

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA – PGMicro

Eder Sandim Ximenes

Álcool Polivinílico (PVA) Como Dielétrico  
De Porta Em Eletrônica Orgânica

Porto Alegre – RS, Brasil  
2014

Eder Sandim Ximenes

Álcool Polivinílico (PVA) Como Dielétrico  
de Porta em Eletrônica Orgânica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Henri Boudinov  
Coorientador: Prof. Dra. Irene T. S. Garcia

Porto Alegre – RS, Brasil  
2014

*Ao meu pai Argemiro e à minha mãe Lindalva.*

# Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível devido à ajuda e contribuição de forma direta ou indireta de muitas pessoas. Minha imensa gratidão vai para meu orientador, Prof. Henri Boudinov que me ofereceu a oportunidade de participar do grupo de pesquisa de uma das melhores universidades federais do Brasil. Ele esteve envolvido em todos os momentos do mestrado e sempre esteve disponível para uma discussão sobre a pesquisa. Sua dedicação, paciência e o tempo despendido a mim, aos outros seus alunos e os demais do Laboratório de Microeletrônica são apreciáveis por mim, além de seu conhecimento. Fui extremamente sortudo de tê-lo conhecido, sobretudo de tê-lo como orientador. Sem dúvida, seus conselhos, sua personalidade e sua dedicação me inspiram para ser um profissional e uma pessoa melhor.

Sou igualmente grato a minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Irene T. S. Garcia por sua orientação e sugestões no decorrer deste trabalho. Seu conhecimento sobre polímeros é algo motivador.

A Eliana A. Van Etten pelo empenho ao realizar muitas das medidas que são usadas neste trabalho. Sem seus conhecimentos e dedicação, este trabalho não estaria completo.

Quero agradecer aos meus colegas de laboratório que muitas vezes me auxiliaram em momentos de necessidade. Entre esses, agradeço especialmente ao Guilherme Sombrio por me ensinar os primeiros passos na sala limpa; ao Eliasibe Luis que sempre esteve disposto a me ajudar nos momentos de dúvida; ao Lucas Tarasconi que muito contribuiu na realização dos experimentos; e por último, mas, não menos importante a Vanessa Osório pelas correções preliminares na dissertação. Agradeço também Caroline Lisevski, Paulo Franzen, Roberto Reis, ao baiano Lúdmir Guedes, ao gremista André Cauduro, a colorada Louíse Patron, ao alemão Ivan Kaufmann e ao Frâncio, pelo acolhimento, momentos de descontração, camaradagem, pelas discussões nos seminários e fora deles e pelo suporte em algum momento.

Meus sinceros agradecimentos ao pessoal da burocracia, em ambos PGMICRO e Instituto de Física, na pessoa de Gabriela Ouriques.

Agradeço aos meus amigos da *Housing* que sempre estiveram presentes nos momentos de solidão. Em especial ao Marcus Mendes (Milo), Orlando Bueno (capitão), Evelyn Priscila (paraguaia) e Gabriela Bandeira (gabi) por todos os momentos vividos e que jamais serão esquecidos por mim. Espero que um dia possamos nos encontrar novamente para lembrar as festas, os momentos alegrias, os almoços nos dias de domingo, as brigas e principalmente da amizade que se formou entre nós.

Agradeço imensamente a Reginaldo Arruda Júnior (juninho), amigo de longa data que, muito me auxiliou nas disciplinas de mestrado, reservando longas horas do seu tempo a mim.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da CAPES, a quem agradeço.

*“O mundo não está nos seus livros e mapas. Ele está lá fora!”*  
*Gandalf (O Hobbít)*

# Resumo

Enquanto que a maioria das pesquisas na área de transistores orgânicos de efeitos de campo (OFETs) concentra-se no desenvolvimento e na caracterização do semicondutor orgânico, a camada dielétrica ocupa um importante lugar no desempenho do dispositivo. Este trabalho tem o objetivo de estudar os efeitos da massa molecular, grau de hidrólise e reticulação sobre o desempenho do PVA para uso como material dielétrico em OFETs. Com esta finalidade, estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS) e filmes poliméricos foram preparados e caracterizados física e quimicamente. A estrutura do polímero foi analisada por meio de análises de TGA, DSC e espectros de fotoluminescência, enquanto a caracterização elétrica do filme foi baseada no estudo de capacitores, através de medidas  $I-V$  e  $C-V$ . A reticulação apresentou o maior impacto sobre as propriedades do polímero, seguido pelo grau de hidrólise, devido à sua grande influência sobre a mobilidade da cadeia. Um aumento na mobilidade da cadeia afetou positivamente a resposta dielétrica e negativamente a capacidade de isolamento, gerando a necessidade de compromisso entre estas duas propriedades. A maior desvantagem encontrada foi à alta sensibilidade dos filmes às condições ambientais, especialmente a umidade. O melhor desempenho para isolante orgânico foi obtido a partir de amostras de PVA não completamente hidrolisado.

# Abstract

For as much as the research in the Organic Fields Effect Transistors focus in the development and characterization of organic semiconductor, the dielectric layer occupies a mainly place in device performance. This work aims to study the effects of molecular weight, degree of hydrolysis and crosslinking on the performance of PVA as dielectric material in OFETs. For this purpose, MIS structures and polymeric films were characterized. The polymer structure was analysed by TGA, DSC and photoluminescence while the electrical characterization of the film was based on the study of MIS capacitors. Crosslinkage presented the major impact on the polymer properties followed by degree of hydrolysis due to their large influence on chain mobility. An increase on chain mobility affects positively dielectric response and negatively insulation capacity, generating the need of compromise between these two properties. The major drawback encountered for PVA as dielectric was the high sensitivity of the films to environmental conditions especially moisture. The best performance for organic insulator was obtained from partially hydrolysed PVA sample.

# Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Estrutura planar de um transistor de efeito de campo (FET) de canal n. Adaptado de [6]. .....	2
<b>Figura 2</b> - Esquema de um capacitor de placas paralelas com tensão $V$ aplicada.....	4
<b>Figura 3</b> - Comportamento das bandas de energia em um capacitor MOS para diferentes tensões ( $V$ ). Adaptado de [5]......	5
<b>Figura 4</b> - Esboço de curvas $C$ - $V$ de um capacitor MOS ideal de substrato tipo- $p$ . Adaptado de [1]......	7
<b>Figura 5</b> - Monômero de etileno que após a polimerização origina uma cadeia de polietileno. Adaptado de [37]. .....	14
<b>Figura 6</b> - Tipos de cadeias poliméricas mais comuns; (a) linear; (b) ramificada; e (c) com ligações cruzadas. .	14
<b>Figura 7</b> - Estrutura do polímero amorfo e semicristalino. ....	15
<b>Figura 8</b> - Representação da estrutura do $\text{SiO}_2$ na formação do <i>quartzo</i> amorfo. Adaptado de [39]. ....	16
<b>Figura 9</b> - Variação do volume específico com o aumento da temperatura, para um sólido amorfo, um polímero semicristalino e um sólido cristalino, respectivamente. Adaptado de [35]. ....	19
<b>Figura 10</b> - Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino. Adaptado [34]......	20
<b>Figura 11</b> - Estrutura de lamelas. Adaptado de [43]. .....	21
<b>Figura 12</b> - Estrutura de um esferulito polimérico. Adaptado de [44]......	21
<b>Figura 13</b> - Gráfico de tensão - deformação para os polímeros plásticos (A), flexíveis (B) e elastômeros (C). ..	22
<b>Figura 14</b> - Estrutura de cadeias poliméricas sendo unidas por <i>crosslink</i> . Adaptado de [47]......	25
<b>Figura 15</b> - Reação de reticulação entre o PVA e o GA na presença de $\text{H}^+$ . Adaptado de [49]......	26
<b>Figura 16</b> - Mecanismo de reação de reticulação entre o PVA e o ADC na presença de UV. Adaptado de [50].	26
<b>Figura 17</b> - <i>Band gap</i> para o metal, semicondutor e isolante. ....	27
<b>Figura 18</b> - Esquema representando moléculas de água; (a) sem campo elétrico aplicado e (b) na presença de campo elétrico.....	28
<b>Figura 19</b> - Variação da susceptibilidade do dielétrico com a frequência do campo. Adaptado de [5]. .....	31
<b>Figura 20</b> - Ilustração dos mecanismos de polarização. ....	31
<b>Figura 21</b> - Perda ( <i>loss</i> ) ao aplicar uma tensão $V$ alternada: (a) diagrama do circuito, (b) gráfico da relação corrente-voltagem. Adaptado de [57]. ....	34
<b>Figura 22</b> - Condutividade elétrica de diversos tipos de materiais. ....	35
<b>Figura 23</b> - Segmento de uma molécula de Poliacetileno.....	36
<b>Figura 24</b> - Reação química para a obtenção do PVA: (a) polimerização do acetato de vinila resultando no poli (acetato de vinila); (b) reação de hidrolização do poli (acetato de vinila) tendo como produto final o PVA. ....	37
<b>Figura 25</b> - Benzoato de Sódio em pó. ....	41
<b>Figura 26</b> - O Bicromato de Amônia. ....	41

<b>Figura 27</b> - Esquema de como é feita a deposição por <i>spinner</i> . Adaptado de [70].	<b>43</b>
<b>Figura 28</b> - Esquema de uma estrutura do tipo MIS. Adaptado de [72].	<b>44</b>
<b>Figura 29</b> - Amostra vista ao microscópio óptico após realizar deposição dos contatos de Al.	<b>45</b>
<b>Figura 30</b> - Esquema de um equipamento de análise TGA. Adaptado de [73].	<b>47</b>
<b>Figura 31</b> - Termograma característico de uma DSC. É possível identificar valores de $T_g$ , $T_m$ e $T_c$ .	<b>48</b>
<b>Figura 32</b> - Esquema do medidor de curvas <i>I-V</i> . Adaptado de [72].	<b>49</b>
<b>Figura 33</b> - Esquema do sistema de medidas <i>C-V</i> de alta frequência. Adaptado de [72].	<b>50</b>
<b>Figura 34</b> - Curvas <i>I-V</i> para o PVA-1 com diferentes agentes reticulantes depositados a uma velocidade de 2000 rpm. As duas amostras foram preparadas e medidas exatamente da mesma forma. Resultados semelhantes foram observados para as outras amostras de PVA.	<b>53</b>
<b>Figura 35</b> - Curvas <i>I-V</i> comparativas para o PVA-1 utilizando ADC ou GA como agente reticulante. Os filmes foram depositados por <i>spin coating</i> a 2000 rpm.	<b>53</b>
<b>Figura 36</b> - Gráfico das medidas de TGA e DTG para os PVA's sem agente reticulante. Nesta figura 201-0, 202-0, 203-0 e 204-0 correspondem a PVA-1, PVA-2, PVA-3 e PVA-4 respectivamente.	<b>55</b>
<b>Figura 37</b> - Gráfico das medidas de TGA e DTG para PVA's com ADC. O padrão de cores é o mesmo adotado na figura anterior; O dígito 1 ao final do número indica que a presença de ADC na amostra.	<b>56</b>
<b>Figura 38</b> - Medidas de TGA e DTG para as amostras de PVA; (a) e (c) TGA sem e com agente reticulante, respectivamente; (b) e (d) DTG sem e com agente reticulante respectivamente.	<b>56</b>
<b>Figura 39</b> - Gráfico de DSC (2º aquecimento) para amostras de PVA sem agente reticulante. Os PVA's mais hidrolisados, PVA-2 e PVA-4, possuem menores valores de $T_g$ e $T_m$ mais elevadas.	<b>58</b>
<b>Figura 40</b> - Medidas de DSC para amostras com e sem ADC para efeito de comparação. As curvas que se encontram na parte inferior da figura são das amostras contendo ADC.	<b>59</b>
<b>Figura 41</b> - Curvas de DSC para as amostras de PVA com (curvas cheias) e sem (curvas vazias) agente reticulante.	<b>60</b>
<b>Figura 42</b> - Medidas de fotoluminescência para as amostras com e sem ADC.	<b>61</b>
<b>Figura 43</b> - Curvas <i>C-V</i> medidas da acumulação para inversão e da inversão para acumulação.	<b>62</b>
<b>Figura 44</b> - Gráficos de constante dielétrica relativa (curvas acima) de $\tan \delta$ (curvas abaixo) com temperatura e frequências variáveis para o PVA-1 sem ADC. No lado direito da figura é possível verificar os intervalos de temperatura utilizados. As curvas com pontos vazios indicam medidas realizadas com o aumento de temperatura.	<b>64</b>
<b>Figura 45</b> - Gráficos de constante dielétrica relativa (curvas acima) de $\tan \delta$ (curvas abaixo) com temperatura e frequências variáveis para o PVA-1 com ADC. No lado direito da figura é possível verificar os intervalos de temperatura utilizados. As curvas com pontos vazios indicam medidas realizadas com o aumento de temperatura.	<b>64</b>
<b>Figura 46</b> - Variação da constante dielétrica em função da frequência e da temperatura.	<b>66</b>
<b>Figura 47</b> - Variação de $\tan \delta$ em função da frequência e da temperatura.	<b>66</b>
<b>Figura 48</b> - Medidas <i>I-V</i> preliminares para amostras de PVA-1 e PVA-2 sem e com ADC.	<b>68</b>
<b>Figura 49</b> - Medidas <i>I-V</i> para os quatro tipos de PVA com ADC (pontos vazios) e sem ADC (pontos cheios).	<b>69</b>

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físicas do PVA 100% hidrolisado [51]. .....	38
<b>Tabela 2</b> - Características dos PVA adquiridos. ....	40
<b>Tabela 3</b> - Algumas das técnicas existentes na análise térmica e as propriedades físicas medidas por estas. ....	46
<b>Tabela 4</b> - Classificação dos grupos de soluções preparadas.....	52
<b>Tabela 5</b> - Resumo das transições de TGA obtidas a partir da Figura 39.....	57
<b>Tabela 6</b> - Transições térmicas obtidas da Figura 42.....	60
<b>Tabela 7</b> - Cargas móveis calculadas a partir dos gráficos da Figura 37. ....	62
<b>Tabela 8</b> – Espessuras, em manômetros, das amostras utilizadas na Figura 49.....	69

# Sumário

CAPÍTULO 1 Introdução .....	1
1.1 - O Transistor.....	2
1.2 - O Capacitor MOS.....	3
1.3 - Importância do Dielétrico na Estrutura MOS .....	8
1.4 - Dielétrico Para Eletrônica Orgânica.....	9
1.5 - Proposta de Trabalho.....	12
CAPÍTULO 2 PVA Como Dielétrico em Eletrônica Orgânica.....	13
2.1 - Polímeros.....	13
2.2 - Comportamento Térmico dos Polímeros.....	17
2.2.1 - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) .....	17
2.2.2 - Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) .....	18
2.2.3 - Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) .....	19
2.3 - Comportamento Mecânico dos Polímeros .....	20
2.3.1 - Módulo de Young .....	21
2.3.2 - Deformação Elástica e Plástica em Polímeros Semicristalinos .....	23
2.3.3 – Viscoelasticidade .....	24
2.3.4 - Reticulação em Polímeros.....	24
2.4 - Comportamento Elétrico dos Polímeros .....	27
2.4.1 - Polarização .....	28
2.4.2 - Condução nos Polímeros.....	35
2.5 - Propriedades Físicas e Químicas do PVA.....	36
CAPÍTULO 3 Metodologia .....	40
3.1 - Preparação das Amostras .....	40
3.1.1 - Limpeza RCA.....	42

3.1.2 - Deposição por <i>Spinner</i> .....	42
3.1.3 - Recozimento.....	43
3.1.4 - Medidor de Espessura .....	43
3.1.5 – Deposição dos Contatos de Alumínio .....	44
3.1.6 - Medida de Espessura dos Contatos de Al .....	45
3.2 - Caracterização Térmica.....	45
3.2.1 - Medidas de TGA .....	46
3.2.2 - Medidas DSC .....	47
3.3 – Fotoluminescência .....	48
3.4 – Caracterização Elétrica .....	48
3.4.1 - Medidas <i>I-V</i> .....	49
3.4.2 - Medidas <i>C-V</i> .....	49
3.4.3 - Espectroscopia Dielétrica .....	50
CAPÍTULO 4 Resultados e Discussões .....	51
4.1 - Quanto ao Agente Reticulante.....	51
4.2 – TGA e DTG .....	54
4.3 – DSC .....	57
4.4 - Fotoluminescência.....	60
4.5 - Curvas <i>C-V</i> .....	61
4.6 - Constante Dielétrica Relativa e $\tan \delta$ .....	63
4.7 - Curvas <i>I-V</i> .....	67
CAPÍTULO 5 Conclusões .....	71
Referências .....	72

## CAPÍTULO 1

# Introdução

Pode-se afirmar que o final do século XX e início do XXI foram e continuam sendo marcados por inúmeros avanços tecnológicos em diversas áreas de interesse da humanidade. Dentre estes, o computador é sem sombra de dúvidas o objeto que teve maior contribuição em tais avanços. Desde a utilização do Silício (Si) como principal fonte de criação de dispositivos eletrônicos como diodos, transistores, CI's (sigla de Circuitos Integrados), etc., progressos foram feitos na obtenção de memórias, processadores e diversos dispositivos eletrônicos que foram se tornando cada vez menores, mais complexos e com maiores velocidades de processamento.

Responsável por todo o avanço tecnológico atual que a civilização humana experimenta, a Microeletrônica teve papel fundamental nas últimas décadas. Caminhando a passos largos sua história é longa em um breve período de tempo e o impacto causado por ela, nunca antes foi observado. Muitos estudiosos e autores proclamam que estamos na “idade do silício” [1]. E não pra menos, pois, esta domina o mercado mundial, ultrapassando até mesmo indústrias automobilísticas e petrolíferas [1]. Para se ter ideia, cientistas temem por um verdadeiro caos caso as tecnologias e meios de comunicação sejam afetados de alguma maneira em escala global, como por exemplo, através de erupções solares [2].

Antes dos estudos envolvendo semicondutores o termo “microeletrônica” não era empregado, pois, a miniaturização em escala micrométrica não era possível, já que nesse período (1906 – 1960) as válvulas eram principal tecnologia utilizada em eletrônica na época. As válvulas deram origem a eletrônica, mas, as mesmas eram frágeis, aqueciam muito e eram de difícil manutenção.

Atualmente, a microeletrônica está inserida nas mais diversas áreas de consumo, pesquisa e desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Graças a ela os computadores, celulares, televisores, entre outros dispositivos eletrônicos se tornaram alguns dos bens de

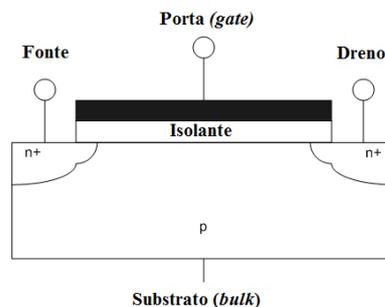
consumo mais desejados atualmente. Esse grande desenvolvimento tecnológico observado deve-se muito à enorme evolução da microeletrônica ligada diretamente a fabricação de CI's [3].

## 1.1 - O Transistor

Aproximadamente em 1947 três grandes cientistas (J. Bardeen, W. Brattain e W. Shockley) trabalhando nos laboratórios da *Bell Telephone* desenvolveram um dispositivo capaz de controlar a corrente elétrica em semicondutores sendo este chamado de transistor [4]. Mais tarde, os transistores estariam presentes na maioria dos dispositivos eletrônicos, possibilitando a diminuição em uma escala antes inimaginável dos circuitos eletrônicos.

As principais aplicações dos transistores estão na amplificação e chaveamento de sinais. Atualmente existem vários tipos de transistores sendo que o MOSFET (sigla de *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor*) (Figura 1) merece atenção especial, pois, este está presente em grande parte da tecnologia que utilizamos atualmente, tais como: rádios, computadores, celulares, televisores, etc. Neste tipo de transistor o controle da corrente no canal é feito por meio do campo elétrico.

É possível observar na Figura 1 duas regiões tipo  $n^+$  difundidas (ou implantadas) em um substrato do tipo  $p$  pelo processo de dopagem. A fonte e o dreno são ligados ao circuito por conexões de alumínio, por exemplo. Quando uma determinada tensão é aplicada na porta ( $V_g \neq 0$ ), ocorre a formação de um canal de condução no substrato semiconductor, que é mantido fora de contato com a porta através de uma camada isolante (óxido). Caso não haja tensão aplicada na porta ( $V_g = 0$ ) enquanto houver tensão entre os terminais de fonte e dreno, não haverá formação de canal. Logo, não haverá corrente.



**Figura 1** - Estrutura planar de um transistor de efeito de campo (FET) de canal n. Adaptado de [6].

Quando uma tensão positiva, por exemplo, for aplicada no eletrodo de porta ( $V_g > 0$ ), cargas positivas presentes no material semicondutor serão repelidas e cargas negativas serão induzidas na interface isolante-semicondutor. Com isso, haverá formação de canal condutor entre fonte e dreno, promovendo corrente elétrica no circuito [5][6].

Com o surgimento da tecnologia CMOS (sigla de *Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor*) deu-se início a criação das CI's através da junção de transistores tipo *n*-MOS e tipo *p*-MOS, algo que até então não havia sido realizado. As vantagens proporcionadas por esse tipo de tecnologia são inúmeras, sendo que se podem citar duas principais: o baixo consumo de energia (ocasionando assim baixa dissipação de calor) e a alta densidade de integração dos circuitos. Devido a tais características, circuitos CMOS são também largamente utilizados em calculadoras, relógios digitais, e outros dispositivos alimentados por pequenas baterias.

Na próxima seção será discutida a formação do canal condutor analisando o comportamento das cargas presentes na estrutura MOS (sigla de Metal-Óxido-Semicondutor).

## 1.2 - O Capacitor MOS

Capacitores são componentes que tem função de armazenar energia através de campo elétrico. São amplamente utilizados em circuitos eletrônicos presentes em flashes de máquinas fotográficas, GPS (sigla de *Global Positioning System*), televisores, lâmpadas fluorescentes, etc.

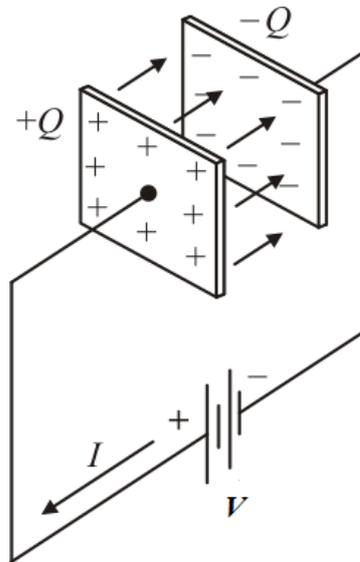
O exemplo mais comum de capacitor é o de placas paralelas, cujo modelo por ser visualizado na Figura 2, na qual as placas condutoras são separadas por certa distância e isoladas entre si por um isolante. Como as placas estão isoladas pelo dielétrico, depois de carregadas, o capacitor mantém essas cargas elétricas em sua estrutura. Quando o capacitor estiver carregado, se ele receber mais carga, sua diferença de potencial é aumentada proporcionalmente. No entanto, a carga que pode ser armazenada pelo capacitor é limitada. Caso a carga torna-se excessiva, ocorrerá o rompimento do dielétrico e o posterior descarregamento do capacitor [7].

A carga armazenada em um capacitor como o representado na Figura 2 pode ser definida pela equação.

$$q = CV \quad [1].$$

Como dito aqui, os capacitores tem grande importância para eletrônica e microeletrônica, em especial o capacitor MOS, na qual sua estrutura básica consiste em uma fina camada de Dióxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ) prensada entre um metal, podendo ser Alumínio (Al) por exemplo, e o substrato de Si.

Para entender como se dá o funcionamento deste dispositivo, é necessário analisar o que ocorre com as bandas de energia nas três regiões do mesmo, quando um determinado potencial  $V$  é aplicado entre o terminal de porta e o semicondutor. É importante ressaltar que em um capacitor MOS ideal, não existem cargas no óxido assim como sua resistência é infinita [3][8][9].



**Figura 2** - Esquema de um capacitor de placas paralelas com tensão  $V$  aplicada.

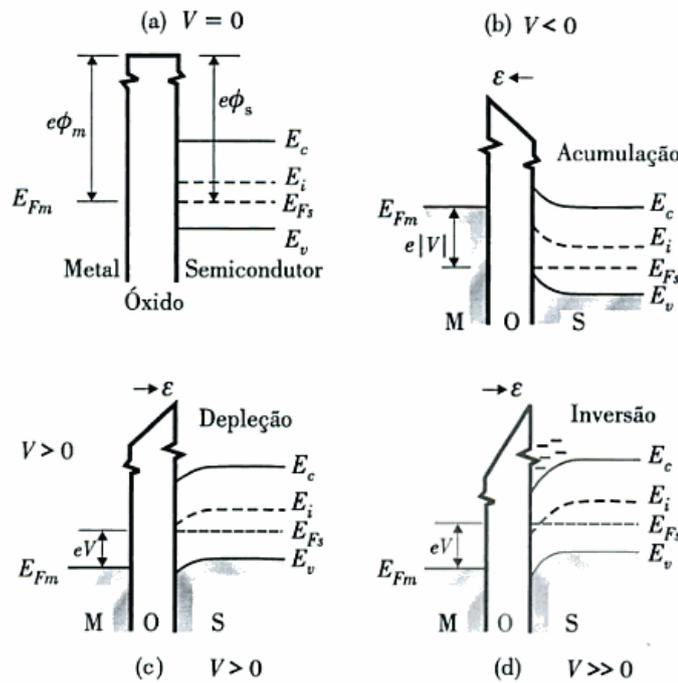
De acordo com a Figura 3 temos:  $e\phi_m$  = função trabalho do metal;  $e\phi_s$  = função trabalho do semicondutor;  $E_c$  = nível de energia da banda de condução do semicondutor;  $E_v$  = nível de energia da banda de valência do semicondutor;  $E_i$  = nível de Fermi no semicondutor intrínseco;  $E_{Fm}$  e  $E_{Fs}$  = nível de *Fermi* do metal e do semicondutor respectivamente.

Quando os três materiais são postos em contato na condição de equilíbrio térmico e  $V = 0$  [Figura 3 (a)], os níveis de Fermi do metal e do semicondutor são iguais, sendo tal situação chamada de “condição de banda plana”. Assim sendo,  $e\phi_m = e\phi_s$ . Vale ressaltar que

na Figura 3 as grandezas são definidas em relação ao nível da banda de condução do óxido e não ao nível de vácuo.

Quando uma tensão  $V < 0$  [Figura 3 (b)] é aplicada à porta, ocorre o aparecimento de cargas negativas no metal e cargas positivas no semicondutor, fenômeno semelhante ao que ocorre em um capacitor de placas paralelas. Essas cargas criam um campo elétrico  $\mathcal{E}$  no sentido do semicondutor para o metal. Como o semicondutor é do tipo- $p$ , os portadores majoritários são lacunas (também chamados de buracos) e correspondem às cargas positivas. Tal fenômeno é denominado “**acumulação**” de lacunas.

É possível observar ainda que a curvatura (pra cima) das bandas de energia do semicondutor é devida a expressão abaixo. Pelo fato de não haver corrente por causa do isolante, o nível de Fermi do semicondutor permanece constante. Assim, a  $E_i$  se afasta do nível  $E_{Fs}$  na interface.



**Figura 3** - Comportamento das bandas de energia em um capacitor MOS para diferentes tensões ( $V$ ). Adaptado de [5].

$$E_{Fm} - E_{Fs} = e|V| \quad [2].$$

O cálculo da concentração de lacunas pode ser feito utilizando a equação [3]

$$p = n_i e^{(E_i - E_{F_s})/k_B T} \quad [3]$$

onde,  $p$  = concentração de lacunas;  $n_i$  = número de portadores intrínsecos;  $k_B$  = constante de Boltzmann e  $T$  = temperatura. Ou seja, a concentração de lacunas cresce exponencialmente com a diferença  $E_i - E_{F_s}$ .

Quando a tensão aplicada no eletrodo de porta é positiva [Figura 3 (c) e (d)], podem ocorrer duas situações:  $V > 0$  e  $V \gg 0$ .

Caso  $V > 0$ , a curvatura das bandas é contrária (para baixo) daquelas representada pela Figura 3 (b). Isso porque a concentração de lacunas diminui próximos ao óxido, pois,  $E_i$  se aproxima de  $E_{F_s}$ . Basicamente, o semiconductor fica carregado negativamente e o metal carregado positivamente. Diz-se então que o capacitor está em estado de “**depleção**”.

Para  $V$  ainda maior, A energia  $E_i$  na interface cai abaixo do nível  $E_{F_s}$ . Isto ocorre pelo fato de existir uma tensão crítica ( $V_c$ ) transformando os elétrons em portadores majoritários na interface. Este fenômeno é chamado de “**inversão**”, pois, o semiconductor tipo- $p$  passa a comportar-se como tipo- $n$  por ação de uma tensão aplicada a porta e não por causa de uma dopagem [3][5][8].

É importante salientar que a tensão aplicada no terminal de porta de um capacitor MOS ( $V_g$ ) é dividida entre o óxido ( $V_{ox}$ ) e o semiconductor ( $V_s$ ) [3][5]. Assim,  $V_g$  é dado por:

$$V_g = V_{ox} + V_s \quad [4].$$

Cargas  $Q_m$  e  $Q_s$  devido a essa tensão surgem na superfície do metal e do semiconductor, respectivamente, como em um capacitor. Logo,

$$Q_m = -Q_s = Q \quad [5].$$

A queda de potencial no isolante é relacionada com a carga através da capacitância obtida como se ele estivesse entre duas placas metálicas [5]. Assim [1],

$$V_{ox} = \frac{Q_m}{C_{ox}} = -\frac{Q_s}{C_{ox}} \quad [6]$$

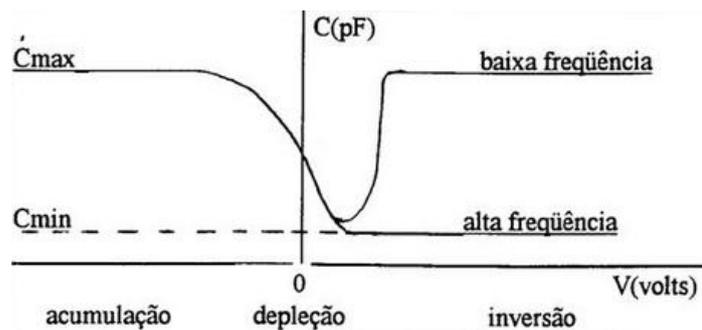
onde  $C_{ox}$  é a capacitância do óxido por unidade de área, dada por  $\epsilon_{ox}/t_{ox}$ . Ou seja [8],

$$C_{ox} (\text{F/cm}^2) = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad [7]$$

onde  $t_{ox}$  é a espessura do óxido e  $\epsilon_{ox}$  é a constante dielétrica do óxido.

A Figura 4 ilustra as curvas  $C$ - $V$  de um capacitor MOS ideal de substrato tipo- $p$  para duas condições de medidas: baixa e alta frequência. É possível observar nesta figura que, em qualquer uma das condições, todas as medidas dão o mesmo valor de capacitância para um  $V_g$  negativo. Na região de acumulação, a estrutura funciona como um capacitor de placas paralelas, tendo a capacitância máxima dada por:

$$C_{max} = C_{ox} \quad [8].$$



**Figura 4** - Esboço de curvas  $C$ - $V$  de um capacitor MOS ideal de substrato tipo- $p$ . Adaptado de [1].

Dentre as partes que compõem um dispositivo CMOS o isolante de porta ( $\text{SiO}_2$ ) desempenha um papel de suma importância para o bom funcionamento do dispositivo. Como o próprio nome sugere, a função deste é realizar o isolamento entre o substrato condutor e o eletrodo de porta, como representado na Figura 1. Isso acontece porque de forma geral, os isolantes possuem alto valor de *band gap* (para o  $\text{SiO}_2$ , por exemplo, este valor está em torno de 9 eV), o que implica uma grande dificuldade de existência de elétrons que tenham adquirido energia suficiente pra se transferir do nível de valência para o de condução.

## 1.3 - Importância do Dielétrico na Estrutura MOS

O SiO<sub>2</sub> foi e continua sendo o dielétrico de porta mais utilizado na indústria da microeletrônica desde a sua descoberta em meados de 1959 pelo grupo de pesquisas da *Bell Laboratories*. Crescido sobre o substrato de Si através de processos térmicos, o SiO<sub>2</sub> foi decisivo para que a tecnologia que antes a base de Ge fosse substituída, já que, este além de realizar o isolamento entre o eletrodo metálico e o substrato condutor, possui excelentes características elétricas no que diz respeito à passivação do Si fazendo com a quantidade de estados eletrônicos na superfície seja reduzida, aumentando assim a condutividade do material [10]. Além de ser instável termicamente nas temperaturas de fabricação, o óxido nativo do Ge não forma interfaces dielétrico/semicondutor de qualidade.

A espessura do isolante de porta pode variar entre 2 nm a 100 nm [1]. Porém, a crescente necessidade de miniaturização dos dispositivos a base de Si chegou praticamente ao seu limite. Um exemplo clássico disso é a previsão feita por Gordon Moore, em 1965, de que a quantidade de transistores presentes em um processador dobraria a cada 18-24 meses [11]. Uma das consequências direta dessa necessidade reside no fato de que a espessura do isolante foi reduzida a valores próximos de 1nm, ocasionando assim, problemas no aumento de correntes de fuga [10]. Com estas dimensões efeitos de tunelamento quântico já não são mais desprezíveis. Desta forma, torna-se necessária a pesquisa de novos materiais como os *high-k* e orgânicos, a fim de reduzir esses efeitos.

Uma das principais limitações no uso de OFET's é resultado das altas tensões de operações que esses materiais exigem, geralmente excedendo 20V. Isso faz com que a potência dissipada pelo dispositivo seja muito alta já que,

$$I_{Dlinear} = \frac{W}{L} \mu C_i \left[ (V_P - V_L)V_D + \frac{V_D^2}{2} \right] \quad [9]$$

onde  $W$  e  $L$  são a largura e o comprimento do canal.  $C_i$  é a capacitância do isolante por unidade de área,  $V_P$  e  $V_D$  são as tensões de porta e dreno, e  $V_L$  a tensão limiar. É possível observar na equação [9] a dependência que a corrente do dreno ( $I_D$ ) tem com a capacitância do isolante em questão. Logo, o impacto do material dielétrico no desempenho do transistor pode ser descrito pela capacitância ( $C_i$ ) do mesmo, sendo dada por:

$$C_i = \varepsilon_0 \varepsilon_i \frac{A}{d} \quad [10]$$

onde,  $A$  é área do eletrodo de porta,  $d$  a espessura do dielétrico,  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_i$  é a permissividade do vácuo e a constante dielétrica relativa do material respectivamente. Portanto, uma camada mais fina do dielétrico ou uma alta permissividade irá resultar em tensões de operação menores, para o mesmo semicondutor e mesmas dimensões do transistor. De acordo com a equação [10], isso é possível diminuindo-se a espessura ( $d$ ) do material isolante ou aumentando-se a constante dielétrica ( $\varepsilon_i$ ) do mesmo.

Dielétricos de espessuras extremamente pequenas reduzem os valores de tensões para abaixo de 1 V com baixa corrente de fuga, entretanto, a produção de filmes dielétricos muito finos e em grandes áreas ainda é muito difícil, fato que torna inviável a produção de dispositivos flexíveis de baixo custo [12].

A alternativa seria então utilizar materiais com alta constante dielétrica na criação dos OFET's permitindo assim, a utilização de filmes dielétricos relativamente espessos. Contudo as técnicas e processos de deposição impossibilitam aplicações em substratos flexíveis.

## 1.4 - Dielétrico Para Eletrônica Orgânica

Para suprir a demanda e continuar promovendo o consumo, grandes investimentos são feitos pelas indústrias de *hardware* e *software* na pesquisa de novos processos de fabricação, materiais, arquitetura, *design*, etc. Com relação a novos materiais que tendem algum dia, substituir o Si como matéria prima, grandes esforços estão sendo feitos na pesquisa de componentes orgânicos. Além de apresentarem características elétricas semelhantes aos materiais semicondutores inorgânicos como Silício, Germânio (Ge) e o Arseniato de Gálio (ArGa), os orgânicos possuem a vantagem de serem flexíveis. Essa característica possibilita maior diversidade de aplicações quando comparado aos materiais inorgânicos [5].

Na busca de semicondutores orgânicos que possam vir a substituir o Si, grande atenção também está sendo voltada ao material isolante a ser usado no lugar do SiO<sub>2</sub>, já que, a flexibilidade é um dos pontos fortes da eletrônica orgânica, é necessário obter-se um isolante onde a rigidez mecânica não seja um empecilho para o funcionamento do dispositivo. Sendo

assim, é necessária a escolha de um isolante que possua boas características para a criação de um dispositivo OFET.

Outro ponto vital reside no custo de produção dos dispositivos, sejam eles orgânicos ou não. Uma das grandes vantagens que tornaram o Si a principal matéria prima da microeletrônica reside no fato deste ser abundante e relativamente com baixo custo de produção.

Até a década de 70, os orgânicos eram utilizados como isolantes em dispositivos eletrônicos, visto que estes não permitiam a passagem de corrente elétrica. Atualmente esta é uma ideia ainda válida, no entanto, tal foco começou a ser revisto quando Y. W. Park em 1977, orientado do pesquisador H. Shirakawa, descobriu acidentalmente a condutividade nos materiais orgânicos. Estes passaram a ser utilizados não só como isolantes elétricos, mas também como semicondutores e condutores orgânicos, abrindo inúmeras possibilidades em aplicações tecnológicas [12].

Grandes investimentos em pesquisas e aplicações estão sendo feitos atualmente na área de eletrônica orgânica [13]. Isso porque características como facilidade de produção e aplicação, flexibilidade e baixo custo de produção chamam a atenção de pesquisadores e empresas interessados nessa nova área da microeletrônica [14][15]. Áreas essas que vão desde diodos emissores de luz [16], células fotovoltaicas [17] a OFET's (sigla de *Organic Field Effect Transistor*), ou transistores de efeito de campo [18].

Muitos polímeros foram utilizados em pesquisas na tentativa de se encontrar aquele que unisse as melhores características de isolamento, baixo custo e facilidade de aplicação e/ou produção. Entre eles, Poli (4-vinil fenol) [19], Poliamidas [20], Poli (*Metil Methacrilate*) [21], etc. Contudo os processos de fabricação e integração se tornaram inviáveis por fatores como degradação do material e pelo custo na produção do dispositivo eletrônico.

Sendo assim o PVA (sigla de *Polyvinyl Alcohol*), ou Álcool Polivinílico, surge como um polímero sintético alternativo em relação a outros isolantes de porta orgânicos devido ao baixo custo de material, facilidade de aplicação, simplificação no processo de produção [14][12].

Apesar ser recente, a eletrônica orgânica já rende frutos seja na área de semicondutores ou na questão de isolamento. É possível encontrar na literatura, dispositivos como memórias orgânicas, onde o isolante de porta, com espessura de 120 nm, é feita usando PMMA (*Polymethyl Methacrylate*) [21].

Dois pesquisadores da *Hamburg University of Technology* utilizaram uma combinação de polímeros thiol-ene (compostos thiol funcionalizado e um monómero de éter

vinílico) para a formação de um dielétrico com 500 nm de espessura projetado em uma estrutura tipo MIS (sigla de Metal-Isolante-Semicondutor) [22]. Os resultados demonstraram que os dispositivos fabricados com esse dielétrico possuem baixa curva de histerese pelo fato da baixa concentração de íons no material, ou seja, baixa concentração de cargas móveis.

Um dos principais problemas relatados por pesquisadores na área da eletrônica orgânica reside no fato de que os dispositivos polarizados necessitam de uma alta tensão de operação, algo que não é observado na eletrônica inorgânica. Isso está diretamente ligado ao dielétrico de porta do dispositivo, pois, isolantes orgânicos tem constante dielétrica e, conseqüentemente, requerem uma tensão de operação superior a 30 V. Contudo, um dielétrico com baixo custo de produção e facilidade de aplicação foi obtido através de partículas dispersas de BT (sigla de *Barium Titanate*) em um polímero viscoso denominado SU-8, na qual os pesquisadores relatam sucesso na obtenção de OFET's operados com baixa tensão [23].

Polímeros dielétricos *high-k* também são objetivos de pesquisas em OFET's. Utilizando o polímero CEP (sigla de *Cyanoethylated Pullulan*) como dielétrico de porta depositado por *spin-coated*, pesquisadores da Coreia relatam a baixa corrente de fuga assim como a necessidade de baixa tensão de operação do dispositivo criado [24]. Ainda segundo os autores, os dispositivos apresentaram boas propriedades elétricas mesmo ao dobrar em ângulos consideráveis. OFET com excelente estabilidade elétrica (sem histerese abaixo dos 8 V) é relatado por pesquisadores americanos que utilizaram dois dielétricos na construção de um dispositivo, sendo um deles um polímero chamado CYTOP (trata-se de um fluoropolímero amorfo) e substrato flexível de PES (sigla de *Polyethersulfone*) [25]. Ainda segundo os autores, após a exposição ao ar durante quatro meses não foram observadas alterações significativas no desempenho em quer de um único dispositivo transistor.

O próprio PVA é muito citado em trabalhos envolvendo a criação de OFET's [14] [15][26][27], porém, suas características de isolamento bem como sua estrutura físico-química ao ser utilizado como dielétrico são muito pouco exploradas, deixando discussões em aberto.

## 1.5 - Proposta de Trabalho

Este trabalho visa o estudo das características de isolamento produzidas pelo PVA ao ser usado como dielétrico de porta (também chamado de *gate*) em eletrônica orgânica. Serão feitas diversas medidas elétricas e térmicas para melhor caracterização do material.

Já existem estudos que relatam o uso do PVA como dielétrico de porta em alguns dispositivos eletrônicos [14][28][29], contudo, muito pouco é explorado e comentado sobre as características de isolamento de tal material bem como sobre a estrutura do mesmo para ser usado em tal função. Assim sendo, é proposto ao longo deste trabalho de mestrado, uma análise rigorosa e detalhada de como este material atua como dielétrico em dispositivos orgânicos do ponto de vista químico estrutural e elétrico.

## CAPÍTULO 2

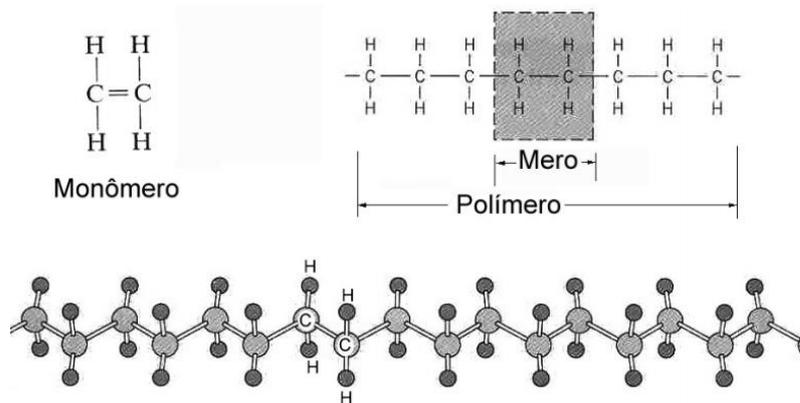
# PVA Como Dielétrico em Eletrônica Orgânica

Neste capítulo serão discutidas algumas características pertinentes aos polímeros em geral, e, portanto ao PVA. Características estas que foram separadas em três grupos principais: comportamento térmico, comportamento mecânico e comportamento elétrico. Ao final do capítulo é feita uma análise do PVA e suas características que fazem deste um material alternativo e promissor para o uso como dielétrico de porta em eletrônica orgânica.

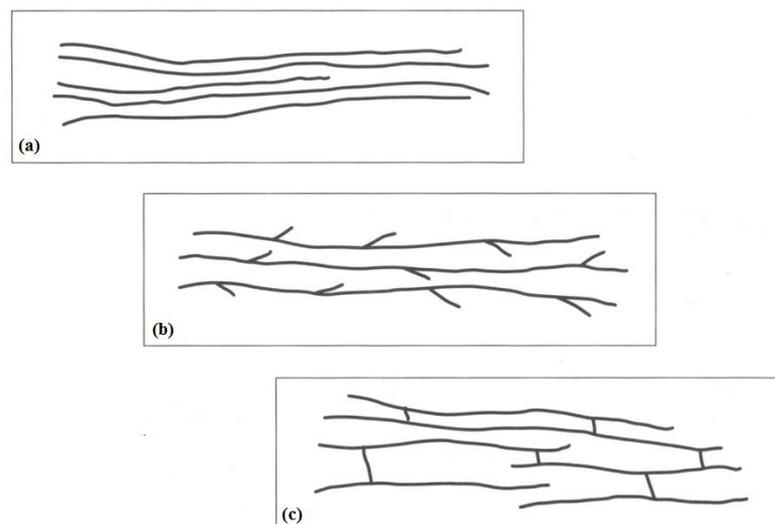
## 2.1 - Polímeros

O nome polímeros tem origem do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição) e foi criada em 1832 por Berzelius [30]. Basicamente, polímeros consistem de moléculas estruturadas em longas cadeias (macromoléculas) de elevada massa molecular, podendo estas ser lineares ou ramificadas [5]. Da união de milhares (dezenas de milhares) de meros, ligados entre si através de ligações covalentes, se origina a cadeia polimérica. A matéria prima para a produção dos polímeros é uma molécula com uma unidade de repetição denominada monômero [5][31]. As macromoléculas são obtidas através um conjunto de reações entre moléculas simples, sendo denominada polimerização [31]. O etileno, por exemplo, é um monômero que através de um processo de polimerização dá origem ao polietileno (Figura 5) [32].

O número de meros presentes em uma cadeia polimérica é denominado grau de polimerização [33]. Uma cadeia polimérica pode apresentar arquitetura variada (Figura 6), sendo elas cadeias lineares (apenas uma cadeia principal), ramificadas (que apresentam prolongamentos ao longo da cadeia principal) ou com ligações cruzadas (cadeias ligadas entre si).



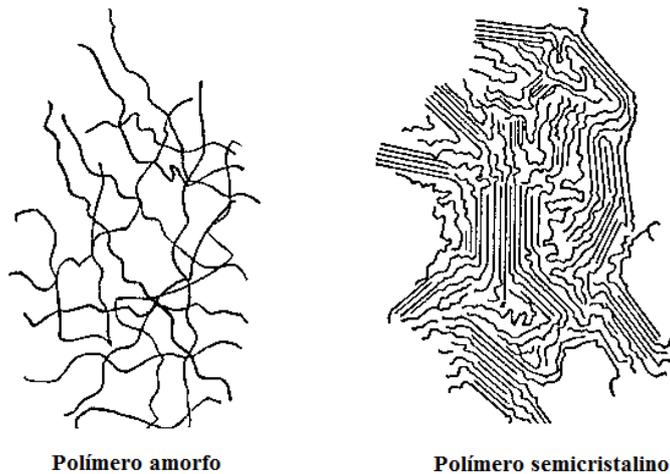
**Figura 5** - Monômero de etileno que após a polimerização origina uma cadeia de polietileno. Adaptado de [34].



**Figura 6** - Tipos de cadeias poliméricas mais comuns; (a) linear; (b) ramificada; e (c) com ligações cruzadas.

As cadeias poliméricas podem ser completamente amorfas ou semicristalinas (amorfo e cristalino ao mesmo tempo), como ilustrado na Figura 7, porém, não é possível de se obter um polímero 100% cristalino. Isso ocorre porque, durante a cristalização, a viscosidade do meio aumenta fazendo com que as cadeias não tenham mobilidade para se arranjam na estrutura cristalina. Além disso, normalmente apenas uma parte da molécula adota ordenação necessária [31].

De forma geral, a cristalinidade pode ser definida como uma ordenação de matéria no espaço, com repetição regular de grupos atômicos ou moleculares e, no caso dos polímeros essa ordenação é influenciada por fatores como: estrutura química, presença de uma segunda molécula e condições de processamento [30][31]. Os fatores estruturais estão relacionados à estrutura química molecular. Alguns destes são [31]:



**Figura 7** - Estrutura do polímero amorfo e semicristalino.

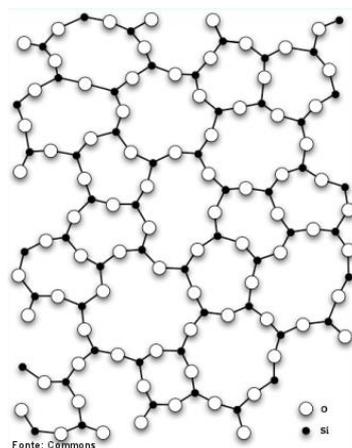
- Linearidade de cadeia – Cadeias lineares favorecem a cristalinidade facilitando o empacotamento. O mesmo não ocorre em cadeias ramificadas, pois, há dificuldade de empacotamento na região próxima da ligação da ramificação com a cadeia principal.
- Grupo lateral – A capacidade de cristalização é reduzida com a presença de grupos laterais que podem impedir quase que completamente o empacotamento regular das cadeias.
- Polaridade – Quando presente na molécula aumenta a aproximação das cadeias, facilitando o empacotamento destas.
- Rigidez da cadeia principal – Cadeias rígidas facilitam o empacotamento, pois, tendem a manter as cadeias paralelas entre si.
- Copolimerização – Um copolímero possui dois meros diferentes na cadeia principal. Isto dificulta o empacotamento das cadeias resultando em um material de baixa ou nenhuma cristalinidade.

Outros como impurezas ou aditivos, também podem afetar a cristalização de um polímero. Plastificantes quando adicionados ao PVC, por exemplo, reduzem a cristalinidade de 15% para zero, mesmo em baixas concentrações [31].

O grau de cristalinidade tem influência direta na maioria das propriedades termomecânicas de um polímero, sendo que, quanto mais alto o grau de cristalinidade, maior é a densidade, temperatura de fusão, de transição vítrea, etc. Porém, um elevado grau de

cristalinidade significa menores valores de resistência a impactos, alongação na ruptura, etc. [31].

É importante salientar que os polímeros são considerados macromoléculas, mas, a recíproca nem sempre é válida [30]. Isso ocorre pelo fato de que muitas macromoléculas não apresentam unidade de repetição. O *quartzo* ( $\text{SiO}_2$ ) (Figura 8), por exemplo, é uma macromolécula não polimérica, pois, cada átomo de silício é rodeado por quatro átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio ligado a dois átomos de silício [35].



**Figura 8** - Representação da estrutura do  $\text{SiO}_2$  na formação do *quartzo* amorfo. Adaptado de [36].

O tamanho de uma cadeia polimérica (grau de polimerização) influencia diretamente as propriedades dos polímeros. Esse é um dos fatores pelo qual as indústrias produzem polímero sintético com as propriedades necessárias para atender necessidades da sociedade. A sociedade moderna faz uso de uma grande gama de polímeros sintéticos, entre eles: o cloreto de polivinila (PVC - *Polyvinyl Chloride*) muito utilizado na indústria da construção civil (tubos, conexões, etc.), embalagens, indústria têxtil, etc. [37]; o polietileno (filmes, sacolas, plástico bolha, tampas de vasilhames, etc.) [38]; o poliéster, usado em carrocerias, caixas d'água, piscinas, etc.

Na eletrônica, os plásticos são os materiais poliméricos mais utilizados, pelo fato destes serem excelentes isolantes elétricos na cobertura de fios, conexões e fabricação de variadas peças usados nos dispositivos eletrônicos [5][31]. Contudo, nos últimos anos, novos polímeros e substâncias orgânicas descobertas, apresentam características semelhantes aos metais e semicondutores. Alguns possuem propriedades ópticas semelhantes aos semicondutores, sendo empregados em dispositivos eletroluminescentes.

## 2.2 - Comportamento Térmico dos Polímeros

Os polímeros têm suas características mecânicas relacionadas à mobilidade da cadeia polimérica. Por sua vez, a mobilidade é afetada de forma direta pela variação de temperatura, já que, esta corresponde ao grau de agitação dos átomos nas moléculas [31].

Existem pelo menos três temperaturas de transição que reúnem as informações necessárias para a compreensão do comportamento térmico dos polímeros. São elas: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ).

### 2.2.1 - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

A  $T_g$  (sigla para *Glass Transition Temperature*), ou temperatura de transição vítrea, é a temperatura na qual as cadeias poliméricas da fase amorfa começam adquirir mobilidade. Abaixo desta temperatura, o polímero encontra-se em estado vítreo, pois, suas cadeias não possuem energia suficiente para se deslocarem espacialmente. Assim, se  $T < T_g$ , o polímero encontra-se em um estado rígido e quebradiço.

Para  $T > T_g$  as cadeias já possuem energia para se movimentarem fazendo com que o polímero passe ao estado viscoelástico. Em outras palavras, nessa temperatura o polímero passa de um estado rígido (vítreo) para um estado no qual as cadeias poliméricas possuem uma maior mobilidade [39].

Uma grande densidade de ramificações reduz a mobilidade da cadeia e eleva a temperatura de transição vítrea [40]. Ligações cruzadas presentes em alguns polímeros amorfos aumentam a  $T_g$ , pois, estas restringem o movimento molecular. Dessa forma, o valor da  $T_g$  irá depender das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia, como por exemplo: grupos laterais volumosos, grupos polares, ligações duplas, etc., sendo que, a flexibilidade da cadeia diminui enquanto o valor da  $T_g$  aumenta [40]. O processo inverso também pode ocorrer com a adição de plastificantes. É importante salientar que algumas propriedades mudam (depende da temperatura) com a variação  $T_g$  sendo algumas delas: módulo de elasticidade, calor específico, índice de refração, etc.

## 2.2.2 - Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ )

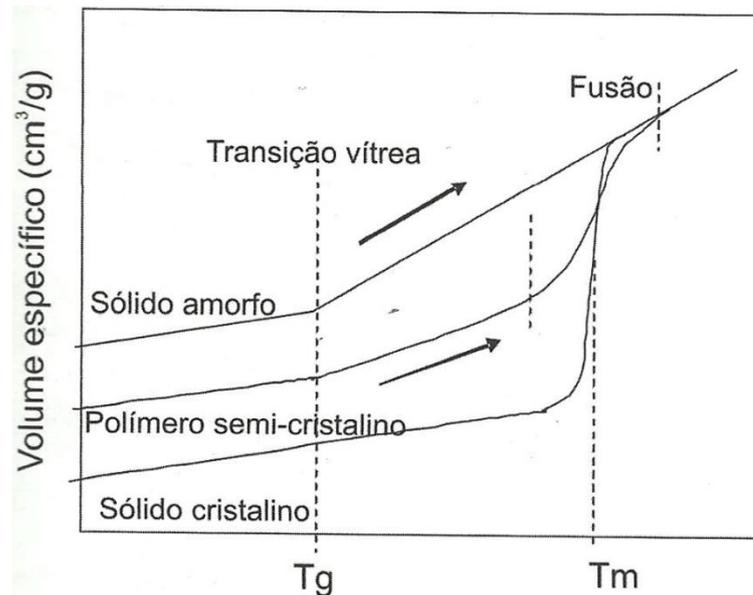
Trata-se da faixa de temperatura em que ocorre o desaparecimento das regiões cristalinas do polímero. Com o aumento da temperatura os cristalitos começam a fundir, pois, o sistema atinge o nível de energia necessário para vencer as forças intermoleculares entre as cadeias da fase cristalina [31]. Nesta temperatura o material passa do estado viscoelástico para um estado viscoso. Esta transição só ocorre na fase cristalina, logo, a  $T_m$  só é possível de se obter em polímeros semicristalinos. A  $T_m$  (sigla de *Melt Temperature*) está relacionada com mudanças termodinâmicas de primeira ordem como: volume específico, entalpia, etc.

De forma geral, é possível expressar a  $T_g$  e a  $T_m$  pela variação do volume específico em função da temperatura (Figura 9). O volume específico é uma propriedade que mede o espaço total ocupado pelas cadeias poliméricas [31]. Pode-se concluir que o aumento de temperatura provocará uma expansão no volume do material. Este aumento é esperado ser linear com a temperatura, a não ser que ocorra alguma modificação na mobilidade do sistema, o que implicaria em um mecanismo de expansão diferente.

Um sólido completamente amorfo não apresenta  $T_m$ , após este atingir a  $T_g$ , como é ilustrado na Figura 9. Isso se deve ao fato de que, partindo-se de baixas temperaturas e aumentando-as a uma taxa constante, tem-se um aumento gradativo da mobilidade, refletindo-se em uma expansão térmica linear. Ao ultrapassar a  $T_g$ , a mobilidade das cadeias aumentam, mantendo a expansão térmica linear, mas com uma taxa (inclinação da curva) maior [31]. Aumentando-se ainda mais a temperatura, se estiverem presentes cristalitos na massa polimérica, isto é, como no caso de polímeros semicristalinos, a um dado momento, será atingido um nível energético alto o suficiente para começar a fundir os cristais. A fusão de cada pequeno cristal provoca um pequeno aumento localizado e instantâneo de volume. Como existem cristais com diferentes tamanhos, existe uma faixa de temperatura (e não um valor único como no caso dos materiais puros de baixa massa molar) em que todos os cristais fundirão, provocando um aumento gradual do volume total da amostra. Nessa faixa de temperatura, o volume específico aumenta rapidamente, definindo uma mudança termodinâmica de primeira ordem. Após a fusão de todos os cristais, o polímero estará no estado fundido, e um crescimento linear da temperatura aumentará gradativamente a mobilidade das cadeias, gerando uma expansão térmica linear com taxa mais desenvolvida, pois a mobilidade nestes níveis altos de temperatura é maior. Por fim, quanto maior a fração

volumétrica cristalina presente no polímero tanto mais sua curva se afasta do comportamento do polímero amorfo [31].

A  $T_m$  pode ser alterada para um valor abaixo do normal quando há impurezas no cristal. Para um polímero semicristalino, os pontos de inflexões nas regiões  $T_g$  e  $T_m$  são bem definidos, já que, em sua estrutura estão presentes tanto fases amorfas como cristalinas.



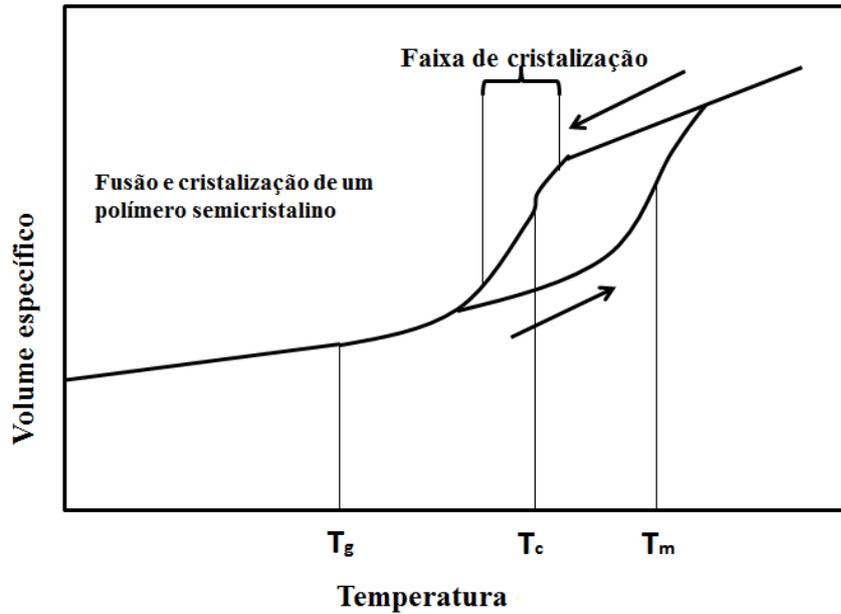
**Figura 9** - Variação do volume específico com o aumento da temperatura, para um sólido amorfo, um polímero semicristalino e um sólido cristalino, respectivamente. Adaptado de [35].

### 2.2.3 - Temperatura de cristalização ( $T_c$ )

Um polímero semicristalino apresenta uma faixa de temperatura em que grande parte das cadeias poliméricas organizam-se espacialmente de forma regular durante um processo de resfriamento. Isso ocorre quando o polímero em questão é aquecido até uma temperatura  $T > T_m$ , sendo resfriado logo em seguida, permitindo assim a formação de cristalitos na região [30]. Esta é a chamada temperatura de cristalização.

A cristalização pode ser isotérmica ou dinâmica, sendo que a primeira ocorre quando baixa-se a temperatura até certo valor ( $T_c$ ), mantendo-a constante até que ocorra toda a cristalização do polímero. O processo dinâmico se dá quando a temperatura é reduzida de forma constante.

Na Figura 10 é possível observar que a  $T_c$  localiza-se entre a  $T_g$  e a  $T_m$ .

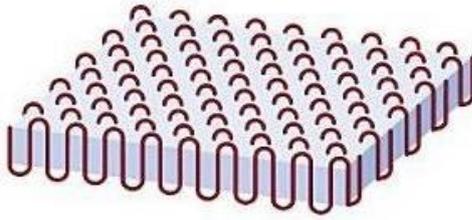


**Figura 10** - Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino. Adaptado [31].

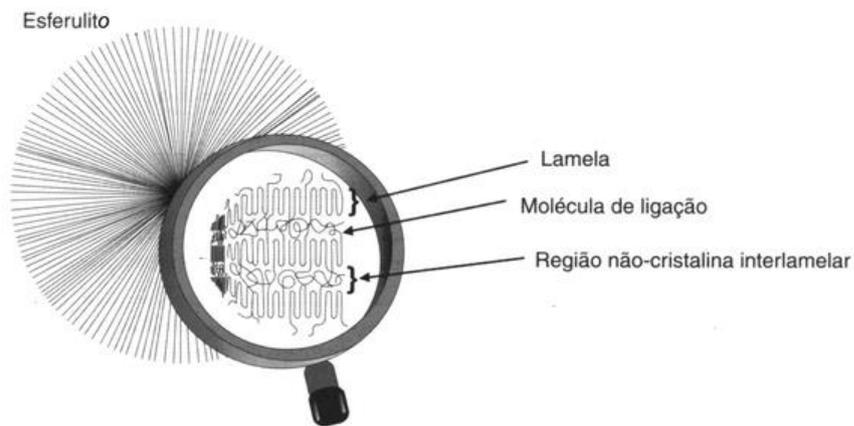
## 2.3 - Comportamento Mecânico dos Polímeros

Dois grandes fatores que tornam os polímeros amplamente utilizados em escala industrial e comercial residem no fato de que a maioria destes são materiais de baixo custo e possuem boas propriedades mecânicas. Esta última pode revelar muitas das características que um material polimérico precisa ter em determinada aplicação, seja ela industrial ou comercial. Isto se deve principalmente à capacidade que as cadeias poliméricas têm de rotacionar e sofrer torções ao longo de si.

Os cristalitos possuem alto grau de organização e alinhamento aos quais se liga a parte amorfa. As regiões cristalinas podem formar estruturas denominadas lamelas (Figura 11), sendo que estas possuem espessuras de 100 a 200 Å e aproximadamente 10 µm de comprimento [40]. A estrutura de lamelas é formada pelo fato de que as cadeias poliméricas crescem e dobram sobre si mesmas dentro do cristal. As lamelas se organizam formando uma estrutura denominada esferulitos (Figura 12). Estes são constituídos de várias lamelas que, crescem radialmente a partir de um núcleo ligado a fase amorfa. Em geral, as lamelas são paralelas umas as outras, porém, com o crescimento elas assumem diferentes posições e orientações, formando assim, estruturas radialmente simétricas.



**Figura 11** - Estrutura de lamelas. Adaptado de [40].



**Figura 12** - Estrutura de um esferulito polimérico. Adaptado de [41].

### 2.3.1 - Módulo de Young

Também chamado de módulo de elasticidade, trata-se de um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. Origina-se da energia de ligação entre os átomos do material e divide os materiais em duas classes: os rígidos e os flexíveis. Matematicamente o módulo de Young pode ser expresso pela equação abaixo

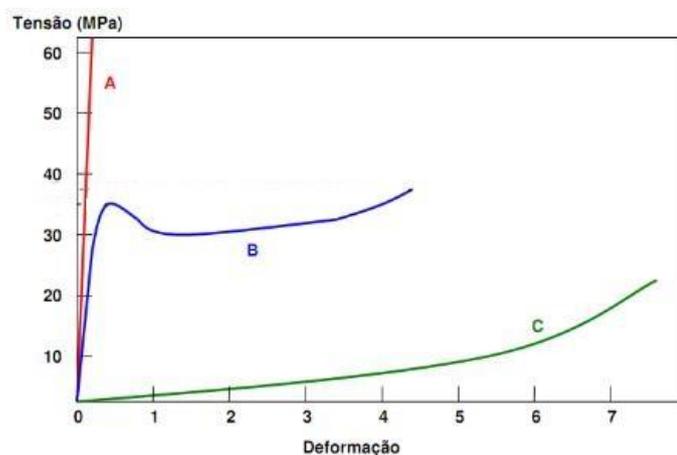
$$d\sigma = E.d\varepsilon \quad [11]$$

onde  $d\sigma$  é a variação da tensão,  $d\varepsilon$  é a variação do alongamento e  $E$  é a constante de proporcionalidade, também chamada de módulo de elasticidade, ou módulo Young. Assim, um material com elevado valor de módulo de Young é um material rígido.

Os polímeros juntamente com as espumas e borrachas, estão entre os materiais com os menores valores do módulo de Young, enquanto que os cerâmicos são totalmente opostos a estes. A rigidez de um componente mecânico diz respeito ao quanto ele pode defletir sob uma determinada carga.

Testes através de solicitações mecânicas como aplicação de uma tensão de deformação, dão as respostas necessárias sobre as propriedades mecânicas dos polímeros. Características como estrutura química, temperatura, processamento, etc., são fatores que influenciam a natureza destas respostas [31].

A Figura 13 representa comportamentos mecânicos característicos de materiais poliméricos quando submetidos a testes de tensão-deformação. A curva em vermelho (A) trata-se de um polímero de comportamento frágil, pois, o mesmo apresenta baixa variação na deformação enquanto uma tensão é aplicada. Com uma deformação inicialmente elástica, seguido por um escoamento, a curva azul (B) representa um polímero do tipo plástico. Já a curva verde (C), é característica dos elastômeros reticulados, pois, estes possuem comportamento elástico, ou baixo valor do módulo de Young. É importante salientar que os elastômeros reticulados tem a capacidade de retornar ao seu e inicial após a tensão aplicada ser removida.



**Figura 13** - Gráfico de tensão - deformação para os polímeros plásticos (A), flexíveis (B) e elastômeros (C).

## 2.3.2 - Deformação Elástica e Plástica em Polímeros Semicristalinos

Como dito neste trabalho, uma estrutura esferulítica<sup>1</sup> é formada por inúmeras lamelas que emergem radialmente do centro do cristal. Estas se ligam a outras lamelas adjacentes, graças às cadeias presentes nas regiões amorfas do polímero. Podemos imaginar as cadeias amorfas como um emaranhado de “fios” que se mantém unida às regiões cristalinas do polímero.

Quando uma tensão é aplicada em um polímero semicristalino, as cadeias da região amorfa tendem a alinhar-se na direção de aplicação da tração, resultando no alongamento destas. É importante salientar que as lamelas ligadas entre si pelas cadeias da fase amorfa, não participam de imediato nessa nova estruturação do polímero sobre tensão. Ou seja, as lamelas apenas se alinham na direção de aplicação da tração.

Caso a tensão aplicada continue aumentando, ocorre mudança estrutural tanto nas cadeias amorfas como nas regiões cristalinas. As lamelas passam a responder à tensão aplicada, juntamente com a fase amorfa, através de um pequeno aumento (reversível) na espessura do cristalito lamelar. O começo da deformação até o estágio onde há o aumento da espessura das lamelas é denominado deformação elástica.

Conforme mantida a tensão no polímero ou esta se torne maior, ocorre a passagem da deformação elástica para a deformação plástica, fato caracterizado pelo “deslizamento” das lamelas. Nesta nova configuração espacial, as lamelas inclinam-se na direção da tração, separando-se em blocos menores, mantendo-se unidas através das cadeias da região amorfa. Este fenômeno é denominado estiramento sendo caracterizado pelo alto grau de orientação adquirido pelo polímero em resposta a tração imposta. Muitas vezes esse processo não é reversível, ocasionando a destruição da estrutura esferulítica [40].

Fatores como massa molecular e grau de cristalinidade influenciam diretamente na resistência a tração em polímeros semicristalinos. Uma maior massa molecular significa um alto grau de emaranhamento das cadeias poliméricas. Já o grau de cristalinidade tem significativa contribuição devido à quantidade de ligações intermoleculares presentes nas regiões cristalinas, já que, estas estão densamente compactadas e orientadas, o que não ocorre nas regiões amorfas.

---

<sup>1</sup> É importante salientar que nem todos os polímeros formam esferulitos.

### 2.3.3 – Viscoelasticidade

Uma das características mecânicas mais marcantes nos polímeros é a viscoelasticidade. Esta propriedade ser descrita como sendo a superposição do comportamento viscoso presente nos líquidos com o comportamento elástico dos sólidos.

Determinada peça de borracha vulcanizada, por exemplo, possui as características de um sólido. Entretanto, ao aplicar-se certa pressão em tal peça, esta mudará sua configuração de forma fixa para variável, semelhante ao que ocorre nos líquidos. Retirada à pressão aplicada, o objeto voltará à forma original após algum período de tempo.

A viscoelasticidade está presente nos plásticos e nas fibras e não deve ser confundida com a elasticidade (capacidade de sofrer grandes deformações) presente na borracha [31][42].

De certa maneira, os polímeros semicristalinos podem ter suas características mecânicas classificadas em três estados, conforme a variação da temperatura. São eles:

1. Vítreo – O polímero é rígido e frágil, pois, as cadeias poliméricas não tem energia suficiente para apresentar mobilidade e dissipar impacto. Ocorre para  $T < T_g$ .
2. Viscoelástico – Comportamento da borracha vulcanizada ou polímeros semicristalinos  $T_g < T < T_m$ . A fase amorfa tem energia para se movimentar, enquanto que a fase cristalina permanece rígida.
3. Viscoso – Caracterizado pelo alto nível energético das cadeias poliméricas que se tornam altamente móveis. Ocorre quando  $T > T_m$ .

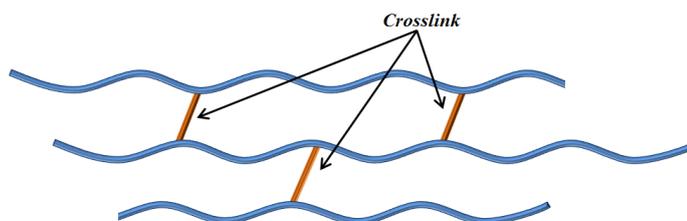
O comportamento físico do polímero viscoelástico pode ser representado por modelos matemáticos criados a partir da associação de uma mola (modelo Hookeano representando um comportamento elástico) com um amortecedor (modelo Newtoniano representando um comportamento viscoso) de pistão com fluído [31].

### 2.3.4 - Reticulação em Polímeros

Também chamado de *crosslink*, a reticulação é o processo no qual as cadeias poliméricas se unem umas as outras através de ligações covalentes ou iônicas, promovendo

mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero (Figura 14). É interessante salientar que um polímero semicristalino pode apresentar *crosslink* intrínseco.

A reticulação é uma reação de transformação onde o material resultante do processo possui alta massa molecular (virtualmente infinita) com estrutura tridimensional [43]. A vulcanização da borracha, por exemplo, é obtida por *crosslink*.

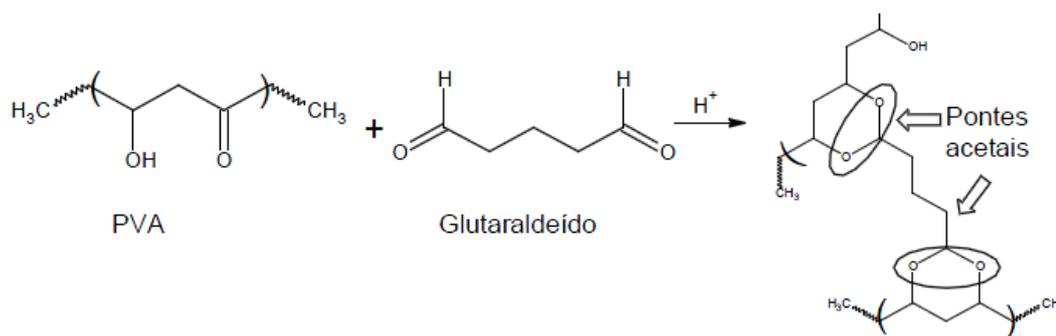


**Figura 14** - Estrutura de cadeias poliméricas sendo unidas por *crosslink*. Adaptado de [44].

A reticulação interfere na rigidez do material polimérico. Quanto maior for o grau de *crosslink*, mais rígido se torna o material e mais alta será sua temperatura de fusão. Por outro lado, quanto menor o grau de *crosslink*, maior será as propriedades de flexibilidade do polímero [32].

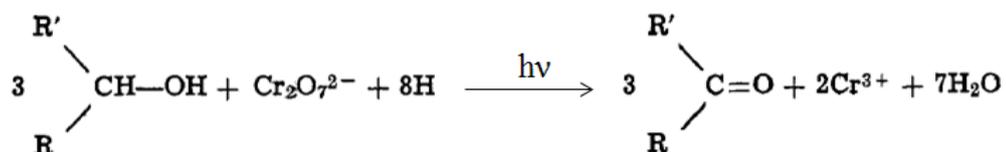
O processo de reticulação pode iniciar-se através de aquecimento, mudanças de pH (sigla de potencial Hidrogeniônico), alteração de pressão ou por irradiação [45]. A radiação, ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações permanentes nas suas propriedades físico-químicas. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material. Contudo, a irradiação muitas vezes provoca uma degradação significativa do material [45].

Além da irradiação, agentes reticulantes como o GA (sigla de Glutaraldeído) podem ser utilizados. Este agente bifuncional é extensamente utilizado em imobilização e reticulação de proteínas através de seus grupos aminos residuais, que é um método simples, barato e conveniente para ligantes sensíveis a pH alcalino. O PVA é um polímero que pode sofrer o processo de reticulação por GA na presença de ácido sulfúrico, ácido acético ou metanol, ocasionando a formação de pontes acetais formadas entre o grupo hidroxila do PVA e o GA [46], conforme ilustrado na Figura 15.



**Figura 15** - Reação de reticulação entre o PVA e o GA na presença de  $H^+$ . Adaptado de [46].

O ADC (sigla de *Ammonium Dichromate*), ou Dicromato de Amônio, é outro composto encontrado na literatura e que atua como agente reticulante sobre o PVA. Trata-se de um sal inorgânico que na presença de água atinge equilíbrio com o cromato de amônio hidrogenado. Neste composto, como em todos os cromatos e dicromatos, o Cromo (Cr) está no estado de oxidação +6 ( $Cr^{+6}$ ), também conhecido como Cr hexavalente. Na presença de luz UV (sigla de Ultra Violeta), o PVA é oxidado pelo Cr (VI), sendo que este é reduzido a Cr (III) (Figura 16), formando um complexo entre estes, unindo as cadeias poliméricas criando assim, uma rede tridimensional [47].



**Figura 16** - Mecanismo de reação de reticulação entre o PVA e o ADC na presença de UV. Adaptado de [47].

Pesquisadores da China utilizaram ácido Bórico na reticulação de filmes criados a partir de uma mistura de PVA e “*starch*” (os autores chamam de *SP film*) [48]. O grupo hidroxilo presente no ácido bórico e no *starch*/PVA podem reagir para formar uma ligação éster. Segundo os autores, os resultados da reticulação do PVA pelo ácido Bórico mostraram-se excelentes, resultando em um filme com boas qualidades mecânicas e resistentes a água.

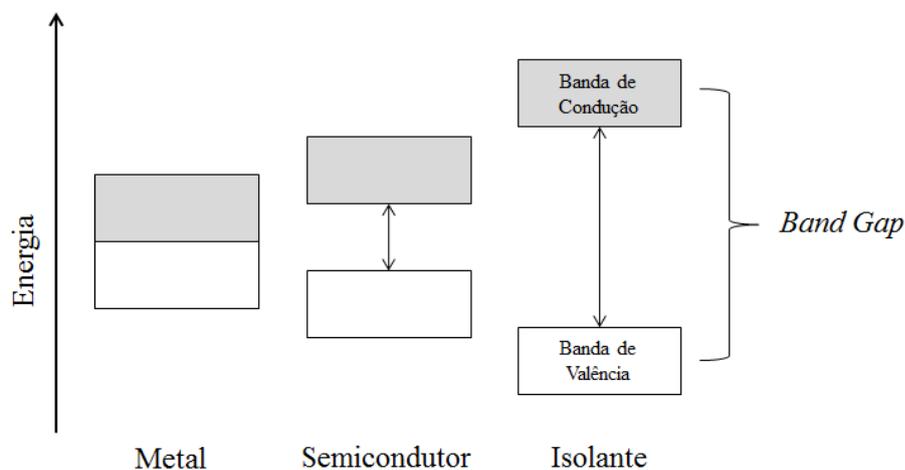
De forma geral, existem na literatura vários outros agentes reticulantes que atuam sobre o PVA. Entre eles pode-se citar: o Benzoato de sódio [45], o composto Epicloridrina [49], o tetra etileno glicol diacrilato [50], etc. Neste trabalho, optou-se a princípio, utilizar o

ADC e o Benzoato de sódio como reticulantes do PVA, verificando a eficácia de cada um. Posteriormente, ficou decidido em testar também o GA.

## 2.4 - Comportamento Elétrico dos Polímeros

Os metais são caracterizados pela alta condutividade elétrica devido ao fato de que suas bandas de energia estarem parcialmente preenchidas. Logo, na presença de campo elétrico os elétrons podem se movimentar livremente, o que resulta em uma corrente elétrica [5][51]. Por outro lado, semicondutores e isolantes, possuem banda de valência completamente cheia e banda de condução vazia quando  $T = 0$  K. A diferença entre esses dois materiais está no *band gap*. Enquanto que para os semicondutores a diferença entre as bandas de valência e condução é pequena, nos isolantes essa diferença é extremamente alta (Figura 17). Em semicondutores puros, a condutividade aumenta (exponencialmente) com o acréscimo da temperatura e também ocasiona a diminuição do *band gap* do material. De certo modo, polímeros semicondutores apresentam dependência na temperatura assim como os semicondutores.

Os átomos nos polímeros estão unidos através de ligações covalentes e algumas vezes ligações iônicas. As ligações covalentes são extremamente fortes quando comparadas com as ligações presentes nos metais, por exemplo. Porém, as forças de interação entre as macromoléculas são do tipo de *Van der Waals*, sendo consideradas interações.

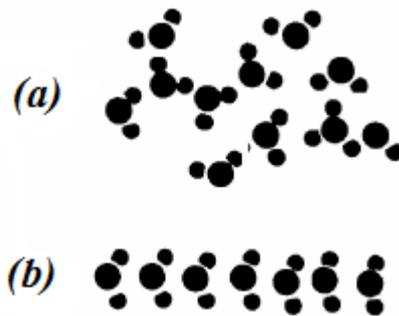


**Figura 17** - *Band gap* para o metal, semicondutor e isolante.

## 2.4.1 - Polarização

Quando um campo elétrico é aplicado em determinados materiais, não são somente os elétrons que respondem a este campo, conforme ilustrado pela Figura 18. Nos isolantes, por exemplo, existem íons ou moléculas que sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações que são determinados pelos dipolos elétricos. Estes dipolos podem ser induzidos ou permanentes sendo originados pela separação entre as cargas positivas do núcleo e os elétrons. Os materiais com dipolos elétricos permanentes são denominados polares, enquanto aqueles que possuem dipolos induzidos são os apolares.

Quando vários dipolos elétricos microscópicos são criados através da aplicação de um campo elétrico, ocorre o surgimento de outro campo, que se superpõe ao campo externo e determinam a resposta dielétrica do material. É razoável supor que, quanto maior for o campo elétrico externo aplicado, maior será o deslocamento entre o elétron e o núcleo do átomo (ou entre as cargas positivas e negativas da molécula). Assim, microscopicamente o momento de dipolo elétrico é dado por:



**Figura 18** - Esquema representando moléculas de água; (a) sem campo elétrico aplicado e (b) na presença de campo elétrico.

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad [12]$$

onde,  $q$  são as cargas e  $\vec{d}$  é o vetor deslocamento. Convém salientar que, mesmo em escala microscópica, esse deslocamento é extremamente pequeno, pois, campos elétricos aplicados têm intensidades bem inferiores quando comparados aos campos intra-atômicos [52].

Olhando macroscopicamente, tem-se o vetor polarização  $\vec{P}$  como a grandeza que representa o estado dielétrico do material. Seja o momento de dipolo elétrico por unidade de volume  $V$ , temos:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad [13].$$

Logo,  $\vec{P}$  representa o momento de dipolo por unidade de volume induzido. Sendo a polarização  $\vec{P}$  proporcional o campo elétrico  $\vec{E}$  aplicado, tem se que:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad [14]$$

onde,  $\chi$  é uma constante numérica característica do material (susceptibilidade dielétrica) e  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo. A susceptibilidade elétrica de um material dielétrico pode ser definida como a medida de quão facilmente ele se polariza em resposta a um campo elétrico  $\mathbf{E}$ . Já a permissividade elétrica descreve como um campo elétrico é afetado por um meio.

A polarização  $\mathbf{P}$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}$  estão relacionados com o vetor deslocamento  $\mathbf{D}$  através da equação [15]

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad [15].$$

A princípio, não existem dipolos elétricos no vácuo e com isso não há polarização. Logo,

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad [16].$$

A resposta de um dielétrico na presença de um campo elétrico  $\mathbf{E}$  pode ser expressa pela susceptibilidade elétrica  $\chi$ , ou pela permissividade  $\varepsilon$ . Em dielétricos simples, o campo elétrico  $\mathbf{E}$  produz uma polarização  $\mathbf{P}$  na mesma direção. Assim, fazendo as devidas substituições de [14] e [16] em [15], temos:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad [17].$$

Resultando em:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) \quad [18].$$

Porém,

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad [19]$$

onde,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica ou a permissibilidade relativa do material. Logo,

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad [20].$$

Assim, pela equação acima é possível observar a relação entre a constante dielétrica relativa e a susceptibilidade elétrica do material. Considerando um capacitor de placas paralelas, por exemplo, caso o dielétrico preencha completamente o espaço entre as placas, a capacitância aumenta de um fator  $\varepsilon_r$  que depende apenas da natureza do material isolante [5][53]. Quando um dielétrico é inserido entre as placas de um capacitor, enquanto a carga é mantida constante, a diferença de potencial entre as placas diminui de um fator  $\varepsilon_r$ . Se o campo elétrico  $E$  induz um momento de dipolo, por unidade de volume, pode-se definir a constante dielétrica  $\varepsilon_r$  como:

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{\overline{P}}{\varepsilon_0 \overline{E}} \quad [21].$$

Deve-se observar aqui que, caso  $E$  tenha um valor muito alto,  $D$  não será proporcional ao campo. Para algumas substâncias, a proporcionalidade pode depender de quão rápido  $E$  está variando com o tempo. Para estes casos, é necessária uma matemática mais apropriada, o que foge do escopo deste trabalho.

A resposta de um dielétrico na presença de um campo externo varia com a frequência do campo, conforme ilustrado na Figura 19 e Figura 20. Nas regiões de infravermelho,  $\chi(\omega)$  é influenciado principalmente pela interação entre o campo e os íons do material. Isso ocorre devido ao efeito que o campo externo produz nos íons da rede cristalina de uma cadeia linear, por exemplo. O campo elétrico faz com que os íons se desloquem em sentidos opostos, produzindo um movimento oscilatório. A amplitude da resposta é menor do que a contribuição dos elétrons na região visível, pois, a massa dos íons é maior que a dos elétrons [5].

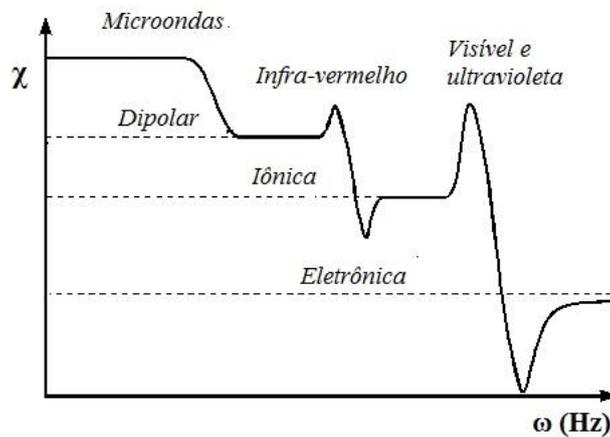
Em frequências abaixo do infravermelho, a resposta dielétrica para moléculas com dipolos permanentes tem contribuições que provêm das componentes iônicas, eletrônicas e dos dipolos. Quando um determinado campo é aplicado, os dipolos tendem a rotacionar na direção do campo, resultando em um momento resultante na direção do campo [5][54].

De forma geral, a orientação dos dipolos nas moléculas é um processo relativamente lento quando comparado com transições eletrônicas ou com as vibrações moleculares para frequências acima de  $10^{12}$  Hz [54]. Além disso, nem todas as moléculas alinham-se de maneira uniforme.

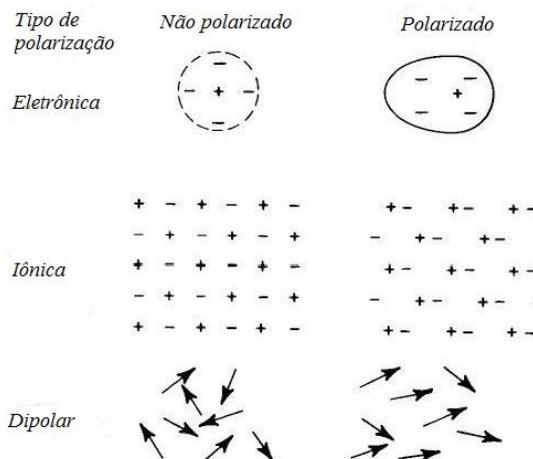
Quando um campo elétrico  $\mathbf{E}$  é aplicado em um dielétrico, caso haja tempo suficiente para a máxima orientação possível dos dipolos, é observado um pico de polarização, resultando em uma constante dielétrica máxima. Contudo, caso uma medida seja feita logo após a aplicação do campo, os dipolos não terão tempo suficientes para se alinharem completamente, sendo detectada uma constante dielétrica instantânea [5][54].

Sendo assim, considerando um campo elétrico  $\mathbf{E}$  alternado de amplitude  $\mathbf{E}_0$  e frequência  $\omega$ , através de uma secção transversal de um dielétrico temos [54]:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t \quad [22].$$



**Figura 19** - Variação da susceptibilidade do dielétrico com a frequência do campo. Adaptado de [5].



**Figura 20** - Ilustração dos mecanismos de polarização.

Tal campo irá induzir polarizações com alternadas direções e, caso o mesmo seja de alta frequência, muitos dipolos apresentaram atrasos (*lag*) devido à aplicação deste campo. Uma maneira de representar esses atrasos é associar a eles uma fase  $\delta$  de deslocamento elétrico [54]. Assim,

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta) \quad [23].$$

Utilizando soma de arcos,

$$\vec{D} = \vec{D}_0 (\cos \omega t \cdot \cos \delta + \sin \omega t \cdot \sin \delta) \quad [24]$$

e derivando em relação ao tempo  $t$ ,

$$\vec{D}' = \vec{D}_0 (-\omega \sin \omega t \cdot \cos \delta + \omega \cos \omega t \cdot \sin \delta) \quad [25].$$

resultando em:

$$\vec{D} = \vec{D}_1 \cos \omega t + \vec{D}_2 \sin \omega t \quad [26].$$

Onde,

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D}_1 = \vec{D}_0 \sin \delta \\ \vec{D}_2 = \vec{D}_0 \cos \delta \end{array} \right. \quad [27].$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D}_1 = \vec{D}_0 \sin \delta \\ \vec{D}_2 = \vec{D}_0 \cos \delta \end{array} \right. \quad [28].$$

Mas,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad [29].$$

O que nos leva definir [54]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon' = \frac{\vec{D}_1}{\epsilon_0 \vec{E}_0} \\ \epsilon'' = \frac{\vec{D}_2}{\epsilon_0 \vec{E}_0} \end{array} \right. \quad [30].$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon' = \frac{\vec{D}_1}{\epsilon_0 \vec{E}_0} \\ \epsilon'' = \frac{\vec{D}_2}{\epsilon_0 \vec{E}_0} \end{array} \right. \quad [31].$$

Logo, dividindo [31] por [30]:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta \quad [32].$$

A equação acima é chamada de fator de perda (*loss*) do dielétrico e caracteriza a dissipação de energia das oscilações elétricas em um dielétrico sob a ação de um campo elétrico variável. Como já foi exposto, este surge da diferença de fase entre o vetor deslocamento **D** e o campo elétrico **E**.

É conveniente utilizar a constante dielétrica complexa, onde  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  combinam-se. Assim,

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad [33]$$

onde, a parte real  $\epsilon'$  representa a constante dielétrica e  $\epsilon''$  é a perda. O fator de perda depende especificamente da capacidade de movimento dos polímeros, da composição química e da estrutura física do mesmo [55].

Quando se aplica uma tensão alternada a um capacitor, a carga das placas varia com a variação da tensão  $V$ , formando assim uma corrente alternada no circuito (Figura 21). Pode-se representar uma tensão alternada como sendo [54]:

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad [34].$$

Pela definição de corrente [52],

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad [35]$$

onde,  $dQ$  é a quantidade de carga que atravessa uma secção de um fio condutor por unidade de tempo  $dt$ . Mas, por definição [5], a capacitância pode ser expressa como:

$$C_0 = \frac{Q}{V} \quad [36].$$

Logo, para uma tensão  $V$  alternada:

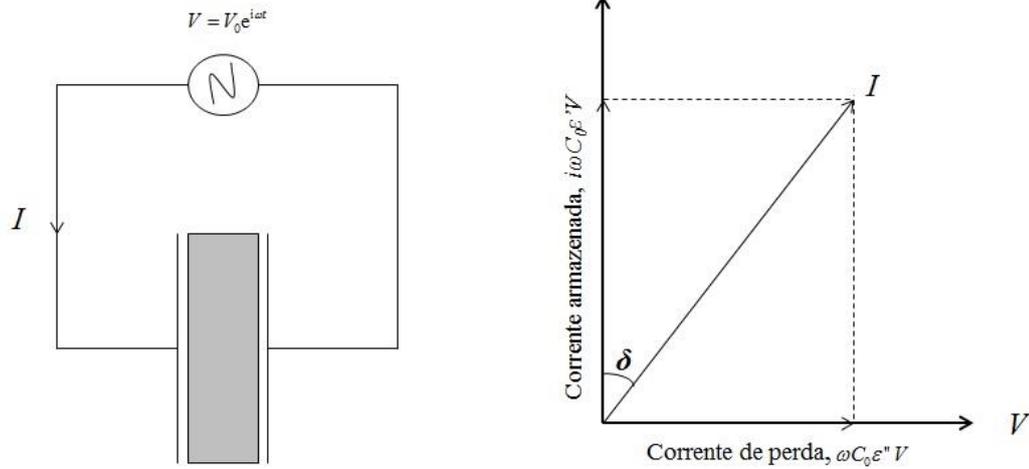
$$I = \epsilon^* C_0 \frac{d}{dt} (V_0 e^{i\omega t}) \quad [37].$$

$$I = i\omega \epsilon^* C_0 V \quad [38].$$

Ou seja [54],

$$I = \omega C_0 (\varepsilon'' + i\varepsilon') V \quad [39].$$

Analisando a equação acima, pode-se concluir que corrente  $I$  possui uma componente capacitiva  $I_C$  onde,



**Figura 21** - Perda (*loss*) ao aplicar uma tensão  $V$  alternada: (a) diagrama do circuito, (b) gráfico da relação corrente-voltagem. Adaptado de [54].

$$I_C = i\omega C_0 \varepsilon' V \quad [40]$$

assim como uma componente resistiva  $I_R$  dada por,

$$I_R = \omega C_0 \varepsilon'' V \quad [41]$$

sendo que está mantém-se em fase com a tensão aplicada [54]. Assim,  $\tan \delta$  pode ser definido como:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\text{energia dissipada por ciclo}}{\text{energia armazenada por ciclo}} \quad [42].$$

## 2.4.2 - Condução nos Polímeros

Quando comparamos a condutividade entre os polímeros e os metais, por exemplo, observa-se uma enorme diferença entre esses dois grupos (Figura 22). A condutividade está ligada ao movimento de elétrons ou íons do material em questão.

Por causa do alto valor de *band gap* existente nos polímeros isolantes (Figura 17), é praticamente impossível alguma condutividade nesses materiais. Quando, de alguma maneira isto ocorre, deve-se ao transporte acidental de íons. Contudo, alguns polímeros despertaram a atenção de estudiosos, pois, estes demonstraram alta condutividade [54].

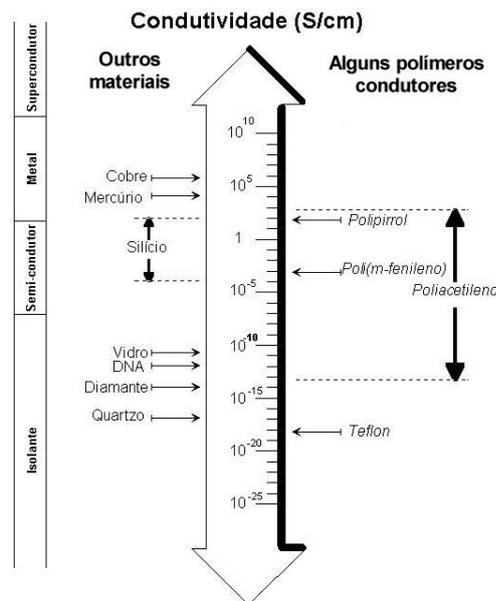
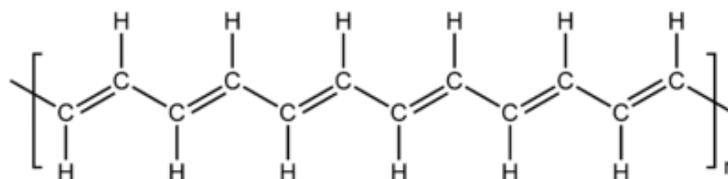


Figura 22 - Condutividade elétrica de diversos tipos de materiais.

O Poliacetileno  $[C_2H_2]_n$  (Figura 23), por exemplo, possui condutividade relativamente alta quando comparado a outros polímeros. Este material possui ligações simples e duplas alternadas entre os carbonos que compõem suas cadeias, ou seja, trata-se de um polímero conjugado. Isso resulta em elétrons delocalizados e desemparelhados ao longo da cadeia polimérica.

De forma geral, para que um polímero seja classificado como condutor, ele deve seguir duas regras básicas que são: ter ligações duplas conjugadas e ser dopado com agentes oxidantes (tipo-*p*) ou redutores (tipo-*n*) [56].



**Figura 23** - Segmento de uma molécula de Poliacetileno.

Ocorre que, em um polímero com ligações conjugadas, as ligações duplas são compostas por ligações do tipo “sigma” ( $\sigma$ ) e “pi” ( $\pi$ ). As ligações  $\sigma$  são fortes devido à sobreposição frontal dos orbitais atômicos dos átomos de carbono, enquanto que as ligações  $\pi$  são mais fracas e por isso, seus elétrons são delocalizados ao longo da cadeia polimérica. Deste modo alguns elétrons das ligações  $\pi$  podem ser excitados resultando em condutividade elétrica.

Entretanto, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas. Para que ele se torne condutor elétrico é necessário o processo de dopagem do material polimérico. Ou seja, este tem que ser perturbado, tanto por meio da remoção dos seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução). A dopagem é muito utilizada nos materiais semicondutores como o Si, por exemplo. Entretanto, a dopagem em polímeros condutores adiciona grande quantidade de material dopante – até 50% da massa total - na amostra polimérica, algo que não ocorre em semicondutores inorgânicos [54][56].

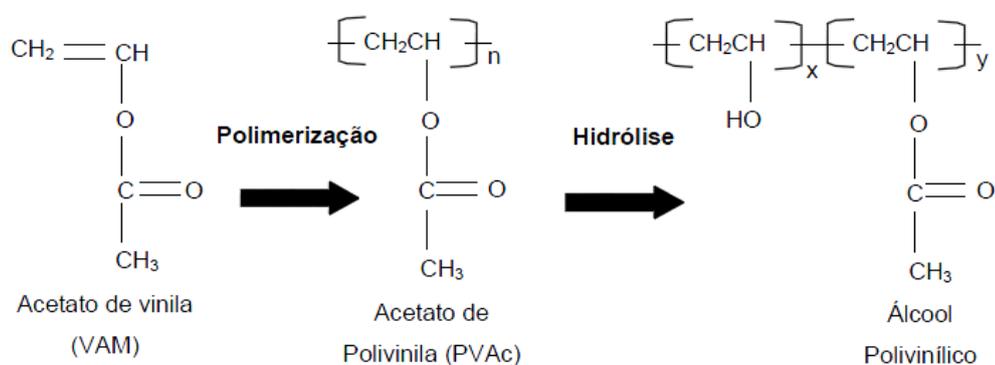
Outro fato interessante surge do fato de que a condução elétrica só ocorre em cadeias poliméricas lineares, pois, esse tipo de fenômeno não acontece entre as cadeias poliméricas [56]. Logo, é praticamente impossível um polímero ser condutivo caso neste, ocorra *crosslink*.

## 2.5 - Propriedades Físicas e Químicas do PVA

Muito comum em produtos farmacêuticos e na indústria de alimentos, o álcool polivinílico ou simplesmente PVA  $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_x$ , é um polímero sintético semicristalino, hidrossolúvel e sólido, sendo encontrado na forma granular e/ou em pó. Possui alto poder aderente e excelente capacidade de formação de filmes [57][58]. Algumas das suas aplicações são: segmento de papéis, produtos agrícolas, materiais de construção, cosméticos, biomédicos,

etc. Graças as suas excelentes propriedades, varias são as aplicações industriais e comerciais de tal produto [59].

Diferentemente da maioria dos polímeros sintéticos, o PVA é obtido através de duas reações químicas consecutivas do Acetato de Vinila, sendo elas a polimerização e a hidrólise, respectivamente (Figura 24). Herrman e Haehnel produziram pela primeira vez o PVA em 1924 pela hidrólise do acetato de polivinila. Atualmente o PVA é a resina sintética mais produzida no mundo sendo que, as propriedades básicas do álcool polivinílico têm dependência direta com seu grau de polimerização e hidrólise [60]. Isso torna possível a existência de variados tipos de PVA's, com diferentes características e aplicações.



**Figura 24** - Reação química para a obtenção do PVA: (a) polimerização do acetato de vinila resultando no poli (acetato de vinila); (b) reação de hidrólise do poli (acetato de vinila) tendo como produto final o PVA.

Considerando-se que os grupos de hidroxila atuam como locais de reticulação física entre as cadeias adjacentes, diferentes graus de hidrólise dão origem a estruturas de polímeros diferentes. O grau de hidrólise está relacionado à quantidade de grupos hidroxilas (OH) presente no material, ou seja, quanto mais hidrolisado for o polímero, maior será a quantidade de grupos hidroxila em sua estrutura [60]. Algumas das propriedades físicas deste polímero estão descritas na Tabela 1.

A solubilidade do PVA em água está diretamente relacionada ao seu grau de hidrólise, polimerização e a temperatura da solução. Quanto mais hidrolisado, maior é a dificuldade na diluição do PVA em água fria, pois, a presença dos grupos hidroxila (grupos hidrofílicos) promove ligações hidrogênio entre esses grupos, dificultando assim, a solubilidade do material. Por outro lado, no PVA parcialmente hidrolisado, os grupos acetato residuais promovem interações de van der Waals, que são mais fracas que as ligações hidrogênio e, portanto, mais fácil se torna a entrada de água nos novelos poliméricos,

aumentando a solubilidade em água, a frio. Para o PVA 100% hidrolisado, torna-se necessária alta temperatura na diluição em água, já que, as regiões cristalinas do material possuem altas energias associadas à dissolução e essas são rompidas com o aumento da temperatura. Depois de diluído a solução permanece estável em temperatura ambiente [60].

Quando PVA é dissolvido em água, seus grupos OH atuam como sítio de reticulação física, via ligação hidrogênio entre cadeias poliméricas adjacentes, as quais transformam o polímero em uma rede tridimensional muito estável. O PVA também pode ser quimicamente estabilizado usando diferentes agentes reticulantes, tais como o ADC [47][61], GA [62][63], Benzoato de Sódio, etc.

**Tabela 1** - Propriedades físicas do PVA 100% hidrolisado [51].

<b>Propriedades</b>	<b>Dados</b>
Forma	Pó granulado
Cor	Branca
Calor específico (cal/g °C)	0,4
Constante dielétrica relativa	7,5 - 8
Resistividade elétrica (ohm.cm)	(3,1 – 3,8) 10 <sup>7</sup>
Condutividade térmica (W/mK)	0,2
Índice de refração (filme) a 20 °C	1,49 – 1,55
Densidade (sólido)	1,19 – 1,31
Tg (°C)	75 - 85
Ponto de fusão (°C)	230
Estabilidade ao calor	Baixa degradação até 100 °C

O PVA é um candidato promissor a ser aplicado como material dielétrico em OFET's devido a sua versatilidade, elevada solubilidade em água, baixo custo, não toxicidade, transparência e rede hidrofílica versátil, cujas propriedades podem ser controladas pela variação no grau de acetato de vinila (grau de hidrólise) residuais e substituição de alguns grupos OH.

Sua constante dielétrica está entre as mais altas dentro dielétricos orgânicos (entre 5 e 8.4) [12][14], algo que é de grande interesse em materiais que possam ser usados como isolantes de porta. Outro ponto forte do PVA reside no fato de que este é compatível com substratos flexíveis, podendo ser depositado a partir de soluções.

O PVA apresenta certa desvantagem ao ser utilizado como isolante de porta e isto está relacionado justamente a sua capacidade e isolamento [12], pois, o mesmo não é considerado bom isolante. Porém, tal problema pode ser contornado se for adicionado junto ao polímero, determinada quantidade de agente reticulante. Ou seja, a reticulação promove melhorias significantes para que o PVA desempenhe a função de dielétrico de porta.

## CAPÍTULO 3

# Metodologia

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos experimentais utilizados para preparar e caracterizar as amostras. Dentre estes: preparação das amostras (limpeza e deposição), medidas ópticas das espessuras do filme de PVA depositado, medidas de TGA (sigla de *Thermal Gravimetry Analysis*) e de DSC (sigla de *Differential Scanning Calorimetry*), medidas elétricas (curvas *I-V*, curvas *C-V*, espectroscopia dielétrica, etc.) e por último, medidas de fotoluminescência.

### 3.1 - Preparação das Amostras

Foram adquiridos quatro (04) diferentes tipos de PVA da empresa *Sigma Aldrich*. As informações sobre os PVA's constam na Tabela 2.

**Tabela 2** - Características dos PVA adquiridos.

<b>Tipo PVA</b>	<b>Código</b>	<b>Massa Molecular/10<sup>3</sup> (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grau de Hidrólise</b>
PVA-1	363073	31 - 50	87% - 89%
PVA-2	363138	31 - 50	99%
PVA-3	363103	146 - 186	87% - 89%
PVA-4	363065	146 - 186	99%

Trabalhamos com dois agentes reticulantes: (1) Benzoato de sódio ( $C_7H_5NaO_2$ ) adquirido da *Sigma Aldrich*, que apresenta-se na forma de um pó branco (Figura 25), granulado e atóxico; (2) Dicromato de Amônio  $[(NH_4)_2Cr_2O_7]$  adquirido da *B. Herzog*. O ADC (sigla de *Ammonium Dichromate*) é um composto formado pela ação do ácido crômico

em hidróxido de amônio com posterior cristalização (Figura 26). Possui alta toxicidade (cancerígeno) e é solúvel em água ou álcool.



**Figura 25** - Benzoato de Sódio em pó.



**Figura 26** - O Dicromato de Amônio.

A primeira parte dos experimentos consistiu na diluição dos quatro tipos de PVA em água deionizada<sup>2</sup>. Para isso e com base em informações encontradas na literatura, os PVA's foram dissolvidos em água deionizada aquecida (60 °C – 80 °C) em uma concentração de 5% da massa desta. Ou seja, para 2 ml de H<sub>2</sub>O, por exemplo, são utilizados 100 mg de PVA. Caso necessário, as soluções eram filtradas a fim de eliminar partículas remanescentes.

A dissolução ocorria mantendo os frascos contendo as soluções no prato quente por várias horas ou até mesmo dias, pois, os PVA's mais hidrolisados (PVA-2 e PVA-4) são de

---

<sup>2</sup> A água deionizada é altamente purificada e filtrada para remover todos os vestígios de partículas inorgânicas e de contaminação por bactérias. Esta, deve possuir resistividade em torno de 18MΩ.cm com menos de 1,2 colônias de bactérias por mm e com nenhuma partícula maior que 0.25 µm [72].

difícil diluição, levando mais de 72 horas para que isso ocorresse. Também foram utilizados agitadores magnéticos ou aparelho de ultrassom para acelerar o processo de diluição do material. As soluções eram então divididas em dois grupos: com e sem agente reticulante.

O processo seguinte foi o corte de lâminas de Si, do tipo-*p*, (100) de quatro polegadas de diâmetro, que funcionariam como substrato. Isso foi feito através de uma máquina de corte previamente programada, a fim de se obter lâminas com áreas que variaram de 4 a 3 cm<sup>2</sup>, no decorrer da pesquisa. Feito isso, a próxima etapa consistiu na limpeza do tipo RCA (sigla de *Radio Corporation of America*)<sup>3</sup> das lâminas cortadas.

### 3.1.1 - Limpeza RCA

O objetivo de se utilizar essa técnica de limpeza consiste remoção de contaminantes orgânicos, alcalinos e metálicos favorecendo assim, um melhor desempenho e qualidade em dispositivos a base de Si [65].

Basicamente, para este trabalho de mestrado, a limpeza RCA adotada foi uma adaptação da limpeza padrão e resumiu-se apenas em uma etapa: uma solução formada por água deionizada (H<sub>2</sub>O), Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e Hidróxido Amônio (NH<sub>4</sub>OH) na proporção de 4:1:1, onde essa solução é aquecida em um prato quente até atingir 80 °C. As lâminas então são mergulhadas e mantidas na solução por aproximadamente 10 minutos em um béquer apropriado para limpeza de possíveis metais e materiais orgânicos presentes na amostra. Utilizando outro béquer houve enxague das lâminas em água corrente deionizada por 5 minutos. Após isso, as lâminas foram secas com jato de Nitrogênio (N<sub>2</sub>) e encaminhadas para a deposição por *spinner*.

### 3.1.2 - Deposição por *Spinner*

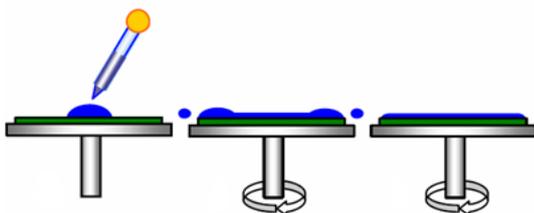
Trata-se de uma técnica de cobertura por rotação também conhecida por *spin coating*. Neste processo, um fluído viscoso é depositado no substrato desejado sendo que este

---

<sup>3</sup> RCA foi uma técnica desenvolvida por Werner Kern na década de 60 enquanto trabalhava na empresa *Radio Corporation of America* e originalmente consiste em duas etapas: (1) H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>OH nas proporções que variam de 5:1:1 até 7:2:1 sendo denominada *standard clean*; (2) uma solução composta por H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HCl nas proporções 6:1:1 até 8:2:1 partes por volume. Ambas as soluções devem ser mantidas a 75-80 °C por 10-20 minutos [65].

é fixado horizontalmente sobre um porta amostra que pode rotacionar com velocidade angular determinada (Figura 27). Assim, a resultante das forças adesivas entre o líquido e o substrato e da força centrífuga resultante do processo causa o espalhamento horizontal do fluido sobre o substrato gerando assim um filme, que por sua dimensão de espessura, é considerado um filme fino [66].

Neste trabalho ficou decidido que as deposições das soluções contendo PVA, com e sem *crosslink*, seriam feitas com velocidades de 2000 e 3000 rpm (sigla de rotações por minuto) por 45 segundos cada. A deposição foi feita através de pipetas e o volume adicionado foi o suficiente para cobrir totalmente a lâmina. A próxima etapa consistiu em colocar as lâminas no prato quente para recozimento.



**Figura 27** - Esquema de como é feita a deposição por *spinner*. Adaptado de [67].

### 3.1.3 - Recozimento

Esta é uma das etapas mais importantes deste trabalho, pois, como já foi salientado aqui, o processo de ativação do agente reticulante ocorre em altas temperaturas. Logo, quando as amostras saem do processo de deposição por *spinner*, elas são colocadas no prato quente para o recozimento, fato que contribui o processo de reticulação do material. Para isso, o prato quente foi calibrado em 90 °C e as lâminas postas no mesmo por 2 horas. Todas as amostras retiradas após este tempo foram alocadas em um porta amostras apropriado e levadas para o aparelho medidor de espessura *NanoSpec*.

### 3.1.4 - Medidor de Espessura

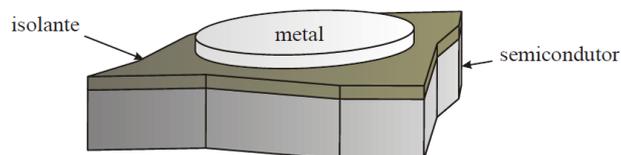
O medidor de espessura *NanoSpec* é capaz de medir diversos tipos de filmes, tais como: SiO<sub>2</sub>, foto resina, silício policristalino, etc. Utilizando o princípio da espectroreflectometria ele usa a intensidade da luz refletida como função do comprimento de onda

incidente para determinar a espessura dos filmes sobre um determinado substrato, sendo capaz medir espessuras que variam de 100 a 40.000 Å [67].

Para realizar as medidas é necessário calibrar o aparelho utilizando uma lâmina de referência sem nada depositado sendo que esta deve ser do mesmo grupo das amostras a serem medidas. Para cada amostra, são realizadas varias medidas em diversos pontos a fim verificar a uniformidade do filme. Na tela de *setup* do aparelho, é possível informar o índice de refração  $n(\lambda)$  do material a ser medido. Medidas realizadas no Laboratório Laser e Óptica do IF-UFRGS mostraram que para o PVA,  $n = 1,50$  [68].

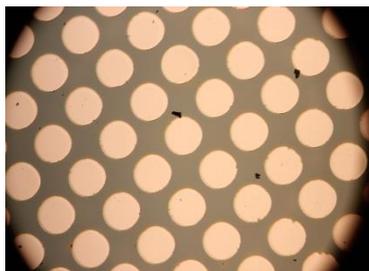
### 3.1.5 – Deposição dos Contatos de Alumínio

Como o objetivo deste trabalho é estudar as características de isolamento do PVA, estruturas do tipo MIS (Figura 28) foram criadas para que se realizassem as medidas elétricas. Para isso, foi necessário depositar contatos de alumínio sobre o filme de PVA através de uma evaporadora de alumínio, juntamente com uma máscara mecânica contendo dezenas de orifícios circulares com diâmetro de 200  $\mu\text{m}$ . Desenvolvida no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS, este equipamento faz vácuo ( $\sim 10^{-6}$  torr) e utiliza um filamento de tungstênio ou outro material, que, ao ser percorrido por uma corrente controlável aquece e funde o metal (alumínio, ouro, etc.) fazendo com que este evapore e se deposite na amostra fixada na parte superior da câmara [67]. O processo de evaporação acontece em aproximadamente 3 minutos após o metal se vaporizar.



**Figura 28** - Esquema de uma estrutura do tipo MIS. Adaptado de [69].

A Figura 29 traz a fotografia de uma das amostras após ser realizado o processo de deposição de Al.



**Figura 29** - Amostra vista ao microscópio óptico após realizar deposição dos contatos de Al.

### 3.1.6 - Medida de Espessura dos Contatos de Al

Para realizar as medidas de espessura dos contatos de Al, entre outros, é utilizado o equipamento denominado perfilômetro Dektak IIa. Este equipamento realiza medidas que variam entre 100 e 655.000 Å com resolução mínima de 5 Å [67]. Através de uma agulha de diamante que desce até a amostra percorrendo-a por alguns milímetros. Os movimentos verticais da agulha são medidos por um sensor de deslocamento linear LVDT (sigla de *Linear Variable Differential Transform*), que, são digitalizados e salvos na memória do equipamento traçando assim, o perfil da superfície em questão [67].

Após todas as etapas descritas até aqui, dezenas de capacitores formados em estruturas do tipo MIS e agora, as amostras estão prontas para a caracterização elétrica do material.

## 3.2 - Caracterização Térmica

Pode-se definir a caracterização térmica como sendo um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de determinada substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação de temperatura controlada. Ao se aquecer uma amostra, sua estrutura pode sofrer mudanças físicas e químicas devido às energias de suas ligações [70]. Existem inúmeras técnicas que envolvem a caracterização térmica de materiais como visto na Tabela 3 sendo que, neste trabalho, foram utilizadas medidas de TGA e DSC.

As análises<sup>4</sup> de TGA e DSC foram realizadas a partir de soluções preparadas em colaboração com LaPol (sigla de Laboratório de Materiais Poliméricos) do Departamento de Materiais da UFRGS. Para análises DSC, as soluções foram depositadas em placas Petri de poliestireno e posteriormente secas em temperatura de 60 °C por 36 horas para a formação de filmes. Esses filmes foram recozidos por 24 horas a uma temperatura de 90 °C.

**Tabela 3** - Algumas das técnicas de análise térmica e as propriedades físicas medidas por estas.

<b>Técnica</b>	<b>Propriedade Medida</b>	<b>Uso</b>
Análise Termogravimétrica (TGA)	Massa	Decomposição
Termogravimetria Derivada (DTG)	Massa	Desidratação
Análise Térmica Diferencial (DTA)	Temperatura	Mudança de fase
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	Entalpia	Capacidade de calor/ Mudança de Fase
Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	Propriedades Mecânicas	Mudança de Fase
Análise Termomecânica (TMA)	Deformação	Mudanças Mecânicas

### 3.2.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Também denominada Análise Termogravimétrica, a TGA fornece informações sobre a variação de massa da amostra que está sendo medida, em função da variação de temperatura [70]. Trata-se de uma técnica termoanalítica que monitora ganhos ou perda de massa da amostra em função da temperatura controlada ou do tempo a uma temperatura constante. Assim, é possível verificar a variação da massa da amostra devido à evaporação, decomposição, absorção de gases ou desidratação [71].

De maneira geral, um equipamento de análise termogravimétrica é composto por uma termobalança que tem função de averiguar a pesagem contínua da amostra em função da temperatura conforme está é aquecida ou resfriada. A Figura 30 representa um equipamento genérico de termogravimetria. Conforme o fabricante, a razão de aquecimento pode atingir de

<sup>4</sup> Medidas realizadas em ambiente de N<sub>2</sub>.

1 °C/min até 100 °C/min, sendo que a temperatura máxima se aproxima de 2000 °C e sua sensibilidade está na ordem de 0,1 µg [70].

Derivando a curva obtida na TGA em relação ao tempo, é possível retirar a DTG (sigla de *Derivative Thermogravimetry*). Este tipo de medida fornece informações mais detalhadas sobre as transições ocorridas na TGA e que podem passar despercebidas ao serem analisadas.

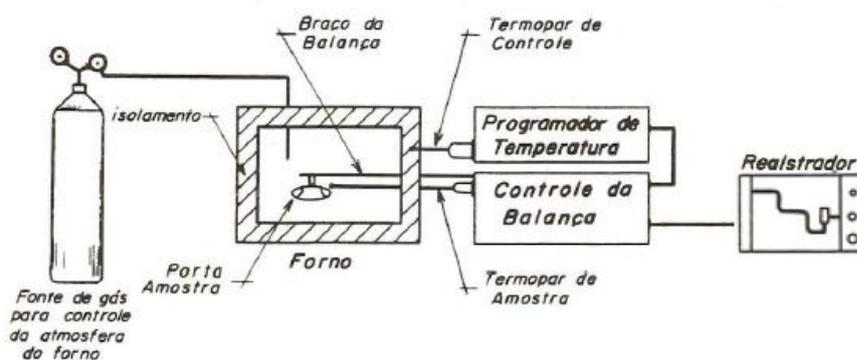
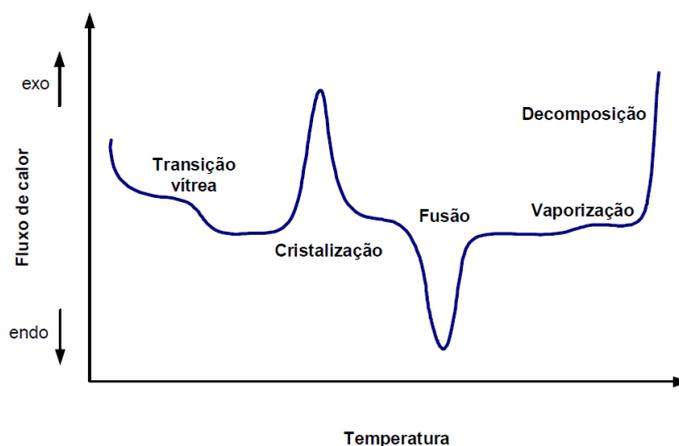


Figura 30 - Esquema de um equipamento de análise TGA. Adaptado de [70].

### 3.2.2 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Trata-se de uma técnica termoanalítica que avalia as variações de entalpia da amostra, sendo monitoradas em relação a outra amostra de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura [70][71]. É possível identificar através da DSC regiões de transição térmica como  $T_g$ ,  $T_m$ , e  $T_c$ .

As medidas DSC foram realizadas em filmes criados a partir das soluções de PVA com ou sem *crosslink* depositadas em placas Petri de poliestireno com posterior secagem a temperatura de 60 °C por 36 horas. Após isso, os filmes foram recozidos por 24 horas a 90 °C. A análise DSC ocorreu no equipamento DSC 2919 da TA *Instruments*, utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Foi realizado um primeiro aquecimento, 20 a 230 °C, para “limpar” história térmica do polímero. Logo, as medidas que foram realizadas e que serão discutidas futuramente, pertencem ao segundo aquecimento. A Figura 31 representa um termograma característico de uma análise DSC na qual é possível identificar em qual faixa de temperatura ocorrem as principais transições do material.



**Figura 31** - Termograma característico de uma DSC. É possível identificar valores de  $T_g$ ,  $T_m$  e  $T_c$ .

### 3.3 – Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma técnica não destrutiva de análise das estruturas eletrônicas dos materiais em que faz incidir um feixe luminoso na amostra, que absorve este em um processo de foto-excitação [65]. Quando isso acontece há uma mudança no equilíbrio dinâmico dos portadores devido ao ganho de energia podendo fazer com que a amostra emita luz. Dessa maneira, os elétrons que se encontravam no estado excitado decaem, emitindo fótons de diferentes energias que podem fornecer informações dos estados eletrônicos do material. De maneira geral, a fotoluminescência auxilia a compreender os mecanismos de recombinação presentes no material, especialmente para medir a energia da banda proibida de materiais desconhecidos.

As medidas de fotoluminescência apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando laser CW de 266 nm FQCW 266 – 10 da empresa Crylas. A PL das amostras foi coletada através de um sensor CCD PIXIS 256BR UV conectado diretamente com o computador através de uma porta USB [65].

### 3.4 – Caracterização Elétrica

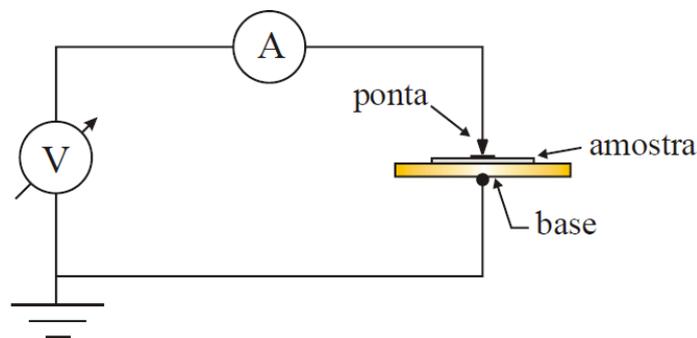
Medidas como  $I-V$  e  $C-V$  caracterizam eletricamente os capacitores MIS construídos e trazem informações sobre o comportamento do dielétrico em questão. Todos os

equipamentos de medidas elétricas utilizados neste trabalho estão disponíveis no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

### 3.4.1 - Medidas $I$ - $V$

A medida é realizada prendendo a amostra sobre a uma base metálica que está em contato direto (contato ôhmico) com a face oposta da mesma (Figura 32). Os contatos de Al então são tocados por pontas metálicas cuidadosamente posicionadas com a ajuda de um microscópio. Ajustes podem ser feitos através de posicionadores de precisão que podem se movimentar nas três direções, facilitando assim, a precisão das medidas. Esse processo é controlado por um analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A [67][69].

Há possibilidade de realizar as medidas em ambiente escuro ou com iluminação. Para este trabalho, todas as medidas  $I$ - $V$  foram realizadas em ambiente sem iluminação.



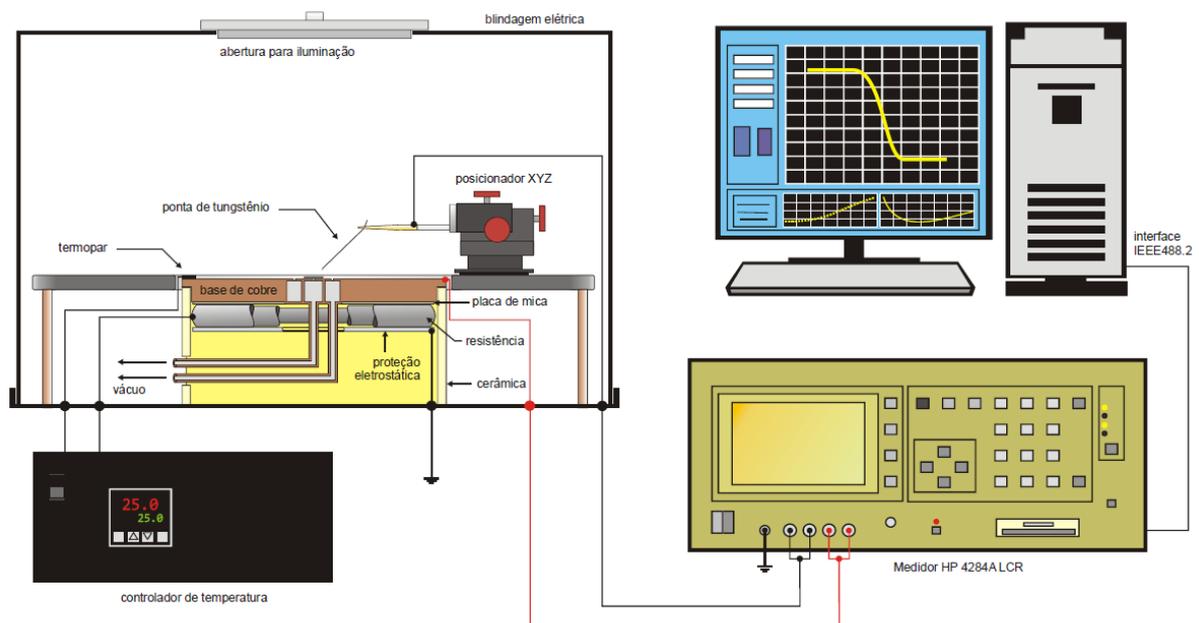
**Figura 32** - Esquema do medidor de curvas  $I$ - $V$ . Adaptado de [69].

### 3.4.2 - Medidas $C$ - $V$

O equipamento que realiza as medidas  $C$ - $V$  de alta frequência está representado na Figura 33. Assim como nas medidas  $I$ - $V$  a amostra é fixada através de vácuo em uma base condutora que está ligada a um controlador de temperatura que pode atingir até 300 °C medidos através de um termopar em contato com base. Uma ponteira de tungstênio é então posicionada sobre o capacitor presente na amostra por meio de posicionadores  $xyz$  e com auxílio de um microscópio óptico. A base e a ponteira estão ligadas a um medidor de precisão

LCR HP4284A<sup>5</sup>, que por sua vez é controlado por um *software* via interface GPIB [69]. O medidor LCR aplica uma tensão *dc* (sigla de *Direct Current*) superposta ao sinal *ac* (sigla de *Alternating Current*) de baixa amplitude e alta frequência. Neste trabalho os parâmetros medidos em função da tensão aplicada foram: a capacitância com temperatura e frequência variáveis, variação de  $\tan \delta$  com a frequência e verificação de carga móvel.

O *software* utilizado para as medidas foi o Agilent<sup>®</sup> VEE Pro 6.2. Este possui interface gráfica facilitando o monitoramento dos processos, aquisição e análise de dados.



**Figura 33** - Esquema do sistema de medidas C-V de alta frequência. Adaptado de [69].

### 3.4.3 - Espectroscopia Dielétrica

As medidas de espectroscopia dielétrica foram obtidas através da aplicação de um campo alternado sobre a amostra, para intervalos de temperaturas compreendidas entre 24 °C e 200 °C, variando-se as frequências do campo entre 1 kHz e 1 MHz. Através da corrente obtida no capacitor formado pela estrutura MIS, o equipamento de medida obtém a coleta dos valores de resistência e capacitância na amostra em função das frequências e temperaturas. Assim, é possível determinar os valores da capacitância e tag  $\delta$  no material em função destas duas variáveis.

<sup>5</sup> Este equipamento trabalha com frequências que podem variar de 20 Hz a 1 MHz.

## CAPÍTULO 4

# Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao se utilizar o PVA com ou sem agente reticulante como isolante de porta. Medidas elétricas de corrente e capacitância, entre outras, assim como medidas térmicas forneceram informações importantes que ajudaram a caracterizar o material de estudo neste trabalho. Para isso, as amostras foram separadas em grupos que variaram com o regime de preparo das amostras com os diferentes tipos de PVA. Devido a grande quantidade de informações obtidas durante a pesquisa, serão apresentados os resultados essenciais para a compreensão da mesma. Primeiramente serão tratados os resultados das análises térmicas, pois, o comportamento físico-químico dos PVA's forneceram as informações necessárias a respeito de como o grau de hidrolização e o peso molecular influenciam na estrutura do material. As medidas elétricas compõem a segunda parte deste capítulo e correspondem aos resultados de extrema importância e que validam o uso do PVA como forte candidato a isolante de porta em dispositivos orgânicos.

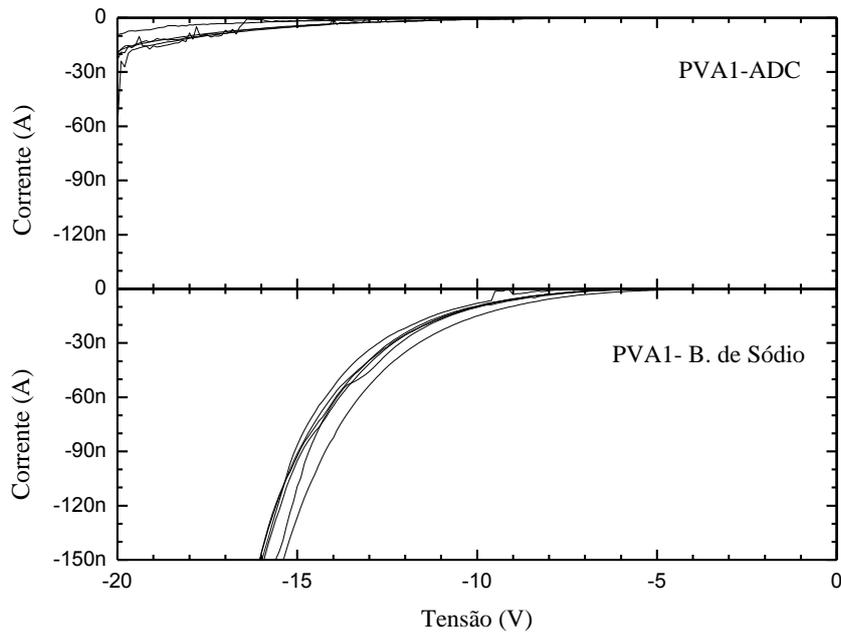
### 4.1 - Quanto ao Agente Reticulante

Como citado anteriormente, as soluções contendo água deionizada e PVA foram separadas em dois grupos: soluções com e sem agentes reticulante. A quantidade de agente reticulante utilizada foi de 0,8% da massa de água deionizada e foi calculada com base na literatura utilizada. Assim, para uma solução contendo 2 ml de água deionizada, por exemplo, são adicionados 16 mg de material reticulador que são dissolvidos ao longo de algumas horas. Ao final desta etapa, as soluções estavam separadas em três grupos conforme a Tabela 4. Outro ponto destacado anteriormente é que foram testadas duas velocidades de deposição no *spinner* (2000 e 3000 rpm). Ou seja, ao final desta etapa havia um total de vinte e quatro (24) amostras a serem analisadas.

**Tabela 4** - Classificação dos grupos de soluções preparadas.

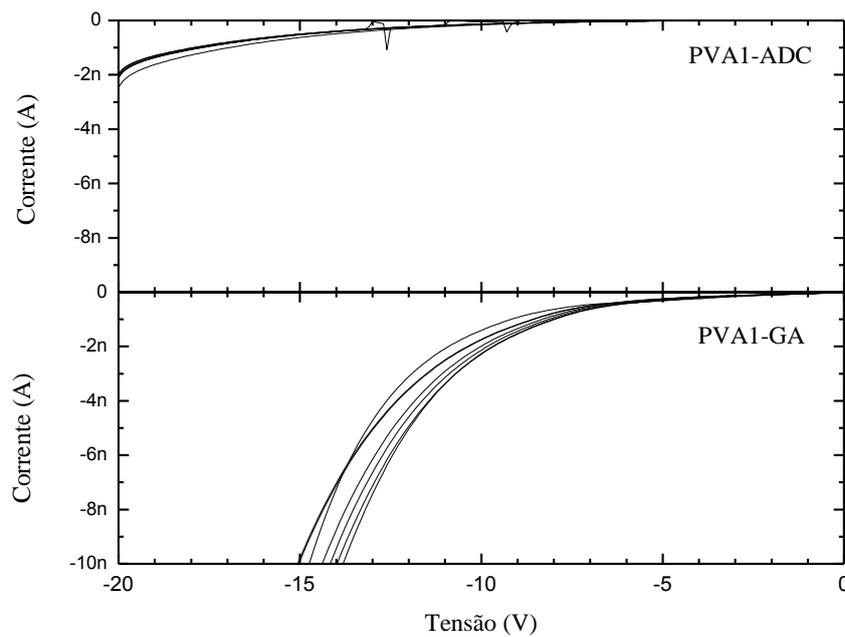
Grupo I	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-1
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-2
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-3
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-4
Grupo II	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-1 + ADC
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-2 + ADC
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-3 + ADC
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-4 + ADC
Grupo III	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-1 + B. Sódio
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-2 + B. Sódio
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-3 + B. Sódio
	H <sub>2</sub> O-DI + PVA-4 + B. Sódio

Depois de testes preliminares observou-se que o  $C_7H_5NaO_2$  não apresentava a mesma eficiência de isolamento alcançada com o ADC, como pode ser observado na Figura 34. Deve-se salientar também que, os melhores resultados de isolamento foram obtidos nas amostras que utilizaram uma velocidade de deposição por *spinner* de 2000 rpm. Com base nesses resultados, todos os experimentos foram realizados utilizando soluções com e sem ADC, sendo estas depositadas nas amostras a uma velocidade de 2000 rpm.



**Figura 34** - Curvas  $I$ - $V$  para o PVA-1 com diferentes agentes reticulantes depositados a uma velocidade de 2000 rpm. As duas amostras foram preparadas e medidas exatamente da mesma forma. Resultados semelhantes foram observados para as outras amostras de PVA.

Outro agente reticulante utilizado posteriormente foi o GA e novamente as amostras utilizando ADC apresentaram melhores características de isolamento, como pode ser observado na Figura 35. Assim, ficou descartado o uso de GA como agente reticulante.



**Figura 35** - Curvas  $I$ - $V$  comparativas para o PVA-1 utilizando ADC ou GA como agente reticulante. Os filmes foram depositados por *spin coating* a 2000 rpm.

A umidade foi um dos fatores que mais influenciaram nas medidas *I-V* uma vez que está facilitada a passagem de corrente pela estrutura MIS. Assim, era necessário realizar um pré-recozimento das amostras em prato quente durante 5 minutos a 90 °C antes de fazer as medidas *I-V*.

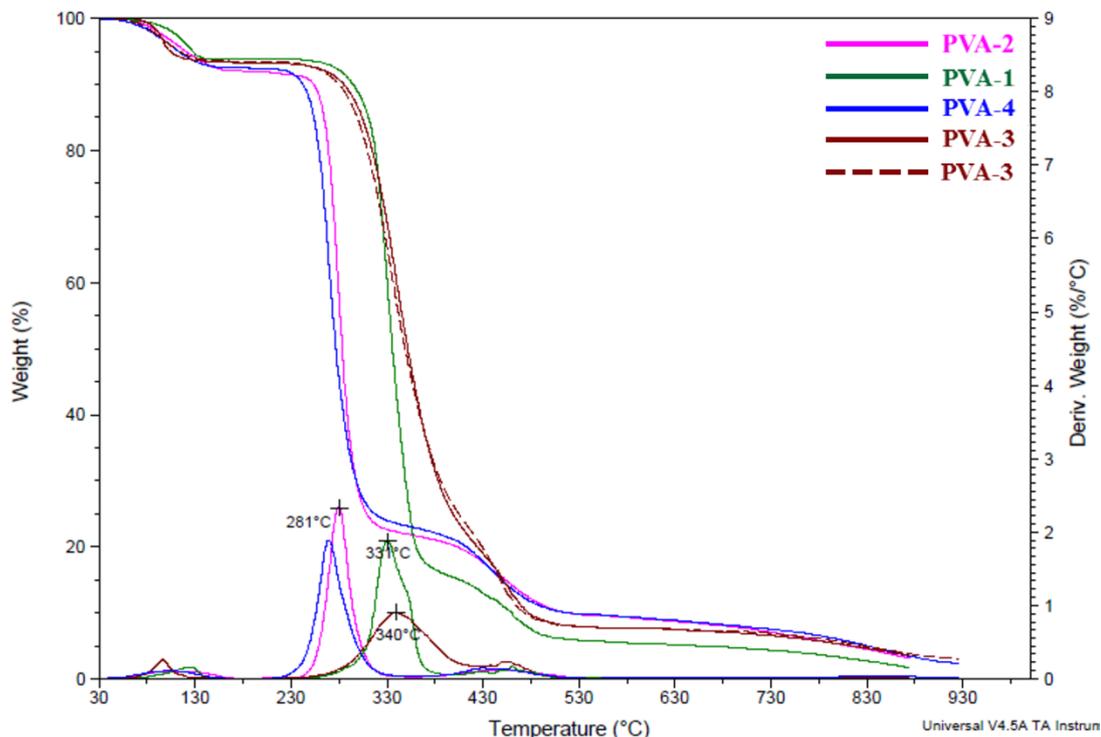
## 4.2 – TGA e DTG

A Figura 36 mostra as medidas de TGA juntamente com sua primeira derivada (DTG) para amostras de PVA sem agente reticulante. É possível observar dois tipos de comportamento: um para o PVA-1 e o PVA-3 e outro (curvas verde e vermelha, respectivamente), assim como o PVA-2 e o PVA-4 (curvas rosa e azul). Todas as amostras apresentam em torno de 10% de umidade e, quando degradadas totalmente dão 5% em massa de resíduo. É interessante observar que, quanto mais hidrolisado o PVA, mais rápida é sua degradação (PVA-2 e PVA-4) devido a grande quantidade de grupos hidroxila presentes na cadeia polimérica, pois, estes resultam em uma menor estabilidade material quando aquecido.

Para amostras contendo ADC (Figura 37), a primeira perda (7% a 10%) é devido à perda de umidade amostra, como ocorrido na Figura 36. Entretanto, degradação do material em temperaturas mais elevadas ocorre de maneira suave, sendo evidenciado principalmente pelos picos da DTG que se apresentam mais largos que os das amostras sem agente reticulante. A explicação para isto reside no fato de que o agente reticulante torna a estrutura polimérica rígida, dificultando assim, a degradação do material. As degradações dos PVA's ainda obedecem à mesma ordem daqueles sem agente reticulante: PVA's mais hidrolisados em menor temperatura que os menos hidrolisados.

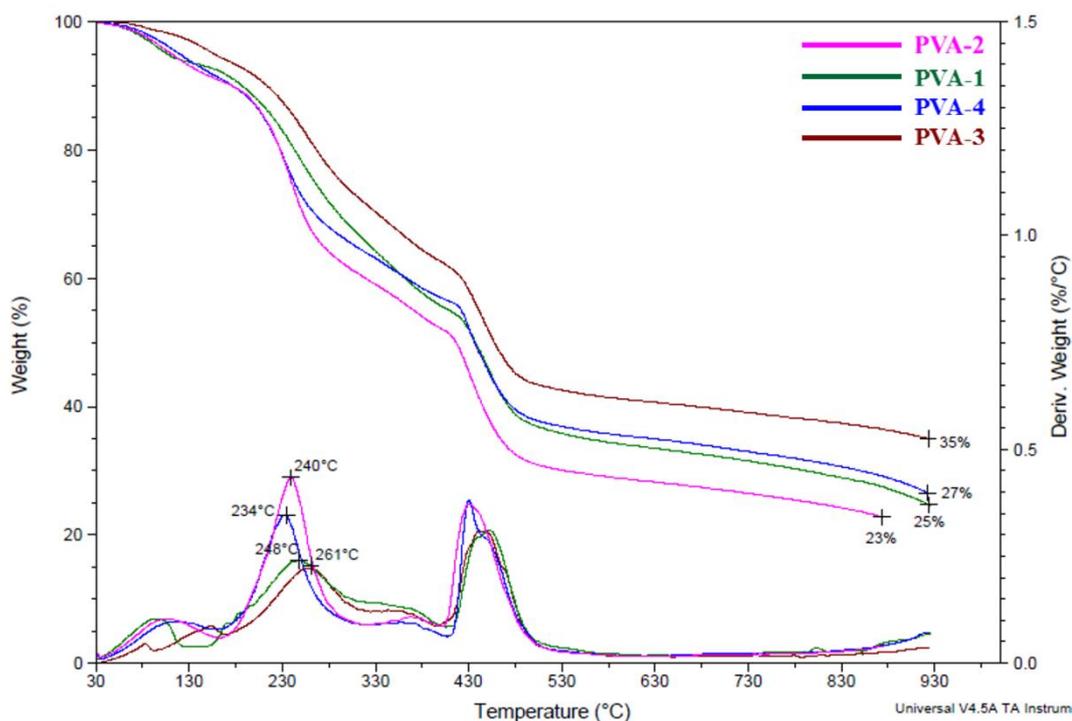
Analisando o termograma de DTG da Figura 37 é possível notar dois grupos de curvas contendo picos acentuados para diferentes intervalos de temperaturas, fenômeno que não é observado na Figura 36. Essa diferença é devida a presença do agente reticulante (ADC) que degrada em uma faixa de temperatura entre 180 °C até 235 °C, aproximadamente. Outro ponto a salientar decorre da massa residual resultante da degradação do material. Para as amostras com ADC, o valor da massa residual é até 25% superior as amostras sem agente reticulante. Caso a reação de reticulação não ocorra é esperado uma massa residual de aproximadamente 14% da massa inicial (4% de PVA carbonizado e 10% de óxido de Cromo).

A maior quantidade de massa residual indica a ocorrência de uma reação entre o ADC e PVA. O efeito de amostras com diferentes massas moleculares não foi detectada.

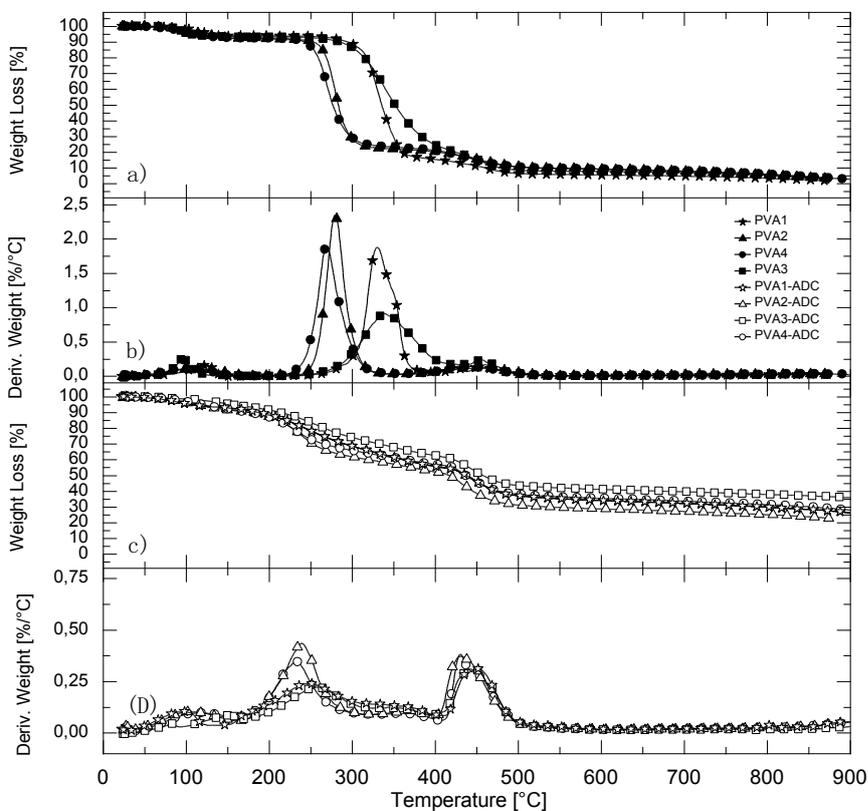


**Figura 36** - Gráfico das medidas de TGA e DTG para os PVA's sem agente reticulante. Nesta figura 201-0, 202-0, 203-0 e 204-0 correspondem a PVA-1, PVA-2, PVA-3 e PVA-4 respectivamente.

Estes resultados preliminares repetiram-se em medidas posteriores, sendo que a Figura 38 sintetiza de forma mais clara as medidas de TGA e DTG para os PVA's utilizados. Essa última figura corrobora as afirmações sobre a influência do grau de hidrólise na degradação do material e o comportamento das amostras quando se utiliza ADC como agente reticulante. A Tabela 5 apresenta as transições envolvidas na análise de TGA da Figura 38 onde é possível observar, dentre várias informações, a massa residual ao final do processo devido eliminação de água e CO<sub>2</sub> das amostras.



**Figura 37** - Gráfico das medidas de TGA e DTG para PVA's com ADC. O padrão de cores é o mesmo adotado na figura anterior; O dígito 1 ao final do número indica que a presença de ADC na amostra.



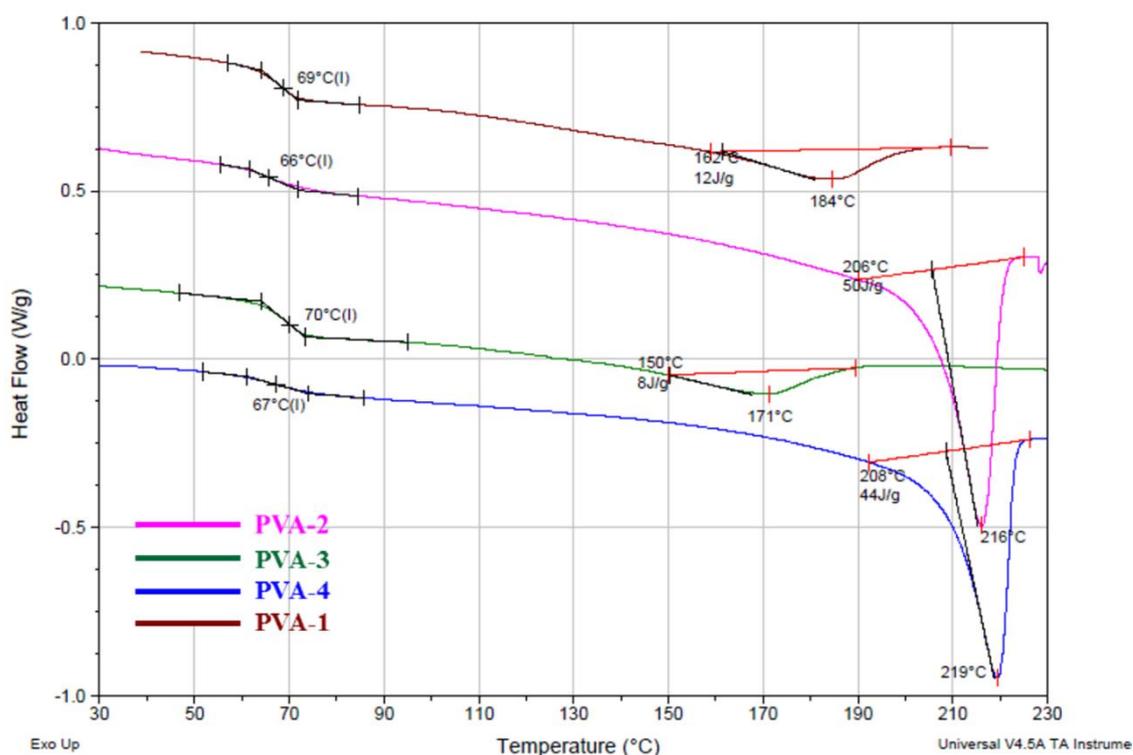
**Figura 38** - Medidas de TGA e DTG para as amostras de PVA; (a) e (c) TGA sem e com agente reticulante, respectivamente; (b) e (d) DTG sem e com agente reticulante respectivamente.

**Tabela 5** - Resumo das transições de TGA obtidas a partir da Figura 38.

Amostras	1.Evento			2.Evento			3.Evento			Resíduo [%]
	Faixa de Temp. [°C]	Temp. Max. [°C]	Massa Perdida [%]	Faixa de Temp. [°C]	Temp. Max. [°C]	Massa Perdida [%]	Faixa de Temp. [°C]	Temp. Max. [°C]	Massa Perdida [%]	
PVA1	60-165	125	6	250-395	330	77	400-520	460	9	2
PVA2	50-175	113	8	235-335	280	70	385-535	457	12	3
PVA3	60-130	96	7	235-425	338	70	425-525	458	15	4
PVA4	40-175	108	7	200-330	269	70	370-525	430	14	2
PVA1-ADC	30-135	98	7	150-410	249	37	410-530	453	19	25
PVA2-ADC	50-165	102	8	165-400	239	30	400-525	431	22	23
PVA3-ADC	40-170	92	8	170-400	256	30	400-525	450	20	35
PVA4-ADC	40-160	105	9	160-405	232	34	405-530	430	19	26

## 4.3 – DSC

Em medidas preliminares de DSC para as amostras de PVA sem agente reticulante (Figura 39), é possível identificar dois picos endotérmicos para cada curva, sendo que aqueles que ocorrem em mais baixa temperatura são as transições vítreas e o picos em temperatura mais elevada representam a fusão cristalina do material polimérico. Assim, as temperaturas de  $T_g$  das amostras situam-se em uma faixa de temperatura compreendida entre 65 °C e 70 °C. A partir de 70 °C as cadeias poliméricas dos domínios amorfos começam a adquirir mobilidade. É interessante observar que os valores de  $T_g$  para cada uma das amostras são próximos, porém, os PVA's mais hidrolisados, PVA-2 e PVA-4, são os que possuem os menores valores de  $T_g$ , 66 °C e 67 °C respectivamente. Ou seja, as cadeias da fase amorfa desses dois PVA's possuem maior mobilidade quando comparados com o PVA-1 e o PVA-3. Isso ocorre devido à presença do acetato, que faz com que a cristalinidade diminua, diminuindo a densidade do polímero e, sem interações fortes entre as cadeias a temperatura de transição vítrea se desloca para valores menores.



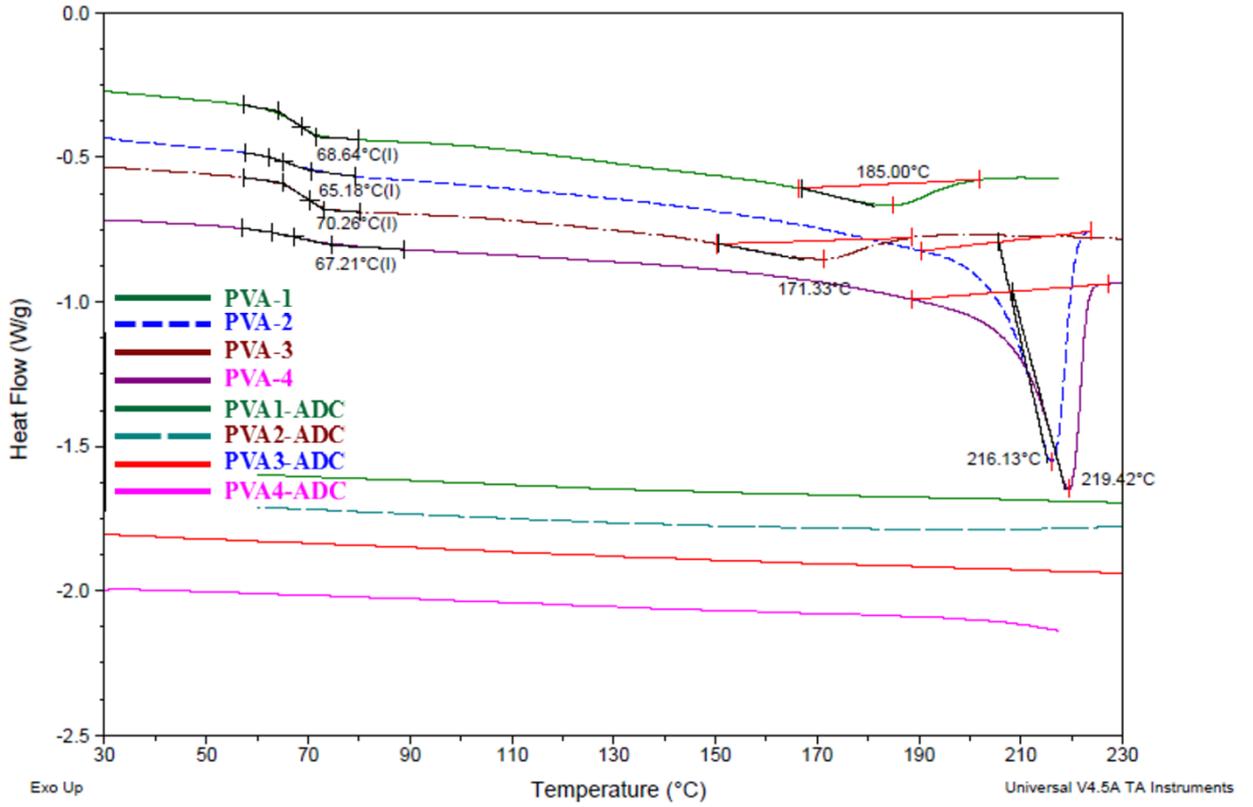
**Figura 39** - Gráfico de DSC (2º aquecimento) para amostras de PVA sem agente reticulante.

Para as amostras de PVA com ADC o comportamento da DSC é completamente diferente daquele exibido na Figura 39, pois, não são detectáveis mudanças no comportamento das curvas. A Figura 40 mostra os dois grupos de amostras (PVA's com e sem agente reticulante) para efeito de comparação na qual fica bem clara a diferença entre os mesmos. Não é detectável mudanças na inclinação das curvas para as amostras de PVA com ADC, comprovando assim que, a adição do agente reticulante promove modificações na estrutura do PVA.

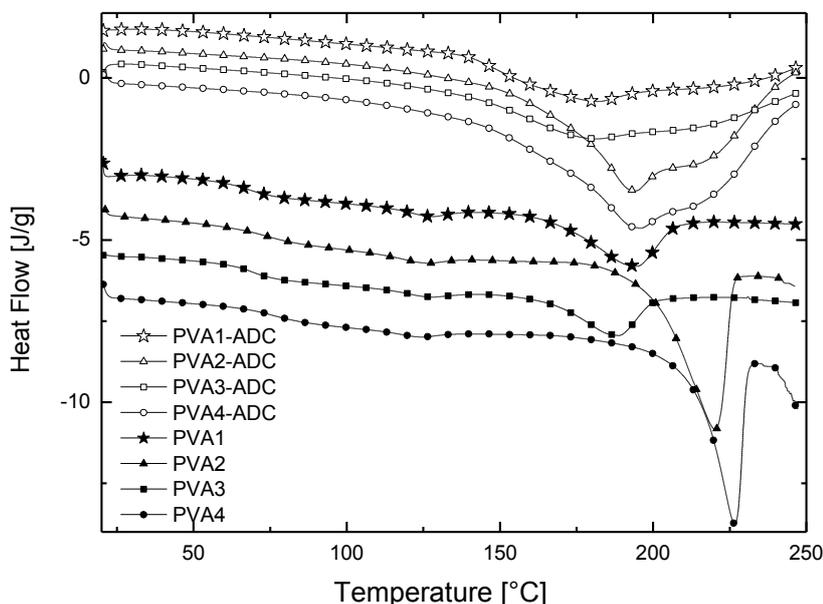
Medidas posteriores mostraram que as amostras contendo ADC possuem uma estrutura tão rígida devida a reticulação, que não é possível medir a  $T_g$  através da DSC. Os pontos de fusão ( $T_m$ ) também estão ausentes devido à estrutura amorfa.

A Figura 41 apresenta os resultados finais de análise DSC e seguem as mesmas conclusões obtidas anteriormente para as amostras com e sem ADC, porém, os valores de  $T_g$  para o PVA-2 e o PVA-4 sem agente reticulante, estão acima dos valores do PVA-1 e PVA-3, contrariando o que foi visto anteriormente na Figura 39. Tal discrepância pode ser explicada pela alta sensibilidade aos filmes sem ADC à umidade, já que, esta facilita o movimento das cadeias, diminuindo assim a  $T_g$ . Assim, após ser realizado o primeiro aquecimento e antes de serem realizadas as medidas, as amostras foram recozidas para eliminar a umidade

proveniente do meio, fato que não foi levado em conta anteriormente. Esse recozimento não foi o suficiente para eliminar a água nas amostras não reticuladas, como pode ser visto na Tabela 6.



**Figura 40** - Medidas de DSC para amostras com e sem ADC para efeito de comparação. As curvas que se encontram na parte inferior da figura são das amostras contendo ADC.



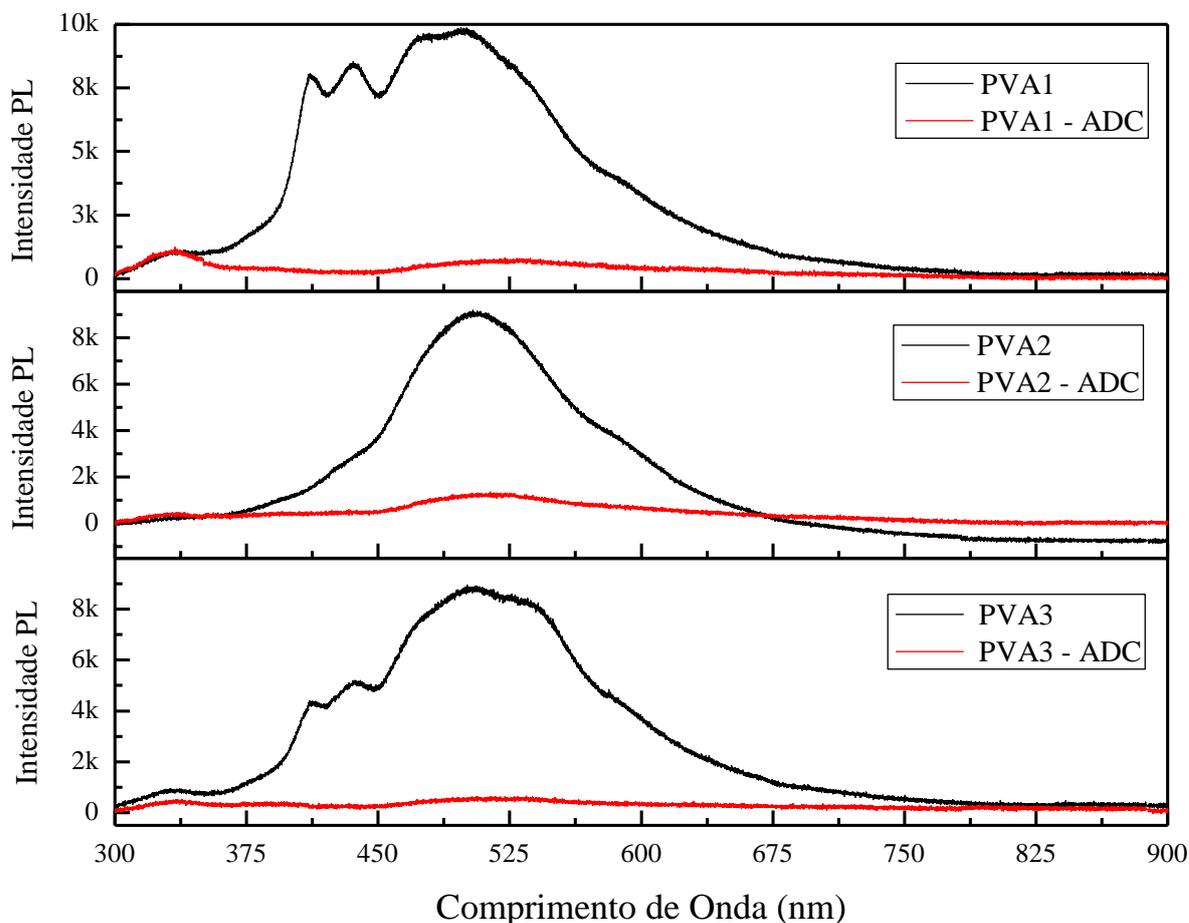
**Figura 41** - Curvas de DSC para as amostras de PVA com (curvas cheias) e sem (curvas vazias) agente reticulante.

**Tabela 6** - Transições térmicas obtidas a partir da Figura 41.

Amostras	T <sub>g</sub> [°C]	T. perda de água [°C]	Entalpia perda de água [J/g]	T. Perda de massa [°C]	Entalpia perda de massa [J/g]	T <sub>m</sub> [°C]	Entalpia de fusão [J/g]
PVA1	68	127	3	-	-	194	43
PVA2	73	127	4	-	-	221	90
PVA3	69	127	4	-	-	189	32
PVA4	75	124	3	-	-	227	65
PVA1-ADC	-	-	-	182	99	-	-
PVA2-ADC	-	-	-	195	238	-	-
PVA3-ADC	-	-	-	181	135	-	-
PVA4-ADC	-	-	-	196	260	-	-

## 4.4 - Fotoluminescência

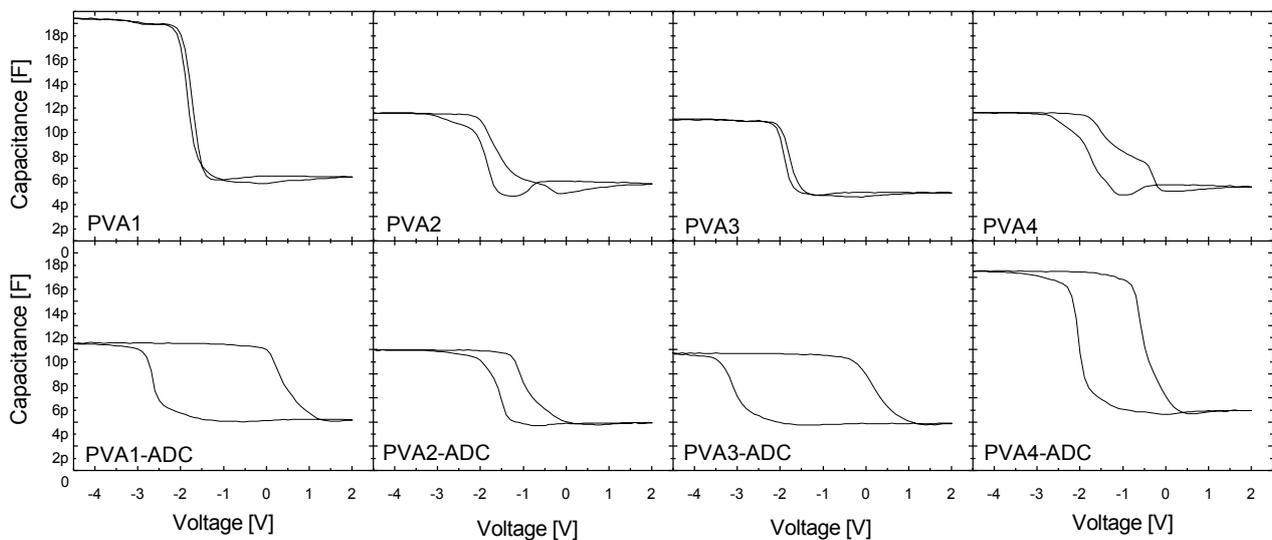
A Figura 42 trata-se das medidas de fotoluminescência obtidas para o PVA1, PVA2 e PVA3 com e sem agente reticulante. Observa-se que as amostras contendo ADC não apresentam espectro de emissão, comprovando assim que o *crosslink* torna o material completamente amorfo.



**Figura 42** - Medidas de fotoluminescência para as amostras com e sem ADC, medidas com laser de 266.nm.

## 4.5 - Curvas C-V

A Figura 43 apresenta curvas de histerese medidas a partir das estruturas MIS citadas anteriormente. Através dessas curvas é possível calcular a quantidade de cargas móveis presentes nas amostras, conforme pode ser visualizado na Tabela 7, uma vez que, a esta é obtida multiplicando-se a diferença de tensão entre as duas curvas pela capacitância máxima medida na acumulação. Ao contrário do esperado, as amostras reticuladas apresentaram maior histerese, indicando assim, maior quantidade de cargas moveis. Isto indica a presença de contaminações possivelmente introduzidas pelo ADC. Processos de reticulação apresentam espécies iônicas que, uma vez hidratadas, comportam-se como cargas móveis, aumentando consideravelmente a histerese.



**Figura 43** - Curvas C-V medidas da acumulação para inversão e da inversão para acumulação.

Entre as amostras reticuladas, o PVA-2 e o PVA-4 foram as que apresentaram os menores valores de cargas móveis. Isso pode ser explicado pela menor hidrofiliicidade presente nestes polímeros. Embora a reticulação do PVA reduza a hidrofiliicidade da estrutura, a resposta da histerese nas amostras reticuladas é mais sensível à umidade quando comparadas com as amostras não reticuladas.

**Tabela 7** - Cargas móveis calculadas a partir dos gráficos da Figura 37.

Amostra	Sem ADC [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Com ADC [ $\text{cm}^{-2}$ ]
PVA-1	$0.46 \times 10^{11}$	$5.90 \times 10^{11}$
PVA-2	$0.50 \times 10^{11}$	$1.43 \times 10^{11}$
PVA-3	$0.32 \times 10^{11}$	$5.96 \times 10^{11}$
PVA-4	$1.31 \times 10^{11}$	$4.73 \times 10^{11}$

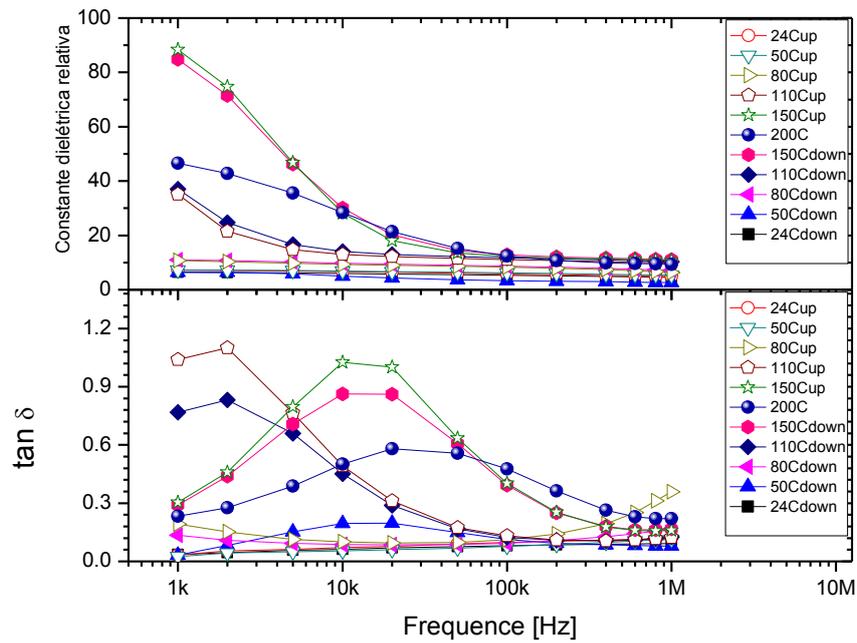
Nas amostras sem agente reticulante, a absorção de umidade funciona como cargas fixas, facilitando a passagem de corrente (como será visto adiante) e reduzindo a histerese.

## 4.6 - Constante Dielétrica Relativa e $\tan \delta$

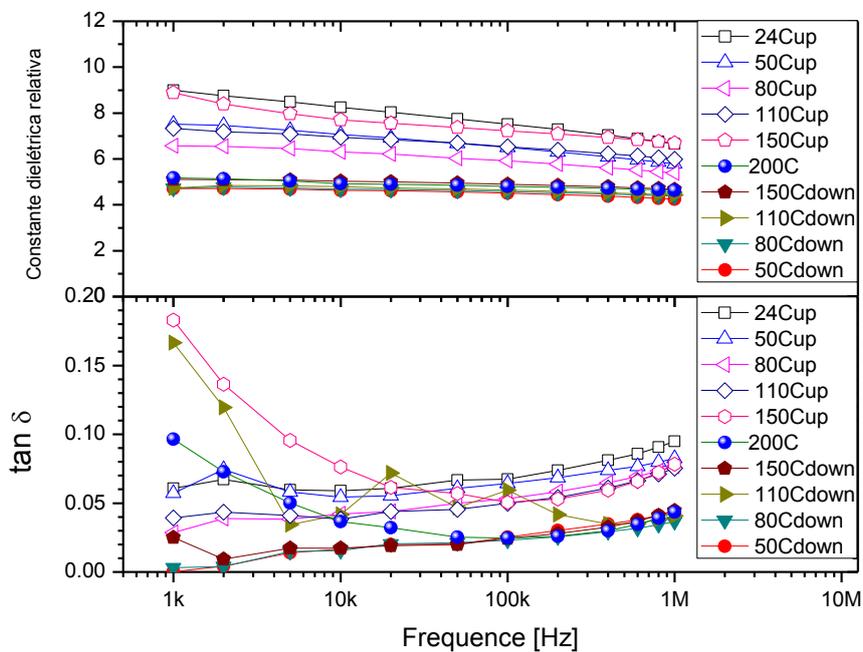
As medidas de constante dielétrica relativa e de  $\tan \delta$  foram realizadas variando-se a temperatura (24 °C a 200 °C) e a frequência. A polarização é dependente da concentração de dipolos permanentes na cadeia do polímero. Um aumento na constante dielétrica está relacionado com a liberdade de movimento da cadeia polimérica. Este movimento por sua vez, é dependente do tempo e da temperatura. Para cada temperatura, existe uma frequência de ressonância, onde os movimentos de dipolo estão em fase com a mudança no campo elétrico. Nesta frequência, há um máximo da perda e  $\tan \delta$  atinge o valor máximo. Quanto maior é a temperatura, mais livres são os movimentos de cadeia e maior é a frequência de ressonância.

As medidas foram feitas enquanto a amostra era aquecida sobre a base acoplada ao aparelho (Figura 33) e medidas novamente enquanto baixava-se a temperatura. As temperaturas utilizadas tanto no aquecimento quanto no resfriamento foram: 24 °C, 50 °C, 80 °C, 110 °C, 150 °C e 200 °C. A Figura 44 é um exemplo das curvas de constante dielétrica relativa e  $\tan \delta$  obtidas em medidas preliminares para a amostra de PVA-1 sem ADC. Observa-se nesta figura que, a constante dielétrica relativa aproxima-se de 80 a baixas frequências para temperatura de 150 °C tanto no aquecimento como no resfriamento da mesma. Pode-se concluir que nesta faixa de temperatura as cadeias poliméricas deste PVA possuem liberdade suficiente para se movimentar em resposta a sinais de baixa frequência. Conforme a frequência do sinal aumenta, a constante dielétrica relativa diminui.

Pela mesma razão que a constante dielétrica relativa é maior a baixas frequências, a perda também é maior nesta região. Ou seja, o alto grau de alinhamento dos dipolos em resposta ao sinal elétrico, proporciona maiores valores de  $\tan \delta$  devido à capacidade de polarização da estrutura. Por outro lado, conforme a estrutura torna-se rígida com a adição do ADC (Figura 45), há uma considerável diminuição tanto para os valores de  $\tan \delta$  como para a constante dielétrica, pois, os dipolos que antes podiam movimentar com certa liberdade, não o fazem mais. Para o mesmo PVA-1 sem ADC, a máxima constante dielétrica relativa aproximou-se de 90 em uma temperatura de 150 °C, sendo que agora não ultrapassa 10.



**Figura 44** - Gráficos de constante dielétrica relativa (curvas acima) de  $\tan \delta$  (curvas abaixo) com temperatura e frequências variáveis para o PVA-1 sem ADC. As curvas com pontos vazios indicam medidas realizadas com o aumento de temperatura.



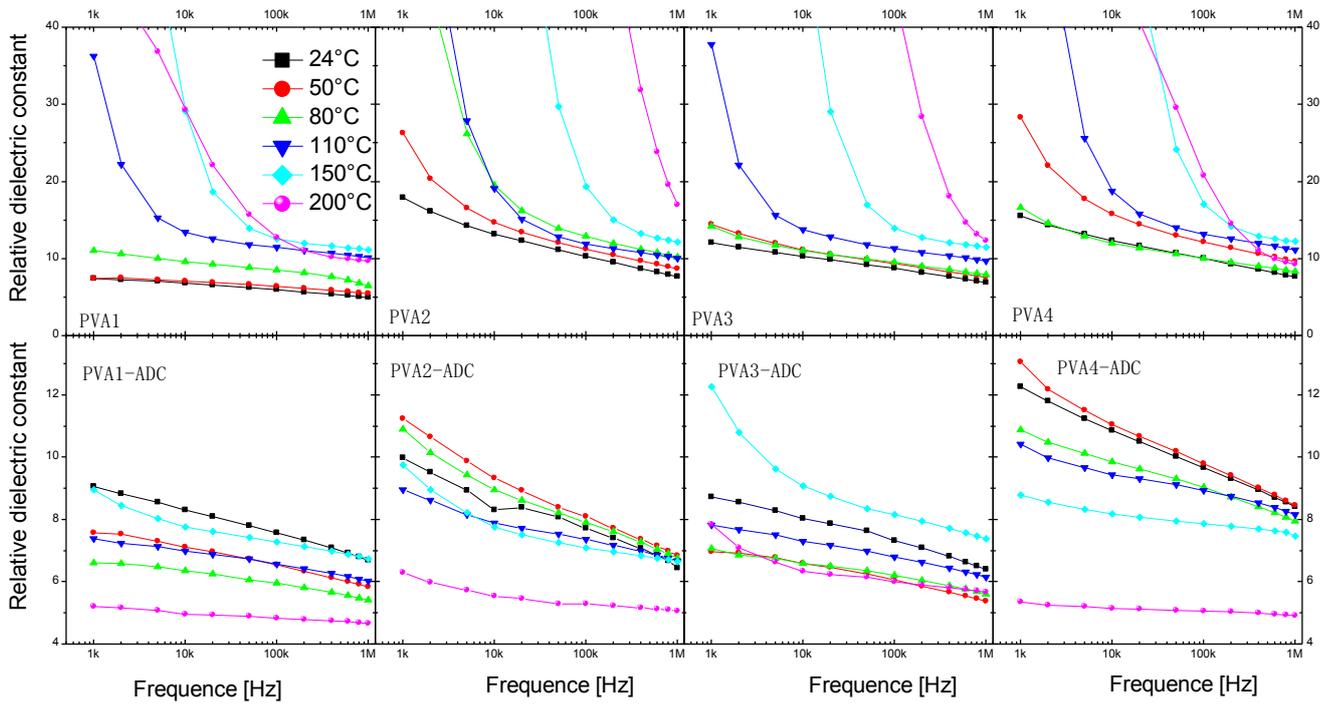
**Figura 45** - Gráficos de constante dielétrica relativa (curvas acima) de  $\tan \delta$  (curvas abaixo) com temperatura e frequências variáveis para o PVA-1 com ADC. As curvas com pontos vazios indicam medidas realizadas com o aumento de temperatura.

A Figura 46 e Figura 47 resumam, respectivamente, medidas posteriores de constante dielétrica e de  $\tan \delta$  no decorrer deste trabalho de mestrado.

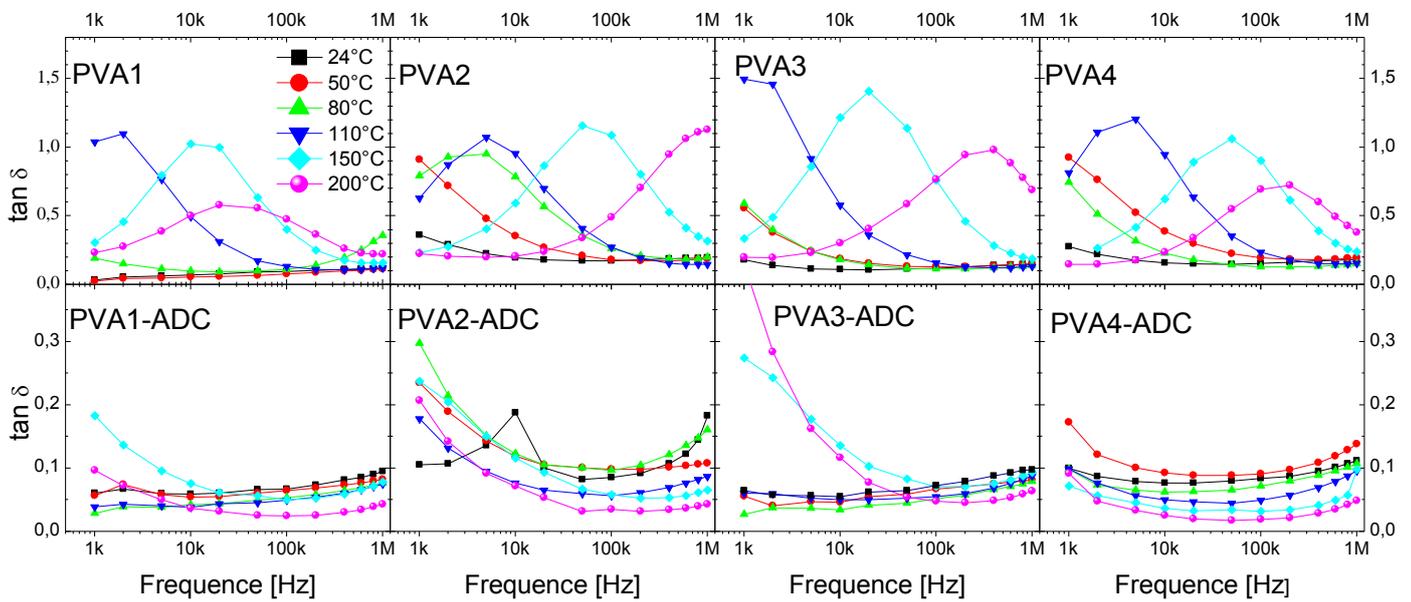
Para as amostras sem ADC, a resposta dielétrica está de acordo com o discutido anteriormente, no qual, esta diminui com o acréscimo da frequência e aumenta conforme é elevada a temperatura. Em temperaturas e frequências mais baixas, PVA-2 e PVA-4, devido à sua densidade mais elevada de grupos hidroxilas, possuem uma constante dielétrica mais alta. Esses grupos funcionam como fortes dipolos permanentes que podem se alinhar ao campo, aumentando a polarização. O PVA-2 tendo uma  $T_g$  (Tabela 6) inferior e com isso regiões amorfas menos rígidas, tem maior constante dielétrica quando comparado ao PVA-4. O maior aumento na constante dielétrica ocorre próximo a  $T_g$ , entre 50 °C e 110 °C, pois, é quando há tempo suficiente para o polímero alinhar os seus dipolos com o campo elétrico.

No caso de polímeros reticulados, a temperatura tem um efeito menos importante sobre a mobilidade da cadeia. A rigidez da estrutura, devido a reticulação, resulta em menor possibilidade de alinhamento dos dipolos e conseqüentemente em menores valores de constante dielétrica. No entanto, como o PVA-2 e PVA-4 apresentam maiores quantidades de dipolos, quando comparados ao PVA-1 e o PVA-3, possuem constantes dielétricas mais elevadas que estes dois últimos.

Outro efeito encontrado é que em filmes não reticulados o aumento da temperatura eleva os valores da constante dielétrica e em filmes reticulados o efeito é ao contrário. As moléculas de água, quando presentes na estrutura do PVA reticulado, funcionam como plastificante incorporando-se nas cadeias poliméricas e diminuindo a mobilidade destas, reduzindo assim, a constante dielétrica.



**Figura 46** - Variação da constante dielétrica em função da frequência e da temperatura.



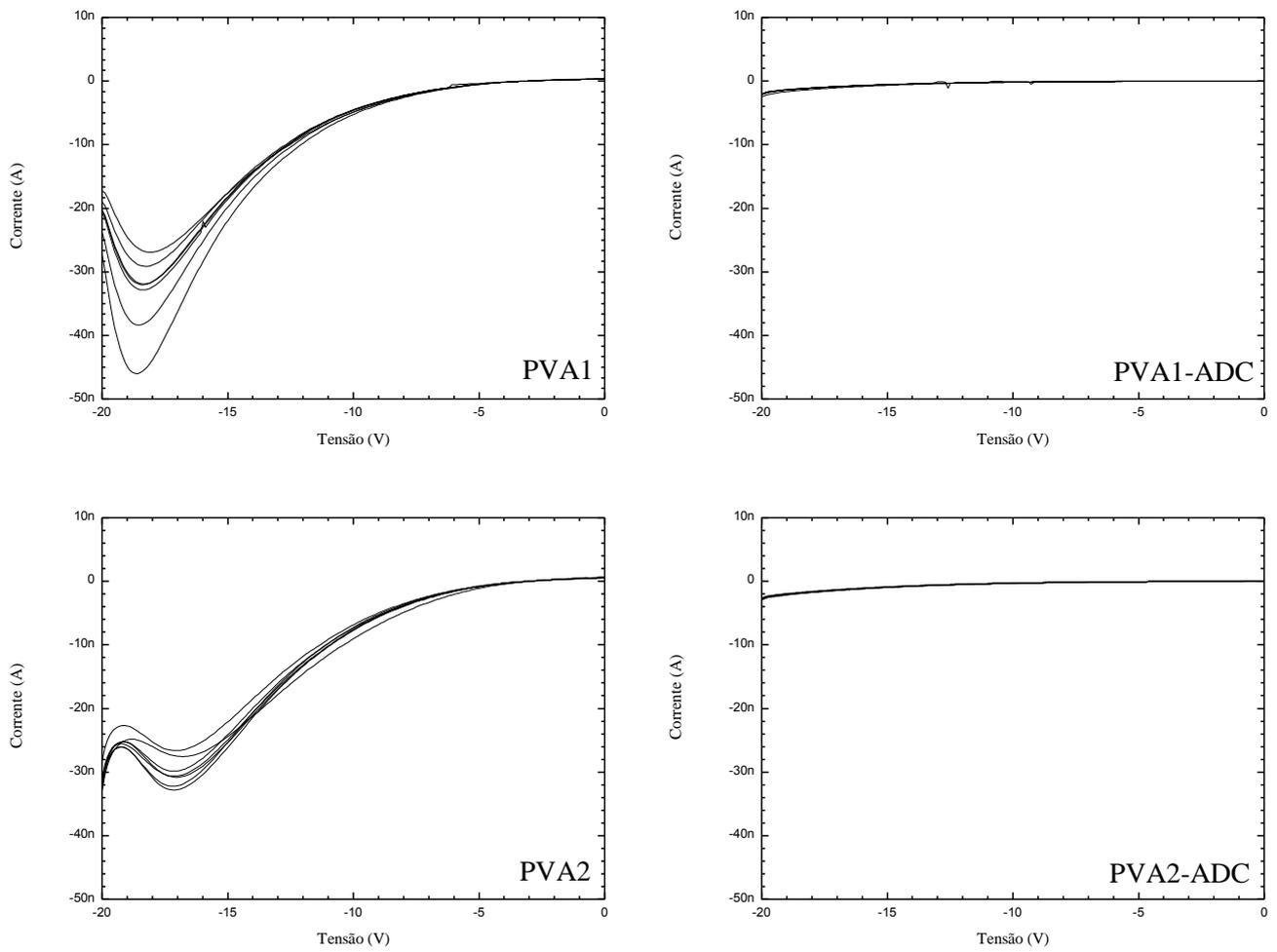
**Figura 47** - Variação de  $\tan \delta$  em função da frequência e da temperatura.

## 4.7 - Curvas $I$ - $V$

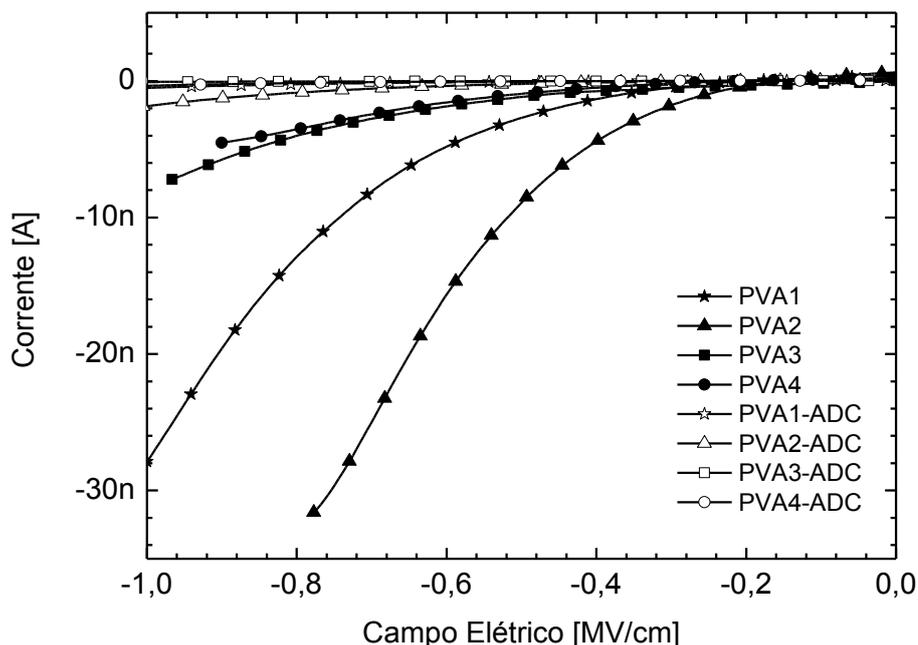
As medidas de corrente ( $I$ ) em função da tensão ( $V$ ) aplicada que serão aqui discutidas trazem as respostas definitivas sobre o uso do PVA como isolante de porta na eletrônica orgânica, pois, para o bom funcionamento de um transistor é necessário que o dielétrico apresente boa propriedade de isolamento. Fica aqui salientado que o substrato utilizado foi Si do tipo- $p$ , pois, ao aplicar uma tensão negativa sobre o contato de Al presente na estrutura MIS, a medida é realizada na acumulação, assegurando assim que a tensão recaia apenas sobre a camada PVA.

A Figura 48 trata-se de medidas  $I$ - $V$  preliminares de amostras de PVA-1 e PVA-2 sem e com ADC, onde é possível observar grande discrepância entre os valores de corrente para o mesmo tipo de PVA quando se usa o agente reticulante. Estes resultados confirmam a necessidade de se usar agente reticulante caso se utilize o PVA como isolante de porta.

Um dos maiores problemas encontrados na utilização do PVA como dielétrico, reside no fato de que seus filmes são extremamente sensíveis às condições de umidade do ambiente. Isso ficou claro no decorrer deste trabalho quando medidas  $I$ - $V$  subsequentes eram realizadas após 1 ou 2 dias em uma mesma amostra que apresentava valores de corrente muito superiores aos medidos anteriormente. Porém, após deixar tais amostras no prato quente por alguns minutos a temperaturas de 80 °C ~ 90 °C, e fazer as medidas logo em seguida, era observado que os valores de corrente novamente diminuía. A umidade acarreta em um aumento da corrente de fuga e favorece a degradação dos capacitores na hora das medidas.



**Figura 48** - Medidas  $I$ - $V$  preliminares para amostras de PVA-1 e PVA-2 sem e com ADC.



**Figura 49** - Medidas *I-V* para os quatro tipos de PVA com ADC (pontos vazios) e sem ADC (pontos cheios).

De maneira geral, os resultados das medidas *I-V* estão representados na Figura 49. Considerando-se que o efeito de isolamento de qualquer camada é fortemente dependente da sua espessura, as respostas ao campo elétrico foram normalizadas dividindo a tensão aplicada pelas espessuras (Tabela 8) dos filmes de PVA.

**Tabela 8** – Espessuras dos filmes de PVA, em nanômetros, utilizados na Figura 49.

Amostra	Sem ADC	Com ADC
	[nm]	[nm]
PVA-1	170	150
PVA-2	211	188
PVA-3	207	165
PVA-4	184	125

A reticulação reduz a corrente de fuga por mais de uma ordem de magnitude, devido à redução da mobilidade da cadeia e à redução da hidrofobicidade. Nas amostras não reticuladas, a massa molecular desempenha um papel importante, uma vez que, o PVA-3 e PVA-4 possuindo maiores massas moleculares entre os quatro PVA's, permitiram correntes de fuga inferiores. Uma alta massa molecular significa uma redução da mobilidade de cadeia

na região amorfa, afetando o transporte de carga que envolve principalmente esta região, tornando a cristalinidade e a densidade de grupos hidroxila fatores de menos importância. Ainda entre os filmes não reticulados, o PVA-2 foi aquele que apresentou o pior resultado, permitindo um corrente de fuga três vezes maior que o PVA-1. Neste caso a alta quantidade de grupos hidroxila afeta diretamente este polímero de menor massa molecular quando comparado ao PVA-3 e PVA-4, resultado e um movimento livre de prótons.

Dentre as amostras estudadas, o PVA-3 foi aquele que apresentou os melhores resultados de isolamento, devido ao cruzamento dos efeitos de peso molecular e reticulação, além da facilidade em diluí-lo no preparo das soluções.

## CAPÍTULO 5

# Conclusões

O PVA é um candidato promissor para ser utilizado como uma porta dielétrica em estruturas OFET's devido às suas propriedades adequadas, tais como: baixa corrente de fuga, alta constante dielétrica, aplicação simples e boas propriedades de formação de filme. A engenharia de sua estrutura é capaz de fornecer um material dielétrico mais eficiente, considerando a estrutura do dispositivo e dos seus componentes. Controle de reticulação, grau de hidrólise, peso molecular e humidade podem ser usados para aperfeiçoar as características do filme, dependendo das propriedades desejadas. Isolamento e resposta dielétrica estão em antítese; o aumento em um causa a diminuição do outro, uma vez que ambos são afetados, positiva ou negativamente, pela mobilidade da cadeia. Isto gera a necessidade de um compromisso entre estas duas propriedades.

Enquanto que o grau de hidrólise das amostras de PVA analisadas mudou 20% e o peso molecular mudou 400%, o primeiro apresentou efeitos mais pronunciados na estrutura do material, como em suas propriedades dielétricas. O maior impacto nas propriedades do polímero é ocasionado pela reticulação, sendo que, dentre os agentes de reticulação utilizados neste trabalho, o ADC foi aquele que apresentou as melhores mudanças na capacidade de isolamento do PVA, seguidos pelo GA e o  $C_7H_5NaO_2$ , respectivamente. A maior desvantagem encontrada para os filmes estudados foi à alta sensibilidade às condições ambientais, especialmente a umidade.

A metodologia utilizada para este estudo provou ser um sucesso, no sentido de se concentrar na análise das propriedades dielétricas e associá-los com as características encontradas por meio da análise estrutural de polímeros. Instrumentos clássicos de análise térmica do polímero, tais como o TGA e DSC, forneceram uma boa caracterização da estrutura e permitiram uma análise das propriedades do PVA, assim como medidas de PL.

A escolha do PVA para isolante em eletrônica orgânica deve levar em conta uma alta massa molecular e uma hidrolização parcial deste polímero. A concentração de agente reticulante foi algo que não variou neste trabalho e deve ser investigada com atenção.

# Referências

- [1] J. W. Swart, *Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações*. Campinas, 2008.
- [2] C. Aquino, “Explosões solares podem afetar sistemas eletrônicos, aéreo e de GPS,” 2013. [Online]. Available: [http://www.em.com.br/app/noticia/tecnologia/2013/06/08/interna\\_tecnologia,401803/explooes-solares-podem-afetar-sistemas-eletronicos-aereo-e-de-gps.shtml](http://www.em.com.br/app/noticia/tecnologia/2013/06/08/interna_tecnologia,401803/explooes-solares-podem-afetar-sistemas-eletronicos-aereo-e-de-gps.shtml). [Accessed: 19-Feb-2014].
- [3] J. A. Martino, M. A. Pavanello, and P. B. Verdonck, *Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS*. São Paulo, 2003.
- [4] U. Federal, D. O. Rio, G. Do, and I. R. Kaufmann, “Estabilização de filmes finos de óxido de germânio por incorporação de nitrogênio visando aplicações em nanoeletrônica,” 2013.
- [5] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [6] S. Dimitrijevic, *Principles of Semiconductor Devices*, 1<sup>a</sup> ed. New York: Oxford University Press, 2006.
- [7] “Um Pouco Sobre Capacitores.” [Online]. Available: <http://obaricentrodamente.blogspot.com.br/2013/08/um-pouco-sobre-capacitores.html>. [Accessed: 21-Feb-2014].
- [8] K. Kano, *Semiconductor Devices*, 1<sup>a</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- [9] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2<sup>a</sup> ed. New York, 1981.
- [10] N. M. Bom, “Propriedades Físico-Químicas de Filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Depositados por Sputtering Sobre Ge,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [11] “Página da Intel Corporation.” [Online]. Available: <http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/moores-law-technology.html>. [Accessed: 18-Feb-2014].
- [12] W. S. Machado, “Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação,” Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2011.
- [13] CGEE, “Mapa do Site Semicondutores orgânicos é tendência tecnológica que País pode aproveitar , dizem especialistas , em estudo do.” [Online]. Available:

[http://www.cgee.org.br/noticias/viewBoletim.php?in\\_news=627&boletim=3](http://www.cgee.org.br/noticias/viewBoletim.php?in_news=627&boletim=3).  
[Accessed: 05-Nov-2012].

- [14] J. Jeon, S. Member, B. Murmann, S. Member, and Z. Bao, "Full-Swing and High-Gain Pentacene Logic Circuits on Plastic Substrate," vol. 31, no. 12, pp. 1488–1490, 2010.
- [15] C. J. Bettinger and Z. Bao, "Organic thin-film transistors fabricated on resorbable biomaterial substrates.," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 651–5, Feb. 2010.
- [16] U. Mitschke and P. Bäuerle, "The electroluminescence of organic materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 7, pp. 1471–1507, 2000.
- [17] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 7, p. 3693, 2003.
- [18] C. D. Dimitrakopoulos, "Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators," *Science (80-. )*, vol. 283, no. 5403, pp. 822–824, Feb. 1999.
- [19] S. Das, J. Lee, T. Lim, Y. Choi, Y. S. Park, and S. Pyo, "Effects of gate dielectric composition on the performance of organic thin-film devices," *Synth. Met.*, vol. 162, no. 7–8, pp. 598–604, May 2012.
- [20] S. Y. Yang, S. H. Kim, K. Shin, H. Jeon, and C. E. Park, "Low-voltage pentacene field-effect transistors with ultrathin polymer gate dielectrics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, p. 173507, 2006.
- [21] M. F. Mabrook, Y. Yun, C. Pearson, D. a. Zeze, and M. C. Petty, "A pentacene-based organic thin film memory transistor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 17, p. 173302, 2009.
- [22] Z. Fahem and W. Bauhofer, "Thiol-ene polymer based fast photo-curable gate insulator for organic field effect transistors," *Microelectron. Eng.*, vol. 105, pp. 74–76, May 2013.
- [23] R. R. Navan, K. Prashanthi, M. Shojaei Baghini, and V. Ramgopal Rao, "Solution processed photopatternable high-k nanocomposite gate dielectric for low voltage organic field effect transistors," *Microelectron. Eng.*, vol. 96, pp. 92–95, Aug. 2012.
- [24] W. Xu and S.-W. Rhee, "Organic field-effect transistors with cross-linked high-k cyanoethylated pullulan polymer as a gate insulator," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 6, pp. 996–1004, Jun. 2010.
- [25] D. K. Hwang, C. Fuentes-Hernandez, J. B. Kim, W. J. Potscavage, and B. Kippelen, "Flexible and stable solution-processed organic field-effect transistors," *Org. Electron.*, vol. 12, no. 7, pp. 1108–1113, Jul. 2011.
- [26] M. a. Mamo, W. S. Machado, W. a. L. van Otterlo, N. J. Coville, and I. a. Hümmelgen, "Simple write-once-read-many-times memory device based on a carbon sphere-

- poly(vinylphenol) composite,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 11, pp. 1858–1863, Nov. 2010.
- [27] X. Wang, S. Ochiai, G. Sawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, and T. Mizutani, “Organic Field-Effect Transistors with Crosslinkable Poly(vinyl alcohol) Insulator and Spin-Coated/Drop-Cast Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Semiconductor,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 3B, pp. 1337–1342, Mar. 2007.
- [28] J. H. Sung, S. J. Park, J. H. Park, H. J. Choi, and J. S. Choi, “Characteristics of poly(vinyl acetate) as a gate insulating material in organic thin film transistors,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 11–13, pp. 861–864, Jun. 2006.
- [29] X.-H. Zhang, W. J. Potscavage, S. Choi, and B. Kippelen, “Low-voltage flexible organic complementary inverters with high noise margin and high dc gain,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, p. 043312, 2009.
- [30] E. B. Mano and L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: EDITORA BLUCHER, 1999.
- [31] S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 3<sup>a</sup> ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [32] H. R. Allcock, F. W. Lampe, and J. E. Mark, *Contemporary Polymer Chemistry*, 3<sup>a</sup> ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2003.
- [33] E. B. Mano and L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: EDITORA BLUCHER, 1999.
- [34] N. R. Demarquete, “ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLIMÉROS.” [Online]. Available: <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Polímeros.pdf>. [Accessed: 20-Feb-2014].
- [35] J. Fogaça, “Brasil Escola.” [Online]. Available: <http://www.brasilecola.com/quimica/moleculas-macromoleculas.htm>. [Accessed: 20-Feb-2014].
- [36] “Química Sintética.” [Online]. Available: <http://www.quimica.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1885&evento=5>. [Accessed: 20-Feb-2014].
- [37] “O PVC ( POLICLORETO DE VINILA ).” [Online]. Available: <http://tecplastico.no.comunidades.net/index.php?pagina=1382744009>. [Accessed: 19-Feb-2014].
- [38] “Polietileno (PE).” [Online]. Available: <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp>. [Accessed: 19-Feb-2014].
- [39] P. P. de Souza, G. G. Silva, and L. O. F. Amaral, “O Cotidiano é Meio Amorfo: Transição Vítreá.” [Online]. Available: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc20/v20a04.pdf>. [Accessed: 24-Feb-2014].

- [40] W. D. Callister Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 7<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [41] F. Rosário, “Apostila de Materiais Plástico.” [Online]. Available: <http://dc382.4shared.com/doc/xIjzt467/preview.html>. [Accessed: 28-Feb-2014].
- [42] C. M. Wasilkoski, “Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica,” Universidade Federal do Paraná, 2002.
- [43] P. A. Netz, “Simulação Computacional De Processos De Reticulação: Aplicação Do Método De Monte Carlo No Estudo Da Cura De Resinas Epóxi Com Anidrido e Amina Terciária Como Iniciador,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1989.
- [44] “<https://www.wikipedia.org/>.” [Online]. Available: <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Cross-linking>. [Accessed: 06-Feb-2014].
- [45] J. Delville, C. Joly, P. Dole, and C. Bliard, “Solid state photocrosslinked starch based films : a new family of homogeneous modified starches,” vol. 49, 2002.
- [46] C. M. Sadahira, “SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PERFIL DE LIBERAÇÃO in vitro DE HIDROGÉIS DO ÁLCOOL POLIVINÍLICO pH SENSITIVOS PROCESSADOS POR MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS,” UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2007.
- [47] L. Grimm, “The Mechanism of the Cross Linking of Poly(Vinyl Alcohol) by Ammonium Dichromate with U.V.-Light,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 8, p. 1767, 1983.
- [48] Y. Yin, J. Li, Y. Liu, and Z. Li, “Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid,” 2004. [Online]. Available: <http://www.readcube.com/articles/10.1002/app.21569>. [Accessed: 28-Apr-2014].
- [49] D. H. Kim, S. K. Na, J. S. Park, K. J. Yoon, and D. W. Ihm, “Studies on the preparation of hydrolyzed starch-g-PAN (HSPAN)/PVA blend films—Effect of the reaction with epichlorohydrin,” *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 6, pp. 1199–1204, Jun. 2002.
- [50] P. T. Marques, a. M. F. Lima, G. Bianco, J. B. Laurindo, R. Borsali, J.-F. Le Meins, and V. Soldi, “Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 4, pp. 726–732, Apr. 2006.
- [51] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 2<sup>a</sup> ed. Flórida: Springer-Verlag, 1985.
- [52] H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica 3*, 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1197.
- [53] H. D. Young and R. A. Freedman, *Sears e Zemansky Física III: Eletromagnetismo*. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2004.

- [54] A. R. Blythe, *Electrical Properties of Polymers*, 1<sup>a</sup> ed. New York: Cambridge University Press, 1979.
- [55] I. I. Perepechko, *An Introduction to Polymer Physics*, 1<sup>a</sup> ed. Moscow: Mir Publishers, 1981.
- [56] C. Y. Shigue, “POLÍMEROS CONDUTORES Fundamentos e aplicações,” no. 12, 2010.
- [57] V. L. Gualberto and R. F. Aparecido, “et al, 2004).,” 2008. [Online]. Available: [http://www.umc.br/\\_img/\\_diversos/pesquisa/pibic\\_pvic/XIV\\_congresso/Arquivos/Vanessa Leandro Gualberto.pdf](http://www.umc.br/_img/_diversos/pesquisa/pibic_pvic/XIV_congresso/Arquivos/Vanessa Leandro Gualberto.pdf). [Accessed: 19-Feb-2014].
- [58] I. C. Moraes, G. Ghizi, R. A. De Carvalho, A. Mônica, Q. Barbosa, P. Victor, D. A. Bergo, and P. José, “Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol,” vol. 2008, no. 002981, pp. 738–745, 2008.
- [59] “Atias Química.” [Online]. Available: [http://www.atias.com.br/Atias\\_CMS/index.php/produtos-quimicos/alcool-polivinilico/](http://www.atias.com.br/Atias_CMS/index.php/produtos-quimicos/alcool-polivinilico/). [Accessed: 19-Feb-2014].
- [60] T. A. Cruz, T. M. B. Campos, and G. P. Thim, “Estudo do comportamento do PVA com aditivos inorgânicos,” 2008.
- [61] C.-C. Kuo and T. N. Jackson, “Direct lithographic top contacts for pentacene organic thin-film transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 5, p. 053304, 2009.
- [62] K. C. S. Figueiredo, T. L. M. Alves, and C. P. Borges, “Poly (vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions,” 2008.
- [63] J. Jobish, N. Charoen, and P. Praveen, “Dielectric properties and AC conductivity studies of novel NR/PVA full-interpenetrating polymer networks,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 8, pp. 1113–1119, Apr. 2012.
- [64] “<http://www.mapric.com.br/>.” [Online]. Available: [http://www.mapric.com.br/anexos/boletim678\\_07102010\\_135139.pdf](http://www.mapric.com.br/anexos/boletim678_07102010_135139.pdf). [Accessed: 27-Mar-2014].
- [65] G. Sombrio, “Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não Estequiométrico Depositado por Sputtering Reativo,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2012.
- [66] R. A. Bernardo, “Produção e caracterização de filmes poliméricos com estruturas porosas auto-organizadas.” pp. 266–270, 2011.
- [67] G. C. Pesenti, “Desenvolvimento e Otimização de Tecnologia CMOS com Porta de Silício Policristalino,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2008.
- [68] P. Soave, “Estudo De Filmes Compósitos PC/PMMA Para Aplicação Em Dispositivos Termo-Ópticos,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2010.

- [69] R. Palmieri, “Caracterização elétrica e físico-química de estruturas dielétrico / 4H-SiC obtidas por oxidação térmica,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2009.
- [70] G. B. Denari and É. T. G. Cavalheiro, “Pincípios e Aplicações de Análise Térmica.” São Paulo, 2012.
- [71] E. M. N. de Oliveira, “SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DO Poli-{trans- [Ru Cl<sub>2</sub>(Vpy)<sub>4</sub>]- ESTIRENO-DIVINILBENZENO} IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES ANTI-SÉPTICAS,” vol. 2. Florianópolis, 2006.
- [72] B. R. de Souza, “Especialização em Microeletrônica com ênfase em Microfabricação de Circuitos Integrados,” Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2008.