foi encontrada a densidade de estados de interface para heterojunção 4H-SiC/PANI sendo este, aproximadamente, uma ordem de grandeza maior que para heterojunções 6H-SiC/PANI. Estes resultados estão consistentes com os reportados na literatura para densidade de interface em junções do tipo SiC/SiO_2 . É importante salientar que esses valores estão na faixa daqueles previamente publicados sobre diodos Schottky com camada polimérica. Esses resultados sugerem, fortemente, que essas heterojunções apresentam alto potencial para serem usados em plataformas para o desenvolvimento de dispositivos, tais como, sensores de gás, sensores de radiação ionizante, etc.

Heterojunções de alta qualidade, baseadas em polianilina sulfonada (SPAN) e SiC, foram produzidas. Curvas I - V características foram obtidas no intervalo de baixa (40 K) e alta temperatura (440 K). Os dispositivos apresentaram ótimo comportamento retificador na região de baixa e alta temperatura, podendo, portanto, ser aplicado para produção de diodos. Nesse contexto, o fator de idealidade e a altura de barreira foram determinados utilizando curvas I - V em função da temperatura, onde se observou que o fator de idealidade diminui enquanto a altura de barreira aumenta com a temperatura. Esse comportamento foi atribuído à inhomogeneidade espacial da altura de barreira na interface SPAN/SiC. Adicionalmente, a distribuição de energia dos estados de interface dos dispositivos foi determinada usando curvas I - V , onde encontrou-se que a densidade de armadilhas de interface para a heterojunção SPAN/4H-SiC é, aproximadamente, duas ordens de grandeza maior que a heterojunção SPAN/6H-SiC. Esses resultados estão consistentes quando comparados com às armadilhas de interface estudadas usando medidas de DLTS. De fato,

as medidas de DLTS revelaram que a heterojunção SPAN/4H-SiC apresenta densidade de armadilhas maior quando comparada com a heterojunção SPAN/6H-SiC. Portanto, esses resultados indicam que as heterojunções SPAN/SiC apresentam grande potencial para serem usadas como dispositivos avançados, podendo explorar as propriedades dos polítipos de SiC e da SPAN e aplicá-las para a produção de sensores de gás, como também do ponto de vista de sensores ótico.

Uma nova metodologia foi desenvolvida para a obtenção da polianilina, onde íons nitratos foram capazes de promover a polimerização dos monômeros de anilina, quando irradiados com raios-X. Os resultados apresentados sugerem, fortemente, que os monômeros de anilina são oxidados pelos radicais hidróxila ($\cdot OH$), produzidos através da interação de fótons de raios-X com os íons nitratos NO_3^- . Os radicais $\cdot OH$ atacam o monômero de anilina e o processo continua até a formação do polímero. Medidas de Cromatografia de Permeação em Gel mostraram que a polianilina apresenta alto peso molecular. Imagens de MEV mostraram que o polímero apresenta morfologia altamente fibrilar, com diâmetro médio de 90 nm e comprimento de vários micrômetros.

5.1 Perspectivas

Além das heterojunções PANI/SiC, usando SiC com dopagem do tipo- n , dispositivos usando Carbetto de Silício tipo- p e polianilina também foram desenvolvidos. Propõe-se como trabalho futuro o estudo dessas heterojunções, usando o método de Werner [59] para extrair os parâmetros das heterojunções (n , J_0 , R_s e ϕ_{B0}). Além disso, estudar a densidade de estados de interface usando a metodologia deduzida por Card e Rhoderick [60].

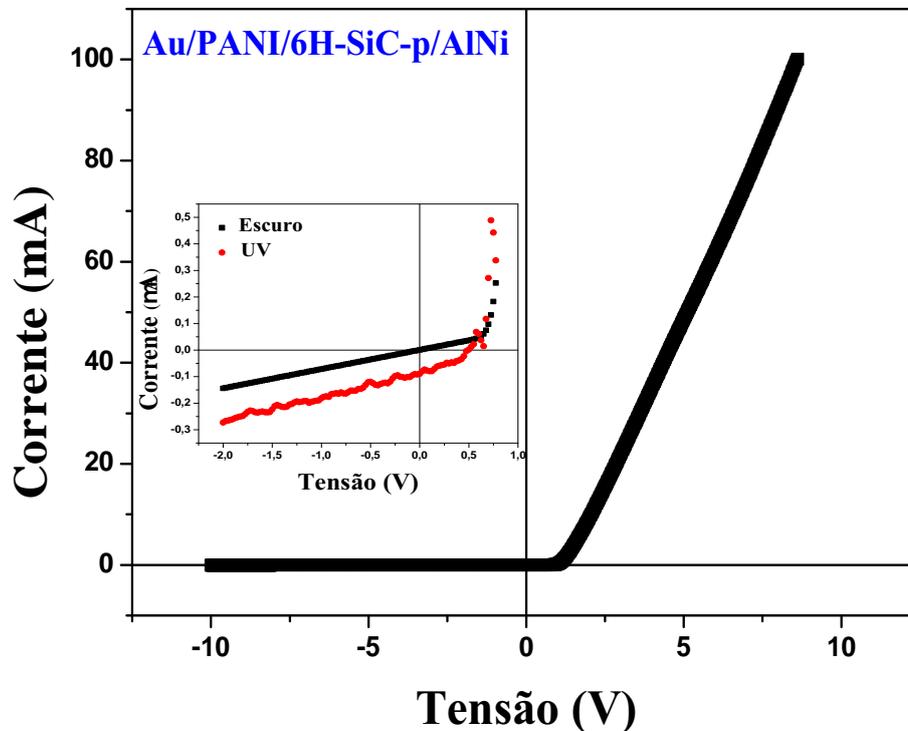


Figura 5.1: Curva I - V característica da heterojunção 6H PANI/SiC-p, medida no escuro à temperatura ambiente. No *inset* o gráfico mostra a resposta elétrica da heterojunção quando é submetida à luz UV

A figura 5.1 mostra uma curva I - V característica da heterojunção 6H p-SiC/PANI. Nesta curva observa-se que a heterojunção apresenta comportamento retificador, com coeficiente de retificação da ordem de 10^3 para uma tensão de ± 2 V. Dessa forma, mesmo para o SiC com portadores de carga majoritários do tipo p , observa-se comportamento retificador (a PANI é um polímero com portadores majoritários intrínsecamente do tipo p). Observa-se, também, que a heterojunção PANI/6H-SiC-p apresenta resposta elétrica quando submetida à radiação ultra-violeta.

A figura 5.2 mostra uma curva I - V característica da heterojunção PANI/4H-SiC-p. Identicamente, como mostrado na figura na 5.1, observa-se que a heterojunção PANI/4H-

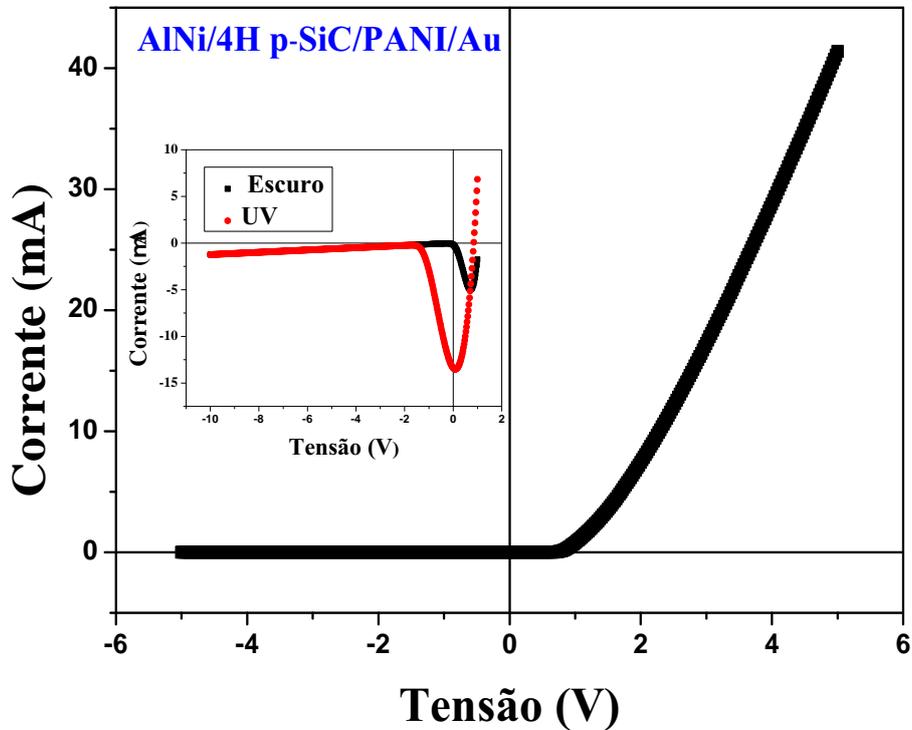


Figura 5.2: Curva I - V característica da heterojunção PANI/4H-SiC-p, medida no escuro à temperatura ambiente. No *inset* o gráfico mostra a resposta elétrica da heterojunção quando é submetida à luz UV.

SiC-p também apresenta comportamento retificador, com coeficiente de retificação da ordem de 10^3 para uma tensão de ± 2 V. Dessa forma, mesmo para o SiC com portadores de carga majoritários do tipo p e politipismo 4H, observa-se comportamento retificador. Percebe-se, também, que a heterojunção PANI/4H-SiC-p apresenta resposta fotovoltaica quando submetida a radiação ultra-violeta, porém com um comportamento ligeiramente diferente daquele apresentado na curva da figura 5.1. Essas duas curvas (figuras 5.1 e 5.2) mostram a possibilidade de aplicação dessas heterojunções como sensores de UV. Além disso, observa-se, também, um comportamento fotovoltaico, porém com eficiência ainda muito pequena (com sensibilidade na região do UV). Isto sugere, como trabalhos futuros,

5.1. PERSPECTIVAS

estudar efeitos fotovoltaicos dessas heterojunções, usando, por exemplo, compósitos à base de polianilina (PANI com nanopartículas de ZnO, TiO_2 , etc), ao invés de somente a PANI.

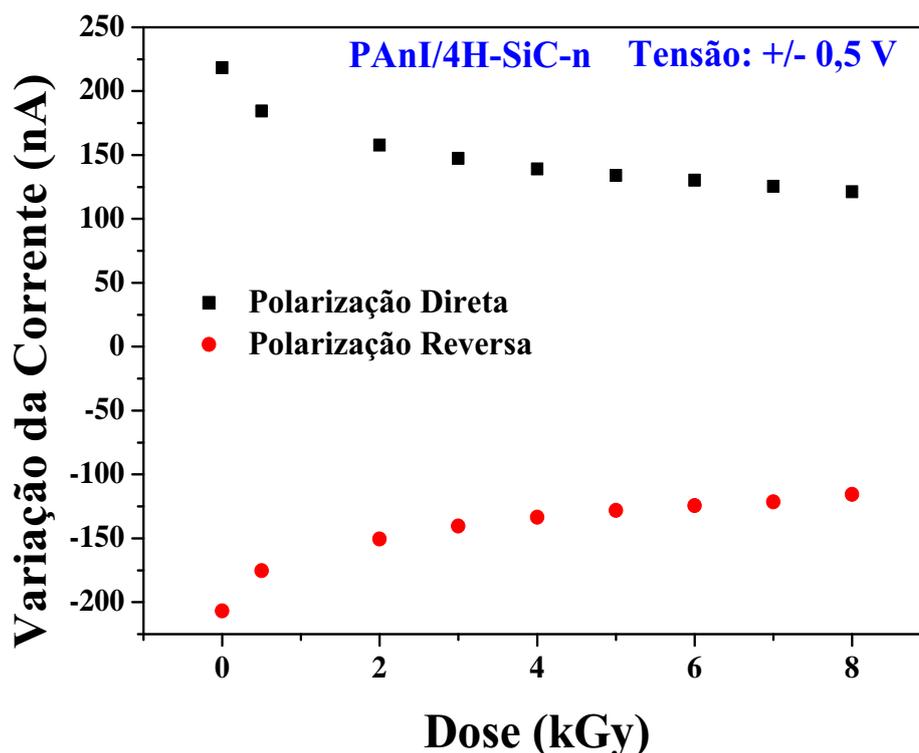


Figura 5.3: Variação da corrente direta e reversa em função da dose de raios-X submetida ao dispositivo. Uma tensão de $\pm 0,5$ V foi fixada e monitorada a corrente.

Com o objetivo de verificar a possibilidade de aplicação dos dispositivos PANI/4H-SiC-n como sensores de radiação ionizante, estes foram submetidos a raios-X. A figura 5.3 mostra um gráfico da variação da corrente direta e reversa em função da dose de radiação. Para isso, foi fixada uma tensão em $\pm 0,5$ V e monitorado o valor da corrente em função da dose de raios-X. Percebe-se a existência de uma leve variação, tanto na corrente direta quanto na corrente reversa, em função da dose de radiação. Nota-se que o

5.1. PERSPECTIVAS

valor da corrente diminui com aumento da energia. Por outro lado, quando o politipismo da heterojunção n -SiC/PANI é 6H, observa-se um efeito contrário, a corrente reversa aumenta com aumento da dose de radiação enquanto a corrente direta diminui (Gráfico não mostrado aqui). Propõe-se, dessa forma, como trabalhos futuros, um estudo detalhado dessas heterojunções em função da dose de energia ionizante, em particular, analisar o efeito da densidade de estados de interface, em função da dose de raios-X ou radiação gama.

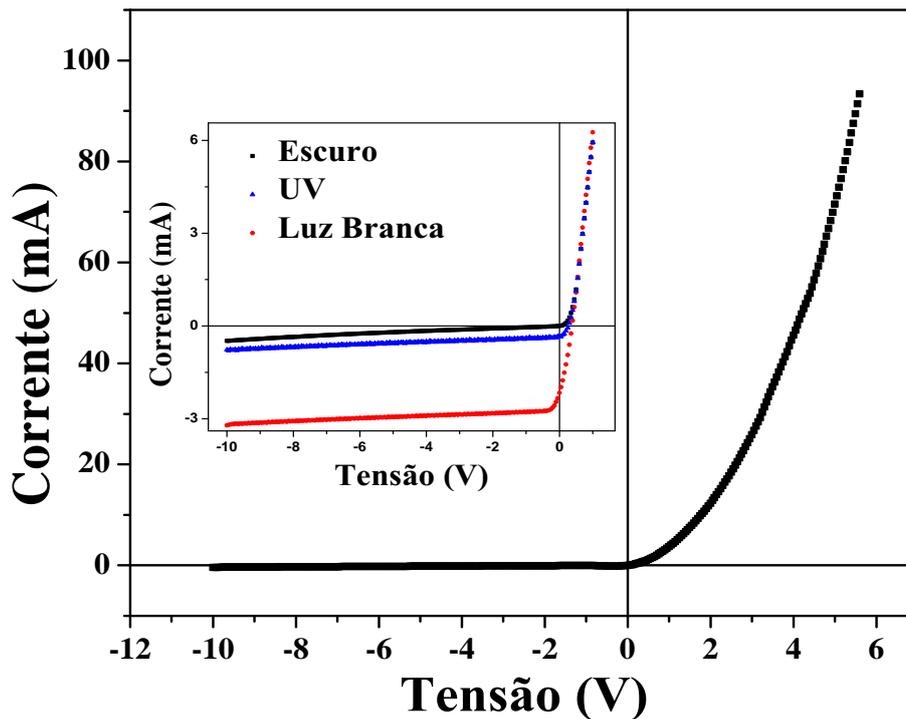


Figura 5.4: Curva I - V característica da heterojunção Si/PANI. No *Inset* mostra-se medidas realizadas sob iluminação UV e luz branca.

A figura 5.4 mostra uma curva I - V característica, obtida a partir de uma heterojunção Silício/Polianilina. Para o processamento desse dispositivo foi utilizada a polianilina in-

5.1. PERSPECTIVAS

dustrializada dissolvida em xileno, obtida da sigma aldrich. As pastilhas de silício usadas como substrato, possuem dopagem do tipo-*n*, com diâmetro de duas polegadas, orientação cristalina $\langle 100 \rangle$, resistividade igual a $1 \pm 0,3 \Omega \cdot \text{cm}$ e espessura de $275 \pm 25 \mu\text{m}$.

A figura 5.4 mostra uma curva $I-V$ característica, observa-se o efeito fotovoltaico, apesar de pequeno, para heterojunções Si/PANI-Sigma. Essa curva foi obtida no escuro, sob radiação UV e iluminada com luz branca. Observa que a eficiência é maior para os dispositivos iluminados com luz branca, ao contrário das heterojunções PANI/SiC-p. Estudos utilizando a PANI industrializada, adicionando nanopartículas metálicas, com a tentativa de se aumentar o efeito fotovoltaico, poderão ser realizados como trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

- [1] I. Ross, Proceedings of the IEEE **86**, 7 (1998).
- [2] C. Kazmierski, Global semiconductor sales hit record, Technical report, Semiconductor Industry Association, "<http://www.sia-online.org/>" acessado em Janeiro de 2011.
- [3] L. C. E. Rochel, Balança comercial-janiero-novembro/2011, Technical report, Associação brasileira da Industria Elétrica e Eletrônica, <http://www.abinee.org.br>, acessado em março de 2012.
- [4] Número de artigos relacionados com óxido de zinco, Technical report, <http://apps.isiknowledge.com>, acessado em Janeiro de 2012.
- [5] R. B. Heller, J. McGannon, and A. H. Weber, J. Appl. Phys. **21**, 1283 (1950).
- [6] D. C. Look, J. Electron. Mater. **35**, 1299 (2005).
- [7] A. Khan and M. E. Kordesch, Phys. E **30**, 51 (2005).
- [8] M. S. Aida and et al., Thin Solid Films **515**, 1494 (2006).
- [9] G. V. Prakash and et al., Mater. Lett. **62**, 1183 (2007).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [10] M. Jina, J. Feng, Z. De-heng, and et al, *Thin Solid Films* **357**, 98 (1999).
- [11] Z. L. Wang, *Mater. Today* **7**, 26 (2004).
- [12] D. Look, *Mat. Sci. and Eng. B* **80**, 383 (2001).
- [13] C. K. Chiang and et al., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [14] J. G. Laranjeira and et al., *Brazilian J. of Phys.* **32**, 421 (2002).
- [15] O. Y. Posudievsky and et al., *Thin Solid Films* **516**, 6104 (2007).
- [16] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Londres, Reino Unido, 1995.
- [17] N. G. Wright and A. B. Horsfall, *Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6345 (2007).
- [18] N. Yamada, T. Hitosugi, and et al., *Thin Solid Films* **516**, 5754 (2007).
- [19] G. J. Exarhos and X.-D. Zhou, *Thin Solid Films* **515**, 7025 (2007).
- [20] J. Wienke, B. van der Zanden, M. Tijssen, and M. Zema, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **92**, 884 (2008).
- [21] J. F. Felix, Síntese e caracterização de filmes finos de Óxido de zinco e polianilina para aplicações em heterojunções semicondutoras, Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
- [22] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures*, volume 1, Elsevier, 1 edition, 2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [23] B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, and G. W. Ang, *Synth. Met.* **111**, 4956 (2007).
- [24] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. Chiang, and A. J. S. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **177**, 578 (1977).
- [25] W.-S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **82**, 2385 (1986).
- [26] S. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004).
- [27] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [28] S. Stafstron et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1464 (1987).
- [29] H. Bhandari, R. Srivastav, V. Choudhary, and S. K. Dhawan, *Thin Solid Films* **519**, 1031 (2010).
- [30] M. A. Bangar, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, *Thin Solid Films* **519**, 964 (2010).
- [31] J.-H. Park, Y. Y. Choi, H. K. Kim, H. Lee, and S. I. Na, *J. Appl. Phys.* **108**, 083509 (2010).
- [32] D. K. Chambers, B. Raut, D. Qi, C. B. O'Neal, and S. Z. Selmic, *Thin Solid Films* **517**, 5743 (2009).
- [33] C. Wang et al., *Synth. Met.* **160**, 76 (2010).
- [34] M. H. Harun, E. Saion, A. Kassim, N. Yahya, and E. Mahmud., *JASA* **2**, 63 (2007).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [35] M. Kaneko, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, volume 4, Wiley, 1997.
- [36] M. R. Sergio, *Física de materiais e Dispositivos Eletrônicos*, volume 1, Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
- [37] C. K. Chiang and et al., *Physical Review Letter* **39**, 1098 (1977).
- [38] J. L. Bredas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res* **18**, 309 (1985).
- [39] T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, And Characterization*, volume 1, CRC Press, 2007.
- [40] A. J. G. Zarbin, *Novos Compósitos Obtidos Pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos*, Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- [41] A. A. Syed and M. K. Dinesan, *Talanta* **38**, 815 (1991).
- [42] N. Gospodinova and L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1443 (1998).
- [43] L. Henrique and et al., *Química Nova* **19**, 388 (1996).
- [44] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard, *Anal. Chim. Acta* **475**, 1 (2003).
- [45] G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo-Ortega, and R. Olayod, *Synth. Met.* **213**, 88 (1997).
- [46] C. Liao and M. Gu, *Thin Solid Films* **408**, 37 (2002).
- [47] P. S. Rao, S. Subrahmanya, and D. Sathyanarayana, *Synth. Met.* **128**, 311 (2002).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [48] R. A. de Barros and W. M. de Azevedo, *Synth. Met.* **158**, 922 (2008).
- [49] A. Malinauskas, *Polymer* **42**, 3957 (2001).
- [50] C. M. L. Henrique, *Química Nova* **388**, 3957 (1996).
- [51] X.-L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2545 (1995).
- [52] L. Zheng, L. Xiong, and L. J. C. Liu, *Eur. Polym. J.* **78**, 42 (2006).
- [53] M. Onoda and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **78**, 4456 (1995).
- [54] R. A. Colclaser, *Microelectronics processing and device design*, volume 1, John Wiley e Sons, 1980.
- [55] S. Dimitrijević, *Understanding Semiconductor Devices*, volume 1, Oxford University Press, 2000.
- [56] M. Razeghi, *Fundamentals Of Solid State Engineering*, volume 1, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [57] S. M. Sze, *Semiconductor Device: Physics and Technology*, John Wiley and Sons, Inc., 2^o edition, 2002.
- [58] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley and Sons, Inc., 2^o edition, 1998.
- [59] J. H. Werner, *Appl. Phys. A* **47**, 291 (1988).
- [60] H. C. Card and E. Rhoderick, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** (1971).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [61] A. T. S. Altindal, I. Yucedag, *Vacuum* **84**, 363 (2010).
- [62] D. V. Lang, *Polymer* **45**, 3023 (1974).
- [63] C. K. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [64] J. R. C. Nieto, *Produção de heterojunções de polianilina/silício e nanofibras de polianilina para aplicações em dispositivos híbridos*, 2006.
- [65] C.-H. Yang et al., *Polymer* **48**, 3237 (2001).
- [66] D. C. Look, B. Claffin, Y. I. Alivov, and S. J. Park, *Phys. Status Solidi A* **201**, 2203 (2004).
- [67] H. Morkoç and et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 1383 (1994).
- [68] B. Ataeva, Y. Alivov, and et al., *J. Cryst. Growth* **275**, e2471 (2005).
- [69] Y. I. Alivov and et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241108 (2005).
- [70] Y. I. Alivova and et al., *Superlattices and Microstructures* **38**, 439–445 (2005).
- [71] C. Yuen and et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241111 (2005).
- [72] Y. T. Shih et al., *Appl. Phys. B* **98**, 767 (2010).
- [73] A. F. R. B. J.A. Aranovich, D. Golmyo, *J. Appl. Phys.* **51**, 4260 (1980).
- [74] A. E. Shaer and at al., *Superlattices and Microstructures* **42**, 387 (2007).
- [75] Y. Chen, G. Saraf, and et al., *J. Vac. Sci. Tech. B* **27**, 1631 (2009).
- [76] Y. F. Gua and et al., *Solid State Commun.* **143**, 421 (2007).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [77] K. Ip et al., Appl. Phys. Lett **84**, 2835 (2004).
- [78] J. Sullivan, R. Tung, M. Pinto, and W. Graham, J. Appl.Phys. **70**, 7403 (1991).
- [79] T. Tung, Phys. Rev. B **45**, 1509 (1992).
- [80] L. S. Roman, M. Berggren, and O. Inganas, Appl. Phys. Lett. **75**, 3557 (1999).
- [81] H. Liem, H. Choy, and K. Yung, Solid State Commun. **150**, 1725 (2010).
- [82] V. Saxena, J. N. Su, and A. J. Stecke, IEEE Trans. Electron Devices **46**, 456 (1999).
- [83] J. R. Waldrop, R. Grant, Y. C.Wang, and R. F. Davis, J. Appl. Phys. **72**, 4757 (1992).
- [84] B. B. Jayant, *Silicon Carbide Power Devices*, New Jersey: World Scientific, 2005.
- [85] M. E. Aydin and A. Turut, Microelec. Eng. **84**, 2875 (2007).
- [86] M. Cakar, A. Turut, and Y. Onganer, J Solid. State Chem. **168**, 169 (2002).
- [87] M. Cakar and A.Turut, Synth. Met. **168**, 549 (2003).
- [88] O. Gullu and A. Turut, J. Vac. Sci. Technol. B **28**, 466 (2010).
- [89] P. Stallinga and et al., Organic Electronics **3**, 51 (2002).
- [90] S. Aydogan, M. Saglan, and A. Turut, Polymer **46**, 6148 (2005).
- [91] N. S. Saks, S. Mani, and A. K. Agarwal, Appl. Phys. Lett. **76**, 2250 (2000).
- [92] M. K. Das, B. S. Um, and J. A. C. Jr, Mat. Sci. Forum **338-342**, 1069 (2000).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [93] V. Afanasev, *Microelec. Eng.* **48**, 241 (1999).
- [94] W. J. da Silva, I. A. Hümmelgen, and R. M. Q. Mello, *J. Mater Sci: Mater. Electron.* **20**, 123 (2009).
- [95] C. N. Van and K. Potje-Kamloth, *Thin Solid Films* **392**, 113 (2001).
- [96] V. Aubry and F. Meyer, *J. Appl. Phys.* **76**, 15 (1994).
- [97] J. H. Werner and H. H. Güttler, *J. Appl. Phys.* **69**, 1522 (1991).
- [98] B. Boyarbay, H. Çetin, A. Uygun, and E. Ayyildiz, *Thin Solid Films* **518**, 2216 (2010).
- [99] C. Coskun, M. Biber, and H. Efeoglu, *Appl. Surf. Sci* **211**, 360 (2003).
- [100] S. Aydogan, M. Saglam, and A. Turut, *Appl. Surf. Sci.* **250**, 43 (2005).
- [101] A. Ashery, A. M. Farag, and M. A. Salem, *Microelec. Eng.* **85**, 2309 (2008).
- [102] E. Gur, S. Tuzemen, B. Kiliç, and C. Coskun, *J. Phys. Condens. Matter.* **19**, 196206 (2007).
- [103] T. P. Nguyen, C. Renaud, and C. H. Huang, *J. Korean Phys.Soc.* **52**, 1550 (2008).
- [104] S. Bhadraa, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783 (2009).
- [105] D. S. Sutar, S. Lenfant, D. Vuillaume, and J. V. Yakhmi, *Organ. Electron.* **9**, 602 (2008).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [106] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.* **82**, 15 (1997).
- [107] R. A. de Barros and W. M. de Azevedo, *Synth. Met.* **158**, 922 (2008).
- [108] A. Andreatta and et al., *Synth. Met.* **26**, 383 (1988).
- [109] M. Wan, *Synth. Met.* **31**, 51 (1989).
- [110] S. Stafstrom and et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1464 (1987).
- [111] S. Mu and J. Kan, *Synth. Met.* **98**, 51 (1998).
- [112] D. M. Mohillner and et al., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3618 (1962).
- [113] A. Pron and et al., *Synth. Met.* **24**, 193 (1988)).
- [114] M. K. Traore and et al., *Synth. Met.* .
- [115] T. A. Skotheim, L. R. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [116] J. Stejskal and R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem*, **74**, 857 (2002).
- [117] J. Stejskal and et al., *Polymer* **47**, 8253 (2006).
- [118] M. Trchová and J. Stejskal, *Synth. Met.* **160**, 1479 (2010).
- [119] R. G. Zepp, J. Holgne, and et al., *Environ. Sci. Technol.* **21**, 443 (1987).

Apêndice A

Artigos publicados e submetidos

Abaixo seguem os artigos publicados e submetidos que foram incluídos no presente trabalho de tese, como também a relações de trabalhos científicos apresentados em congressos nacionais e internacionais.

Com relação ao trabalho submetido ao *Journal of Applied Physics*, foi dado o parecer pelo arbitro, que achou o trabalho muito interessante e aceitou para publicação, o qual pode ser acessado pelo seguinte endereço eletrônico: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4733569>.

A.0.1 Apresentações em Conferências Nacionais e Internacionais

[1] J.F. Felix, W.M. de Azevedo, E. A. Vasconcelos de, E.F. da Silva Jr., Preparation and cahracterization of ZnO/polyaniline heterojunctions, XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (2009) Águas de Lindóia-SP.

[2] J.F. Felix, W.M. de Azevedo, E. A. Vasconcelos de, E.F. da Silva Jr., Effects of annealing temperature and atmosphere on the properties of ZnO thin films and ZnO/Si

heterojunctions deposited by thermal evaporation XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (2009) Águas de Lindóia-SP.

[3] J.F. Felix, W.M. de Azevedo, E. A. Vasconcelos de, E.F. da Silva Jr., Electrical characterization of AL/ZnO/Polianiline/AU Heterojunction devices, apresentado no 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-12) (2009), Germany.

[4] J.F. Felix, W.M. de Azevedo, E. A. Vasconcelos de, E.F. da Silva Jr., Tailoring Thermally Evaporated ZnO Thin Film Properties for Photonics, Sensing and Power Applications. apresentado no 14th brazilian workshop on semiconductor physics (2009) Curitiba-PR.

[5] J.F. Felix, W.M. de Azevedo, E. A. Vasconcelos de, E.F. da Silva Jr., Electrical and photovoltaic characterization of ZnO films on SiC-p substrates, apresentado no 16th International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (2010) Beijing, China.

[6] J.F. Felix, W.M. de Azevedo, E. A. Vasconcelos de, E.F. da Silva Jr. Fabrication and Electrical Characterization of Polyaniline/silicon carbide Heterojunctions, apresentado na International Conference on the Physics of semiconductors (2010) Seul, Coreia do Sul.

[7] J.F. Felix, R. A. Barros, E. F. da Silva Jr., W. M. Azevedo, X-Ray Irradiation: A Non Conventional route for the synthesis of conducting polymers In: 15th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (2011), Juiz de Fora-MG, 15 BWSP, 2011. v.15 BWS.

[8] D.L. da Cunha, J.F. Felix, W.M. de Azevedo, E.F. da Silva Jr, E.A. de Vasconcelos, Modified poly(vinyl chloride) nanofibers networks as sensors for humidity, XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (2012) Águas de Lindóia, SP.

Author's personal copy



X-ray irradiation: A non-conventional route for the synthesis of conducting polymers

J.F. Felix^{a,*}, R.A. Barros^b, W.M. de Azevedo^b, E.F. da Silva Jr.^c

^a Post-Graduate Program in Material Sciences, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

^b Department of Fundamental Chemistry, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

^c Department of Physics, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 May 2010
Received in revised form 1 November 2010
Accepted 16 November 2010
Available online 13 December 2010

Keywords:
Polyaniline
X-ray radiation
Ionizing radiation

ABSTRACT

A non-conventional methodology for polyaniline (PANI) synthesis using X-ray irradiation is presented in this article, and shows the oxidants normally used in the (chemical or electrochemical) conventional synthesis of PANI are not necessary. The method uses only high energy photons to interact with nitrate ions (NO_3^-) and aniline monomer in an aqueous solution. The polymerization mechanism has also been investigated using radical scavenger (DMSO), and the results suggest that the hydroxyl radical (OH) generated *in situ* during exposure to X-ray could be the main agent responsible for oxidation and subsequent polymerization of the aniline monomer. Characterization of the morphology of the polymer by scanning electron microscopy (SEM) reveals that the PANI obtained by X-ray presents a predominantly fibrillar morphology with an average fiber diameter of 90 nm. Additionally, thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis, gel permeation chromatography (GPC), conductivity measurements, and spectroscopic characterization in the UV-vis and IR regions, showed that the polymer obtained is the polyemeraldine salt (the conducting form of the polymer).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, ionizing radiation has been used as a tool to prepare conventional non-conjugated polymers such as in free radical polymerization to obtain polymers with a narrow distribution of molecular weight. This has attracted considerable interest from both the scientific and technological points of view due to the fact that this presents several advantages over conventional techniques [1–3]. In particular, the approach of exposing a monomer to ionizing radiation can be used for polymer synthesis at room temperature. Additionally the process can be switched on and off upon exposure or removal of radiation instead of using initiating or stopper molecules to start or terminate the polymerization process.

There are very few papers published on the subject of interaction of ionization radiation with non-conventional polymers, and most of them only analyze the influence of ionizing radiation on polymer conductivity [4–7], and not on polymerization. From such analysis, it is found that polymer conductivity could increase or decrease depending on the doping state of the polymer, if the polymer is in the undoped state the result of the interaction of ionization radiation with the polymer is similar to the doping effect

when using acid solutions [8,9], namely an increase in conductivity. However, the response is quite different if the experiment is performed in a solution with dimethyl sulfoxide (DMSO) [10]. In this case, the polymer changes its oxidation state and becomes reduced. In order to profit from the radical produced by ionizing radiation, we developed a route for synthesis in which a solution of the aniline monomer and silver ions was irradiated with gamma radiation from a cobalt source. As a consequence of that interaction the conducting polymer (PANI) and silver nanoparticles were obtained simultaneously [11,12]. The mechanism which explains this result was based on the hydroxyl and hydrogen radicals produced by the radiation, which act as oxidizing agents for the polymerization of the aniline monomer and as a reducing agent for the silver ions, respectively. Since we performed the synthesis of a conducting polymer using low energy ionizing UV light [13] and high energy ionization gamma ray photons [12], in this paper we report for the first time, a non-conventional route for the synthesis of PANI in aqueous medium without traditional oxidants, but using only intermediated energy photons (X-ray). We also propose a mechanism that is able to explain the polymerization process.

2. Experimental

Aniline (Nuclear) was distilled under atmospheric pressure, stored in the dark and at low temperature prior to synthesis.

* Corresponding author. Tel.: +55 81 2126 8412; fax: +55 81 2126 8412.
E-mail address: jorlandio@yahoo.com.br (J.F. Felix).

Figura A.1: Artigo1

Fabrication and electrical characterization of polyaniline/silicon carbide heterojunctions

J F Felix¹, E A de Vasconcelos², E F da Silva Jr² and W M de Azevedo³

¹ Post-Graduate Program in Material Sciences, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

² Department of Physics, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

³ Department of Fundamental Chemistry, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

E-mail: Jorlandiof@yahoo.com.br (J F Felix)

Received 5 January 2011, in final form 15 March 2011

Published 28 April 2011

Online at stacks.iop.org/JPhysD/44/205101

Abstract

We report on the fabrication of silicon carbide/polyaniline heterojunctions produced by spin coating of polyaniline films onto n-type 6H-SiC and 4H-SiC substrates. Atomic force microscopy was used to estimate the surface roughness, and their electrical characteristics were investigated by means of current, capacitance and conductance measurements as a function of frequency and voltages. Reproducible characteristics and rectification ratios as high as 2×10^6 at ± 2 V for the 6H-SiC based heterojunctions were obtained. The devices were modelled as Schottky diodes with series resistance and an oxide interfacial oxide layer to account for interface traps. By analysing the forward bias I - V characteristics, we found that the interface trap density for 4H-SiC/PANI heterojunctions is approximately one order of magnitude higher than for 6H-SiC/PANI heterojunctions, which is consistent with previous studies on SiC/SiO₂ interface traps. The average value of interface trap densities for 6H-SiC devices was 8.4×10^{11} eV⁻¹ cm⁻² and for 4H-SiC it was 2.7×10^{13} eV⁻¹ cm⁻². These values are in the range of previous reports on Schottky diodes with polymer layers.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

In the last decade, intensive research has been done towards the development of new solid-state devices and applications based on conducting polymers, such as solar cells [1], flexible electronics [2], nonlinear optical applications [3], pattern and memory devices [4], gas biological and radiation sensors [5–8]. Among the conducting polymers, polyaniline (PANI) stands out due to its chemical stability, processability, easy polymerization [8–10], and most of all due to its electrical and optical properties that can be tailored by oxidation and/or protonation of nitrogen imines of the emeraldine base with a protonic acid, forming an appropriate salt [9, 10]. The acid doping induces a dramatic change in the polymer conductivity (up to ten orders of magnitude) from 10^{-10} S cm⁻¹ to 10^0 S cm⁻¹ for the unprotonated and the protonated states, respectively [10].

On the other hand, due to its wide band gap, optical and electrical properties, SiC holds great potential for high-temperature, high-speed, high-power, surface acoustic wave (SAW) devices, and substrates for light emitters and radiation-hard devices [11–16].

In this work, for the first time, we report the successful fabrication of PANI/SiC heterojunctions, which present reproducible characteristics, low leakage current and rectification ratios as high as 2×10^6 at ± 2 V. Also, we will discuss the technique to obtain reproducible heterojunctions and a new approach for electrical characterization, which has allowed us to evaluate interface properties by correlating the macroscopic and microscopic current–voltage (I - V) characteristics analysed by Werner's method [17]. The electrical characterization of the devices by means of current, capacitance and conductance measurements at varying frequencies and voltages was used to clarify the details of



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Electrical and microscopic characterization of ZnO films on p-SiC substrates

J.F. Felix^a, E.F. da Silva Jr.^{b,*}, E.A. de Vasconcelos^b, W.M. de Azevedo^c

^a Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Luiz Freire s/n, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^c Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 October 2010

Received in revised form

7 May 2011

Accepted 27 May 2011

by J.A. Brum

Available online 6 June 2011

Keywords:

A. Heterojunctions

A. Nanostructures

A. Semiconductors

C. Grain boundaries

ABSTRACT

ZnO/p-SiC heterojunctions were fabricated by thermal evaporation from ZnO high quality powder (99.99%) onto 4H and 6H p-SiC polytypes. We find that, despite the low cost technique employed for the deposition of the ZnO film, the devices exhibited breakdown voltages in excess of 100 V, high rectification ratio (forward to reverse current ratio, I_f/I_r) and low leakage current, respectively, 2×10^5 and 4.5×10^{-7} A/cm² (for the 4H p-SiC based device) and 5×10^6 and 5×10^{-7} A/cm² (for the 6H p-SiC based device). The current–voltage ($I \times V$) characteristics were also measured at the nanometer scale by means of conductive atomic force microscopy. A simple Schottky diode model and conductance divided by current versus conductance plots ($G/I \times G$ plots) was used to analyze device characteristics. This analysis shows that, when probing at the nanometric scale, fluctuations of the effective barrier height and/or surface states across individual grains or grain boundaries cause deviations from linear $G/I \times G$ plots. These fluctuations are smeared out when probing at the macroscale and thus it becomes possible to obtain linear plots and extract diode parameters.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Silicon Carbide (SiC) is a promising semiconductor material for advanced applications, because among its properties, it presents high electric field strength, high electron saturated drift velocity, high thermal conductivity, radiation and harsh ambient endurance, high melting point and, offers significant advantages for power switching devices. From its many different polytypes, the most studied are the 3C, 4H, and 6H SiC [1–6]. On the other hand, ZnO has a direct wide band gap, large exciton binding energy and piezoelectric properties. These properties make ZnO a strong candidate for applications in solar cell development, photodiodes, surface acoustic wave devices etc. [7–9].

To date, there have been a few reports on ZnO/p-SiC heterojunctions. Ataev et al. [10] were the first to report on the fabrication of ZnO/p-6H SiC heterostructures by chemical vapor deposition, which presented poor current–voltage characteristics. Alivov et al. [11,12] reported on the growth of ZnO/p-6H SiC heterostructure diodes by plasma-assisted molecular-beam epitaxy (MBE). Yuen et al. [13] demonstrated the possibility to fabricate ZnO:Al/p-4H SiC heterojunction light-emitting diodes (LEDs) by a filtered cathodic vacuum arc technique. More recently, Y.T. Shih et al. [14] used atomic layer deposition to fabricate ZnO/p-4H SiC and n-ZnO/i-ZnO/p-4H SiC heterojunction LEDs.

In this work, we present a low cost process to deposit ZnO films on p-SiC substrates, which presents an improved behavior of the devices' electrical characteristics. In what follows, we discuss the fabrication process, as well as the electrical and microscopic properties of these devices. In none of the previous reports [11–14] on ZnO/p-SiC heterojunctions, the electrical characteristics were studied at the nanoscale. Here, we used conductive atomic force microscopy and a simple Schottky diode model to investigate the structure of the films in the nanoscale and its effects on current–voltage characteristics.

All fabrication procedures were done in a clean room (class 1000) using metal-oxide-semiconductor (MOS) grade chemicals. We used 4H-SiC and 6H-SiC wafers (Si terminated), provided by Cree Research Corporation. In both cases, the epitaxial layer had a doping of 5×10^{15} cm⁻³ and its thickness was 4.9 μm. The epitaxial layer was grown 8°9' off-axis for 4H SiC and 3°22' off-axis for 6H SiC. Total wafer thickness was 421 μm for 4H SiC and 382 μm for 6H SiC. After cleaning of substrates by a modified RCA process [15], a large area backside electrical contact was obtained by thermal evaporation of 99.9% pure Al (thickness of 200 nm) and Ni (thickness of 50 nm), respectively. These electrical contacts were deposited by vacuum thermal evaporation at a base pressure below 10^{-6} Torr using a BOC Edwards 306 system. After evaporation, the contacts were annealed in vacuum for 5 min, at 900 °C [16]. Finally, substrates with backside electrical contact were loaded in

* Corresponding author. Tel.: +55 81 21268450; fax: +55 81 2126 2326.
E-mail address: eron@ufpe.br (E.F. da Silva Jr.).

Figura A.3: Artigo3

1 **Investigation of deep-level defects in conductive polymer on n-type**
 2 **4H- and 6H-silicon carbide substrates using I-V and deep level**
 3 **transient spectroscopy techniques**

AQ1

AQ2

4 J. F. Felix,^{1,2} M. Aziz,² D. L. da Cunha,¹ K. F. Seidel,³ I. A. Hümmelgen,³

5 W. M. de Azevedo,^{1,4} E. F. da Silva, Jr.,^{1,5} D. Taylor,² and M. Henini^{2,a)}

6 ¹*Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco,*

7 *Av. Professor Luiz Freire s/n, 50670-901 Recife, PE, Brazil*

8 ²*School of Physics and Astronomy, Nottingham Nanotechnology and Nanoscience Center,*

9 *University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, United Kingdom*

10 ³*Group of Organic Optoelectronic Devices, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná,*

11 *Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba PR, Brazil*

12 ⁴*Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária,*

13 *50670-901 Recife, PE, Brazil*

14 ⁵*Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife,*

15 *PE, Brazil*

16 (Received 27 January 2012; accepted 4 June 2012; published online xx xx xxxx)

17 The current-voltage (I - V) characteristics of Au/sulfonated polyaniline (SPAN)/n-SiC heterojunctions
 18 have been investigated in detail over a wide range of temperatures between 20 and 440 K. The
 19 measured I - V characteristics of all devices show a good rectification behavior at all
 20 temperatures. The room temperature rectification ratios (forward to reverse currents ratio, I_F/I_R)
 21 at 0.6 V for SPAN/n-type 4H-SiC and SPAN/n-type 6H-SiC heterojunctions are 2×10^4 and
 22 7×10^6 , respectively. The value of rectification of SPAN/6H-SiC heterojunction is four orders of
 23 magnitude higher than the state-of-the-art sulfonated polyaniline thin films deposited on n-type
 24 silicon substrates. A self-assembly technique and copolymerization were used to fabricate a
 25 self-doped polyaniline films on SiC substrates. The experimental I - V data were analysed using
 26 the Werner model, which includes the series resistance of the heterojunctions. The diode
 27 parameters such as the ideality factor and the barrier height are determined from the
 28 experimental data using I - V analysis method. The effect of the temperature on these parameters
 29 is presented. Deep level transient spectroscopy (DLTS) and Laplace DLTS techniques were used
 30 to investigate the electrically active defects present in these heterostructure devices. © 2012
 31 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4733569>]

32 **I. INTRODUCTION**

33 Conducting polymers are promising organic-
 34 semiconductors, which can be used as active materials in elec-
 35 tronic and optoelectronic devices, particularly due to their
 36 exceptional electrical properties and ease of preparation
 37 methods.¹⁻³ Consequently, this class of polymer has been
 38 employed in several applications such as in organic light emit-
 39 ting diodes (OLEDs),^{4,5} transistors,⁶ solar cells,^{7,8} photodio-
 40 des,⁹ gas sensors,¹⁰ biological sensors,¹¹ and radiation sensor.¹²

41 Sulfonated polyaniline (SPAN), a conductive polymer,
 42 is of particular interest because of its unusual electroactive
 43 physical properties, improved processability, and potential
 44 industrial applications.^{13,14} This material can be produced
 45 and readily processed to provide thin films over large areas
 46 at low cost. It is environmentally stable over a wide range of
 47 temperatures.¹ These characteristics make SPAN-based junc-
 48 tions strong candidates for electronic devices develop-
 49 ment.^{15,16} SPAN is a p-type semiconducting polymer with a
 50 reported band gap of about 2.56 eV.^{17,18}

51 On the other hand, silicon carbide (SiC) is a well-
 52 known material for its extraordinary mechanical and physical
 53 properties such as hardness, abrasive wear resistance,
 54 chemically inert, and high thermal conductivity.^{19,20} There
 55 are many polytypes, but the technologically important ones
 56 are 3C-, 4H-, and 6H-SiC. In general, 3C-SiC is known as a
 57 low-temperature polytype, while 4H- and 6H-SiC as high-
 58 temperature polytypes. The 6H-SiC and 4H-SiC have
 59 bandgaps of 3.03 eV and 3.26 eV, respectively.^{21,22} These
 60 wide bandgaps of SiC are important for devices requiring
 61 very high breakdown electric fields.

62 Organic materials can be fabricated by simple and inex-
 63 pensive methods such as spin coating used for thin film depo-
 64 sition at room temperature. Hybrid devices (organic/
 65 inorganic) can be designed with the aim to obtain specific op-
 66 tical and electrical properties on the bases of their doping lev-
 67 els. The control of the amount and type of impurities is
 68 therefore the key for the fabrication of such devices. However,
 69 unintentional impurities and defects created during the synthe-
 70 sis of these hybrid devices can affect their performance. It is
 71 therefore of paramount importance to investigate these unin-
 72 tentional impurities and defects, also known as trapping cen-
 73 ters, in order to improve the quality of organic devices.^{23,24}

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail:
 Mohamed.Henini@nottingham.ac.uk.

Tailoring the Electrical Properties of ZnO/Polyaniline Heterostructures for Device Applications

Jorlandio F. FELIX

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais,
Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife - PE, Brazil

Eronides F. da SILVA, JR.* and Elder A. de VASCONCELOS

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife - PE, Brazil

Walter M. de AZEVEDO

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife - PE, Brazil

(Received 7 April 2011)

Low-cost nanostructured high-quality ZnO/Polyaniline heterostructure devices are produced by using the thermal evaporation and spin coating techniques. The devices present highly rectifying I-V characteristics, and under certain conditions, varistor characteristics are present with symmetric rectifying properties in both polarizations. The results indicate that by tuning the thickness of the ZnO thin film or the polymer doping state, the device's electrical characteristics go from a standard diode (rectifying in forward polarization) to those of a varistor (rectifying in both forward and reverse polarizations). Further, only a device made with undoped polyaniline (PANI) may have its operation range tuned by adjusting properly the ZnO film's thickness. The behavior observed is attributed to interfusion of ZnO-based composites, in the early stages of deposition, into the polymer chains and to the conducting islands surrounding the insulating sea in the PANI film. This gives rise to the formation of micron-sized Schottky contacts that electrically arrange themselves in a back-to-back configuration.

PACS numbers: 72.80.Le, 88.47.Jn, 73.40.-c, 07.07.Df, 84.32.Ff
Keywords: Heterojunction, Polyaniline, Zinc oxide, Varistor
DOI: 10.3938/jkps.58.1256

I. INTRODUCTION

In recent years the manufacture of devices using inorganic/organic hybrid materials has attracted much interest from both the scientific and the technological points of view, mainly due to their interesting physical properties, which are associated with the control and the flexibility of the electrical, optical and mechanical properties of organic materials and to the well-established properties of inorganic materials [1,2]. To a certain extent, the improvements in the electronic and the optical properties of these devices are closely related to surface effects, grain boundaries, and interfaces, which usually play important roles in device characteristics [3].

Zinc oxide (ZnO) is a unique material that simultaneously exhibits semiconductor, piezoelectric and optical properties [4,5] and it has a history of applications as gas sensors, varistors, piezoelectric transducers, and op-

tical devices, among others [6–10]. On the other hand, polyaniline (PANI) stands out among conducting polymers due to its chemical stability, processability, ease of polymerization [11], and electrical and optical properties that can be changed by oxidation and/or by protonation of nitrogen imines of an emeraldine base with a protonic acid, forming an appropriate salt [12,13]. The acid doping induces a dramatic change in the polymer conductivity (up to ten orders of magnitude) from $\sim 10^{-10}$ to $\sim 10^0$ S·cm⁻¹ for the unprotonated and the protonated states, respectively [14]. Kovtyukhova *et al.* [15] were the first to show a nanostructured composite of ZnO/PANI presenting some degree of rectification in the current-voltage (I-V) characteristic, despite the high series resistance of the device structure. More recently, Mridha and Basak [16] prepared a single-layer ZnO/PANI hybrid structure by using the sol-gel technique, sandwiched between Au electrodes, and that structure showed I-V characteristics with rectifying behavior and a relative reduction in the series resistance in comparison to Kovtyukhova *et al.* results [15]. One may expect a better understanding of the

*E-mail: eron@renami.com.br; Fax: +55-81-2126-2326



(21) **PI0901577-9 A2**



(22) Data de Depósito: 01/04/2009
(43) Data da Publicação: 04/01/2011
(RPI 2087)

(51) *Int.Cl.*:
H01L 21/02

(54) Título: **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUIDO DE POLIMERO CONDUTOR E OXIDO DE ZINCO E METAIS**

(73) Titular(es): Universidade Federal de Pernambuco

(72) Inventor(es): Elder Alpes de Vasconcelos, Eronides Felisberto da Silva Junior, Jorlandio Francisco Feliz, Walter Mendes de Azevedo

(57) **Resumo:** DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUIDO DE POLIMERO CONDUTOR E OXIDO DE ZINCO E METAIS. Refere-se a presente invenção a um dispositivo nanométrico sem icond utor constituído de uma heterojunção polímero condutor (PANI) e óxido de zinco (ZnO), cujo monitoramento das propriedades de dopagem e do grau de oxidação do polímero condutor e das dimensões físicas dos filmes de óxidos de zinco consegue-se obter dispositivos eletrônicos com características elétricas específicas, com esta tecnologia é possível obter uma junção do tipo p-n semicondutora com características de diodo retificador como também obter um dispositivo do tipo Varistor com tensões de ruptura controlada, cujas características inéditas estamos solicitando privilégio de invenção. O dispositivo é composto de um filme metálico, ouro ou alumínio, um filme fino de polianilina de espessura e tamanhos variados, um filme de óxido de zinco de espessura e tamanhos e finalmente contatos metálicos de alumínio ou ouro conforme mostra figura (1). As características elétricas destes novos dispositivos são superiores aos dispositivos comerciais devido ao fato de ser um dispositivo híbrido orgânico o que torna estatecnologia mais barata e mais acessível de ser produzido. Outro aspecto importante é a possibilidade do controle da tensão de ruptura do dispositivo que é obtida em função do grau de dopagem e da espessura dos componentes ativos.

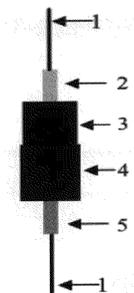


Figura A.6: PATENTE