



**Universidade Federal de
Pernambuco**
Centro de Ciências Exatas e da Natureza-CCEN
**Programa de Pós-Graduação-Ciência de
Materiais**

Yesmin Panecatl Bernal

**Síntese e Caracterização do Material
Mesoporoso MCM-41 para o Desenvolvimento
de Capacitores MOS**

**Recife
2015**

Yesmin PanecatI Bernal

**Síntese e Caracterização do Material
Mesoporoso MCM-41 para o Desenvolvimento
de Capacitores MOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Eronides Felisberto da Silva Júnior
Co-Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

**Recife
2015**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

P191s Panecatí Bernal, Yesmin.

Síntese e caracterização do material mesoporoso MCM-41 para o desenvolvimento de capacitores MOS / Yesmin Panecatí Bernal. – Recife: O Autor, 2015.

146 f.: fig., tab.

Orientador: Eronides Felisberto da Silva Júnior.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2015.

Inclui referências e anexos.

1. Microeletrônica. 2. Dispositivos eletrônicos. I. Silva Júnior, Eronides Felisberto da (Orientador). II. Título.

621.381

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2015-23

YESMIN PANECATL BERNAL

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL MESOPOROSO MCM-41
PARA O DESENVOLVIMENTO DE CAPACITORES MOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 05/06/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Eronides Felisberto da Silva Junior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Elder Alpes de Vasconcelos (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Horacio Wagner Leite Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de São João del-Rei

Dedicação

Em memória de meu pai Arturo e meu irmão Israel.

Obrigada pelos conselhos sábios e eloquentes, sendo um exemplo de força.
Para eles dedico todos os meus triunfos.

Dedico este trabalho de tese a:

Minha mãe querida e amorosa Catalina Bernal Toxqui.
Obrigada pela vida e por ser minha mãe. Eu te amo, obrigada por tudo.

A minha irmã Maricela e meus irmãos Alfonso e Arturo David.
Aqueles que eu amo, obrigada pelo apoio e por serem os meus guias.

A minha pequena sobrinha Valentina e meu futuro sobrinho Emiliano.
Por ser uma nova inspiração em minha vida.

Em memória da minha melhor amiga Perlita.
Obrigada pelos ensinamentos nesta vida

Finalmente a meu melhor amigo Rodolfo.
Obrigada pela sua compreensão e sempre me apoiando em tudo.

Agradecimentos

A Universidade Federal de Pernambuco.

Ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza-CCEN.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais.

A meu orientador e co-orientador:

Professor Eronides Felisberto da Silva Jr do Departamento de Física.

Professor Walter Mendes de Azevedo do Departamento de Química.

Pela orientação neste trabalho de pesquisa, contribuição com seus conhecimentos. Muito obrigada.

Professor Elder Alpes de Vasconcelos.

Por ensinar o manuseio dos equipamentos do laboratório, obrigada pela dedicação, sugestões e conhecimentos.

Ao Técnico do GAMALAB: André Luiz T. da França

Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (DEN-UFPE)

Aos técnicos do CETENE:

Nataly Amorim de Santana (MET)

Adriana Fernandes Campos (Análises de Porosidade e Área Superficial)

Gian Duarte (Rx)

Dyego Maia de Oliveira (MEV)

Aos técnicos do departamento Central Analítica (DQF-UFPE):

Mestre em Química Eliete de Fátima Vasconcelos Barros Nery da Silva

Técnica em Química Maria da Conceição Pereira

Técnica em Química Elaine Patrícia dos Santos Silva

Doutorando em Biotecnologia Elias José da Silva

Aos técnicos do departamento de Física (DF-UFPE):

Mestre em Ciências Farmacêuticas: Tarcyla de Andrade Gomes
Operadora de Difratorômetro de Raios-X

Sergio dos Santos Silva
Técnico do Microscópio Eletrônico de Varredura

Pela aquisição dos resultados experimentais que foram utilizados neste
trabalho de pesquisa

Pessoal de Eletrônica (DF-UFPE):

Marcos Aurélio do Nascimento
Técnico em Eletrônica

Pessoal de Manutenção (DF-UFPE):

Ednor Correia Viena
Técnico em Eletrotécnica
William Pacheco dos Santos
Técnico em Refrigeração
Elias Gomes da Silva
Contramestre de Ofício

Pessoal da oficina Mecânica (DF-UFPE):

Valdomiro Jose da Silva
Severino R. P. da Silva
João Francisco de Paula Filho

Senhor Claudésio Cardoso F. da Silva
Almoxarifado (DF-UFPE)
Maria Virginia Barbosa dos Santos
Laboratório de Química (DF-UFPE)
Teresa Cristina dos Santos (DF-UFPE)
Laboratório de Informática (DF-UFPE)
Pessoal do Sector de Limpeza (DF-UFPE)

Ao pessoal administrativo do programa de Ciência de Materiais:

A meus colegas do Laboratório de Microeletrônica.

A meus colegas do Laboratório do Estado Sólido.

A Capes, CNPq e FACEPE pelo apoio financeiro.

“A vida não é fácil, para ninguém de nós. Mas... Que importa? Tem que perseverar e, acima de tudo, ter confiança em si mesmo. Há que sentir-se dotado para fazer alguma coisa e que essa coisa deve alcançá-la, custe o que custe”.

Extraído de Marie Curie (1867-1934) pesquisadora polonês.

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos a síntese e caracterização do material mesoporoso MCM-41 para o desenvolvimento de capacitores MOS. A motivação deste trabalho deve-se às propriedades interessantes que MCM-41 apresenta, tais como: área superficial e volume de poro grande e estrutura ordenada de poros.

Inicialmente apresentamos a síntese do material mesoporoso MCM-41 pelo método Sol-Gel, e sua caracterização estrutural (DRX e IV), morfológica (MEV e TEM) e texturais (Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio), e fazemos uma comparação de resultados com o mesmo material produzido pela Sigma-Aldrich. Também foram obtidos filmes pelo método químico, que foram caracterizados por MEV e DRX e em seguida foram fabricados capacitores MOS. As medidas elétricas do capacitor MOS com dielétrico de MCM-41 foram comparadas com capacitores com dielétrico de SiO₂ térmico. Os resultados mostraram uma clara diferença nas curvas de Corrente-Tensão. Conclui-se que a água confinada dentro do filme dielétrico é associada com os valores elevada de capacitância por unidade de área, estes valores permanecem altos depois do aquecimento, indicando que a resposta dielétrica é devida à água ligada ao material dielétrico, formando camadas paralelas à superfície do substrato.

Capacitores de MCM-41 foram expostos a vários solventes polares e apolares, assim como à radiação gama e apresentaram distorção na resposta da capacitância e deslocamento nas curvas de corrente – tensão.

Finalmente, capacitores de MCM-41 foram hidrolisados com o objetivo de aumentar a concentração dos grupos silanol na superfície do MCM-41 e como consequência alterar a capacitância do dispositivo.

Palavras Chave: MCM-41. Capacitor MOS. Óxido de Silício.

ABSTRACT

In this work, we report the synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous material for the development of devices types MOS capacitors. The motivation of this work is due to the MCM-41 interesting properties such as: surface area and pore volume large and pore ordered structure.

Initially, we present a synthesis of MCM-41 mesoporous material by sol-gel method and their structural characterization (XRD and IR), morphological (SEM and TEM) and texture (Nitrogen Desorption and Adsorption Analysis) and make a comparison with the same material produced by Sigma. Also, films were obtained by chemical method, which were characterized by SEM and XRD, and then MOS capacitors were fabricated. The electrical characteristics MCM-4 MOS capacitors were compared with thermal SiO₂, the results showing a clear difference in the voltage-current curves. It concludes that water confined within the dielectric film is associated with high values of capacitance per unit area these values remain high even after heating, indicating a dielectric response due to water strongly bonded to the dielectric material forming layers parallel to the substrate surface.

The MCM-41 capacitors were exposed to various polar and nonpolar solvents and gamma radiation and showed good results were due to variations in the response to capacitance and the voltage-current curves showed displacement and distortion.

Finally, the MCM-41 capacitors were hydrolyzed in order to be able to increase the concentration of silanol groups on the surface of MCM-41; as a consequence the material is more sensitive to moisture and therefore, the capacitance of the device response.

Keywords: MCM-41. MOS Capacitors. Silicon Oxide.

Lista de Figuras

Fig. 1-1: Padrões de difração das fases polimórficas do SiO ₂ (quartzo) [1].....	22
Fig. 1-2: Estrutura de SiO ₂ [3].....	22
Fig. 1-3: Representação esquemática da estrutura tetraédrica da sílica [6].....	23
Fig. 1-4: Espectro de absorção no infravermelho do SiO ₂ [6]	23
Fig. 1-5: Classificação IUPAC de materiais em função de seu tamanho de poro [9].....	24
Fig. 1-6: Representação esquemática de exemplos dos materiais em função de seu tamanho de poro.....	25
Fig. 1-7: Estrutura de um material poroso [11].....	25
Fig. 1-8: Representação esquemática da seção transversal do sólido poroso [12].....	26
Fig. 1-9: Padrões de difração de raios-X, micrografias por TEM, grupo espacial e modelo de estrutura dos membros da família M41S [16,17].....	28
Fig. 1-10: Padrões de difração de raios-X, micrografia por TEM e grupo espacial de materiais mesoporosos com estrutura hexagonal [21-25].....	29
Fig. 1-11: Padrões de difração de raios-X, micrografias por MET e grupo espacial de materiais mesoporosos com estrutura cúbica [26-30].....	30
Fig. 1-12: Padrões de difração de raios-X, micrografia por MET e grupo espacial do material mesoporoso KSW-2 com estrutura ortorrômbica [31,32].....	31
Fig. 1-13: Representação esquemática do processo de um biorreator enzimático para adsorção de proteínas baseado em sílica mesoporosa SBA-15 modificada com AATPES [45].....	33
Fig. 1-14: Representação esquemática do processo de incorporação do polímero semiconductor nos poros de SBA-15 e imagem por TEM da morfologia das plaquetas de SBA-15 [46].....	34
Fig. 1-15: Representação esquemática do processo de síntese de funcionalização de SBA-15 com BZS (SBA-15/BZS) e gráfico da frequência versus constante dielétrica de BZS e SBA-15/BZS a diferentes concentrações [47].....	34
Fig. 1-16: Padrão de difração de raios-X e micrografia de TEM do MCM-41 [49].....	35
Fig. 1-17: Faixa de diâmetro de poro do MCM-41 [53].....	36
Fig. 1- 18: Classificação IUPAC de Isotermas de Adsorção [54].....	36

Fig. 1-19: Representação esquemática da adsorção de moléculas de drogas (ibuprofeno, alendronato, eritromicina, gentamicina, vancomicina e cis-platina) em material mesoporoso ordenado hexagonalmente [59].....	37
Fig. 1-20: Representação esquemática de ancoragem das nanopartículas de ouro em MCM-41 [60].....	38
Fig. 1-21: Representação esquemática de ancoragem do complexo de Ir (III) em sílica mesoporosa para estudar sua fosforescência e foto-oxidação [61].....	38
Fig. 1-22: Representação esquemática de ancoragem do complexo terpiridina Pt II em sílica mesoporosa para produção de hidrogênio e emissão de luz [62].....	39
Fig. 1-23: Representação esquemática do possível mecanismo de rotas para a formação do MCM-41: 1) Cristal líquido inicializado, 2) Ânion líquido inicializado.....	40
Fig. 1-24: Representação esquemática do mecanismo proposto para a formação do MCM-41 [65].....	40
Fig. 1-25: Interações eletrostáticas entre as espécies inorgânicas e a cabeça do surfactante sob condições básicas ou ácidas.....	42
Fig. 1-26: Representação esquemática de uma molécula anfifílica.....	43
Fig. 1-27: Representação esquemática de uma micela normal e reversa.....	45
Fig. 1-28: Representação esquemática dos fatores geométricos de um surfactante: área da cabeça, volume e comprimento da cauda.....	45
Fig. 1-29: Classificação das micelas de acordo a sua geometria.....	46
Fig. 1-30: Tensão superficial versus concentração do surfactante.....	47
Fig. 1-31: Diagrama de fases para o hexadeciltrimetilamonio (CTAB) em água [84].....	48
Fig. 1-32: Diferentes grupos silanóis em MCM-41[92].....	50
Fig. 1-33: Vários métodos de processamento para filmes mesoporosos [101].....	52
Fig. 1-34: Curvas Corrente-Tensão para o filme de MCM-41 sintetizado sobre um substrato de Si cristalino [58].....	54
Fig. 1-35: Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si, tipo-p e tipo-n.....	55
Fig. 1-36: Diagrama de bandas de energia de capacitores MOS ideais. (a) bandas paralelas, (b) acumulação, (c) depleção e (d) inversão [108].....	57
Fig. 1-37: Diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal, com substrato de Si, tipo-p [111].....	58
Fig. 1-38: Curva de C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p [113].....	60
Fig. 1-39: Região e diagrama de bandas de energia de acumulação de um capacitor MOS [111].....	61

Fig. 1-40: Região e diagrama de bandas de energia paralelas de um capacitor MOS [111].....	62
Fig. 1-41: Deslocamento paralelo de uma curva C-V MOS de alta frequência, devido à diferença das funções de trabalho do metal - semiconductor e carga do óxido [113].....	62
Fig. 1-42: Região e diagrama de bandas de energia de depleção de um capacitor MOS [111].....	63
Fig. 1-43: Região e diagrama de bandas de energia da inversão de um capacitor MOS [111]	66
Fig. 1-44: Estados de carga de armadilhas na interface (assumindo todos como doadores) em um capacitor MOS baixo (a) bandas paralelas, (b) acumulação, (c) depleção e (d) inversão [113].....	68
Fig. 1-45: Circuito equivalente de baixa frequência para capacitor MOS [109].....	69
Fig. 1-46: Representação esquemática do processo de oxidação do óxido de silício via seca e úmida [116].....	72
Fig. 1-47: Processo de Fotolitografia [117].....	73
Fig. 1-48: Imagem da evaporadora BOC Edwards Auto 306.....	74
Fig. 1-49: Representação esquemática de um capacitor [119].....	76
Fig. 1-50: Representação esquemática de uma curva da parte real e imaginária da constante dielétrica de um material fictício [120].....	77
Fig. 2-1: Representação esquemática do método sol-gel.....	81
Fig. 2-2: Representação esquemática da síntese do MCM-41 pelo método sol-gel.....	83
Fig. 2-3: Representação esquemática do método de obtenção do filme de MCM-41.....	84
Fig. 2-4: Desenvolvimento do processo de limpeza do substrato de silício na Sala Limpa (classe 1000) da UFPE.....	84
Fig. 2-5: Representação esquemática das etapas do processo da realização do filme de MCM-41 pelo método químico.....	86
Fig. 2-6: Representação esquemática do desenvolvimento do capacitor MOS.....	87
Fig. 2-7: Fases da fisisorção do gás nitrogênio num sólido, com o aumento da pressão [139].....	90
Fig. 2-8: Classificação das isotermas de adsorção pela IUPAC.....	91
Fig. 2-9: Classificação dos ciclos de histereses pela IUPAC.....	92
Fig. 2-10: Medição de C-V de tensão AC e DC.....	94
Fig. 2-11: Configuração para a medida C-V.....	94
Fig. 3-1: Representação esquemática dos picos de difração do MCM-41 [143].....	96

Fig. 3-2: Difrátogramas de amostras de MCM-41: Sigma-Aldrich e Sintetizado.....	97
Fig. 3-3: Espectro de Infravermelho das amostras de MCM-41: Sigma Aldrich e Sintetizado.....	98
Fig. 3-4: Imagens do MEV das amostras de MCM-41. (a e b) Sigma-Aldrich e (c e d) Sintetizado.....	99
Fig. 3-5: Imagens de MET da amostra de MCM-41 da Sigma-Aldrich.....	100
Fig. 3-6: Imagens de MET da amostra de MCM-41 Sintetizado.....	101
Fig. 3-7: Gráfico de Isoterma de Adsorção e Dessorção das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Adrich.....	102
Fig. 3-8: Gráfico de Área BET das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Aldrich.....	102
Fig. 3-9: Gráfico de Distribuição de Poro de Adsorção das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Adrich.....	103
Fig. 3-10: Gráfico de Distribuição de Poro de Dessorção das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Adrich.....	103
Fig. 3-11: Imagem de filme de MCM-41 pelo método químico sobre os substratos de silício com contato de alumínio, usando a máscara de metal.....	105
Fig. 3-12: Difrátograma do filme de MCM-41 feito pelo método químico.....	106
Fig. 3-13: (a) Imagem de MEV do filme do surfactante CTAB pelo spin-coating, e (b) uma representação esquemática do filme do surfactante.....	107
Fig. 3-14: Imagens por MEV do filme mesoporos de MCM-41 feito pelo método químico: (a) vista plana, (b) seção transversal e (c) representação esquemática do filme mesoporoso.....	108
Fig. 3-15: Características normalizadas C-V de um capacitor MOS de MCM-41 a diferentes frequências. O gráfico de inserção mostra a curva C-V normalizada de um capacitor MOS de SiO ₂ térmico (33 nm espessura) com diâmetro do eletrodo superior semelhante (1,27 nm) e capacitância de acumulação (C _{acc}) medida a 100 Hz. A tensão foi varrida de acumulação a inversão.....	109
Fig. 3-16: Características C-V de um capacitor MOS de MCM-41 a diferentes frequências. O gráfico de inserção mostra a curva a 1 MHz a uma escala expandida. A varredura da tensão de acumulação a inversão (linhas sólidas) ou de inversão a acumulação (linhas pontilhadas).....	111
Fig. 3-17: Características de frequência versus capacitância de um capacitor MOS de MCM-41 exibindo a parte real C' (pontos vermelhos(a)), e a parte complexa C'' da capacitância (pontos azuis (b)). O gráfico de inserção mostra o gráfico de C'' versus C'. A tensão foi fixada em -3V (região de acumulação).....	112

Fig. 3-18: Efeito de aquecimento sobre a capacitância do dispositivo. A tensão foi fixada a -3 V (região de acumulação).....	113
Fig. 3-19: Representação esquemática mostrando as camadas de água presas dentro do filme de MCM-41 paralelo à superfície do substrato.....	113
Fig. 3-20: Representação esquemática do dispositivo capacitor MOS de MCM-41 com a configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO ₂)/Al_50nm e exposição de solventes polares e não polares.....	115
Fig. 3-21: Representação esquemática da exposição dos capacitores MOS de MCM-41 e SiO ₂ térmico com etanol e acetona (a e d). Gráficos de capacitância versus tensão do capacitor MOS de MCM-41 e SiO ₂ térmico antes e depois da exposição ao etanol, (b e c) e acetona (e e f) respectivamente por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.....	116
Fig. 3-22: Representação esquemática da exposição dos capacitores MOS de MCM-41 e SiO ₂ térmico com hexano e tolueno (a e d). Gráfico de capacitância versus tensão do capacitor MOS de MCM-41 e SiO ₂ térmico antes e depois da exposição do hexano (b e c) e tolueno (e e f) respectivamente por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.....	118
Fig. 3-23: Representação esquemática do dispositivo capacitor MOS de MCM-41 com a configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO ₂)/Al_200nm e exposição de solventes polares próticos, apróticos e não polares.....	119
Fig. 3-24: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição dos solventes polares próticos: (a) metanol, (b) etanol, (c) isopropanol e (d) butanol por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.....	121
Fig. 3-25: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição dos solventes polares apróticos: (a) acetonitrila, (b) tetraidrofurano, (c) dimetilsulfóxido e (d) acetonitrila por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.....	122
Fig. 3-26: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição aos solventes não polares: (a) hexano, (b) tolueno, (c) xileno e (d) clorofórmio por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.....	123
Fig. 3-27: Representação esquemática da interação de diferentes solventes com os grupos silanóis da superfície do MCM-41: (a) ponte de hidrogênio, (b) Interação de van der Waals, e (c) Interação iônica [169].....	124
Fig. 3-28: Representação esquemática da difusividade de um gás em um material mesoporoso.....	125

Fig. 3-29: Espectro de Infravermelho das amostras de MCM-41 sem e com hidrólise.....	125
Fig. 3-30: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição: (a) vapor de água e (b) hidrólise, medido com uma frequência de 1 MHz.....	126
Fig. 3-31: Diferentes grupos silanóis em MCM-41[92].....	127
Fig. 3-32: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição á radiação gama radiação medido com uma frequência de 20 Hz.....	128
Fig. 3-33: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição da hidrólise e radiação gama a 5 mGy, medido com uma frequência de 1 MHz.....	129
Fig. 3-34: Representação esquemática do processo de radiólise de água.....	130
Fig. A-1: Capacitância específica versus frequência para um capacitor Cu/LiF/Cu medido em unidades relativas de 34% e 80% respectivamente, feito por Ma L <i>et al</i> [154].....	143
Fig. A-2: (a) Imagem de MEV da seção transversal de um filme de óxido de grafeno hidratado. A inserção mostra a ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e folhas de grafeno oxidado. (b) Representação esquemática mostrando a montagem de um capacitor dielétrico de água com um filme de óxido de grafeno hidratado como um espaçador dielétrico feito por Wang W-D <i>et al</i> [157].....	144
Fig. A-3 Artigo1.....	145

Lista de Tabelas

Tabela 1-1: Características dos poros.....	26
Tabela 1-2: Diferentes propriedades estruturais e texturais dos materiais mesoporosos [16-33, 38,39].....	32
Tabela 1-3: Resumo das técnicas principais de caracterização dos filmes mesoporosos, qualidade da técnica: (*) pobre, (**) boa, (***) excelente, [101].....	53
Tabela 1-4: Requerimentos de propriedades de materiais dielétricos baixos [119].....	78
Tabela 1-5: Propriedades de materiais com constante dielétrica alta [133].....	79
Tabela 2-1: Características dos reagentes para a síntese do MCM-41.....	82
Tabela 2-2: Procedimento da limpeza dos substratos de Silício.....	85
Tabela 2-3: Técnicas de caracterização dos materiais, realização da técnica: (*) sim, (---) não.....	88
Tabela 3-1: Resumo de Parâmetros Texturais das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Aldrich.....	104

Sumário

Capítulo 1 – Objetivos e Introdução.....	20
1.1 Justificativa e Objetivos.....	20
1.1.1 Justificativa.....	20
1.1.2 Objetivos.....	21
1.2 Introdução.....	22
1.2.1 Óxido de Silício (SiO_2).....	22
1.2.2 Materiais porosos.....	24
1.2.3 Descoberta dos materiais mesoporosos.....	26
1.2.3.1 Difração dos materiais mesoporosos.....	27
1.2.4 Descoberta e síntese do MCM-41.....	35
1.2.4.1 O mecanismo de síntese de MCM-41.....	39
1.2.4.2 Tipos de interações envolvidas na formação do MCM-41.....	41
1.2.4.3 Surfactantes.....	43
1.2.4.4 Micelas.....	44
1.2.4.5 Diagrama de fases do CTAB em função da CMC.....	47
1.2.4.6 Remoção de surfactante.....	48
1.2.4.7 Grupos silanóis em MCM-41.....	49
1.2.5 Filmes finos de materiais mesoporosos.....	51
1.2.6 Capacitor Metal – Óxido – Semicondutor (MOS).....	55
1.2.6.1 Vantagens do capacitor MOS.....	55
1.2.6.2 Estrutura de bandas de energia de um capacitor MOS.....	56
1.2.6.3 Curvas de capacitância-tensão (C-V) de um capacitor MOS.....	59
1.2.6.4 Densidade do nível de armadilhas na interface.....	67
1.2.6.5 Cargas capturadas na interface SiO_2/Si	70
1.2.6.6 Cargas fixas.....	70
1.2.6.7 Cargas capturadas no óxido.....	70
1.2.6.8 Técnicas de fabricação e caracterização do capacitor MOS.....	71
1.2.6.9 Limpeza do substrato.....	71
1.2.6.10 Oxidação do substrato.....	71
1.2.6.11 Fotolitografia.....	71
1.2.6.12 Metalização.....	72
1.2.6.13 Recozimento.....	73
1.2.6.14 Caracterização do capacitor MOS.....	74
1.2.6.15 Caracterização da espessura do óxido.....	75

1.2.7	Materiais com constante dielétrica k alta e baixa.....	76
1.2.7.1	Materiais com constante dielétrica baixa.....	77
1.2.7.2	Materiais com constante dielétrica alta.....	79
Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos materiais.....		80
2.1	Síntese dos materiais.....	80
2.1.1	Síntese do MCM-41.....	80
2.1.2	Obtenção do filme de MCM-41.....	83
2.1.3	Desenvolvimento do dispositivo: capacitor MOS.....	87
2.2	Caracterização dos materiais.....	87
2.2.1	Difração de raios-X (XRD).....	88
2.2.2	Espectroscopia de infravermelho (IV).....	88
2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	89
2.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	89
2.2.5	Análises de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	89
2.2.6	Técnica de medição de capacitância-tensão (C-V).....	93
Capítulo 3 – Resultados e discussão dos materiais.....		96
3.1	Resultados para o MCM-41.....	96
3.2	Resultados para o capacitor MOS de MCM-41.....	105
3.2.1	Resultados para o capacitor MOS de MCM-41 pelo método químico.....	105
Capítulo 4- Conclusões e perspectivas dos materiais.....		131
4.1	Conclusões.....	131
4.1.1	Conclusões do MCM-41.....	131
4.1.2	Conclusões do capacitor MOS de MCM-41.....	132
4.2	Perspectivas.....	133
Referências.....		134
Anexos.....		143
Anexo A.....		143
Anexo B.....		144
Anexo C.....		145
Anexo D.....		146

Capítulo 1 – Objetivos e Introdução

1.1 Justificativa e Objetivos

1.1.1 Justificativa

Neste trabalho de pesquisa, pretende-se desenvolver uma rota de síntese para o material mesoporoso MCM-41 (SiO_2) nos laboratórios do DF/DQF-UFPE e comparar a qualidade do produto obtido com o material similar adquirido da Sigma-Aldrich. Sendo assim o nosso objetivo inicial é o de estudar o material mesoporoso MCM-41(SiO_2) a partir de sua síntese, e desenvolver uma metodologia para obtenção de um filme.

E conseqüentemente desenvolver com os filmes obtidos um dispositivo eletrônico do tipo capacitor MOS e estudar suas propriedades elétricas. Devido ao fato de que este material apresenta propriedades interessantes tais como: área superficial e volume de poro grande e estrutura ordenada de poros, e o fato de que ainda não existem relatos detalhados na literatura a respeito de aplicações deste material como capacitor MOS, estamos propondo um candidato que é conseqüentemente aplicado como material sensor.

1.1.2 Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho de pesquisa foram os seguintes:

1. Desenvolver a síntese dos materiais: MCM-41 em pó, filme fino de MCM-41.
2. Caracterizar os materiais estrutural e morfologicamente através das técnicas de Difração de Raios-X, FTIR, MEV e MET. Determinar os parâmetros da textura do material MCM-41 por análises de adsorção e dessorção de nitrogênio.
3. Fazer uma comparação de resultados do material MCM-41 sintetizado com o fornecido pela Sigma-Aldrich.
4. Desenvolver dispositivos do tipo capacitor MOS com o dielétrico de MCM-41 e estudar suas propriedades elétricas.

1.2 Introdução

1.2.1 Óxido de silício (SiO_2)

O SiO_2 apresenta fases polimorfas como o quartzo ou cristobalita e também amorfas como o vidro, cujos padrões de difração são diferentes [1] como mostra a Fig. 1-1.

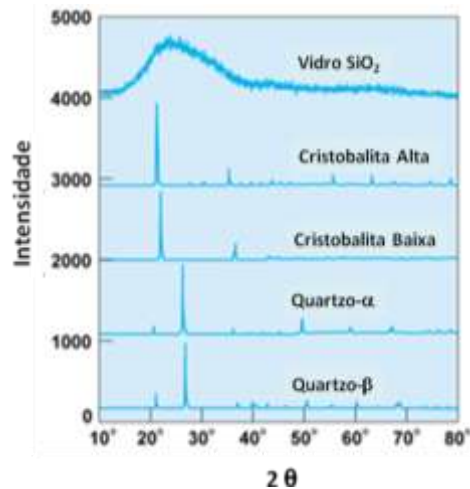


Fig. 1-1: Padrões de difração das fases polimórfica do SiO_2 (quartzo) [1].

O SiO_2 é um composto de silício e oxigênio, comumente chamado de sílica, que pode ser extraído da areia comum, ou encontrado na natureza formando a estrutura do quartzo [2] como mostra a Fig. 1-2.

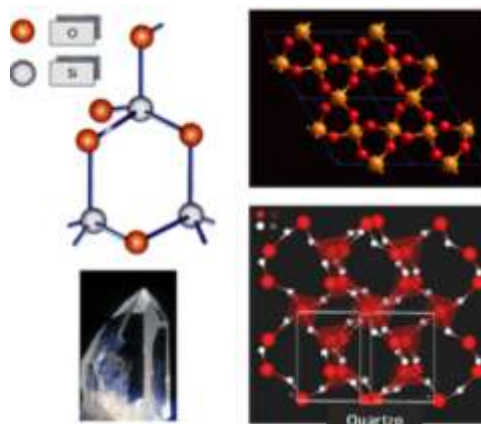


Fig. 1-2: Estrutura de SiO_2 [3].

Cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio e, por sua vez cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de silício por ligações covalentes polares, podendo formar uma rede com um número grande de átomos. Cada átomo de silício na estrutura de SiO_2 está no centro de um tetraedro regular onde os átomos de oxigênio estão nos vértices como mostra a Fig. 1-3.

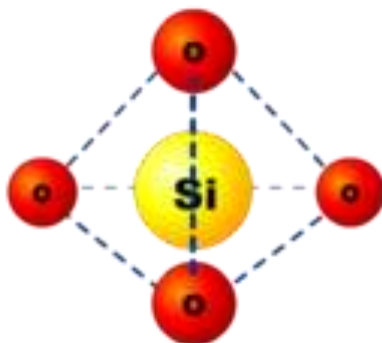


Fig. 1-3: Representação esquemática da estrutura tetraédrica da sílica [6].

A sílica é um óxido do grupo IV, o qual tem boa resistência à abrasão, isolamento elétrico e uma estabilidade térmica elevada. É insolúvel em todos os ácidos, com exceção do fluoreto de hidrogênio (HF). Todos os tipos de sílica têm estruturas bastante densas e alta estabilidade química e térmica. Do ponto de vista da condutividade, a sílica é um material isolante [4] que tem uma constante dielétrica relativa de 3,9 e uma energia de banda proibida de 9 eV [5].

O espectro de absorção como mostra a Fig. 1-4 apresenta bandas que são mais pronunciadas e têm largura de linha mais estreita nas formas cristalinas.

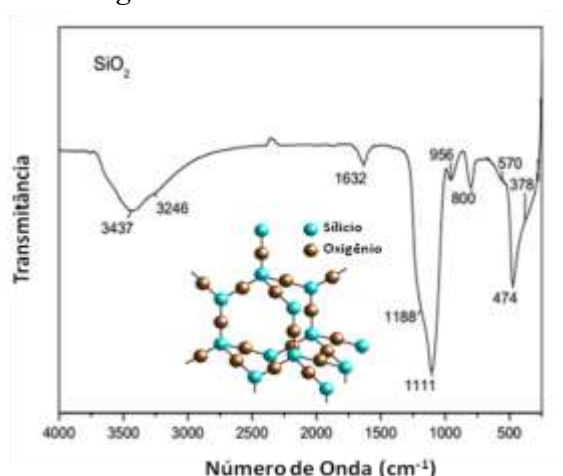


Fig. 1-4: Espectro de absorção no infravermelho do SiO_2 [6].

O espectro apresenta bandas associadas com a vibração de alongamento (3437 cm^{-1}) e flexão (1632 cm^{-1}) das moléculas de H_2O . O ombro em 3246 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações de alongamento de grupos Si-OH. Uma banda muito intensa em 1111 cm^{-1} com um ombro em 1188 cm^{-1} são geralmente atribuídos às vibrações de alongamento assimétricas de Si-O-Si, enquanto que a banda a 800 cm^{-1} é atribuída às vibrações simétricas respectivas. A banda em 956 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo silanol. A banda em 474 cm^{-1} é devida às vibrações de flexão de O-Si-O e 380 cm^{-1} é atribuída à vibração de Si-OH [6].

O SiO_2 têm sido utilizado em várias aplicações tecnológicas tais como: material adsorvente, substrato para os catalisadores, agente de anti-corrosão, etc., [6]. Mais recente verificam que nanotubos de carbono recobertos com sílica foram desenvolvidos para fabricação de um superdielétrico [7].

1.2.2 Materiais porosos

A porosidade de um material é definida como a medida de seus espaços vazios, isto é, dos poros que o constituem [8]. De acordo com a classificação de materiais porosos pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [9], os materiais podem ser classificados da seguinte maneira: microporosa ($< 2\text{ nm}$), mesoporosa ($2\text{-}50\text{ nm}$) e macroporosa ($> 50\text{ nm}$) [8], como mostra Fig. 1-5.

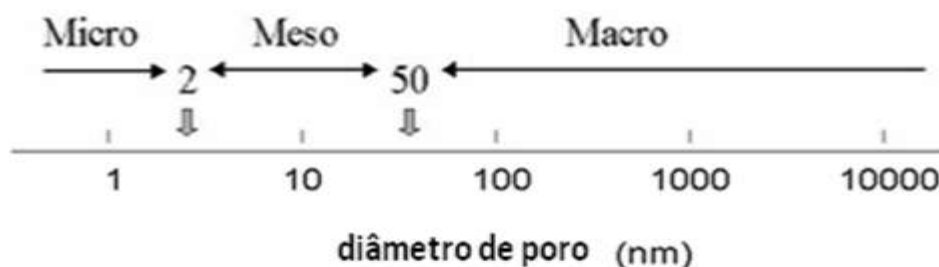


Fig. 1-5: Classificação IUPAC de materiais em função de seu tamanho de poro [9].

Alguns exemplos dos materiais de acordo com seu tamanho de poro: microporosos, mesoporosos e macroporosos são mostrados na Fig. 1-6.

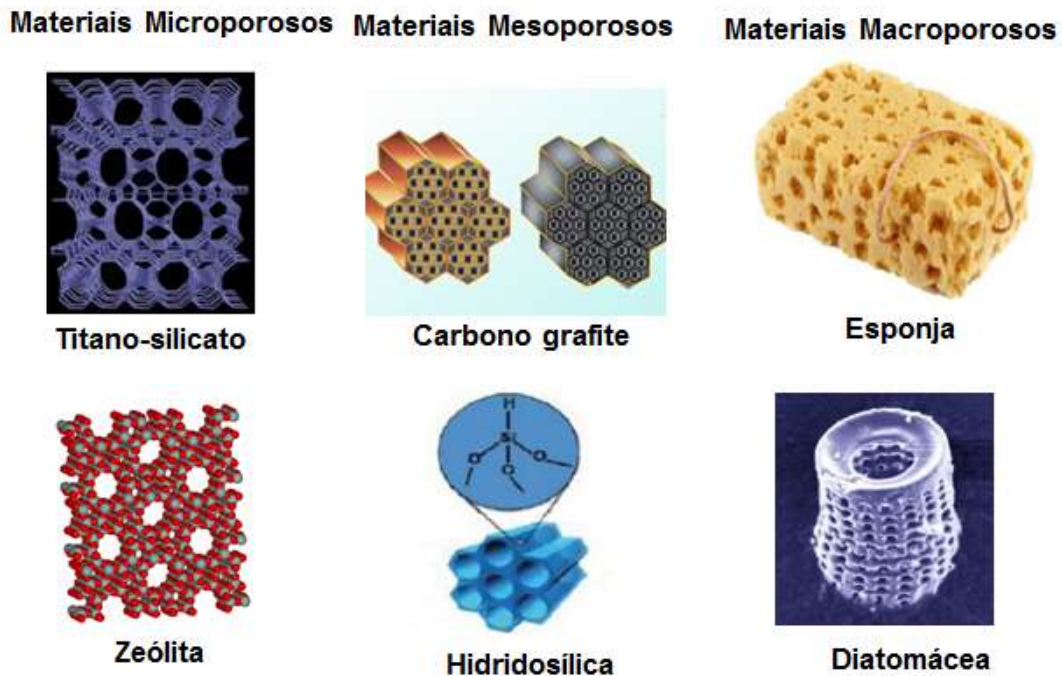


Fig. 1-6: Representação esquemática de exemplos dos materiais em função de seu tamanho de poro.

Os materiais porosos são constituídos por uma parte oca e uma parte sólida [10] como mostra a Fig. 1-7, podem estes materiais ser classificados em naturais e sintéticos. Algumas das características dos poros são apresentadas na Tabela 1-1.

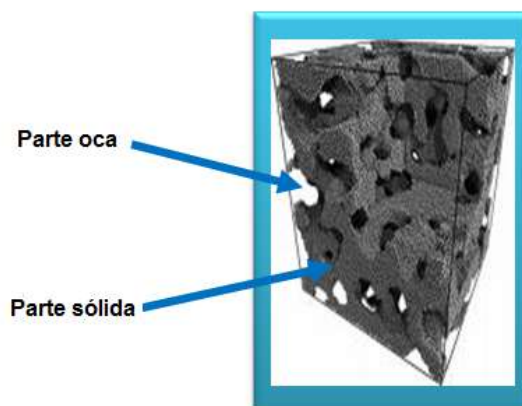


Fig. 1-7: Estrutura de um material poroso [11].

Tabela 1-1: Características dos poros

Características dos Poros		
<i>Estrutura</i>	<i>Tamanho</i>	<i>Morfologia</i>
Isolada, Fechada, Aberta, etc.	Microporoso, Mesoporoso, Macroporoso	Cilíndricos, Cavidades, Interstícios, etc.

De acordo com a IUPAC um material sólido que tem poros pode ser ainda classificado de acordo com sua distribuição espacial em poros fechados (a) ou poros abertos (b, c, d, e, f, g) [12] como mostra a seção transversal do sólido na Fig. 1-8.

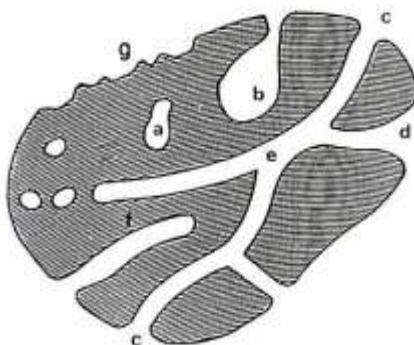


Fig. 1-8: Representação esquemática da seção transversal do sólido poroso [12].

1.2.3 Descoberta dos materiais mesoporosos

Com os avanços recentes da nanociência e da nanotecnologia, materiais mesoporosos ordenados têm sido um dos tópicos de pesquisa com mais crescimento nas áreas de química, ciência de materiais, física e biologia [13]. Recentemente, com os avanços da nanotecnologia tem sido desenvolvidos materiais de sílica mesoporosa com propriedades interessantes tais como: estrutura de poros controlável e ordenada, propriedades mecânicas excelentes, área superficial grande, volume de poro e estabilidade térmica [14, 15].

Em 1992, pesquisadores da Corporação Mobil Oil, demonstraram, uma nova família de materiais mesoporosos, denominada M41S, que é caracterizada

por ter, um sistema ordenado de mesoporos com uma estreita distribuição de diâmetro [16]. Em seguida, um novo método de síntese de materiais porosos originou a família M41S, que consiste de um arranjo molecular auto-organizado de moléculas surfactantes, usado como um molde de estrutura direcional, que produz um arranjo na faixa nanométrica. No caso de silicatos, a remoção destes moldes originou peneiras moleculares mesoporosas com tamanhos de poro ajustável dependendo das condições de síntese [17].

A família de materiais mesoporosos M41S classifica-se em: MCM-41 [16,17], MCM-48 [18], e MCM-50 [19, 20]. Estes são os materiais mesoporosos mais estudados na atualidade pelos pesquisadores, cujas propriedades são:

MCM-41: É termicamente estável, tem uma estrutura hexagonal na qual o poro encontra-se em forma unidimensional.

MCM-48: É termicamente estável, apresenta uma estrutura cúbica, na qual os sistemas de poros têm um arranjo tridimensional.

MCM-50: Não é termicamente estável e sua estrutura é laminar.

1.2.3.1 Difração de Raios-X dos materiais mesoporosos

Os raios-X são radiações eletromagnéticas de exatamente a mesma natureza como a luz, mas de comprimentos de onda bastantes curtas. O fenômeno da difração é devido à existência de relações de fase entre dois ou mais ondas quando se sobrepõem, de modo que podem interferir construtiva ou destrutivamente.

$$\text{(Lei de Bragg)} \qquad n\lambda = 2d \sin \theta \qquad (1,1)$$

A equação 1.1 mostra n que é um inteiro positivo que representa a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente de raios-X, d é o espaçamento entre um conjunto de planos cristalográficos, e θ é o ângulo entre a direção de radiação incidente e a normal ao conjunto de planos. Esta é a equação fundamental de cristalografia conhecida como lei de Bragg, e foi publicada por William Henry Bragg em 1913. Esta equação proporciona as

bases matemáticas da cristalografia de raios-X e faz possível a determinação de parâmetros [1].

Os materiais porosos são facilmente identificáveis pela difração de raios-X por TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão) nas diferentes fases da família M41S [16, 17] como mostra a Fig. 1-9.

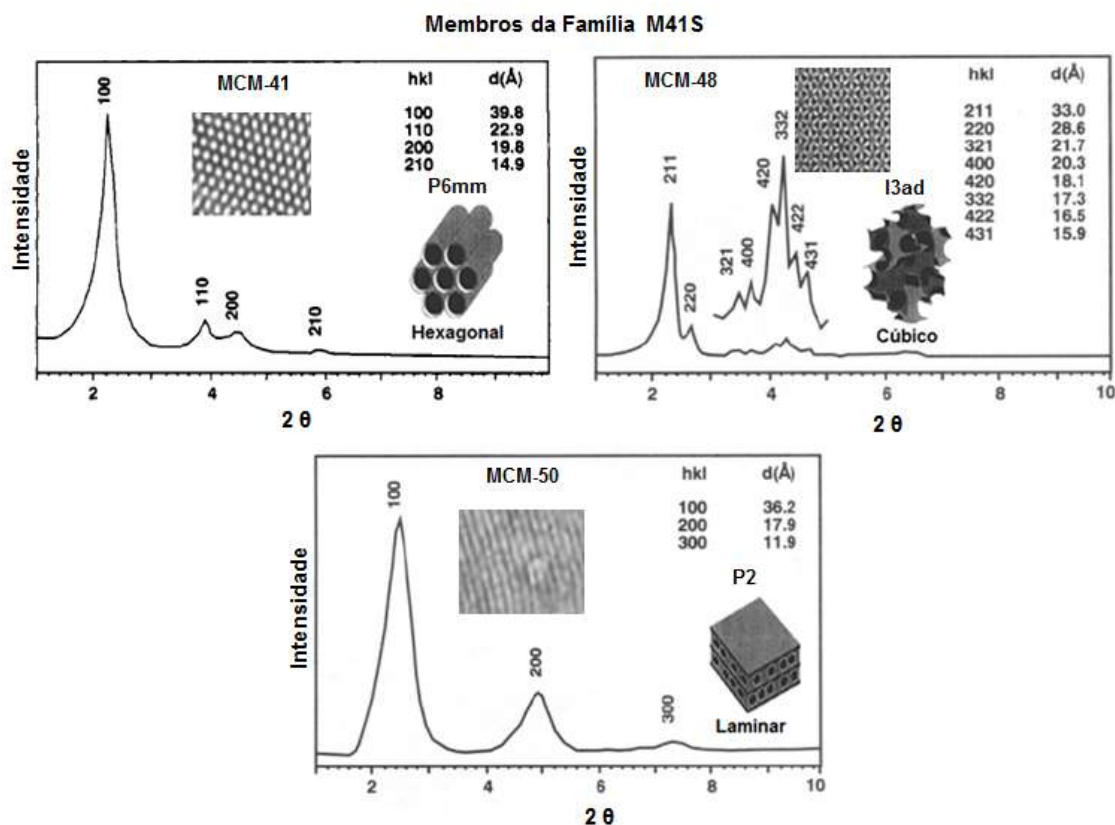


Fig. 1-9: Padrões de difração de raios-X, micrografias por TEM, grupo espacial e modelo de estrutura dos membros da família M41S [16, 17].

Entretanto existem outros materiais mesoporosos de sílica com diferentes tipos de estrutura hexagonal, cúbica, ortorrômbica e desordenada como descreveremos a seguir.

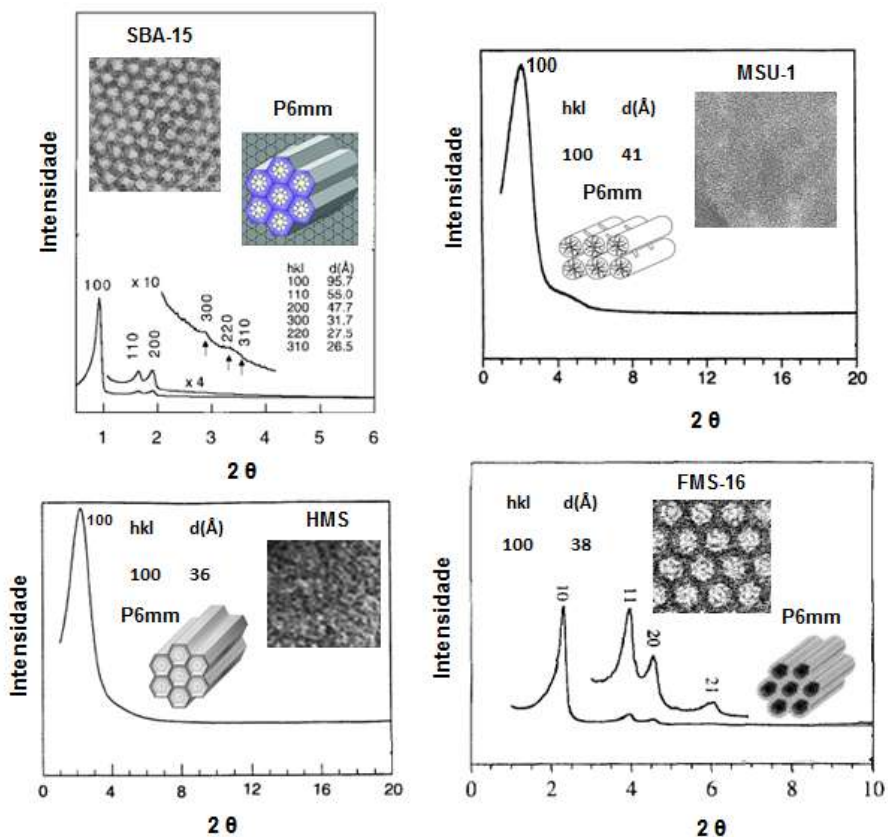


Fig. 1-10: Padrões de difração de raios-X, micrografia por TEM e grupo espacial de materiais mesoporosos com estrutura hexagonal [21-25].

Alguns materiais com estrutura hexagonal são: SBA-15 (SBA: Santa Barbara Amorphous Type Material) com estrutura de sílica mesoporosa hexagonal [21], MSU-1 (Michigan State University) com empacotamento de canais hexagonais desordenados [22], HMS (Hexagonal Mesoporous Sílica) [23], FSM-16 (Folded Sheets Mesoporous Material) com estrutura de poros hexagonais [24,25]. A Fig. 1-10 mostra os padrões de difração de raios-X e imagens de TEM destes materiais.

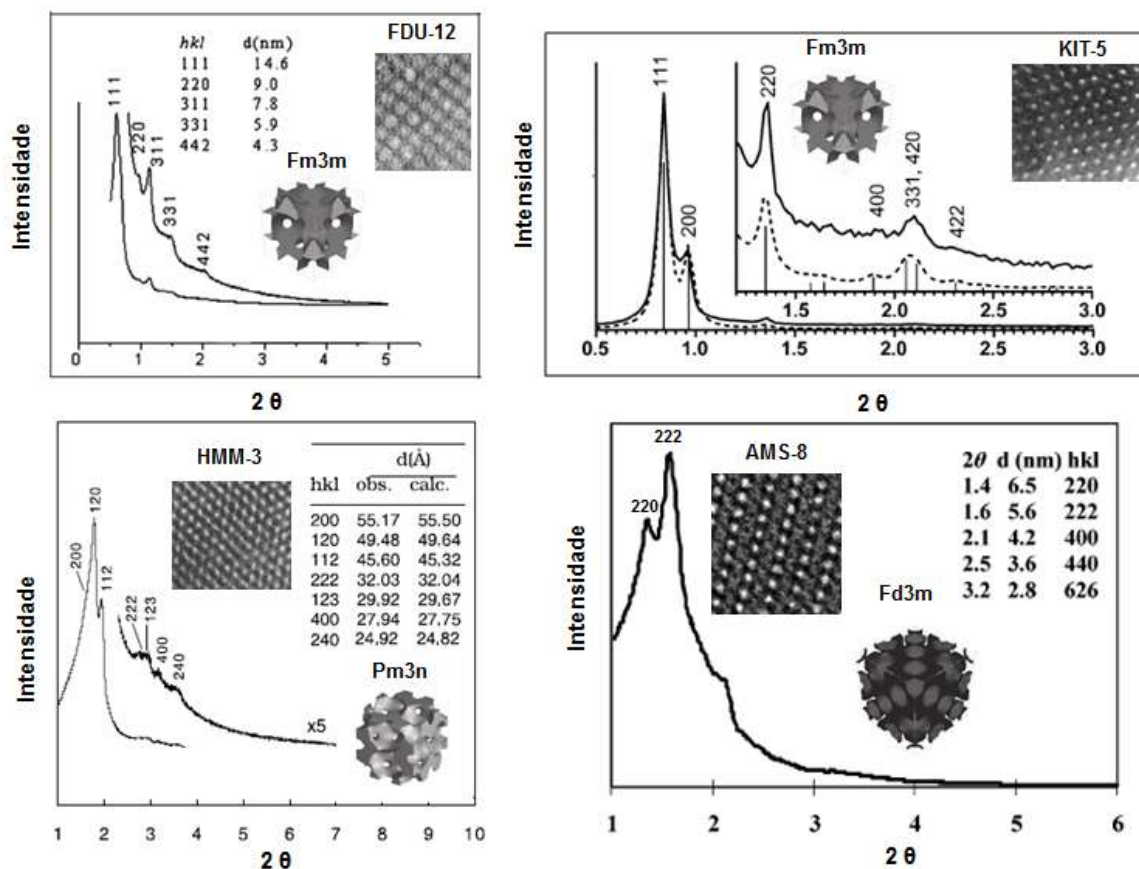


Fig. 1-11: Padrões de difração de raios-X, micrografias por MET e grupo espacial de materiais mesoporosos com estrutura cúbica [26-30].

Os materiais mesoporosos de sílica com estrutura cúbica são: FDU-12 (Fudan University in Shanghai Materials) sílica mesoporosa tipo gaiola altamente ordenada [26], KIT-5 (Three-Dimensional Large Cage-Type Face Centered Cubic Fm3m Mesoporous Sílica Materials) [27], HMM-3 (Hiroshima Mesoporous Material) com mesofase cúbica [28], AMS-8 (Anionic Surfactant – Templated Mesoporous Sílica) com estrutura cúbica [29]. A Fig. 1-11 mostra os padrões de difração de raios-X e imagens de TEM destes materiais.

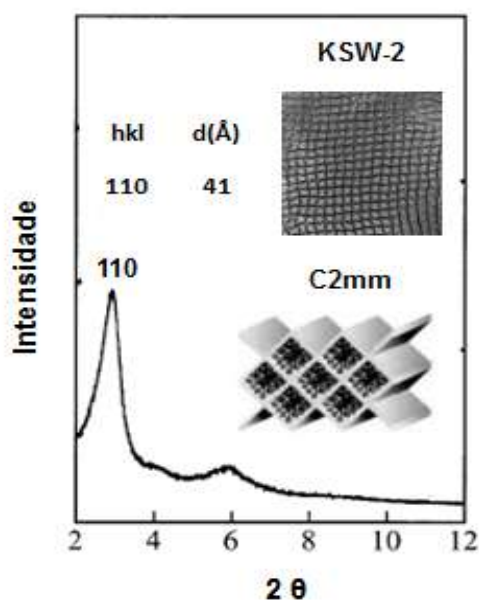


Fig. 1-12: Padrões de difração de raios-X, micrografia por MET e grupo espacial do material mesoporoso KSW-2 com estrutura ortorrômbica [31,32].

Também pode ser com estrutura ortorrômbica tal como: KSW-2 (2-D Orthorhombic Mesoporous Sílica) com mesoporos de forma quadrada [31], ou com estrutura desordenada por exemplo: TDU-1 (Technische Universiteit Delft) com rede tridimensional conectada aleatoriamente [33]. A Fig. 1-12 mostra o padrão de difração de raios-X e imagem de TEM deste material.

Estes materiais de sílica mesoporosa foram sintetizados usando surfactantes como agentes de estrutura direcional para a policondensação de espécies de sílica, originadas de diferentes fontes de sílica (silicato de sódio, tetraetilortosilicato, TEOS e tetrametilortosilicato, TMOS) [34]. As variações nas condições de sínteses tais como: tipo de fonte de sílica, tipo de surfactante, força iônica, pH, composição da mistura da reação, temperatura e tempo de síntese afetam a conformação micelar do surfactante, as interações surfactante-sílica e o grau de policondensação da sílica [35]. Estas condições determinam as características da estrutura porosa (tipo de mesoestrutura, características estruturais, diâmetro e volume de poro, área superficial, espessura de parede e a morfologia macroscópica) [36]. Uma ampla variedade de surfactantes iônicos e não iônicos foram usados para a obtenção de diferentes materiais mesoporosos com diferentes características texturais e estruturais [37], como se mostra na Tabela 1-2.

Tabela 1-2: Diferentes propriedades estruturais e texturais dos materiais mesoporosos [16-33, 38,39].

Etiqueta	Estrutura	Grupo Espacial	Distancia Interplanar d_{hkl} (Å)	Diâmetro de Poro (nm)	Área Superficial (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Surfactante
MCM-41	Hexagonal	P6mm	$d_{(100)}$ 39,8	2-10	700-1500	>0,06	CTAB
MCM-48	Cúbica	I3ad	$d_{(211)}$ 33	1,7-2	1030-1350	0,56-0,86	CTAB
MCM-50	Laminar	P2	$d_{(100)}$ 36,2				CTAB
SBA-15	Hexagonal	P6mm	$d_{(100)}$ 95,7	4,6-30	630-1040	1.04-1.15	Plurionic P123
MSU-1	Hexagonal desordenada	P6mm	$d_{(100)}$ 41	2,5-4,5	525-1010	0,91-1,02	PEO
KSW-2	Ortorrômica	C2mm	$d_{(110)}$ 41	2,1	1190	0,60	Kanemita
FSM-16	Hexagonal	P6mm	$d_{(110)}$ 38	2,1-2,6	900-1100	0,28-0,83	Kanemita
HMM-3	Cúbica	Pm3n	$d_{(120)}$ 49,5	2,9	770	2,37	C ₁₆ CTMA
HMS	Hexagonal	P6mm	$d_{(100)}$ 36	1,6	1000-1150	0,31-0,78	DDA
FDU-12	Cúbica	Fm3m	$d_{(111)}$ 146	10-12,4	281-712	0,66-0,78	Plurionic P123 PO
AMS-8	Cúbica	Fd3m	$d_{(220)}$ 65	2,3	271	0.220	C ₁₂ GlyS
KIT-5	Cúbica	Fm3m	$d_{(111)}$ 83	9,3	715	0,45	Plurionic F127

A comunidade científica têm feito várias propostas para o uso desses materiais, como discutiremos a seguir.

Na área de sensores Onida *et al.* [40] em 2004 usaram a sílica SBA-3 mesoestruturada contendo um corante Reichards para o desenvolvimento de

sensores ópticos para amoníaco, Geng *et al.* [41] em 2006 desenvolveram um sensor para umidade usando o Polipirrol e materiais compósitos Polipirrol/SBA-15. Zhang *et al.* [42] em 2006 utilizaram moléculas luminescentes sobre a superfície do material mesoporoso MCM-48 com moléculas luminescentes para um quimo-sensor para diferenciar íons metálicos e Sánchez *et al.* [43] em 2010 desenvolveram eletrodos serigrafados de carbono modificados com nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas (MTIZ-MSU) para aplicação em voltametria de redissolução para determinação de Pb(II) em água natural sem tratamento.

Estudos em outras áreas também foram realizados; Taniguchi *et al.* [44] em 2009 fizeram o confinamento do ^4He líquido nos mesoporos de FMS-16 e estudaram sua superfluidez através de medições de um oscilador torsional. Casadonte *et al.* [45] em 2010 reportaram, pela primeira vez, a aplicação de tripsina adsorvida em uma superfície de SBA-15 com N-(2-aminoetil)-3-aminopropil (AAPTES). Este sistema apresenta-se como um excepcional biorreator enzimático para a digestão das proteínas, como mostra a Fig. 1-13.

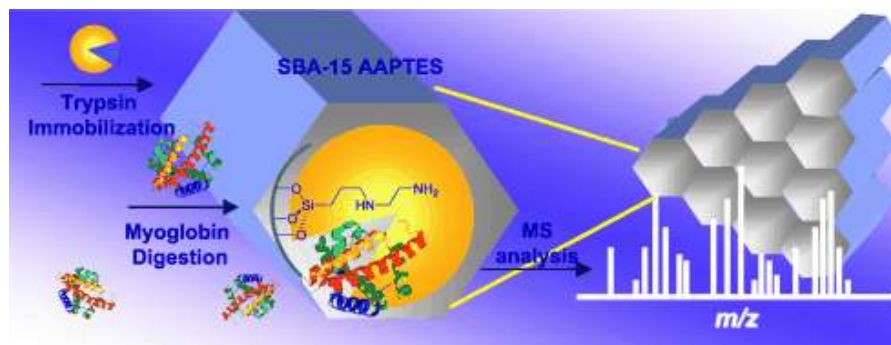


Fig. 1-13: Representação esquemática do processo de um biorreator enzimático para adsorção de proteínas baseado em sílica mesoporosa SBA-15 modificada com AAPTES [45].

Cucinotta *et al.* [46] em 2011 fizeram a incorporação de um polímero semiconductor polifilenovinileno (PVP) eletroluminescente em SBA-15 em forma de plaquetas e depois estudaram suas propriedades de luminescência, como mostra a Fig. 1-14.

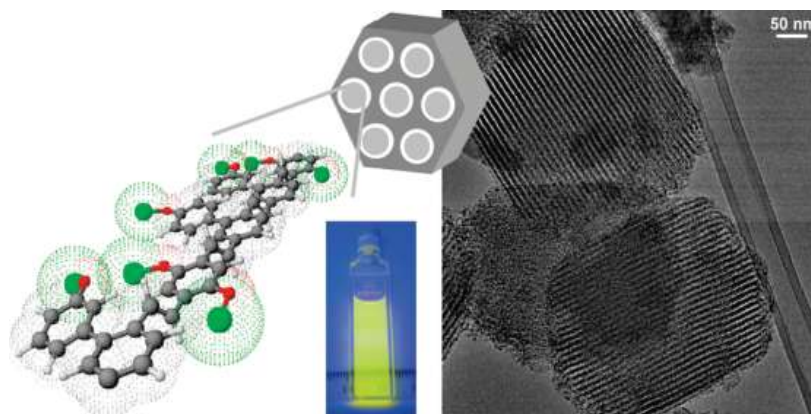


Fig. 1-14: Representação esquemática do processo de incorporação do polímero semiconductor nos poros de SBA-15 e imagem de TEM da morfologia das plaquetas de SBA-15 [46].

Vegatesan *et al.* [47] em 2012 fizeram a síntese e funcionalização do material mesoporoso SBA-15 com o monômero benzoxazino (BZS) pelo método grafting. Obtiveram neste trabalho nanocompósito polibenzoxazino/SBA-15 e estudaram suas propriedades dielétricas, como mostra a Fig. 1-15.

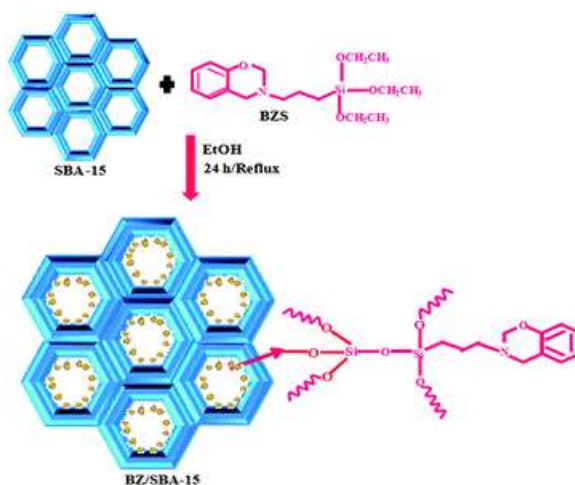


Fig. 1-15: Representação esquemática do processo de síntese de funcionalização de SBA-15 com BZS (SBA-15/BZS) e gráfico da frequência versus constante dielétrica de BZS e SBA-15/BZS a diferentes concentrações [47].

Bai *et al.* [48] em 2013, desenvolveram a síntese de redes mesoporosas de HMM TiO_2/WO_3 , aplicando a técnica de polimerização, carbonização, combustão modificada com álcool furfural (FAPCC) e estudaram suas propriedades fotocatalíticas.

1.2.4 Descoberta e sínteses do MCM-41

Este material é fundamentalmente diferente de outros materiais porosos, (tais como zeólitos) pelo fato de que as paredes dos poros são amorfas, e os poros da MCM-41 estão dispostos periodicamente, formando um empacotamento hexagonal, a ordem é descrita como "cristalinidade".

Isto é incorreto, porque as paredes de poros dos materiais do tipo MCM-41 são amorfas, no entanto, é possível detectar o grau de periodicidade do arranjo de canais hexagonais mesoporosos, através da técnica de difração de raios-X [49] como mostra a Fig. 1- 16.

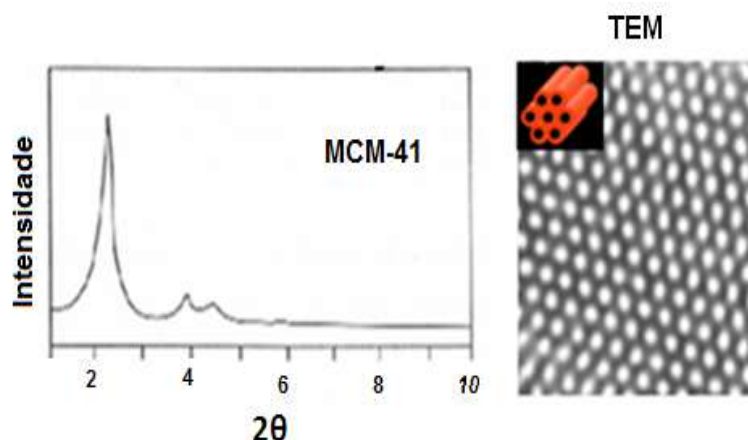


Fig. 1-16: Padrão de difração de raios-X e micrografia por TEM do MCM-41 [49].

As características do MCM-41[16,17,20,50,51] são as seguintes:

- A estrutura é um agregado de tubos cilíndricos de sílica amorfa que formam um arranjo hexagonal.
- Distribuição uniforme do tamanho dos poros.
- Estabilidade térmica até 850 °C.
- Grandes densidades de poros (maior do que 0,6 cm³/g).
- Elevada área superficial (700-1500 m²/g).

Uma característica muito importante do MCM-41 é o tamanho de poro. Esta característica determina sua capacidade de adsorver moléculas nas cavidades, como também determina tipo de moléculas que podem ser adsorvidas [52]. A faixa de diâmetro do poro para o MCM-41 está compreendida entre 2 nm e 10 nm [16,17] como mostra a Fig. 1-17.

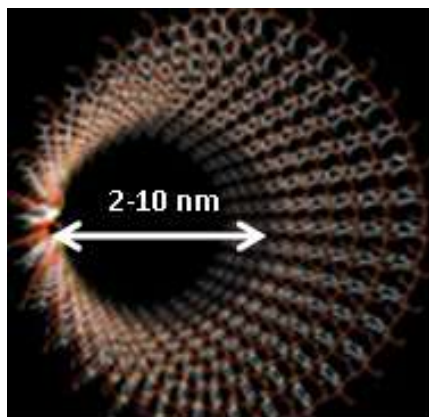


Fig. 1-17: Faixa de diâmetro de poro do MCM-41 [53].

A área específica pode ser determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) a partir das isotermas de adsorção de Nitrogênio. Este parâmetro também determina as propriedades de adsorção do material, já que é um fenômeno de superfície. O conceito de área específica não inclui apenas a área externa, do material, mas também a área interna dos poros, que pode ser avaliada sempre que seja permitido o acesso livre da molécula de nitrogênio em seu interior [52].

O material MCM-41 de acordo a classificação da IUPAC de isotermas de adsorção apresenta uma isoterma de tipo IV que é característica dos materiais mesoporosos [54] como mostra a Fig. 1-18.

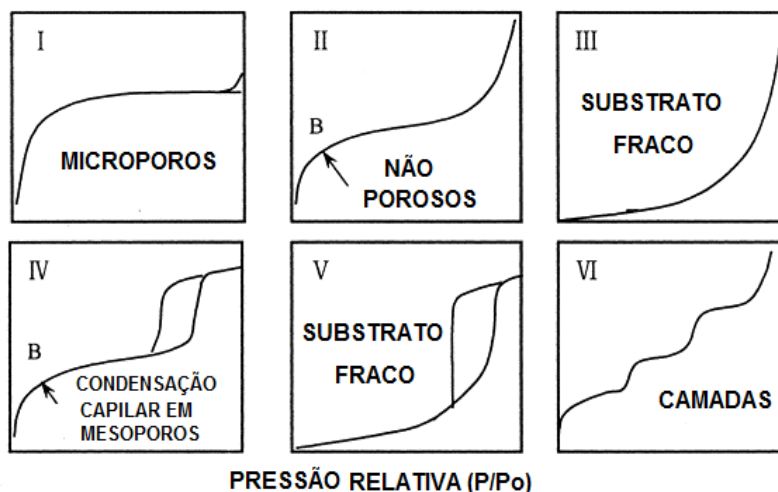


Fig. 1- 18: Classificação IUPAC de Isotermas de Adsorção [54].

O MCM-41 apresenta um grande potencial para aplicações em diversas áreas da pesquisa, tais como: catálise, separação, troca iônica, peneira molecular, adsorção, recuperação ambiental, liberação de drogas, desenvolvimento de sensores, dispositivos de transferência de energia [55], encapsulamento de moléculas e nanopartículas [56], optoeletrônica, biossensores [57], dispositivos eletrônicos [58], etc.

Devido às propriedades interessantes que o MCM-41 apresenta vários estudos em diferentes áreas de pesquisa foram realizados:

Vallet-Regi *et al.* [59] em 2008, realizaram um estudo de adsorção de moléculas de drogas usando o material MCM-41 pelo método de co-condensação como mostra a Fig. 1-19.

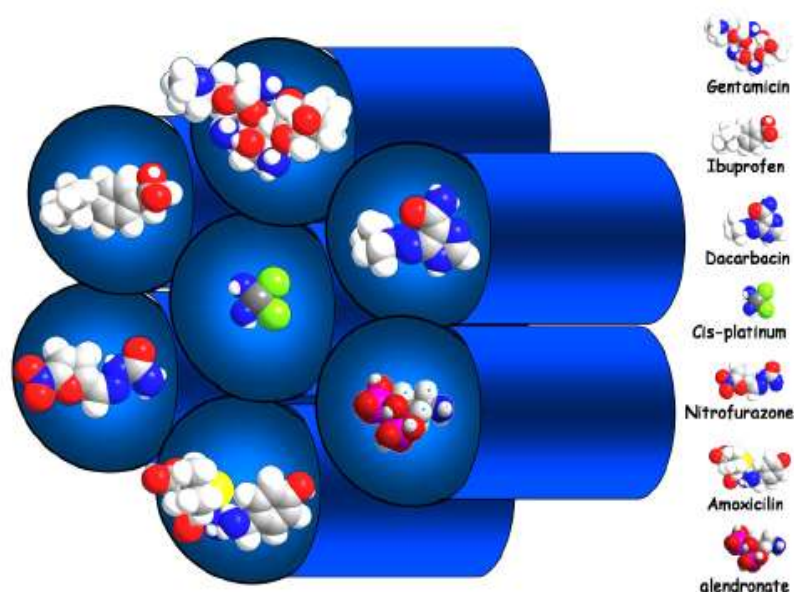


Fig. 1-19: Representação esquemática da adsorção de moléculas de drogas (ibuprofeno, alendronato, eritromicina, gentamicina, vancomicina e cis-platina) em o material mesoporoso ordenado hexagonalmente [59].

Sen *et al.* [60] em 2010, ancoraram nanopartículas de ouro na superfície do MCM-41 para estudar a transferência de energia entre as partículas e as moléculas de um corante, confinadas na superfície mesoporosa como mostra a Fig. 1-20.

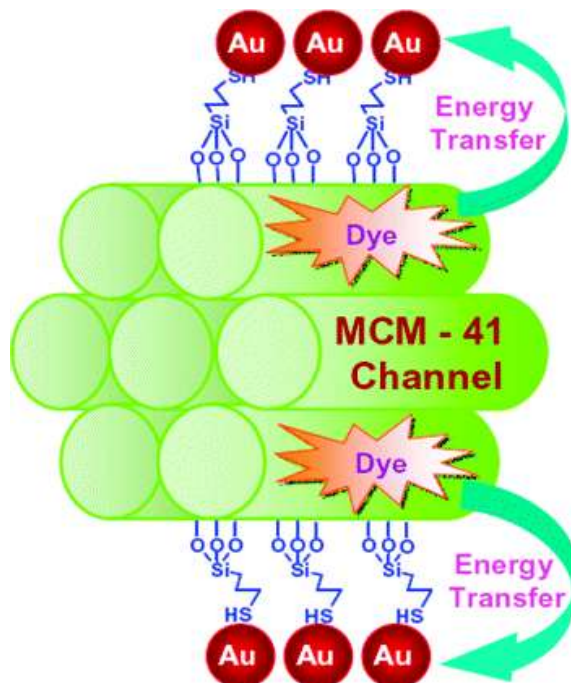


Fig. 1-20: Representação esquemática de ancoragem das nanopartículas de ouro em MCM-41 [60].

Morit *et al.* [61] em 2011, ancoraram o complexo de Ir (III), na superfície do MCM-41 para estudar sua fosforescência e oxidação aeróbia como mostra a Fig. 1-21.

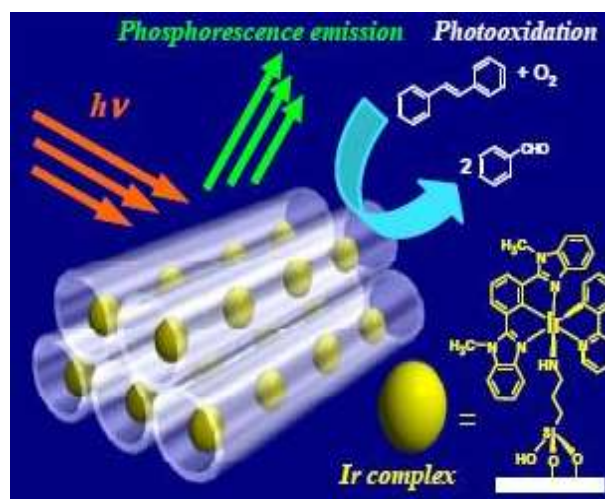


Fig. 1-21: Representação esquemática de ancoragem do complexo de Ir (III) em sílica mesoporosa para estudar sua fosforescência e foto-oxidação [61].

Mori *et al.* [62] em 2012, ancoraram o complexo terpiridina Pt II na superfície do MCM-41 para produção de hidrogênio e estudo de fotoluminescência como mostra a Fig. 1-22.

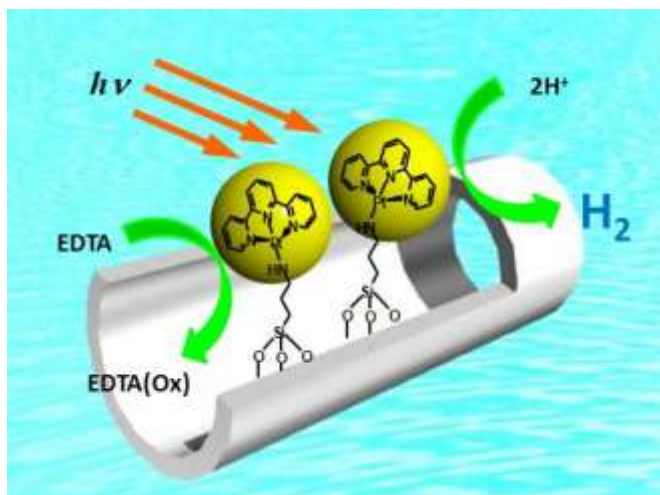


Fig. 1-22: Representação esquemática de ancoragem do complexo terpiridina Pt II em sílica mesoporosa para produção de hidrogênio e emissão de luz [62].

1.2.4.1 O mecanismo de síntese de MCM-41

Surfactantes têm sido usados como agentes direcionadores da estrutura. Este método foi proposto em 1992 por Beck *et al.* [17], chamado “mecanismo de direcionamento via cristal líquido” [63], esquematizado na Fig. 1-23. Eles sugerem duas possíveis rotas de síntese para formação da estrutura mesoporosa. Na primeira rota, sugerem que a fase hexagonal do surfactante de cristal líquido existe na solução antes que os precursores da sílica sejam adicionados. A rede de sílica é precipitada ao redor de seu molde, formando uma estrutura mesoporosa. Os surfactantes são removidos por sinterização, criando assim uma estrutura porosa com uma elevada área superficial. Na rota 2, sugerem que não há uma estrutura ordenada na solução antes que a sílica seja adicionada. Os precursores da sílica influem nos agregados de surfactantes, e a estrutura hexagonal se forma quando se adiciona a sílica.

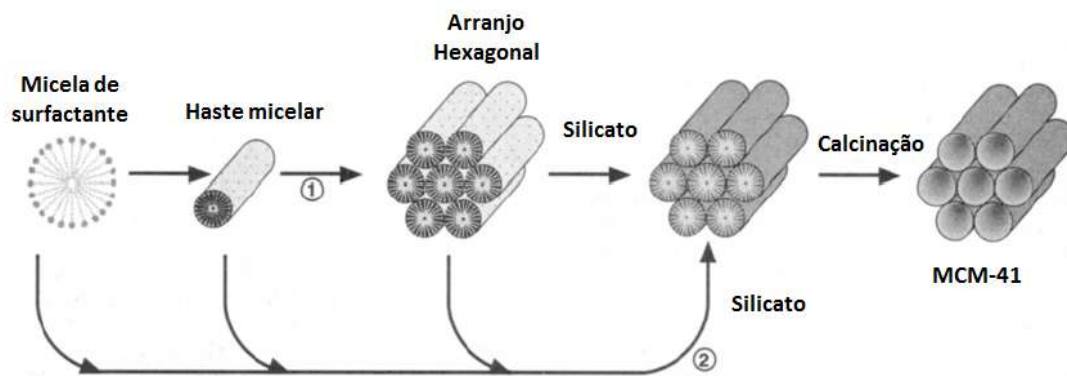


Fig. 1-23: Representação esquemática do possível mecanismo de rotas para a formação do MCM-41: 1) Cristal líquido inicializado, 2) Ânion líquido inicializado.

Chen *et al.* estudaram o mecanismo de síntese do MCM-41 com mais detalhe [64] e concluíram que a formação da mesoestrutura ocorre pela rota de síntese 2. Eles estudaram o gel sintetizado por ^{14}N NMR e ^{29}Si MAS NMR, e propuseram o mecanismo de formação [65], esquematizado na Fig. 1-24:

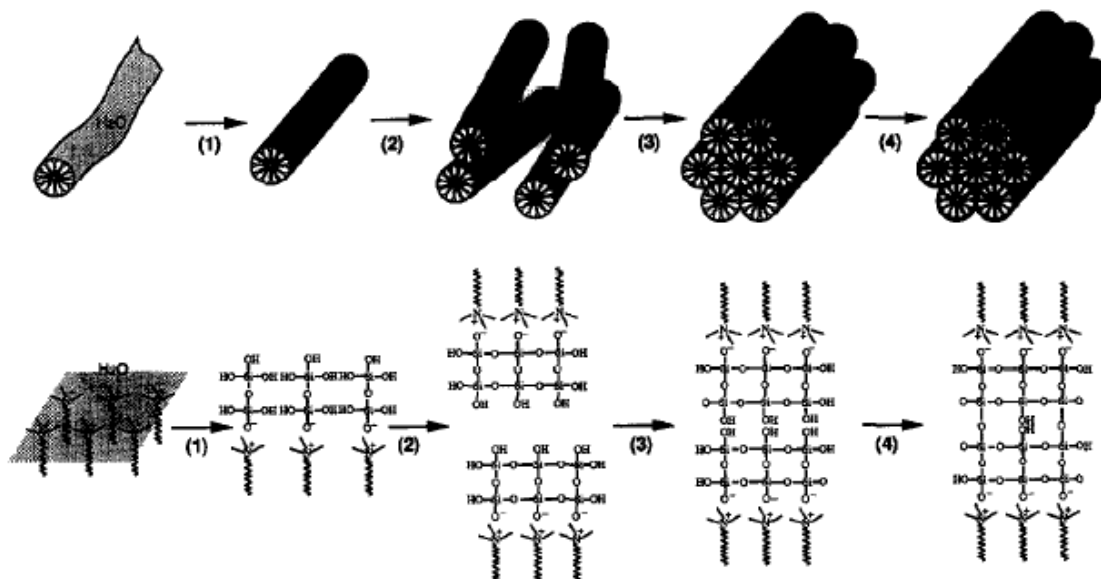


Fig. 1-24: Representação esquemática do mecanismo proposto para a formação do MCM-41 [65].

Neste modelo, os surfactantes são agregados simples, que formam micelas com estrutura tipo haste antes da adição dos precursores da sílica. Quando a sílica é adicionada, estas espécies interagem com a superfície das micelas surfactantes, as quais induzem a ordenamento das hastes em um arranjo hexagonal. Eles também enfatizam a importância do envelhecimento do gel durante o tratamento hidrotérmico (etapa 4, na Fig. 1-24). Durante esta etapa, a sílica é mais condensada, e é obtida uma estrutura de parede porosa estável e mais ordenada.

Um fator importante na síntese das mesoestruturas ordenadas é as interações atrativas entre o surfactante e o precursor inorgânico, que nos descrevem a continuação.

1.2.4.2 Tipos de interações envolvidas na formação do MCM-41

Uma possível forma de classificar as interações no MCM-41 é considerando que a cabeça polar do surfactante se liga ao precursor inorgânico. Huo *et al.* [66,67] em 1994 propuseram 4 rotas possíveis para a síntese de ordenamentos mesoestruturados bifásicos entre o surfactante e a parte inorgânica.

Na interação entre o precursor inorgânico (I) e a cabeça polar do surfactante (S). Eles identificaram 3 critérios para a formação das estruturas mesoporosas inorgânicas. O precursor inorgânico deveria ser capaz de formar espécies poliônicas flexíveis, além de sofrer a polimerização em grande extensão. Adicionalmente, deve ser possível a existência de densidade de carga entre o surfactante e as espécies inorgânicas. De acordo com isso, estas interações se classificam mostrado na Fig. 1-25.

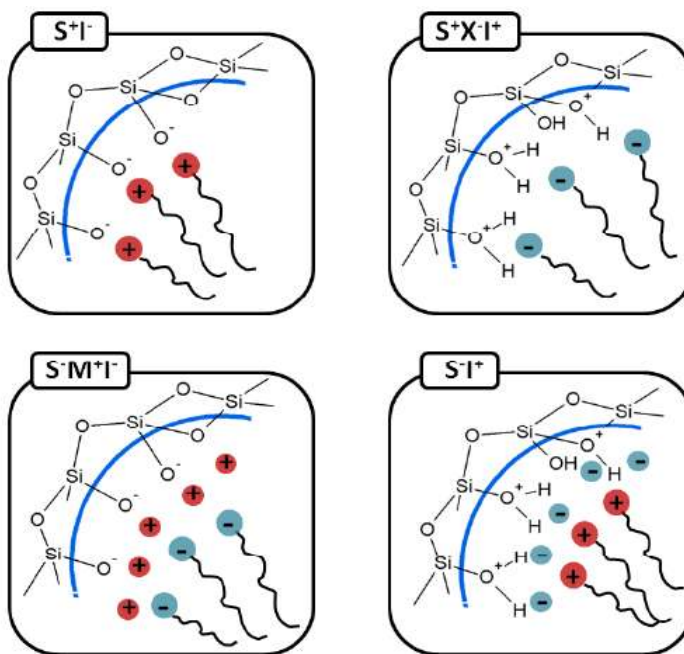


Fig. 1-25: Interações eletrostáticas entre as espécies inorgânicas e a cabeça do surfactante baixo condições básicas ou ácidas.

Interação iônica S^+I^- : Esta rota envolve atrações eletrostáticas entre surfactantes catiônicos e espécies inorgânicas aniônicas.

Em procedimentos de síntese básicos, similares ao usado pela Mobil o precursor inorgânico é aniônico (I^-), enquanto que o surfactante é um sal de amônia quaternária catiônica (S^+), o MCM-41 tem este tipo de interação iônica.

Interação iônica S^-I^+ : Esta rota envolve forças eletrostáticas entre surfactantes aniônicos e espécies inorgânicas catiônicas. O ponto isoelétrico da sílica, ou seja, o pH no qual sua carga é nula é 2. Ao usar um pH inferior, o precursor inorgânico é catiônico (I^+), por tanto o surfactante usado pode ser um ânion sulfônico (X^-).

Interação iônica $S^+X^-I^+$ e $S^-X^-I^-$: Ambas as rotas envolvem interações mediadas por contraíons para permitir a montagem de espécies catiônicas ou aniônicas inorgânicas mediante íons. Desta forma, a sínteses dos materiais M41S é possível em condições básicas e ácidas.

1.2.4.3 Surfactantes

Os agentes de atividade superficial são conhecidos como surfactantes que apresenta a propriedade de diminuir a tensão superficial dos líquidos e pertencem a um grupo de compostos chamados anfifílicos. O termino anfífilo tem suas origens do grego antigo “anfi” (αμφι) que significa “ambos” e “filo” (φιλέω) que significa “gosto ou afinidade” [68]. O termo se refere a moléculas consistindo de uma parte polar e uma apolar. Quando o solvente é água, usualmente se refere à parte solúvel como a “cabeça hidrofílica” e insolúvel como a “cauda hidrófoba”. A parte polar, que é hidrófila, contém heteroátomos como: oxigênio, enxofre, fósforo e nitrogênio, que se encontra em diferentes grupos funcionais como: alcoóis, ácidos, sulfetos, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, etc. A parte apolar, que é hidrofóbica, tem um grupo hidrocarboneto de tipo alquil ou alquil - benzeno [69], como mostra a Fig. 1-26:

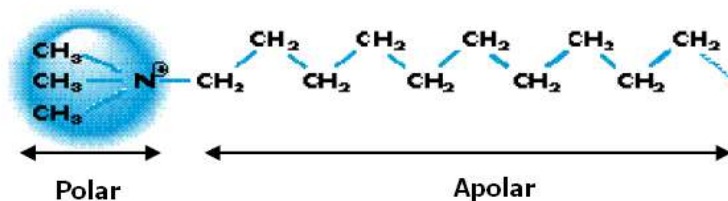


Fig. 1-26: Representação esquemática de uma molécula anfifílica.

A classificação está associada ao poder de dissociação do surfactante na presença de um eletrólito e de suas propriedades físico-químicas. Classificam-se em iônicos e não iônicos. Os iônicos, de acordo com a carga que possuem podemos distinguir os aniônicos, catiônicos e anfóteros [70].

Aniônicos: Em solução se ionizam, e considerando o comportamento de seus grupos em solução, o grupo hidrófobo fica carregado negativamente. Estão constituídos por uma cadeia alquílica linear ou ramificados, que vai de 10 a 14 átomos de carbono [71]. No extremo polar da molécula se encontra um ânion. Representantes deste grupo são derivados do íon sulfeto ou de sulfonatos como é o dodecil benzeno sulfonato de sódio.

Catiônicos: São aqueles que em solução formam íons e, o grupo hidrófobo da molécula fica carregado positivamente. O grupo hidrofílico é rodeado por

uma cadeia de sais de amônia quaternária, por exemplo: o brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) [72].

Anfóteros: Os surfactantes anfóteros podem ser catiônicos ou aniônicos, dependendo do pH, isto é em meio básico são aniônicos e em meio ácido são catiônicos, por exemplo: o alquil dimetilo betaína [73].

Não iônicos: São aqueles que não ionizarem-se, se solubiliza mediante um efeito combinado de certo número de grupos solubilizantes fracos (hidrófilos), tais como grupos hidroxila em sua molécula [74], por exemplo: o nonil fenol etoxilado.

Devido á sua natureza hidrofílica e hidrofóbica os surfactantes em solução aquosa se auto-organizam numa variedade de estruturas chamadas micelas [75].

1.2.4.4 Micelas

Quando a concentração do surfactante excede a Concentração Micelar Crítica (CMC) em meio aquoso, observa-se a formação de agregados de moléculas de surfactante chamados “micelas”, este fenômeno foi estudado por McBain *et al.* [76]. As características estruturais básicas foram estabelecidas por Hartley *et al.* [77].

Nas micelas normais, as cadeias hidrofóbicas de hidrocarbonetos do surfactante estão orientadas para o interior da micela e os grupos hidrofílicos do surfactante estão em contato com o meio aquoso circundante. As micelas inversas se formam num meio não aquoso onde os grupos da cabeça hidrofílica estão direcionados para o núcleo das micelas e os grupos hidrofóbicos estão diricionados para fora [78].

Em ambos os casos, as micelas existem unicamente como uma quantidade pequena de material hidrofóbico ou hidrofílico solubilizado [79], como se mostra na Fig. 1-27.

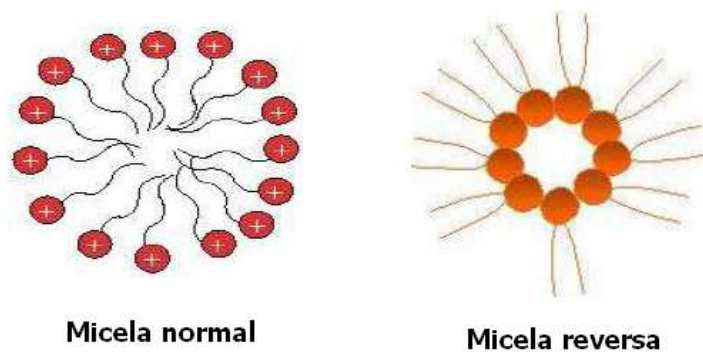


Fig. 1-27: Representação esquemática de uma micela normal e reversa.

Se a concentração do surfactante aumenta, as micelas podem-se deformar e adquirir diferentes formas [80]. Devido às variações do tamanho da cabeça e da cauda dos diferentes tipos de surfactantes, suas formas de empacotamento podem apresentar diferentes geometrias [81], como mostra a Fig. 1-28. A geometria das micelas depende da forma e da concentração do surfactante.

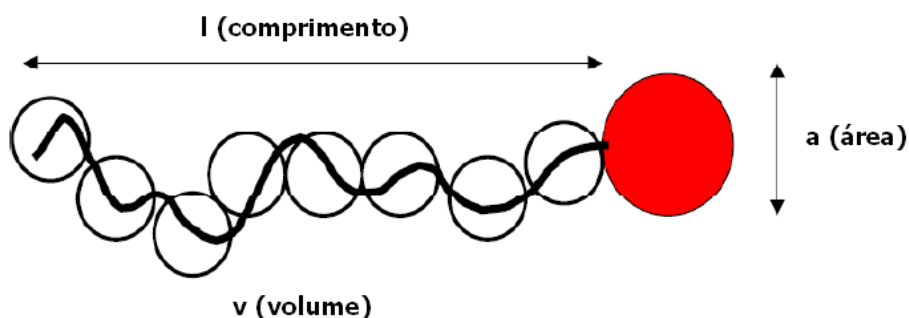


Fig. 1-28: Representação esquemática dos fatores geométricos de um surfactante: área da cabeça, volume e comprimento da cauda.

As micelas classificam-se de acordo com sua geometria [82] da seguinte forma: esféricas, elipsoidais, cilíndricas, vermiformes, laminares e tubulares, como mostrado na Fig. 1-29.

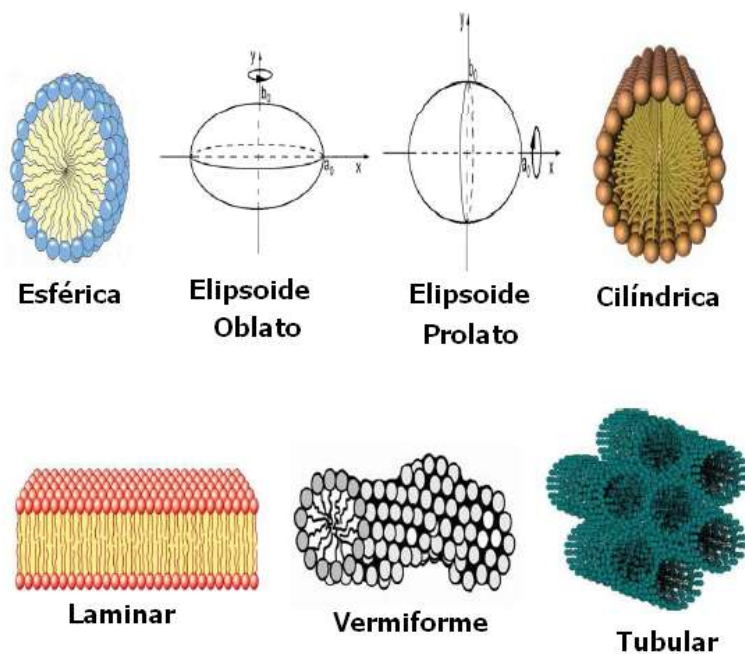


Fig. 1-29: Classificação das micelas de acordo a sua geometria.

A CMC ocorre a uma temperatura constante com aumento da concentração das moléculas anfifílicas. Para se determinar o valor preciso da CMC usa-se a medida da tensão superficial [83].

Muitas moléculas orgânicas, tais como os alcoóis podem causar uma diminuição na tensão superficial de um meio aquoso, devido ao fato que as moléculas são adsorvidas preferencialmente na interface ar-água. Em contraste, a tensão superficial da maioria de soluções eletrolíticas aumenta com a concentração, desde que os íons são reduzidos da superfície pelas interações atrativas na solução.

A dependência da tensão superficial com a concentração para uma solução de surfactante é distintiva devido á sua sensibilidade na formação das micelas. O incremento da concentração de moléculas anfifílicas puras diminui rapidamente o valor da tensão superficial até um ponto no qual se estabiliza e chega a ser quase independente da concentração, como se mostra Fig. 1-30. Este ponto é chamado CMC. Na etapa I, as concentrações do surfactante são muito baixas e são detectadas mudanças pequenas na tensão superficial. Na etapa II, concentrações maiores do surfactante provocam redução cada vez maior na tensão superficial. A CMC marca o início da etapa III, quando a superfície está saturada e não há mais mudanças na tensão superficial.

Na formação de materiais mesoporosos como os membros da família M41S, comumente se usa o surfactante catiônico Brometo de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB) em meio aquoso.

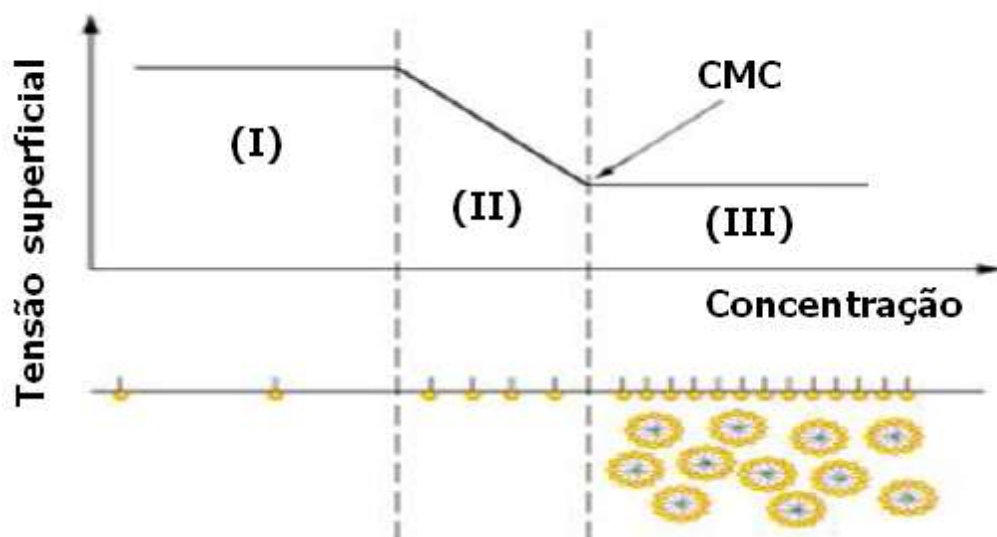


Fig. 1-30: Tensão superficial versus concentração do surfactante.

1.2.4.5 Diagrama de fases do CTAB em função da CMC

Como a geometria das micelas depende da concentração do surfactante e a CMC muda com a temperatura, podem-se formar diferentes materiais da família M41S quando se usa o CTAB como surfactante, entre eles o MCM-41. Além da temperatura, fatores como o pH da dissolução e a concentração total do surfactante influenciam no processo de agregação micelar [84].

Como mostra a Fig. 1-31, à medida que a concentração do surfactante aumenta as micelas inicialmente formam-se cilíndricas e depois se ordenam num arranjo hexagonal, que evoluciona para uma fase cúbica (isotrópica) e posteriormente para uma estrutura laminar [84, 85].

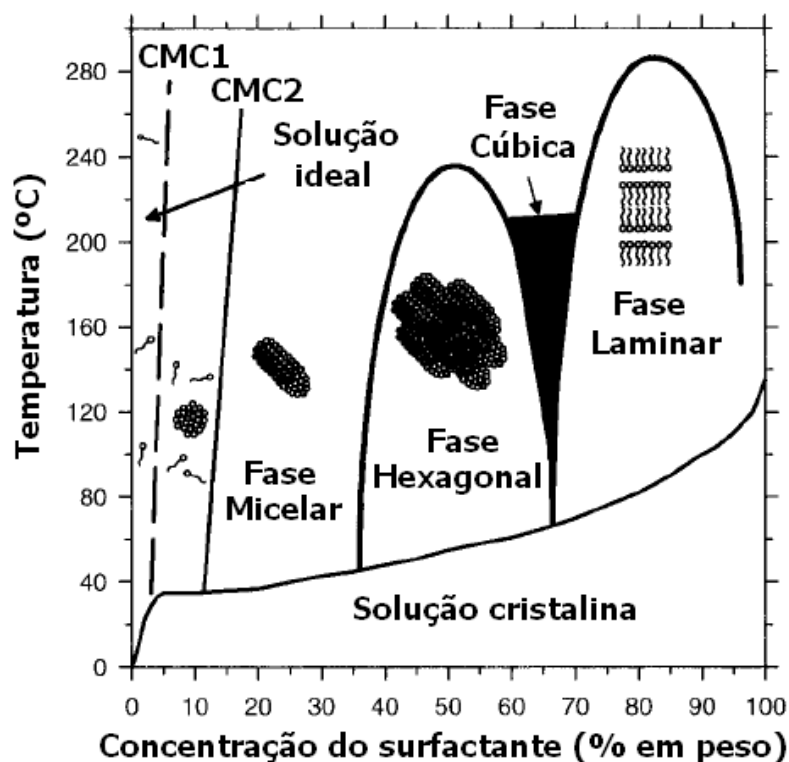


Fig. 1-31: Diagrama de fases para o hexadeciltrimetilamonio (CTAB) em água [84].

1.2.4.6 Remoção de surfactante

A síntese baseada na utilização de moléculas orgânicas como moldes se caracteriza por conservar sua forma e tamanho original durante a síntese do material nanoestruturado. A eliminação do molde é uma etapa habitual na preparação de materiais com porosidade controlada. Entre os requisitos que deve apresentar um composto orgânico para poder ser usado como molde molecular destacam: a) sua estabilidade química no meio da reação, b) sua interação específica com o precursor do sólido e c) a possibilidade de ser eliminada uma vez finalizada a reação de síntese.

A porosidade e a superfície dependem das condições específicas de síntese, como também do processo de remoção do surfactante do interior das cavidades porosas.

Durante a síntese, que se faz em condições hidrotérmicas (pressão autógena) usam-se moldes. Em muitos casos aminas quaternárias, que

cumprem os requisitos antes mencionados de estabilidade, interação com o precursor (interação eletrostática amina quaternária/silicato) e fácil eliminação (sinterização) [23]. Para a eliminação da matéria orgânica no MCM-41 não é recomendável fazer o tratamento térmico em ar ou oxigênio a temperatura elevada ($\geq 500^\circ\text{C}$). Isto pelo fato de poder afetar a superfície, volume e diâmetro de poro, pois o material orgânico pode entrar em ignição violenta.

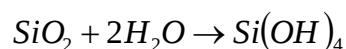
Para evitar isso se deve usar primeiro um gás inerte (N_2 , He ou Ar) para decompor as moléculas do surfactante em fragmentos menores voláteis, e em seguida substituir o fluxo de gás inerte pelo ar ou oxigênio para queimar a quantidade de resíduo orgânico não volátil remanescente no sólido [86].

Outra forma de extrair o surfactante é mediante o tratamento químico [87]. A eficácia de um ou outro método depende basicamente da natureza e interação do surfactante com a estrutura inorgânica do material. Para o caso da extração do surfactante por meio de solventes orgânicos, usa-se o MCM-41 sintetizado a seco e, adiciona-se uma mistura de solventes para a extração. Uma vez selecionado o tipo de solvente ou mistura de solventes e ácidos, a amostra é colocada em refluxo num Soxhlet a uma temperatura elevada por várias horas seguidas de um tratamento térmico [88].

Recentemente, foi descrito na literatura um novo método para a eliminação do surfactante usando o método de ultrassom na presença de um solvente alcoólico em períodos curtos de tempo [89].

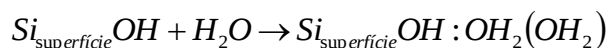
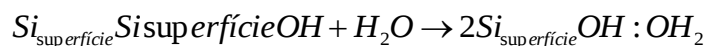
1.2.4.7 Grupos silanóis em MCM-41

É conhecido que o MCM-41 é um material silicato. Portanto, para determinar a quantidade de água adentro deste material, é importante ter informação básica acerca da interação entre a água a sílica. O termo sílica é usado para referir-se ao dióxido de silício em suas várias formas, incluindo cristalina, amorfa, hidratada e formas hidroxiladas. A sílica é solúvel em água a certo grau. Este processo pode ser representado pela seguinte reação [90].



Os grupos da superfície do MCM-41 são grupos silanóis formados durante a síntese do material. Quando a água é introduzida na superfície do MCM-41, vai ancorar nas locais de hidratação, por ligações de hidrogênio. Nos estágios

iniciais de adsorção, as moléculas de água se ligam aos grupos silanóis através de ligações de hidrogênio. Mais tarde, hidrogênios ligados a clusters de moléculas de água podem começar a formar-se como moléculas de água ligadas à água previamente adsorvida. Este processo de adsorção pode ser representado como [90]



A Fig. 1-32 ilustra os diferentes grupos silanóis, denominados Q_{4-n} , em MCM-41 [91], onde n refere-se ao número de grupos hidroxila ligado ao átomo de silício.

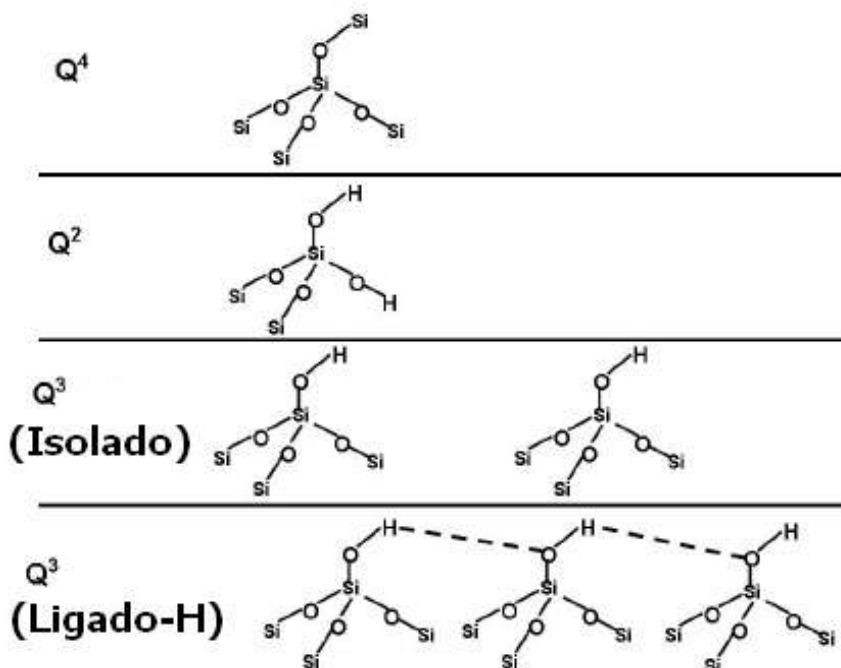


Fig. 1-32: Diferentes grupos silanóis em MCM-41[92].

Em todos esses grupos, o Si tem um arranjo tetraédrico com os 4 átomos ligados. No grupo Q^4 , a hidroxila não é envolvida. Este grupo é principalmente localizado dentro das paredes de poros do MCM-41. No Q^2 há 2 hidroxilas ligadas ao átomo de Si. Esse grupo contribui com uma fração muito pequena do

numero total de grupos Q no MCM-41 (ao redor de 3-5 % [93,94]). Do ponto de vista da adsorção de água, o mais importante grupo é o Q³. Este grupo é o dominante em MCM-41 (cerca de 40-60% [93,94]). É proposto na literatura [95] que os grupos hidroxilas estão apontando na direção do centro do poro. Q³ poderia existir como grupo isolado ou ligado [96,97].

A densidade dos grupos silanóis na superfície do poro de MCM-41 depende do método para a remoção do surfactante [95]. A maioria das aplicações deste material inclui a água como o maior componente. A adsorção de água depende fortemente do número de silanóis e outros tipos. Ao mesmo tempo é de interesse modificar os grupos da superfície em várias aplicações. O aquecimento do MCM-41 pode remover os grupos OH, e diferentes tipos de grupos OH são removidos a diferentes temperaturas. Portanto, é importante entender a influência da temperatura sobre estes grupos.

1.2.5 Filmes finos de materiais mesoporosos

Os filmes finos desempenham uma função essencial como elemento ativo nos dispositivos e circuitos integrados. Geralmente são utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem. Com relação às propriedades elétricas, os filmes finos, podem ser condutores, semicondutores ou isolantes [98].

Os materiais mesoporosos são sólidos rígidos e, como tal, não podem ser facilmente moldados em filmes finos na fase pós-síntese [99]. Consequentemente, a mistura reativa deve ser depositada como filme fino, ou as condições de síntese devem favorecer a formação de uma fina camada interfacial.

Filmes finos podem ser preparados por diversas técnicas: químicas, físico-químicas e físicas [100]. A preparação de filmes finos mesoporosos geralmente é feita usando moldes através de rotas químicas pela policondensação dos precursores inorgânicos ao redor de arranjos supramoleculares micelares e na vizinhança da interface do substrato como mostra a Fig. 1-33.

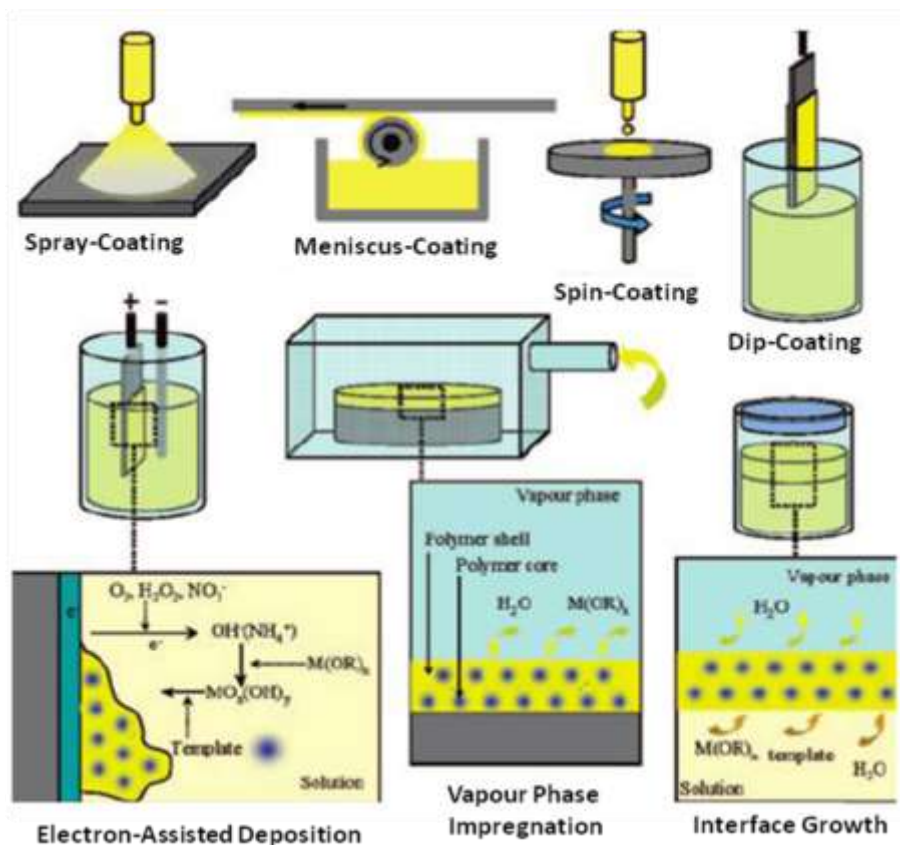


Fig. 1-33: Vários métodos de processamento para filmes mesoporosos [101].

Entretanto existem outras formas de obtenção tais como: evaporação por feixe de elétrons [102], epitaxial [103], deposição a laser pulsada [104], síntese na fase vapor [107], etc.

A Tabela 1-3 mostra um resumo das técnicas principais de caracterização dos filmes finos mesoporosos, (a qualidade da técnica é representada por um asterisco).

Tabela 1-3: Resumo das técnicas principais de caracterização dos filmes mesoporosos, qualidade da técnica: (*) pobre, (**) boa, (***) excelente [101]

Técnicas de Caracterização	Espessura	Volume de poro	PDS	Anisotropia de poro	Área Superficial	Módulo de Young	Dureza	Meta-periodicidade	Meso-periodicidade	Micro-periodicidade	Composição química	Resolução de multicamadas
FTIV e ATR-FTIV											**	
EDX								**	**	*	**	
XPS										**	**	
DRX									*	**	*	
RAMAN										**	*	
RBS		*									***	***
2D SAXS-WAXS				**					**	****		
GI-SAXS	*			**					***			
FE-MEV (EDX)	***	*	*	*				***	*			***
MET e HR-MET	***	*	*	***				***	**	**		***
MFA		*	*						**			
BET (N2-Kr)		***	***		***							
EP	***	***	***	**	***	***		**				***
XRR e NRR	***	***	***	**	**	***			**			**
SAW		**	***		***	***						
Xe NMR			**								*	
PALS	**	**	**		*			*				**
UV-vis abs	*							**				
NI						**	**					

Geralmente a composição química é determinada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espalhamento Retroespalhado de Rutherford (RBS), Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDX), Espectroscopia de Fotoelétron de Raios-X (XPS). A microestrutura pode ser analisada por Espalhamento Raman (RS) e Difração de Raios-X (XRD). A mesoestrutura pode ser analisada por microscopias eletrônicas (MEV e HRTEM) e técnicas de Reflectometria e Difusão (SANS, SAXS, XRR), Reflectometria de Nêutron. A textura porosa pode ser determinada por adsorção de gases BET (N_2 -Kr), Porosimetria Elipsométrica (EP), Reflectometria de Raios-X [101].

Devido às propriedades interessantes que os materiais mesoporosos apresentam, há potencial para sua aplicação em diversas áreas tais como: medicina, catálise heterogênea, sensores [106,107] químicos, dispositivos ópticos e dispositivos fotovoltaicos, etc [58].

Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Cai *et al.* [58] em 2003, no qual foi fabricado um diodo retificador e medidos os efeitos fotovoltaicos em filmes finos de MCM-41 depositados em Si (111) tipo-n. Os filmes foram preparados através do método de deposição de automontagem em meio básico.

A Fig. 1-34 mostra a curva característica de Corrente – Tensão para os filmes de MCM-41 mostrando o comportamento de retificação e fotovoltaico para a heterojunção p-n.

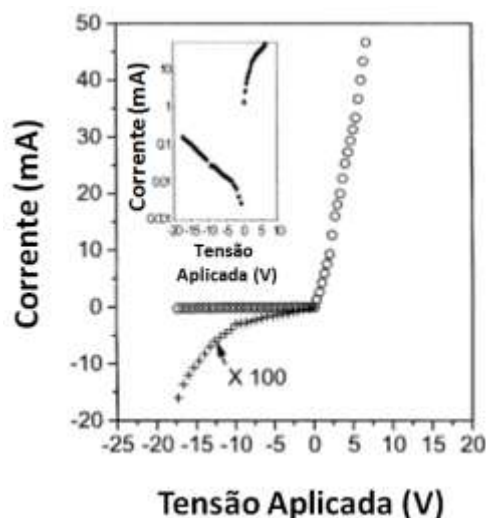


Fig. 1-34: Curvas Corrente - Tensão para o filme de MCM-41 sintetizado sob um substrato de Si cristalino [58].

1.2.6 Capacitor Metal – Óxido - Semicondutor (MOS)

A sigla MOS significa Metal-Oxide-Semiconductor. Um capacitor MOS geralmente é fabricado da seguinte forma: sobre uma lâmina (substrato) semicondutora é depositada ou crescida (oxidação térmica) uma camada de material isolante (óxido). Em seguida um filme metálico é depositado e são formados dois eletrodos: o primeiro sobre a camada de óxido (denominado eletrodo superior) e o segundo sob a parte inferior da lâmina (denominado eletrodo do substrato). A estrutura apresenta três interfaces: metal-óxido, óxido-semicondutor e semicondutor-metal [108], como mostra a Fig. 1-35.

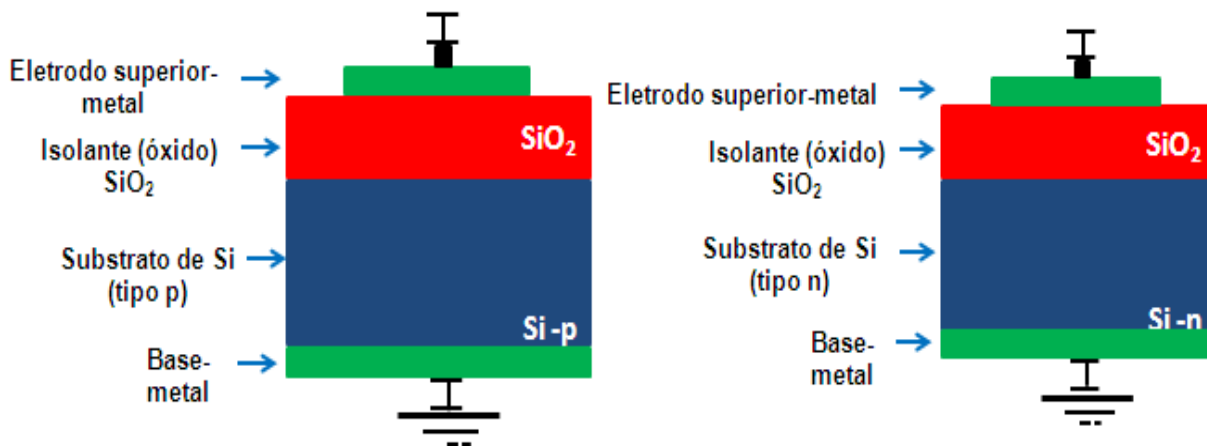


Fig. 1-35: Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si, tipo-p e tipo-n.

1.2.6.1 Vantagens do capacitor MOS

De acordo com os resultados das medidas de um capacitor MOS, as seguintes propriedades podem ser destacadas: [109]:

1. Desdobramento das bandas da superfície e largura da camada de depleção no Si como uma função do eletrodo superior.
2. Tensão e campo na ruptura avalanche no Si.
3. Perfil de dopagem no Si.
4. Densidade no nível de armadilhas na interface como uma função da energia na banda proibida.

5. Probabilidade de captura de armadilhas na interface para ambos elétrons e lacunas como uma função de energia na banda proibida.
6. Tempo de vida no Si macroscópico.
7. Velocidade de recombinação de superfície.
8. Espessura do óxido.
9. Campo de ruptura do óxido.
10. Configurações de carga no óxido tais como cargas fixas no óxido e a carga na interface entre SiO_2 e outro isolante depositado acima.
11. Distribuição de cargas no óxido nas não uniformidades e potencial de superfície de não uniformidades causado pela natureza discreta da carga no óxido.
12. Diferenças de funções de trabalho entre o Si e o eletrodo superior.
13. Deriva iônica e efeitos da polarização no SiO_2 .
14. Difusão de água no SiO_2 .
15. Tunelamento de banda a banda no Si e tunelamento em SiO_2 .
16. Efeitos quânticos na camada de depleção a baixas temperaturas (quantização de superfície).
17. Resultados de reações químicas ativadas termicamente e reações eletroquímicas em SiO_2 .
18. Tipo de condutividade do Si.
19. Constante dielétrica de Si.
20. Constante dielétrica de SiO_2 .
21. Propriedades de armadilhas de elétrons e lacunas em SiO_2 .

O capacitor MOS é usado em circuitos lineares, e digitais como componente de armazenamento de carga em memórias de acesso aleatório (RAMs), ou em transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) que é baseado no capacitor MOS, como também em dispositivos de memória não volátil [110], dosimetria de radiações, sensores de radiação, biossensores e sensores químicos, etc.

1.2.6.2 Estrutura de bandas de energia de um capacitor MOS

No capacitor MOS ideal, três regiões características de polarização podem ser identificadas: acumulação, depleção e inversão conforme ao valor da diferença de potencial do eletrodo superior em relação ao eletrodo do substrato (V_G). Para um capacitor MOS tipo p (substrato) a acumulação ocorre quando

$V_G < 0$, depleção quando $V_G > 0$ e inversão quando $V_G \gg 0$. As polaridades de tensão são simplesmente invertidas para um capacitor MOS ideal tipo n (substrato n). A condição de bandas paralelas é obtida com $V_G = 0$ [108], como mostra a Fig. 1-36.

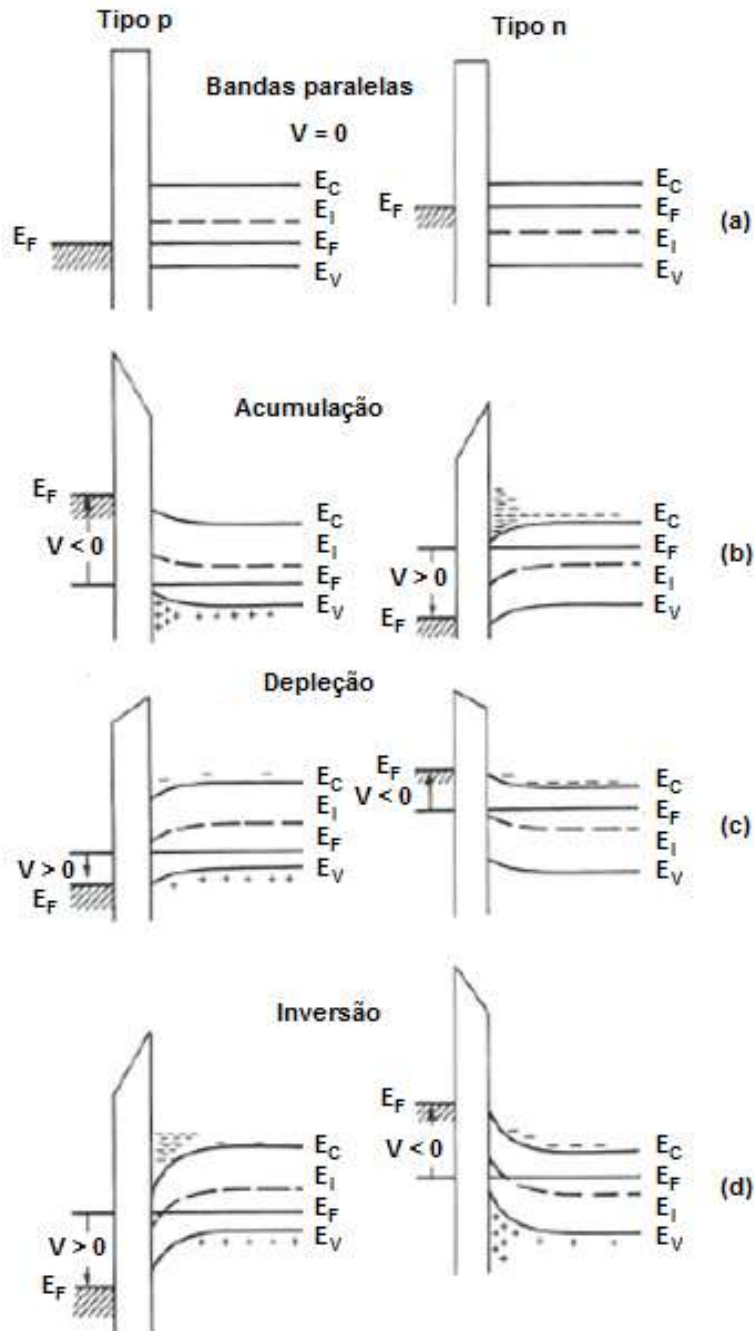


Fig. 1-36: Diagrama de bandas de energia de capacitores MOS ideais. (a) bandas paralelas, (b) acumulação, (c) depleção e (d) inversão [108].

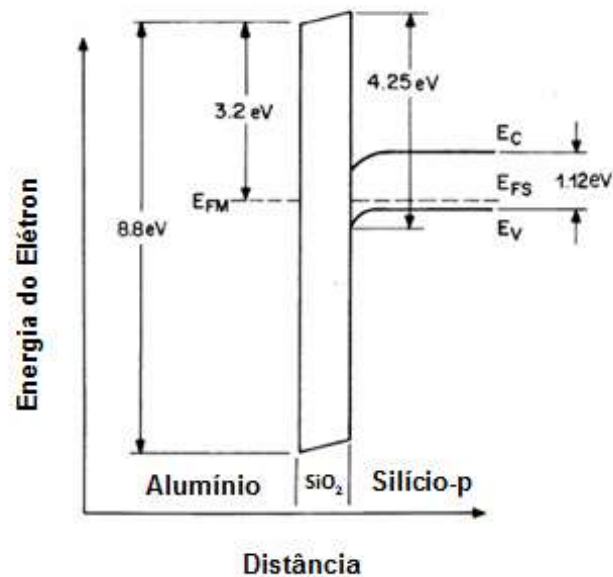


Fig. 1-37: Diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal, com substrato de Si, tipo-p [111].

Um capacitor é considerado ideal quando: não há presença de cargas no óxido ou na interface Si/SiO₂. As funções trabalho do semiconductor e do metal são idênticas, e a distribuição de dopantes no substrato (semiconductor) é uniforme [111].

A Fig. 1-37 apresenta o diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal em equilíbrio termodinâmico, onde se pode ver a banda de níveis proibidos (“bandgap”) para o SiO₂ e Si e a posição do nível de Fermi. Observa-se que a banda de níveis proibidos no SiO₂ é muito grande (~ 8,8 eV), enquanto que do Si é menor (1,12 eV). Deste diagrama podemos concluir que existe uma barreira de energia grande entre o metal e o óxido e, também entre o Si e óxido.

Por exemplo, uma energia de 3,2 eV é necessária para transferir um elétron do nível de Fermi do metal (alumínio) E_{FM} ao estado desocupado mais baixo no óxido, enquanto que 4,25 eV são necessários para transferir um elétron da banda de valência do Si ao estado desocupado mais baixo no óxido [111].

A importância destas barreiras de energia é que elas podem prever o fluxo livre de portadores do metal ao Si e vice-versa. Assim, a aplicação de uma polarização através do capacitor MOS não resulta em um fluxo de corrente e um campo elétrico é estabelecido no óxido pelas camadas carregadas da

superfície no metal e no Si [108, 109]. O sistema combinado só esta em equilíbrio quando o nível de Fermi E_F é o mesmo em ambas as partes, já que assim todos os níveis quânticos em uma dada energia teriam probabilidades de ocupação iguais.

O trabalho realizado para a remoção de um elétron de um material isolante é μ_1 e do outro, μ_2 . As quantidades μ_1 e μ_2 são os potenciais químicos dos elétrons para os dois materiais. Então, pode-se supor que o equilíbrio em contato poderia ocorrer quando $\mu_1 = \mu_2$. Contudo, para as partículas carregadas como elétrons, a transferência é acompanhada pela carga dos materiais. Como um resultado, os dois materiais adquirem potenciais ψ_1 e ψ_2 . O trabalho feito para transferir um elétron de carga $(-q)$ é:

$$\mu_1 - q\psi_1 = \mu_2 - q\psi_2 \quad (1.2)$$

O nível de Fermi que é o potencial eletroquímico dos elétrons:

$$E_F = \mu - q\psi \quad (1.3)$$

1.2.6.3 Curvas de capacitância-tensão (C-V) de um capacitor MOS

Para um dispositivo MOS as medidas da capacitância-tensão (C-V) são um método comumente usado para determinar vários parâmetros tais como: capacitância máxima na região de acumulação, espessura do óxido da porta, a capacitância mínima na região de inversão, concentração de dopagem do substrato e a densidade do nível de armadilhas na interface. O estudo do comportamento do capacitor com a variação de uma tensão aplicada entre o substrato e o eletrodo superior, é uma ferramenta para pesquisar a qualidade da camada do óxido e da interface silício-óxido [112,109].

A propriedade mais importante do capacitor MOS é que sua capacitância muda com a tensão aplicada. Quando uma tensão externa é aplicada na superfície do Si em o capacitor MOS, as densidades de portadores mudam de acordo com sua região de superfície. As características C-V do capacitor MOS podem ser divididas em três regiões, como mostrado na Fig. 1-38.

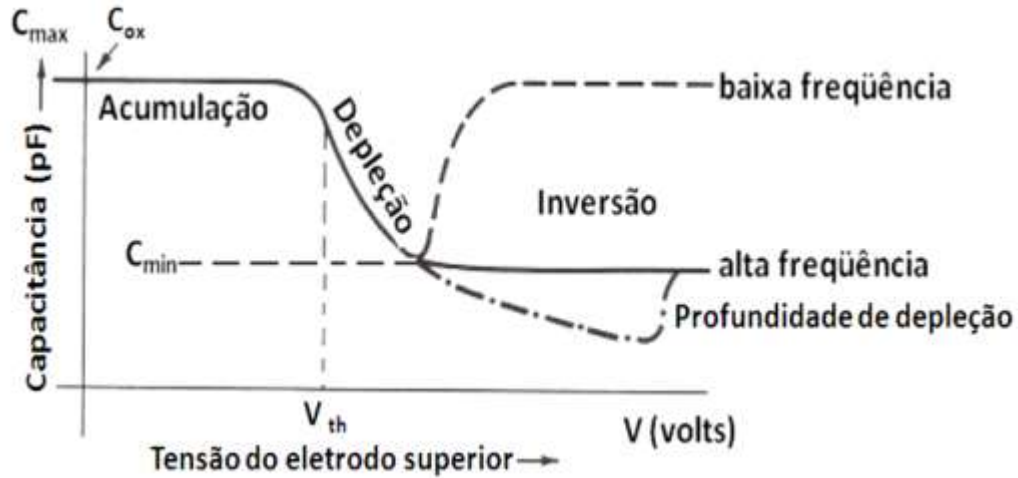


Fig. 1-38: Curva de C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p [113].

Região de Acumulação. Aplicando-se uma tensão negativa no eletrodo superior ($V_G < 0$), os buracos, que são os portadores majoritários (substrato tipo-p), são atraídos para a superfície do substrato (interface óxido/semicondutor). Este efeito, onde a concentração da superfície dos portadores majoritários aumenta é chamado acumulação. A camada de acumulação resultante, dessa concentração alta de portadores majoritários, pode ser considerada como o segundo eletrodo de um capacitor de placas paralelas, pois o primeiro é o eletrodo superior, resultando em um campo elétrico no óxido, como mostra a Fig. 1-39 (a). O nível de Fermi aproxima-se à banda de valência. Como este nível mantém-se constante em equilíbrio térmico, há um encurvamento das bandas de valência (E_v) e de condução (E_c), como mostra a Fig. 1-39 (b). Em condição de acumulação forte, desde que não ocorra um contato ôhmico direto entre o substrato tipo-p e a região de acumulação das lacunas, a capacitância da estrutura MOS é máxima e aproximadamente igual à capacitância no óxido [111] que é:

$$C_{\max} = C_{ox} = \frac{(\epsilon_o \epsilon_{ox} A)}{t_{ox}}. \quad (1.4)$$

Portanto, a espessura do óxido t_{ox} pode-se determinada por:

$$t_{ox} = \frac{\epsilon_o \epsilon_{ox} A}{C_{ox}}. \quad (1.5)$$

Onde, C_{ox} é a capacitância no óxido, ϵ_0 a permissividade do vácuo, ϵ_{ox} a permissividade do óxido e A é a área do eletrodo superior. A capacitância é medida em $[Fcm^{-2}]$.

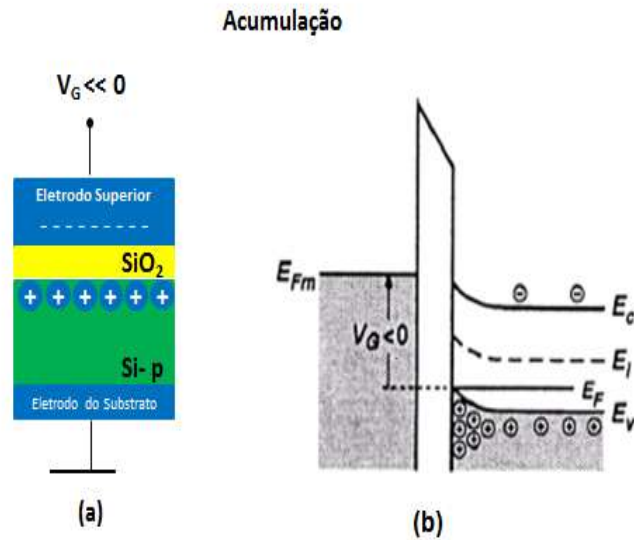


Fig. 1-39: Região e diagrama de bandas de energia de acumulação de um capacitor MOS [111].

Diminuindo-se a tensão negativa no eletrodo superior ($V_G < 0$), a camada de acumulação de portadores majoritários é reduzida, pois o campo elétrico no óxido fica menos intenso. Diminuindo-se ainda mais a tensão no eletrodo superior para $V_G = 0$, a camada de acumulação é extinta tornando as concentrações de portadores na superfície semelhante às do corpo do substrato Fig. 1-40 (a). Nesta condição não há encurvamento das bandas de energia (condição de bandas paralelas - "flat band"-) Fig. 1-40 (b) e a tensão aplicada no eletrodo superior é denominada tensão das bandas paralelas (V_{fb}), sendo C_{fb} a capacitância das bandas paralelas correspondentes. Para o capacitor MOS ideal, a tensão V_{fb} é nula.

Bandas paralelas

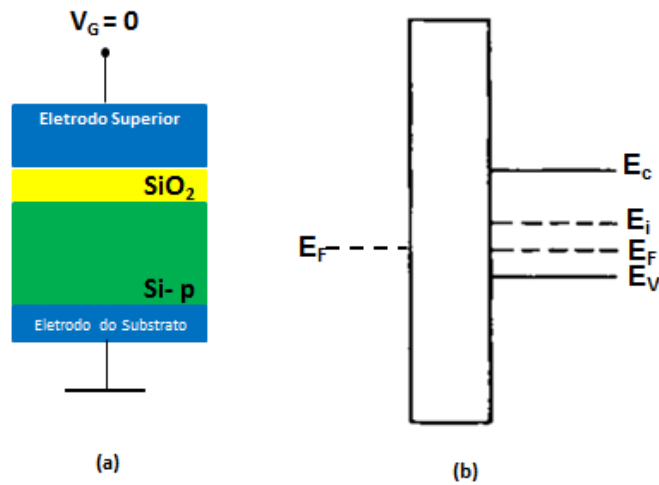


Fig. 1-40: Região e diagrama de bandas de energia paralelas de um capacitor MOS [111].

A diferença das funções de trabalho entre o eletrodo superior do metal e o semicondutor na estrutura de um capacitor MOS causa uma curvatura das bandas, como mostra a Fig. 1-41. Para alcançar a condição de bandas paralelas, a tensão do eletrodo é igual à diferença de função de trabalho, ϕ_{ms} , então:

$$V_{fb} = \phi_{ms} \quad (2.6)$$

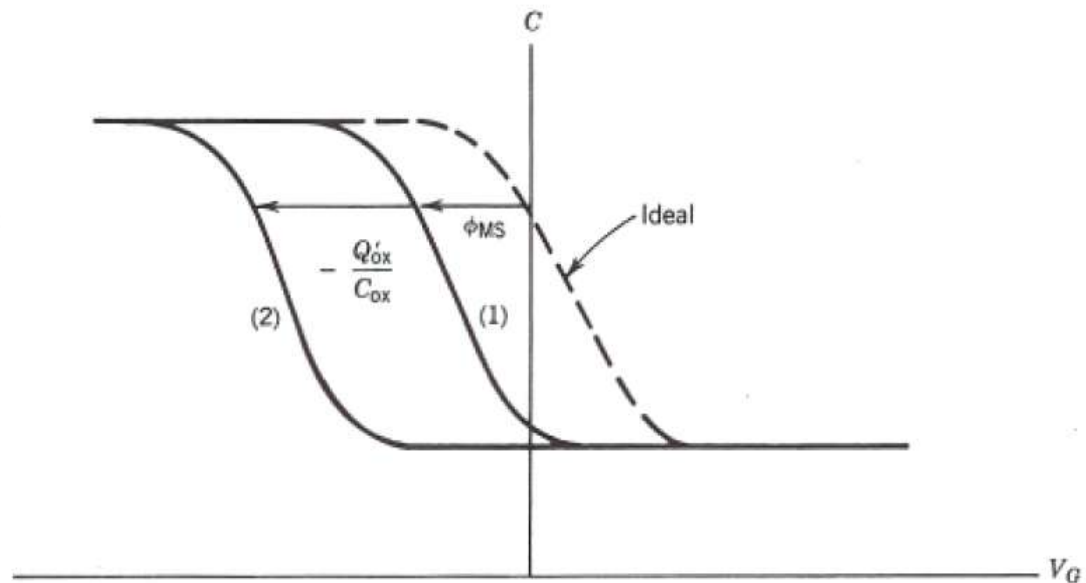


Fig. 1-41: Deslocamento paralelo de uma curva C-V MOS de alta frequência, devido à diferença das funções de trabalho do metal-semicondutor e carga do óxido [113].

Região de Depleção. Para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de bandas paralelas ($V_G > V_{fb}$), ocorre um deslocamento dos portadores majoritários (buracos) da superfície do substrato. Os buracos são repelidos da superfície, expondo os íons das impurezas aceitadoras (cargas negativas). Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície, constituída pelos íons aceitadores, que compensa um campo elétrico aplicado, como mostra a Fig. 1-42 (a). Na condição de depleção, ocorre à aproximação do nível de Fermi em direção ao meio da banda proibida do semiconductor e o encurvamento de bandas, como mostra a Fig. 1-42 (b). As placas do capacitor são separadas pelo óxido e pela camada de depleção, significa que a capacitância é menor que a capacitância do óxido C_{ox} . A largura da camada de depleção depende da tensão aplicada [108,109, 110].

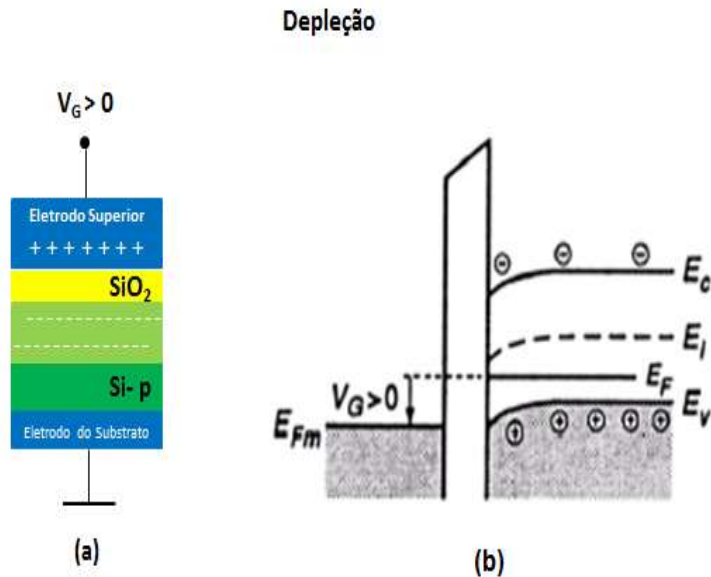


Fig. 1-42: Região e diagrama de bandas de energia de depleção de um capacitor MOS [111].

A capacitância relacionada à região de depleção (C_{sc}) é associada em série com a capacitância do óxido do eletrodo superior C_{ox} , resultando em uma capacitância total da estrutura do capacitor MOS:

$$C = \frac{C_{ox} C_{sc}}{C_{ox} + C_{sc}}. \quad (1.7)$$

Onde C_{sc} , é inversamente proporcional à profundidade da camada de depleção, X_d :

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_{Si}}{X_d}. \quad (1.8)$$

A profundidade da camada de depleção é uma função do potencial de superfície ψ_s o que está relacionado com o encurvamento das bandas, ou seja, é função da tensão V_G aplicada no eletrodo superior. X_d é dada por:

$$X_d = \left[\frac{(2\epsilon_{Si}\phi_s)}{(qN_{AD})} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.9)$$

Onde, ϵ_{Si} é a constante dielétrica do Si, q é a carga do elétron, N_{AD} a concentração de dopantes aceitadores ou doadores no Si e ϕ_F é o potencial de Fermi.

A concentração de dopantes aceitadores ou doadores no Si N_{AD} é dada por:

$$N_{A,D} = \frac{(4\epsilon_{Si}\phi_F)}{qW_d^2}. \quad (1.10)$$

Onde, ϕ_F é o potencial de Fermi, dado por:

$$\phi_F = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{N_{AD}}{n_i} \right]. \quad (1.11)$$

kT/q é a energia térmica (300 K) = 0,0258 V e n_i a concentração de portadores intrínsecos no Si = $1,45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ [112].

A tensão do eletrodo superior pode ser expressa como:

$$V_G = \phi_s + V_{ox} = \frac{\phi_s - Q_{sc}(\phi_s)}{C_{ox}}. \quad (1.12)$$

A densidade de carga da superfície Q_{sc} na aproximação de depleção pode ser escrita como:

$$Q_{sc} = -qN_A X_d. \quad (1.13)$$

Das equações (1.7)-(1.13) obtemos a relação:

$$C = \frac{C_{ox}}{\left(1 + \frac{2C_{ox}^2}{qN_A\epsilon_s}V_G\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (1.14)$$

A equação (1.14) indica que, na região de depleção, a capacitância decresce com a raiz quadrada de V_G para um V_G grande.

Região de Inversão. Aumentando-se ainda mais a tensão V_G aplicada, consegue-se igualar as concentrações de portadores (minoritários e majoritários) com a concentração do nível intrínseco do semiconductor ($n = p = n_i$). No caso de inversão, os níveis intrínsecos e de Fermi no diagrama de bandas assumem valores iguais. Ocorre a atração de portadores minoritários (elétrons) em direção à superfície do substrato.

Forma-se uma camada de inversão do tipo-n na interface Si/SiO₂. Com um valor maior da V_G (mantendo-se as condições de equilíbrio).

Há um aumento na concentração de elétrons na superfície do substrato, $\psi_s(V_G)$ torna-se saturado e X_d torna-se constante, alcançando um valor máximo. Esta é a condição de inversão forte ($V_G > 2V_{fb} \rightarrow \psi_s > 2\psi_f$), com $X_d = X_{max}$ (região de depleção com profundidade máxima). O nível de Fermi aproxima-se da banda de condução próxima da superfície, como mostra as Figs. 1-43 (a) e 1-43 (b). [108,109, 110]

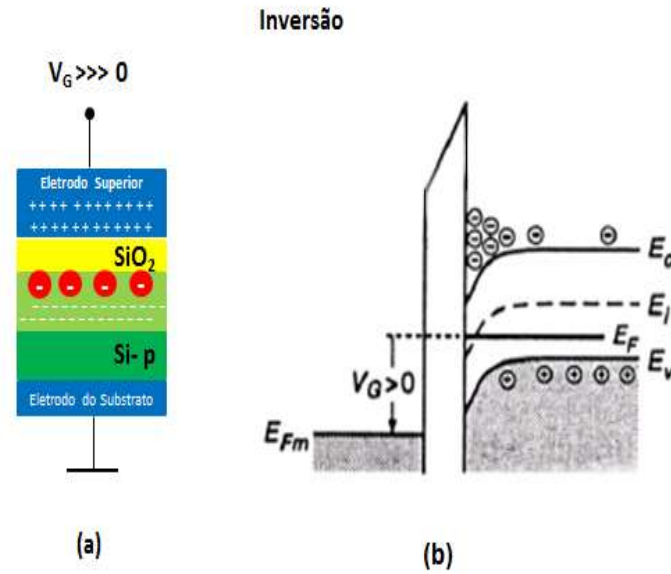


Fig. 1-43: Região e diagrama de bandas de energia da inversão de um capacitor MOS [111].

Depois de a condição de inversão é alcançada, a profundidade da camada de depleção deixará de aumentar com o incremento da tensão aplicada. Isso ocorre devido à concentração alta de cargas de inversão perto da interface Si-SiO₂ e seu aumento rápido com a tensão do eletrodo superior efetivamente protege o interior do semicondutor de alguma carga adicional colocada no eletrodo superior. Como resultado, é chamada profundidade de depleção máxima e formada quando V_G alcança uma forte inversão. Na condição de inversão forte, portanto, a capacitância total da estrutura MOS torna-se mínima:

$$C_{\min} = \left[\left(\frac{1}{C_{ox}} \right) + \frac{X_{d\max}}{\epsilon_{si}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.15)$$

Onde, $C_{\min}$ é a capacitância total mínima para condição de inversão; utilizando-se sinal de polarização de alta frequência. $X_{d\max}$ é a profundidade máxima da camada de depleção, C_{ox} a capacitância no óxido e ϵ_{si} é a constante dielétrica do Si [108,109, 110].

Também, pode-se obter a concentração de dopantes de aceitadores ou doadores no Si, N_{AD} em função da capacitância:

$$N_{AD} = \frac{4\epsilon_{si}\phi_F}{\left[\left(C_{\min}^2 - \frac{1}{C_{ox}} \right) \epsilon_{si} \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.16)$$

O valor da capacitância da estrutura MOS, em condição de inversão, é função da frequência do sinal CA (corrente alternada) de polarização aplicada no eletrodo superior. Para as medidas C-V em baixa frequência, tipicamente entre 5 a 100 Hz, o período de um sinal CA é muito maior que o tempo de resposta dos portadores minoritários. Então, quando formada a camada de inversão, ocorre a geração de pares elétrons-buracos suficiente para compensar o sinal aplicado, ou seja, os elétrons (portadores minoritários) em elevada concentração acompanham o sinal CA de baixa frequência, mantendo-se em estado de equilíbrio. Desta forma, a capacitância total para a condição de inversão torna-se igual a C_{ox} .

Para medidas C-V em alta frequência (>1 kHz), em condições de acumulação e depleção, há portadores majoritários em concentração suficiente para responder a um sinal CA. Mas, na inversão, a capacitância é determinada pelo tempo de resposta dos portadores minoritários. Para um sinal de polarização em alta frequência, há um atraso dos portadores minoritários em relação a sinal CA, ou seja, estes portadores não são gerados em taxa suficientemente alta para compensar o sinal aplicado no eletrodo superior. Ocorre a modulação da camada de depleção de largura máxima e constante [112].

1.2.6.4 Densidade do nível de armadilhas na interface

As armadilhas na interface são níveis eletrônicos de energia que estão localizados na interface Si-SiO₂, que podem capturar o emitir elétrons (ou lacunas). Esses níveis eletrônicos surgem devido aos defeitos da rede na interface; ligações químicas incompletas ou impurezas.

Existem dois tipos de armadilhas na interface: doadoras e aceitadoras. As armadilhas aceitadoras na interface são negativas quando estão cheias de elétrons e neutras quando estão vazias, enquanto que as armadilhas doadoras são neutras quando estão cheias de elétrons e positivas quando estão vazias. O mesmo argumento pode ser expresso em termos da posição do nível de Fermi: uma armadilha doadora é neutra quando está abaixo do E_F e positiva quando está acima; uma armadilha aceitadora é negativa quando está abaixo do E_F e é neutra quando está acima.

Ambos os tipos de armadilhas na interface podem existir, num mesmo dispositivo. Devido ao fato que a ocupação das armadilhas na interface varia com a polarização do eletrodo superior, ocorre um estiramento (“stretch-out”) das curvas C-V [113].

A Fig. 1-44 ilustra o comportamento de armadilhas doadoras na interface e seus efeitos sobre as características MOS para uma amostra tipo p e tipo n. Na Fig. 1-44 (a), o sistema está no estado de bandas paralelas, as armadilhas acima do nível de Fermi estão carregadas positivamente e abaixo são neutras. A Fig. 1-44 (b-d) descreve o sistema em acumulação, depleção e inversão, respectivamente.

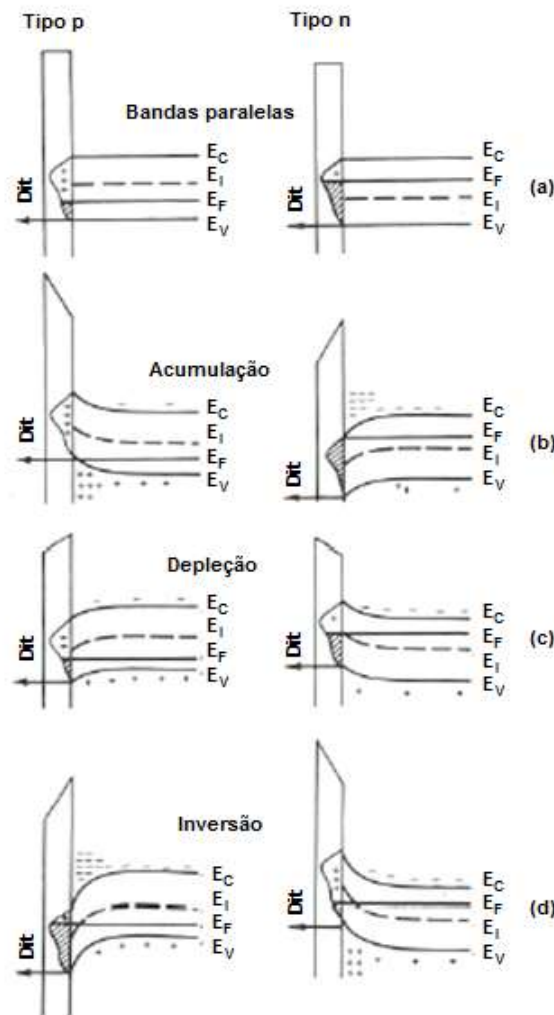


Fig. 1-44: Estados de carga de armadilhas na interface (assumindo todos como doadores) em um capacitor MOS baixo (a) bandas paralelas, (b) acumulação, (c) depleção e (d) inversão [113].

A capacitância do capacitor MOS em baixa frequência é definida como:

$$C_{LF} \equiv \frac{dQ_T}{dV_G}. \quad (1.17)$$

Onde a carga total por unidade de área é

$$Q_T = -(Q_s + Q_{it}). \quad (1.18)$$

Combinando a equação (1.17) com:

$$C_{ox} dV_G = [C_{ox} + C_{it}(\psi_s) + C_s(\psi_s)] d\psi_s. \quad (1.19)$$

A capacitância em frequência baixa é

$$C_{LF} = \frac{dQ_T}{d\psi_s} \frac{d\psi_s}{dV_G} = (C_s + C_{it}) \frac{C_{ox}}{C_{ox} + C_s + C_{it}}. \quad (2.20)$$

Onde C_s é a capacitância da superfície do Si, C_{it} a capacitância de armadilhas na interface e C_{ox} é a capacitância do óxido.

O circuito equivalente correspondente na equação da capacitância a em baixas frequências é mostrado na Fig. 1-45.

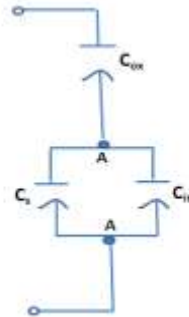


Fig. 1-45: Circuito equivalente de baixa frequência para capacitor MOS [109].

Para altas frequências as armadilhas na interface não respondem ao componente alternado da tensão do eletrodo superior. O efeito das armadilhas na interface a altas frequências [109, 113] é somente o estiramento. Em baixas frequências, as armadilhas na interface respondem a mudanças da tensão da

porta da corrente alternada (CA). Aqui a capacitância total contém uma capacitância adicional de armadilhas na interface. Há vários métodos para a obtenção do nível de densidade de armadilhas na interface da capacitância. Os três principais métodos são: (1) medição do estiramento da curva C-V da alta frequência por comparação com uma curva teórica, (2) medição da capacitância de armadilhas na interface por subtração da capacitância calculada de uma curva C-V a baixa frequência e (3) comparação de curvas de alta e baixa frequência [109].

1.2.6.5 Cargas capturadas na interface SiO_2/Si

Ocorrem devido aos defeitos de posicionamento atômico de uma estrutura silício-oxigênio (Si parcialmente oxidado ou Si não saturado) e a presença de impurezas metálicas quando isto mostra estados quânticos de energia são introduzidos na banda proibida do Si permitindo um maior transporte de carga elétrica entre as bandas de valência e condução do Si. Conforme o potencial da superfície, esse transporte de carga elétrica permite variar o estado de carga capturando (carregando) ou emitindo (descarregando) portadores [109,113]. Portanto, estas cargas são positivas ou negativas.

1.2.6.6 Cargas fixas

As cargas fixas localizam-se na camada do óxido próxima à interface SiO_2/Si , que é a região de óxido não-estequiométrico, com composição do tipo SiO_x). As cargas fixas Q_f não se comunicam eletricamente entre as bandas de valência e condução do Si (não há troca de portadores com o semiconductor) e mantêm seu estado de carga (são cargas positivas). A presença de carga fixa no óxido depende de vários parâmetros: a orientação cristalina dos substratos de Si ($Q_f(111) > Q_f(110) > Q_f(100)$), o ambiente de oxidação (seco ou úmido), a temperatura de oxidação, as condições de resfriamento dos substratos de Si após a oxidação e a pressão de O_2 no ambiente de oxidação [108,109,114].

1.2.6.7 Cargas capturadas no óxido

As cargas capturadas no óxido localizam-se por todo o volume do filme de SiO_2 e são buracos ou elétrons em armadilhas (“traps”) no corpo do óxido.

Estas armadilhas são impurezas ou ligações atômicas quebradas introduzidas no óxido, por exemplo, por: tunelamento de portadores do substrato de Si ou do eletrodo superior, injeção de portadores por avalanche ou exposição a radiação ionizante [108,109,114].

1.2.6.8 Técnicas de fabricação e caracterização do capacitor MOS

As etapas para a fabricação de um capacitor MOS são as seguintes: limpeza do substrato, oxidação do substrato, fotolitografia, metalização e recozimento.

1.2.6.9 Limpeza do substrato

A limpeza do substrato é uma etapa importante para a fabricação do capacitor MOS. Em 1965, Werner Kern desenvolveu um procedimento básico quando ele trabalha na RCA (Radio Corporation of American). A limpeza RCA [115] é um procedimento especial na fabricação de semicondutores e cria uma superfície do Si muito limpa. A limpeza é dividida em três partes:

1. Remoção de contaminantes orgânicos
2. Remoção do óxido nativo
3. Remoção da contaminação

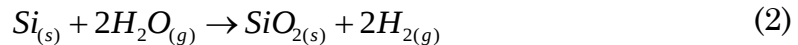
1.2.6.10 Oxidação do substrato

Na fabricação de dispositivos eletrônicos como circuitos integrados um entendimento do processo da oxidação para formar óxidos de alta qualidade é requerido. O óxido de Silício tem vários usos:

- a) Serve como a máscara através de implante a difusão de dopante no Si
- b) Fornece uma passivação da superfície
- c) Isola um dispositivo de outro (isolação dielétrica)
- d) Atua como um componente na estrutura do capacitor MOS

e) Fornece isolamento elétrica de sistemas de metalização de multi-níveis [116].

As espécies mais comuns de oxidação utilizados para o crescimento de óxidos térmicos são oxigênio seco e vapor de água. A superfície do Silício tem uma alta afinidade por oxigênio e assim uma camada de óxido rapidamente é formada pela exposição à atmosfera. As prováveis reações químicas são:



Na primeira reação o processo seco é utilizado envolvendo o oxigênio como fonte de gás e a segunda reação descreve um processo por via húmida utilizando vapor [116], como mostra a Fig. 1-46.

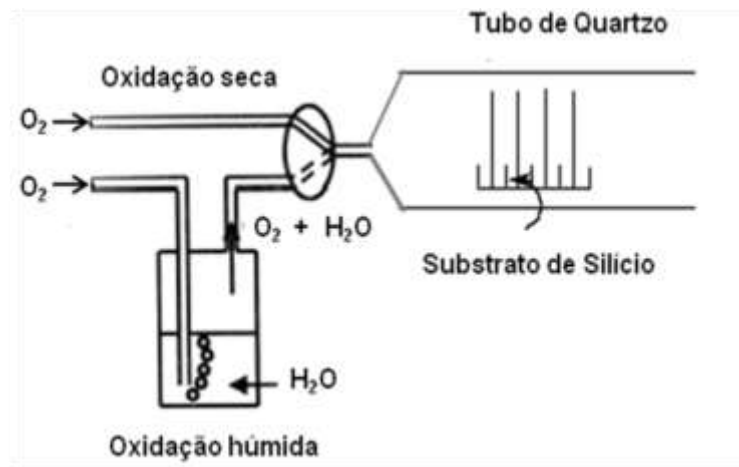


Fig. 1-46: Representação esquemática do processo de oxidação do óxido de silício via seca e húmida [116].

1.2.6.11 Fotolitografia

A forma mais comum de litografia usa luz ultravioleta e é chamada fotolitografia. Nesta etapa, o substrato é coberto com um filme de um material fotossensível. Uma máscara com áreas claras e opacas, que representam o padrão a ser transferido para o substrato, é colocada sobre o material fotossensível e, por exposição à luz ultravioleta, este material será polimerizado nas regiões correspondentes às áreas claras da máscara. Retira-se a máscara e

o substrato é então "revelado" usando-se produtos químicos (tal como acetona), os quais dissolvem as áreas não polimerizadas. A superfície apresentará, então, o padrão desejado. Este procedimento descrito corresponde à foto-resina negativa, sendo possível também a foto-resina positiva onde a área exposta à luz ultravioleta é removida. A Figura 1-47 ilustra o processo descrito.

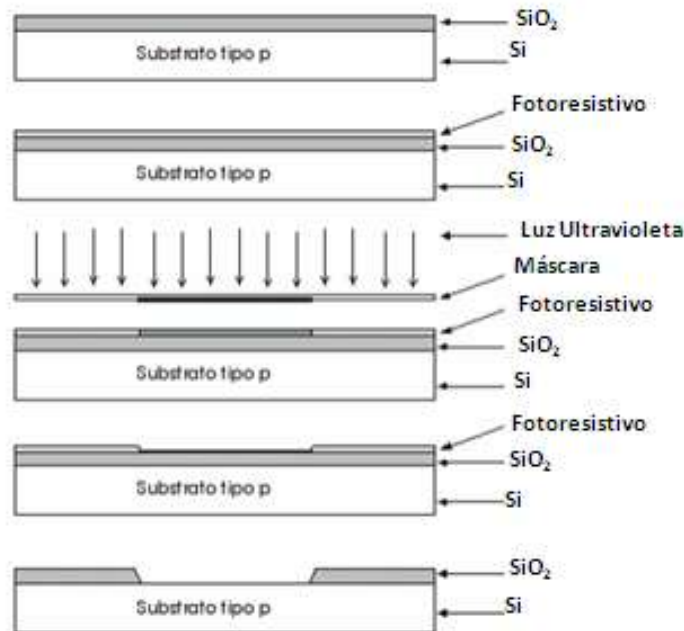


Fig. 1-47: Processo de Fotolitografia [117].

1.2.6.12 Metalização

A deposição de filmes finos metálicos é essencial para a formação dos contatos metálicos dos dispositivos. Existem várias técnicas de deposição de filmes metálicos, dentre estes: evaporação térmica, por evaporação química ou por sputtering.

Uma técnica bastante simples e muito utilizada é a técnica de evaporação térmica a vácuo, que faz uso de aquecimento resistivo CC (corrente contínua) de um cadinho metálico. A técnica consiste em evaporar por aquecimento o metal que se deseja depositar. Coloca-se em um cadinho metálico uma porção do metal que se quer depositar. Aplica-se uma diferença de potencial no cadinho, que é resistivo, e por ele flui uma corrente elétrica. Aumentando-se gradativamente a diferença de potencial aumentamos a corrente elétrica que

flui pelo cadinho e assim vamos aquecendo o conjunto metal/cadinho de forma que a uma dada temperatura o metal funde e depois começa a evaporar-se. Se colocarmos a face do substrato voltada para o vapor do metal, ao encontrar o substrato, o metal se condensa e assim deposita-se o metal no substrato. O experimento é realizado numa câmara de vácuo, como mostra a Fig. 1-48.

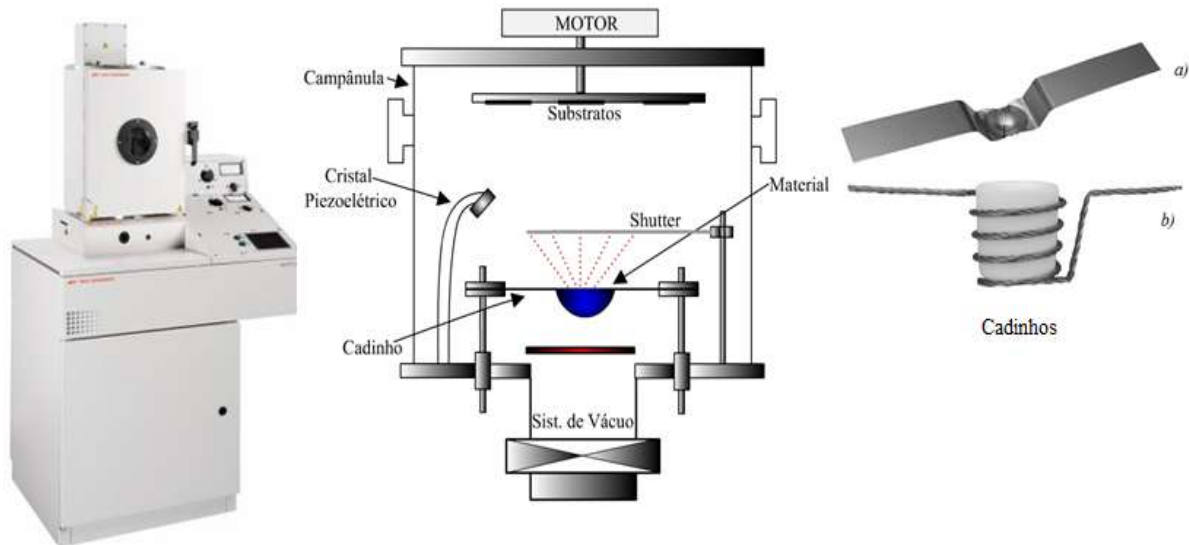


Fig. 1-48: Imagem da evaporadora BOC Edwards Auto 306.

1.2.6.13 Recozimento

Quando um metal se deposita, formam-se granulações do metal, ou clusters (aglomerados) de tamanhos diferentes. Esses clusters dão um aspecto não uniforme ao filme. Uma maneira de minimizar esse efeito é realizar um recozimento no substrato para quebrar esses clusters e melhorar a uniformidade do filme. O recozimento depois da metalização pode assegurar uma boa formação de contato e reduzir a densidade de armadilhas na interface Si-SiO₂. Também assegura curvas C-V corretas. Portanto, esta etapa é necessária e importante para a fabricação do capacitor MOS [118].

1.2.6.14 Caracterização do capacitor MOS

O capacitor MOS pode ser caracterizado através de medidas das curvas de capacitância–tensão (C x V). A caracterização do filme é importante para obter

parâmetros, como: espessura do óxido do filme, morfologia da superfície, etc., por exemplo, para obter informação da homogeneidade da superfície, e espessura do filme que são fatores essenciais para a fabricação do dispositivo.

1.2.6.15 Caracterização da espessura do óxido

A medida estimativa da espessura do um filme isolante tal como óxido de silício é muito importante na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Varias técnicas são adequadas para a medição da espessura do óxido, incluindo interferência ótica, elipsometria, capacitância, e uso de cartas de cores.

O método de elipsometria é a técnica mais popular usada para estimar as propriedades dos filmes de óxido de silício. A elipsometria provê a técnica não destrutiva para adequadamente determinar a espessura do óxido e o índice de refração a um comprimento de onda medido. Um elipsômetro opera por medição da mudança na polarização de luz sobre a reflexão da superfície da amostra.

A medição da espessura do capacitor metal-óxido-semicondutor pode ser determinada através da sua capacitância. A espessura do óxido é dada por:

$$X_o = \frac{C_{ox} A_g}{\epsilon_{ox} \epsilon_o}. \quad (1.21)$$

Onde C_{ox} é a capacitância do óxido medido experimentalmente, A_g é a área do capacitor, ϵ_{ox} é a constante dielétrica do óxido, e ϵ_o é permissividade em vácuo.

O método de perfilometria consiste de fazer inicialmente na superfície do filme degraus, e em seguida a amostra é levada ao perfilômetro e são realizadas varreduras na região destes degraus. A visualização do padrão é feita com um software específico para análise dos perfis, que permite extrair a espessura do filme [117].

1.2.7 Materiais com constante dielétrica k alta e baixa

A constante dielétrica k (também chamada permissividade relativa ϵ_r) é a razão da permissividade de uma substância com relação à permissividade do espaço livre [119].

$$k = \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}. \quad (1.22)$$

Onde o parâmetro ϵ_0 é chamado de permissividade do vácuo (ou constante dielétrica do vácuo) é uma constante universal tendo o valor $8,885 \times 10^{-12} \text{ F/m}$.

Um material contendo componentes polares, tais como ligações químicas polares, as quais são apresentadas como dipolos elétricos na Fig. 1-49. Os dipolos elétricos se alinham sobre o efeito de um campo elétrico externo. Este alinhamento de dipolos reduz campo elétrico efetivo. Como resultado, a diferença de potencial reduz e uma mesma quantidade de carga é armazenada com a mesma tensão aplicada na amostra. Em outras palavras, a capacitância aumenta.

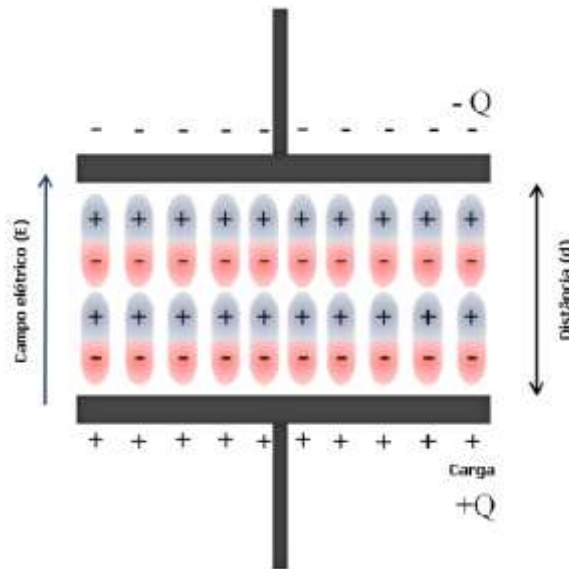


Fig. 1-49: Representação esquemática de um capacitor [119].

A formação do dipolo é um resultado da polarização eletrônica (deslocamento dos elétrons), distorção de polarização (deslocamento de íons), ou

orientação de polarização (deslocamento das moléculas) num campo elétrico alternado. Este fenômeno, tem dependências características com a frequência do campo elétrico alternado, dando origem a mudanças na parte real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência [119] como se mostra na Fig. 1-50.

O valor de k depende não só da pureza do material, mas das condições ambientais, da frequência e da intensidade da tensão aplicada.

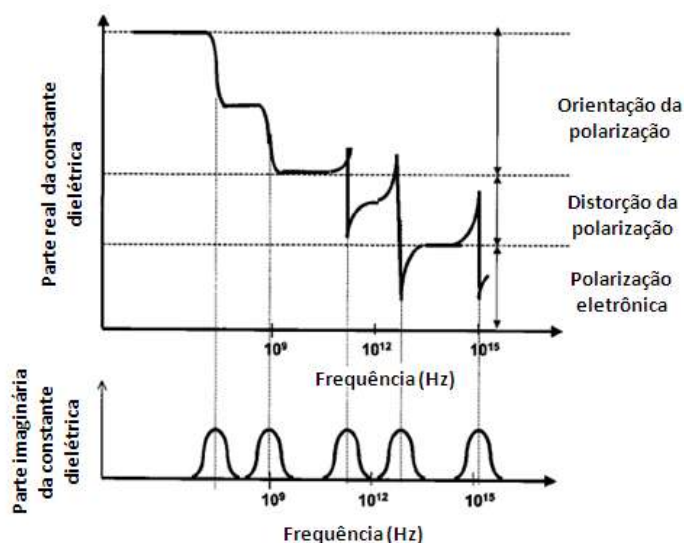


Fig. 1-50: Representação esquemática de uma curva da parte real e imaginária da constante dielétrica de um material fictício [120].

1.2.7.1 Materiais com constante dielétrica baixa

Por definição qualquer material dielétrico com um valor de k menor que o óxido de silício (SiO_2 $k= 3,9$), convencionalmente é denominado como um material com constante dielétrica baixa.

Para que um material apresente uma constante dielétrica baixa é necessário que alguns requerimentos de propriedades, como descrito na Tabela 1-4.

Os materiais de baixo k podem ser classificados em vários tipos. A sílica tem uma constante dielétrica que é a mais baixa do que qualquer cerâmica densa. Os materiais poliméricos (Teflon e poliestireno) têm geralmente

constantes mais baixos, com valores abaixo da metade do valor da sílica. Os materiais silsesquioxanos que tem uma estrutura polimérica tridimensional (3D) com uma fórmula molecular $(R-SiO_{3/2})_n$ podem ter valores de k cerca de 3 ou menor. As sílicas dopadas, onde os grupos de oxigênio são substituídos por flúor (vidros de silicato fluorados FSGs) ou por unidades de CH_x (Si - oxicarbonetos, SiOCs), pode também atingir valores mais baixos que a sílica pura a cerca de 3,5 e 2,5 respectivamente [121].

Tabela 1-4: Requerimentos de propriedades de materiais dielétricos baixos [119].

Elétricas	Químicas	Mecânicas	Térmicas
Constante Dielétrica	Resistência química	Espessura uniforme	Estabilidade alta
Anisotropia	Seletividade de corrosão (etch)	Dureza alta	Coefficiente de expansão térmico baixo
Dissipação baixa	Captação de umidade baixa	Adesão boa	Perda de massa térmica baixa
Corrente de fuga baixa	Solubilidade baixa em água	Estresse baixo	Condutividade térmica alta
Resistência ao campo elétrico alto	Pureza alta	Encolhimento baixo	
		Resistência de quebra	

A redução na constante dielétrica pode ser conseguida através da seleção de materiais que apresentam ligações químicas de baixa polarizabilidade e a introdução da porosidade [122].

A porosidade é uma alternativa para alcançar $k < 2,5$. Certos materiais, como aerogel de sílica podem ser feitos com porosidades $> 90\%$ de volume, tal que $k < 1,5$. Contudo, a porosidade tende a reduzir a resistência mecânica dos materiais dramaticamente, tornando-os também muito fracos para usos práticos. Analisando a literatura observa-se que existem vários relatos recentes sobre a aplicação de xerogel poroso ou filmes de sílica mesoporosos (MCM) como materiais de baixa k [123-128].

Também é importante que as propriedades destes materiais não mudem com o tempo e particularmente com a exposição à umidade, tratamentos térmicos, metalização durante o processamento do dispositivo. A solução para

muitos destes problemas é assegurar que a superfícies dos poros sejam hidrofóbicas, impedindo a entrada de vapores e espécies líquidas. As sílicas porosas e mesoporosas normalmente têm superfícies terminadas com grupos hidrofílicos silanol polares (Si-OH). Estas superfícies de grande área permitem a fácil adsorção da água, a qual é altamente polar ($k \sim 80$), consequentemente causa o aumento dramático da constante dielétrica do material [129].

1.2.7.2 Materiais com constante dielétrica alta

Com relação os materiais com constante dielétrica alta observa-se que tem mais aplicações recentemente em importantes áreas de desenvolvimento: dielétricos de células para memórias, dielétricos para dispositivos e componentes passivos [130].

As principais propriedades que estes materiais devem apresentar são:

- 1) Permissividade alta (>15), banda proibida grande (> 5 eV).
- 2) Estabilidade termodinâmica.
- 3) Qualidade da interface Si/material de alta k com o mínimo de defeitos e cargas fixas: a condução poderia ser eletrônica, não iônica e a mobilidade maior que 90% da sílica.
- 4) Corrente de fuga baixa depende de vários fatores como são: superfície e condições do método de preparação do material e eletrodos.
- 5) Confiabilidade grande [131, 132].

A Tabela 1-5, mostra alguns materiais que tem alta constante dielétrica e banda de energia proibida (E_{gap}), estes materiais são possíveis candidatos para a substituição da sílica.

Tabela 1-5: Propriedades de materiais com constante dielétrica alta [133].

Dielétrico	k	E_{gap}	Dielétrico	k	E_{gap}
SiO ₂	3,9	8,9	La ₂ O ₃	30	4,0
Si ₃ N ₄	7	5,1	TiO ₂	20-80	~3,5
Al ₂ O ₃	9	8,7	HfO ₂	25	5,7
Y ₂ O ₃	15	5,6	ZrO ₂	25	5,8
CeO ₂	26	5,5	HfSi _x O _y	15-25	~6
Ta ₂ O ₅	26	4,5	ZrSi _x O _y	15-25	~6

Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos materiais

Todos os procedimentos experimentais envolvidos nesta seção foram desenvolvidos na sala limpa (classe 1000), no Laboratório de Microeletrônica do Grupo de Física de Materiais e Dispositivos Semicondutores do Departamento de Física e no Laboratório de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

2.1 Síntese dos materiais

2.1.1 Síntese do MCM-41

A síntese do material MCM-41 foi feita pelo método sol-gel, que consiste na geração de suspensões coloidais (sol) que são convertidos em géis viscosos e subsequentemente materiais sólidos. Por definição, o sol é a uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido; onde as partículas são suficientemente pequenas para permanecer suspensas pelo movimento Browniano [134] e o gel é um sistema que consiste em duas fases, uma das quais é sólida, a qual forma uma rede que aprisiona e imobiliza uma fase líquida [135], como mostra a Fig. 2-1.

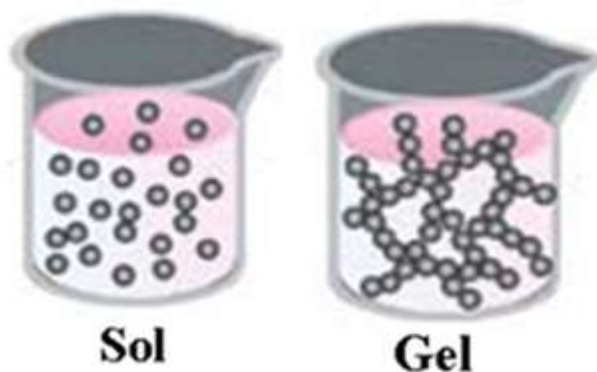


Fig. 2-1: Representação esquemática do método sol-gel.

As vantagens do método sol-gel são:

- a) As temperaturas utilizadas são baixas, muitas vezes perto da temperatura ambiente.
- b) Os precursores, tais como os alcóxidos metálicos, são frequentemente volatilizados e purificados facilmente, o que leva a produtos de alta pureza.
- c) Existe um controle sobre o tamanho das partículas (em nível de nanômetros).
- d) As espécies orgânicas que permanecem na estrutura podem servir como moldes para a criação de poros com tamanho e forma controlada. Subsequentemente a remoção destas espécies originam materiais porosos.

As desvantagens do método sol-gel são:

- a) Os precursores são muitas vezes caros e sensíveis à umidade.
- b) O processo também é demorado.
- c) Pode ocorrer alteração dimensional do material na etapa de densificação, tensão e encolhimento durante os intervalos de secagem, causando quebras na rede [136].

Na Tabela 2-1 são descritas as características dos reagentes que foram usados na síntese de MCM-41.

Tabela 2-1: Características dos reagentes para a síntese do MCM-41

Reagente	Marca	Pureza
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Sigma-Aldrich	98%
Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB) ($C_{19}H_{42}N.Br$)	Sigma-Aldrich	98%
Tetraetilortosilicato (TEOS) ($C_8H_{20}O_9Si$)	Sigma-Aldrich	98%
Etanol	Dinâmica	99%

As etapas da síntese do material mesoporoso MCM-41 pelo método sol-gel são representadas no fluxograma como mostra a Fig. 2-2. As etapas consistem em preparar uma solução de hidróxido de sódio [2M] em meio aquoso. Em seguida no béquer com 250 mL de água deionizada (18.2 MΩ-cm) foram adicionados 3,5 mL da solução de NaOH [2M] e foi medido o pH da solução tendo um valor de 11, indicando ter um meio básico. Em seguida, 1g de surfactante CTAB foi adicionado sobe agitação até ter uma solução homogênea. Depois, adiciona-se gota a gota 5 mL de TEOS que é a fonte de sílica na solução, e é mantido em agitação por uma hora. O gel é colocado num autoclave a uma temperatura de 150°C por um tempo de 48 horas. Para a eliminação da matéria orgânica do surfactante ocluída nos poros do MCM-41 foi feito um lavagem da amostra com um litro de água deionizada seguida de uma lavagem com 300 mL de etanol usando um extrator Soxhlet, posteriormente a amostra foi lavada com dois litros de água deionizada. Antes de fazer o tratamento térmico a amostra foi seca a 100 ° C numa estufa. Finalmente, foi feito o tratamento térmico em fluxo de argônio a 150 ° C por 2 h e em oxigênio a 560 °C por 4 horas.

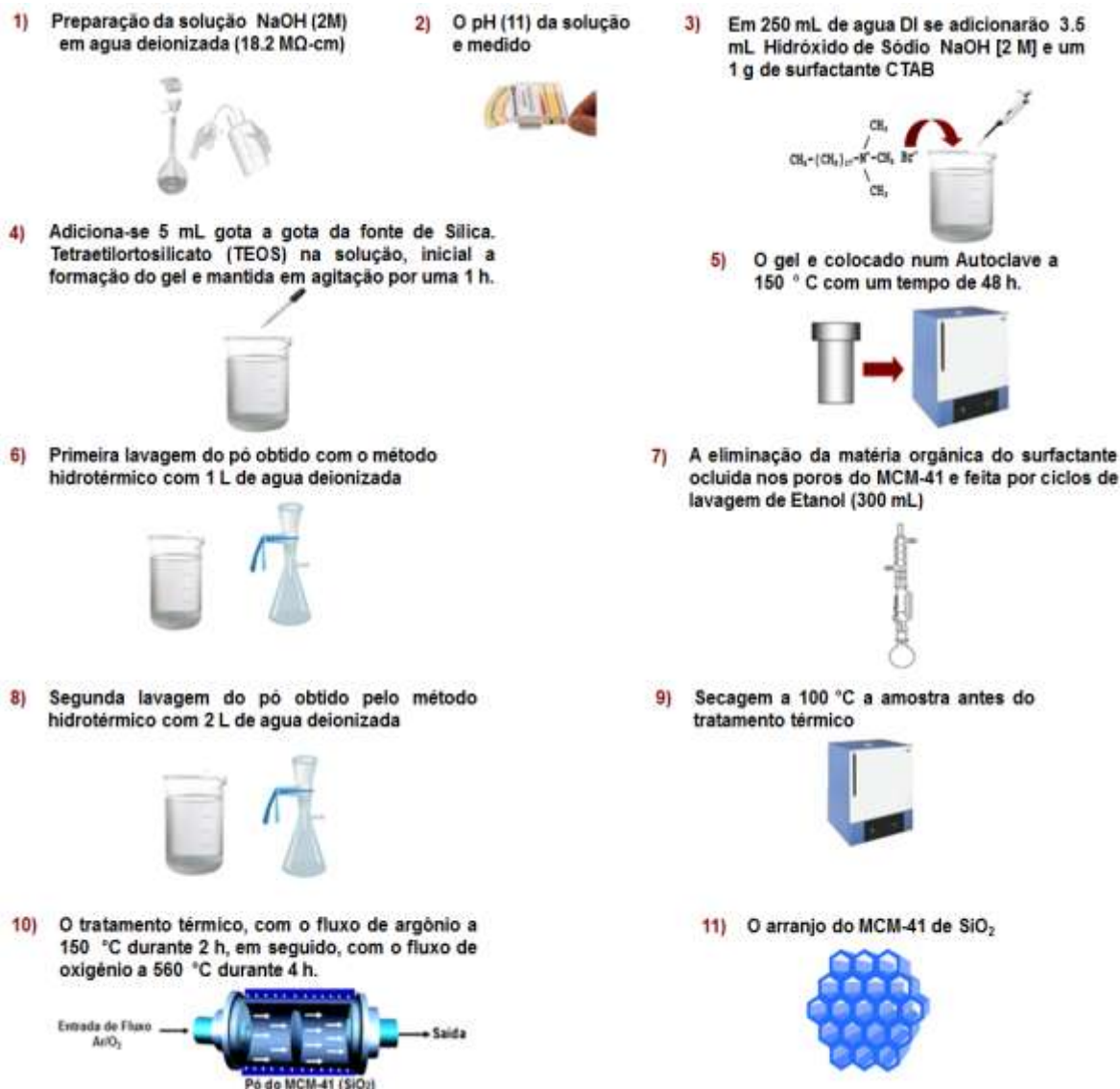


Fig. 2-2: Representação esquemática da síntese do MCM-41 pelo método sol-gel.

2.1.2 Obtenção do filme de MCM-41

O filme de MCM-41 foi produzido sobre os substratos de silício tipo p com orientação (100) e resistividade de (0,85-1,15 Ω-cm) esta etapa foi feito por o método químico, como mostra a Fig. 2-3.



Fig. 2-3: Representação esquemática do método de obtenção do filme de MCM-41.

Os substratos de silício foram limpos através do processo de limpeza RCA modificado [137], foram utilizados reagentes químicos de grau MOS. Foram feitas uma serie de etapas sequenciais de imersão com agitação ultrassônica por um tempo de dois a cinco minutos em tricloroetileno, acetona, metanol, mistura de uma parte de H_2O_2 e três partes de H_2SO_4 , HF 10% e 3%, “buffered oxide etch” (BOE) Todas estas etapas foram intercaladas com água deionizada, como mostra a Tabela 2-2.

Em seguida o substrato de silício foi seco com nitrogênio super-seco.

Todas as etapas do processo de limpeza dos substratos de silício foram desenvolvidas na Sala Limpa (classe 1000) da UFPE, como mostra a Fig. 2-4.



Fig. 2-4: Desenvolvimento do processo de limpeza do substrato de silício na Sala Limpa (classe 1000) da UFPE.

Tabela 2-2: Procedimento da limpeza dos substratos de silício

Reagente	Tempo de Ultrassom
Tricloroetileno (TCE)	5 min
Acetona	5 min
Água Deionizada	2 min
Metanol	5 min
Água Deionizada	2 min
H ₂ O ₂ :H ₂ SO ₄ (1:3)	-----
Água Deionizada	2 min
Buffered Oxide Etch (BOE)	-----
Água Deionizada	2 min
HF 10%	5 min
Água Deionizada	2 min
HF 3%	5 min
Água Deionizada	2 min

A síntese de sólidos mesoporosos nanoestruturados é baseada sobre o enfoque de moldes supramoleculares, onde os surfactantes orgânicos de cadeia longa são usados como agentes de estrutura direcional, tais como os sais de alquilamônio, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, ($n= 8, 10, 12, 14, 16, 18$) [15-17].

Relatos na literatura mostram que $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$, $n=20, 22$, levaram à formação de fases em lamelares, enquanto que surfactantes de cadeia curta ($n \leq 18$) são MCM-41 [138].

Foi usado o surfactante CTAB tendo uma cadeia de 16 carbonos para o crescimento do filme de MCM-41 sobre o substrato de silício.

A obtenção do filme de MCM-41 foi feito pelo método químico usando uma modificação do procedimento proposto por Nishiyama *et al.* [105]. A Fig. 2-5 mostra uma representação esquemática das etapas usadas para o crescimento do filme de MCM-41. Primeiro, a solução do surfactante foi preparada usando um gramo de CTAB desenvolvido com 30 mL de água deionizada (18,2 MΩ-cm),

15 mL de etanol e 1 mL de hidróxido de amônia sob agitação vigorosa por 30 minutos. Em seguida oito camadas desta solução foram depositadas sobre a superfície limpa de um substrato de silício por spin-coating a uma velocidade de 2500 rpm por um tempo de 1 minuto. Então, o substrato de silício coberto com surfactante foi colocado dentro de um béquer fechado hermeticamente, que com tinha um recipiente com 5 mL de TEOS. O béquer foi colocado em uma estufa a 130 °C por 6 horas. Finalmente, um tratamento térmico foi feito a 150 °C por uma hora em fluxo de nitrogênio e a 560 °C por 4 horas em oxigênio adentro de um forno de três zonas.

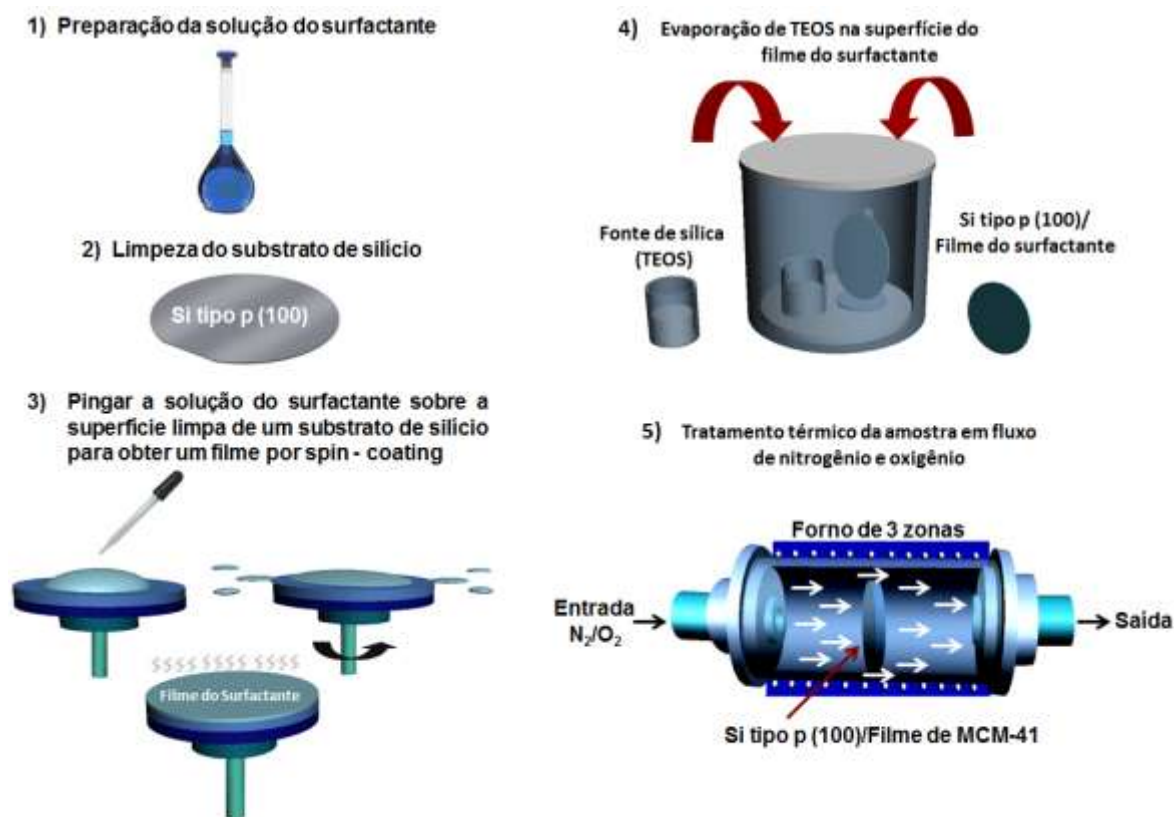


Fig. 2-5: Representação esquemática das etapas do processo da realização do filme de MCM-41 pelo método químico.

2.1.3 Desenvolvimento do dispositivo: capacitor MOS

Os contatos metálicos do capacitor MOS foram depositados pela técnica de evaporação térmica, usando uma evaporadora BOC Edwards 306 da Sala Limpa da UFPE. Do lado da superfície exposta do silício foi evaporada uma camada de Alumínio sobre toda a superfície, este material de espessura entre 30 e 65 nm faz um contato ôhmico com o silício. Do lado do MCM-41, foi depositada uma camada de Alumínio através de uma máscara de metal com uma área de 0,0053 e 0,0081 cm². Neste caso a espessura de cada contato foi de 30, 50 e 200 nm, como mostra a Fig. 2-6.



Fig. 2-6: Representação esquemática do desenvolvimento do capacitor MOS.

2.2 Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos neste projeto de pesquisa foram caracterizados usando-se as técnicas de: difração de raios-X (XRD), espectroscopia de infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análises de adsorção e dessorção de nitrogênio e medição elétrica. A Tabela 2-3 mostra as técnicas específicas que foram usadas na caracterização de cada material obtido.

Tabela 2-3: Técnicas de caracterização dos materiais, realização da técnica: (*) sim, (—) não.

Técnicas de caracterização dos materiais						
Material	XRD	IR	MEV	TEM	Adsorção e Dessorção de N ₂	Medição Elétrica
MCM-41	*	*	*	*	*	----
Filme de MCM-41	*	----	*	----	----	*

2.2.1 Difração de raios-X (XRD)

As análises de difração de raios-X para as amostras do pó de MCM-41 foram feitas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFPE usando um Difratorômetro de raios-X SIEMENS modelo D5000 com as seguintes condições: linha K α do cobre (0,1542 nm), uma tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA . Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 1,0 a 5° em passos de 0,01° com um tempo de aquisição de 10s por passo.

A amostra do filme de MCM-41 foi feita no Laboratório de Raios-X do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) usando um Difratorômetro de raios-X ADVANCE D8 modelo Bruker com as seguintes condições: linha K α do cobre (0.1542 nm), uma tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA . O difratograma foi obtido na faixa de 2θ de 1,0 a 5°, em passos de 0.01° com um tempo de aquisição de 10s por passo.

2.2.2 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Para a análise de espectroscopia de infravermelho das amostras do MCM-41 foi feito usando um espectrômetro de infravermelho BRUKER modelo IFS-66 com transformada de Fourier da Central Analítica DQF-UFPE, preparadas através da técnica de pastilha de KBr e foram coletadas no modo de transmitância na faixa de 4000-400 cm⁻¹ para a identificação das vibrações dos grupos funcionais.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi feita nas amostras do pó e filme de MCM-41, para obter sua morfologia, usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 5900 e Shimadzu modelo SS 550 do Laboratório de Microscopia – DF-DQF-UFPE. A aquisição das imagens foi feita com um sinal de elétrons secundários, usando diferentes distâncias de trabalho e tensões. As amostras foram coladas sobre fita dupla-face de carbono no suporte (stub) de Cobre, e em seguida as amostras foram metalizadas com Ouro (~ 20 nm) usando um Sputter Coater da Bal-Tec modelo SCD-050, realizadas sob vácuo, em atmosfera inerte de argônio, a 45 mA de corrente, por 70 s.

2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise do MET das amostras do MCM-41 foram feitas usando um microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai 20 de 200 kV do CETENE. A amostra foi dispersa em etanol, usando uma sonda ultrassônica de alta energia por 15 minutos, uma gota da solução foi depositada sobre a grade de Cu coberta com filme de carbono. As grades foram secas em dessecador a temperatura ambiente e foram analisadas em seguida, para obter a morfologia das amostras.

2.2.5 Análises de adsorção e dessorção de nitrogênio

A análise de adsorção e dessorção de Nitrogênio foram feitas nas amostras de MCM-41 para a obtenção da área superficial, diâmetro e volume de poro das amostras.

A adsorção é a acumulação de um ou mais componentes de um gás na superfície de um sólido, ela ocorre porque o gás e superfície sólida não se encontram em equilíbrio. O equilíbrio é alcançado pela acumulação de moléculas de gás sobre a superfície do sólido.

Como se mostra na Fig. 2-7, a adsorção ocorre em fases, e de cada uma das fases, usando a teoria correspondente, pode-se extrair informação da superfície específica, volume, tamanho e distribuição de tamanhos de poro e percentagem de porosidade.

Em primeira instância o nitrogênio é adsorvido nos microporos, que são aqueles que possuem maior energia de adsorção. Em seguida, continua-se adsorvendo até completar uma monocamada, a partir deste ponto pode-se calcular a área superficial. A adsorção continua formando multicamadas que concluem na condensação capilar (fase final do processo de adsorção de nitrogênio), este ponto permite conhecer a distribuição de tamanhos de poros em sólidos mesoporosos através da equação de Kelvin.

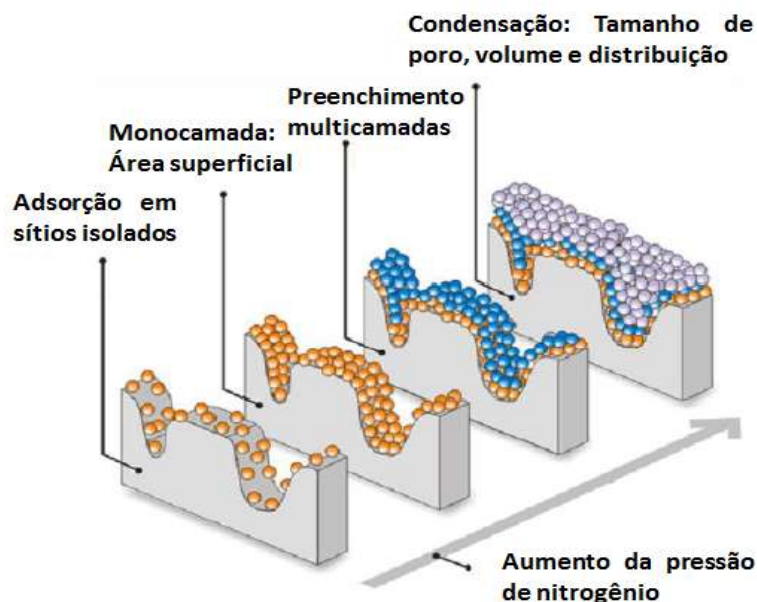


Fig. 2-7: Fases da fisisorção do gás nitrogênio num sólido, com o aumento da pressão [139].

Uma das formas mais comuns de representação do equilíbrio de adsorção é pela relação entre a quantidade adsorvida e a pressão no caso de gases ou vapores a uma determinada temperatura (isoterma). Esta relação é chamada como isoterma de adsorção para um determinado sistema adsorbato-adsorvente.

As isotermas de adsorção podem ser classificadas segundo 6 tipos (Fig. 2-8), esta classificação foi proposta por Brunauer e seus colaboradores no ano de 1938 e atualmente são recomendados pela IUPAC [140].

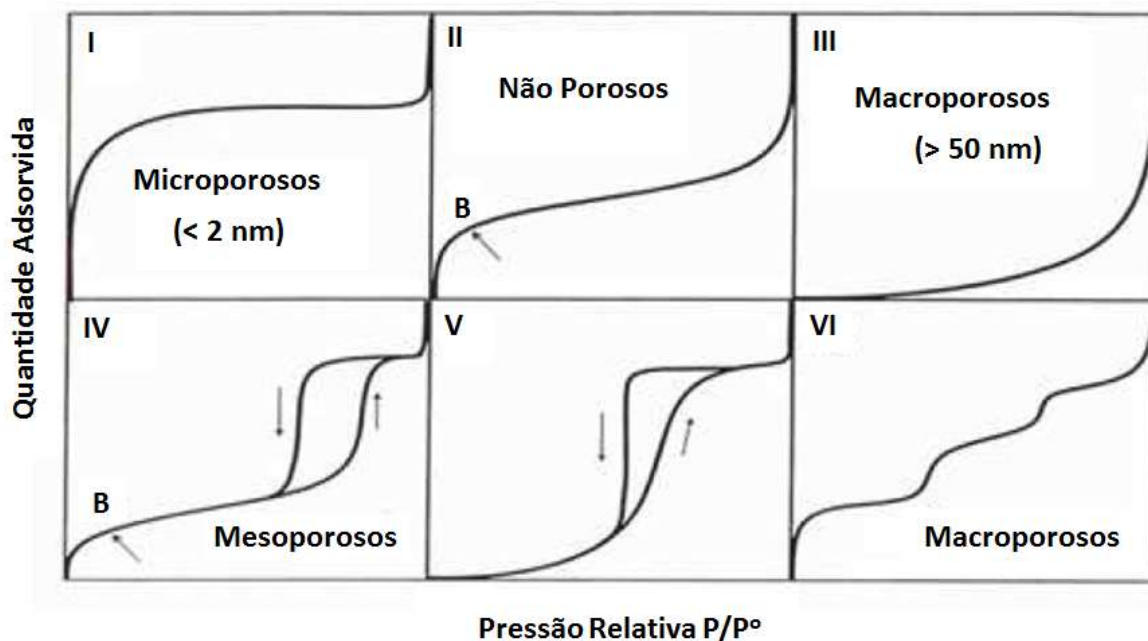


Fig. 2-8: Classificação das isotermas de adsorção pela IUPAC.

Usando esta classificação, podemos inferir as características dos materiais porosos considerando a forma da isoterma [141]:

A isoterma de tipo I é côncava na direção o eixo das abscissas e a quantidade adsorvida se aproxima a um valor constante com o aumento da pressão relativa. O limite de adsorção está determinado, em maior extensão, pelo volume acessível frente à área superficial interna. Este tipo de isoterma é apresentado em materiais microporosos.

A isoterma de tipo II é a forma normal de isoterma que se obtende com um sólido não poroso ou macroporoso. Representa uma adsorção em monocamada e multicamada sem restrições. O ponto B, assinalado na Fig. 2-8, indica o valor de pressão relativa para o qual o recobrimento da monocamada se há completado, indicando assim o princípio de adsorção por multicamada.

A isoterma de tipo III é convexa na direção do eixo de abscissas. Este tipo de isoterma é apresentado em materiais macroporosos ou não porosos, quando há pouca afinidade entre o adsorbato e o adsorvente e as interações adsorbato-adsorvente são menores.

A isoterma de tipo IV mostra um ciclo de histerese, associado com a condensação capilar própria da adsorção/dessorção em materiais mesoporosos. A parte inicial da isoterma é atribuída à adsorção em monocamada, uma vez que coincide com a primeira região da isoterma de tipo II. Quando há pouca afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, a isoterma dos materiais mesoporosos se comporta como a isoterma V, a qual é raramente observada.

Finalmente, a isoterma de tipo VI mostra a adsorção por passos em multicamadas sobre uma superfície uniforme não porosa. Cada um dos degraus corresponde à adsorção de uma camada.

Um ciclo de histereses aparece onde ocorre condensação capilar durante a adsorção. A classificação das histereses está baseada na mudança de geometria durante o processo de adsorção e dessorção. A interpretação dos ciclos de histereses observados em materiais mesoporosos com isoterma de tipo IV pode revelar fenômenos mais interessantes.

Roquerol *et al.* [142] classificou os ciclos de histereses em 4 tipos principais, como mostra a Fig. 2-9.

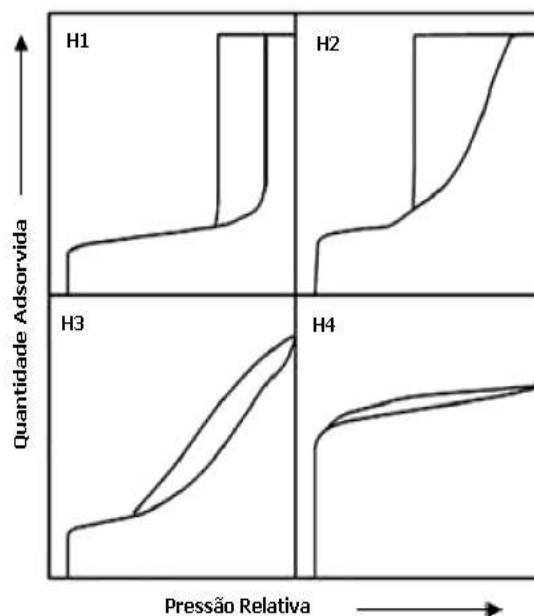


Fig. 2-9: Classificação dos ciclos de histereses pela IUPAC.

O ciclo de tipo H1 é simétrico com os ciclos de adsorção e dessorção paralelas próximas e são frequentemente encontradas em sistemas de poros cilíndricos. O tipo H2 é assimétrico e triangular e pode ser assinado a sistemas porosos com efeitos de conectividade de redes de poros. O tipo H3 é típico para poros com forma de fendas. O tipo H4 tem os ciclos horizontais e quase paralelos. Este tipo tem sido atribuído à adsorção - dessorção em poros em forma de fendas, porém mais estreitas que as do tipo H3. O ciclo de histerese tipo H4 foi relatado para o MCM-41 [140].

As análises das amostras foram realizadas com 0.1g de material MCM-41 e da Sigma-Aldrich, usando gás de nitrogênio a 77 K num analisador de área superficial de tamanho de poros (BET) ASAP 2420 do CETENE, as amostras foram degaseificadas 300 °C em vácuo por 70 horas antes de serem analisadas.

2.2.6 Técnica de medição de capacitância-tensão (C-V)

Por definição, a capacitância pode ser escrita como:

$$C \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta V}. \quad (2,1)$$

De modo prático isto consiste em aplicar um sinal de tensão pequena AC (faixa de mV) ao dispositivo em teste, e então medir a corrente resultante. As medidas C-V em um dispositivo semiconductor são feitas usando duas fontes de tensão simultânea: um sinal de tensão AC aplicada (corrente alternada, dV_{ac}) e a tensão DC (corrente contínua, V_{dc}) que é varrida em função do tempo, como ilustra a Fig. 2-10.

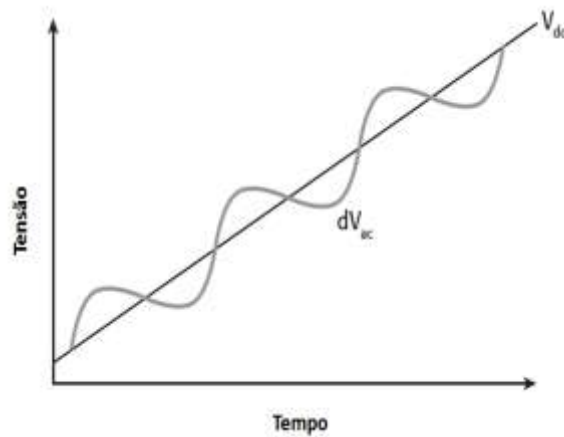


Fig. 2-10: Medição de C-V de tensão AC e DC.

A curva C-V é usualmente medida com um medidor C-V, o qual aplica uma tensão de polarização de polarização DC, V_g , e um pequeno sinal AC numa frequência fixa ou em diferentes frequências. V_g é lentamente variada para obter as curvas C-V [112], como mostra a Fig. 2-11.

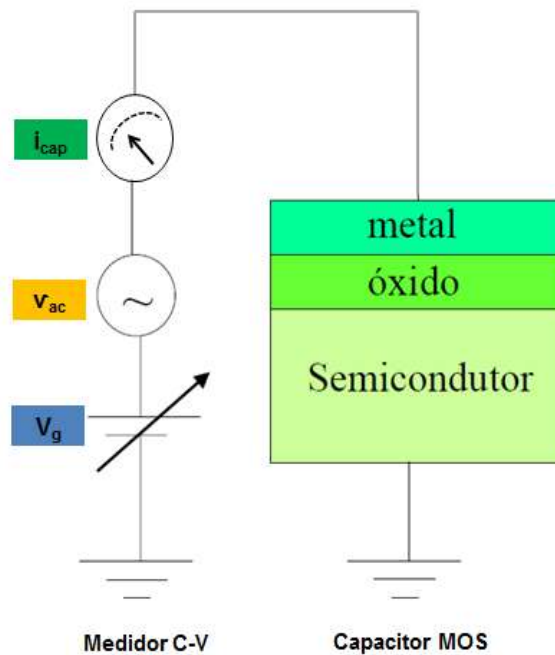


Fig. 2-11: Configuração para a medida C-V.

As medidas de capacitância, em função da tensão aplicada aos dispositivos, foram feitas usando-se um medidor de precisão LCR Agilent modelo 4284A do Laboratório de Microeletrônica DF-UFPE.

Os dispositivos foram colocados sobre um sistema de sucção a vácuo, dentro de uma caixa blindada escura, e contatada por uma sonda controlada por micromanipuladores. Para caracterização CV dos dispositivos de MCM-41 e SiO₂ térmico, a sonda foi ligada a um medidor de precisão LCR usando 20 e 50 mV RMS do sinal AC em diferentes frequências de 20 Hz a 1 MHz. A velocidade de varredura usada para os três capacitores MOS foi de 0.05 V/S para as diferentes condições que os capacitores foram medidos.

Capítulo 3 – Resultados e discussão dos materiais

3.1 Resultados do MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 apresenta três picos típicos de difração, que corresponde a difração em vários planos meso-porosos, como mostra a Fig. 3 -1.

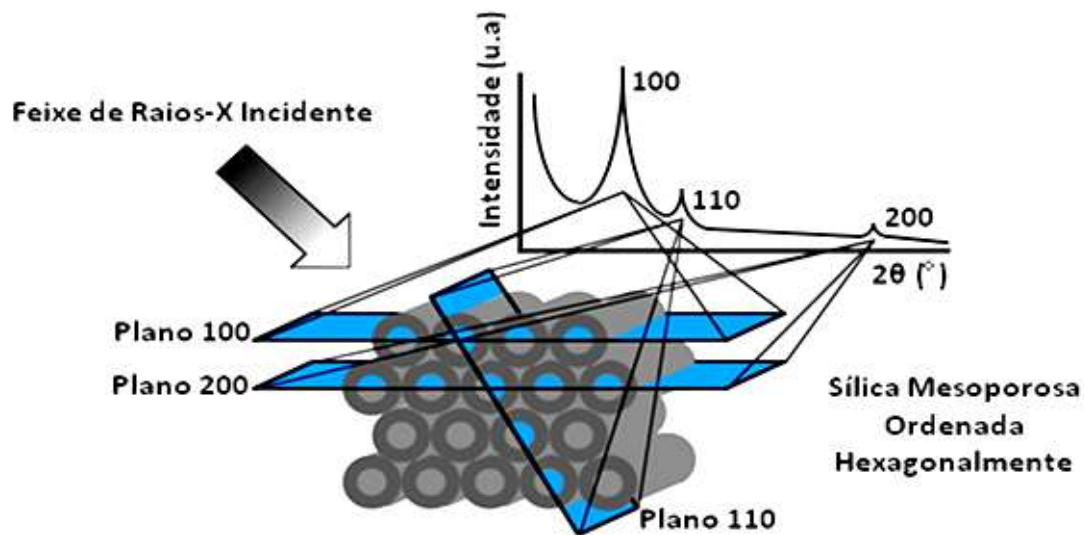


Fig. 3-1: Representação esquemática dos picos de difração do MCM-41 [143].

A Fig. 3-2 mostra os difratogramas das amostras de MCM-41 Sintetizado e da Sigma-Aldrich podem observar que ambas as amostras apresentam três

picos de difração, que são característicos da família de planos (100), (110) e (200) na região de varredura de baixos ângulos.

Observa-se ainda que o espaçamento interplanar para os planos (110) e (200) é semelhante para as duas amostras. Entretanto a difração do plano (100) apresenta uma pequena variação no valor do espaçamento interplanar, e maior intensidade para o material MCM-41 Sintetizado foi de 39.5 Å enquanto que para da Sigma-Aldrich foi de 39.2 Å.

Provavelmente estas diferenças são devidas a causa das condições de síntese que são diferentes em cada caso. A amostra preparada apresenta maior cristalinidade, como mostra a Fig. 3-2.

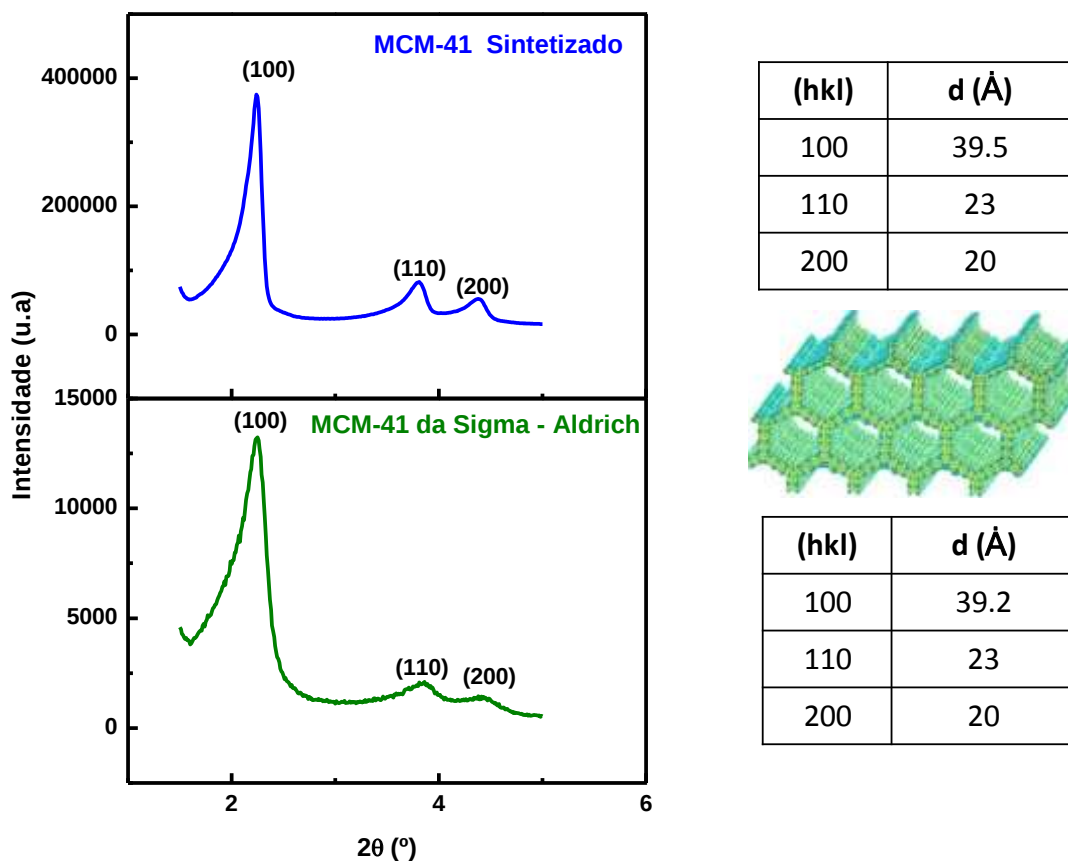


Fig. 3-2: Difractogramas de amostras de MCM-41: Sigma Aldrich e Sintetizado.

Os espectros de Infravermelho das amostras de MCM-41 sintetizado e da Sigma-Aldrich apresentam modos vibracionais na região de 4000 a 400 cm^{-1} , como mostra a Fig. 3-3.

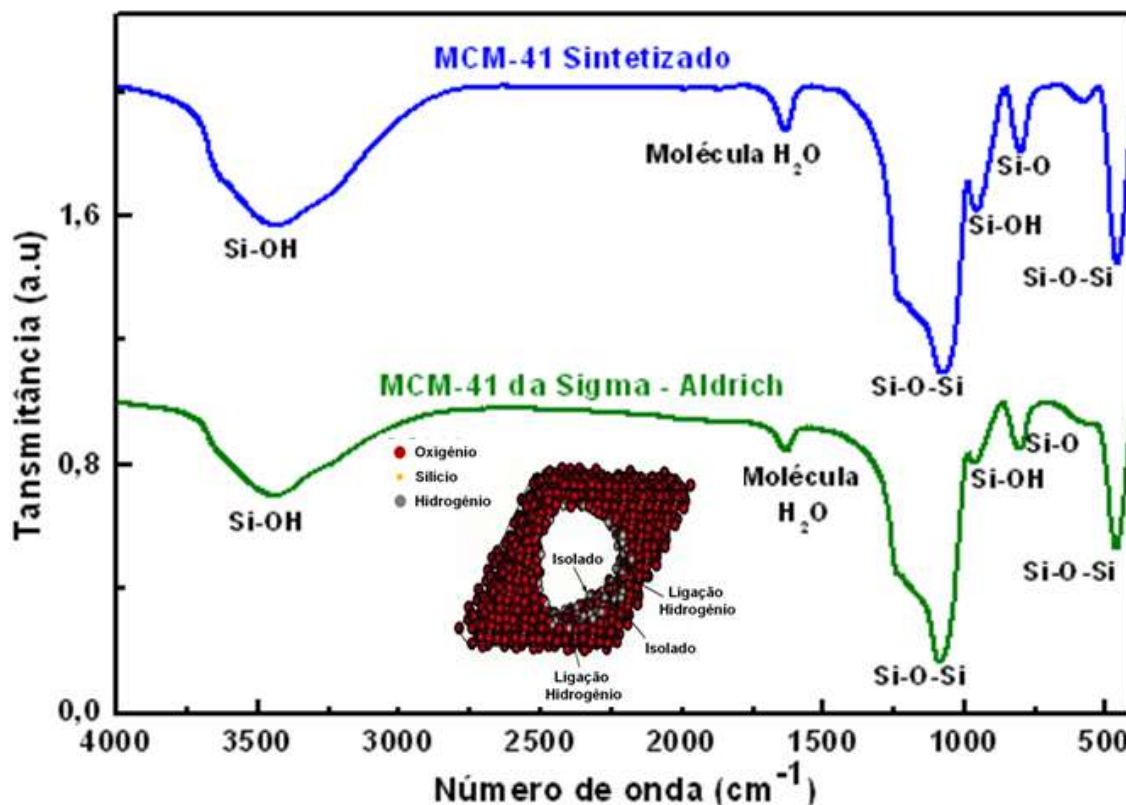


Fig. 3-3: Espectro de Infravermelho das amostras de MCM-41: Sigma Aldrich e Sintetizado.

Analisando os resultados podemos observar que o MCM-41 apresenta uma banda larga centrada em 3400 cm^{-1} associada ao estiramento O-H que é originada das moléculas de água adsorvida e o grupo silanol, a banda a 1634 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de água, a banda intensa centrada em 1100 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico Si-O-Si, e duas bandas a 950 cm^{-1} e 800 cm^{-1} correspondem ao estiramento Si-OH e vibração simétrica respectivamente. Finalmente, a banda a 460 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração Si-O-Si [6]. Estes resultados de infravermelho mostram que a amostra sintetizada é semelhante como ao material comercial.

Analisando-se a Figura 3-4 podemos observar que existe uma morfologia bem diferente para as amostras de MCM-41 Sintetizado e a amostra da Sigma-Aldrich.

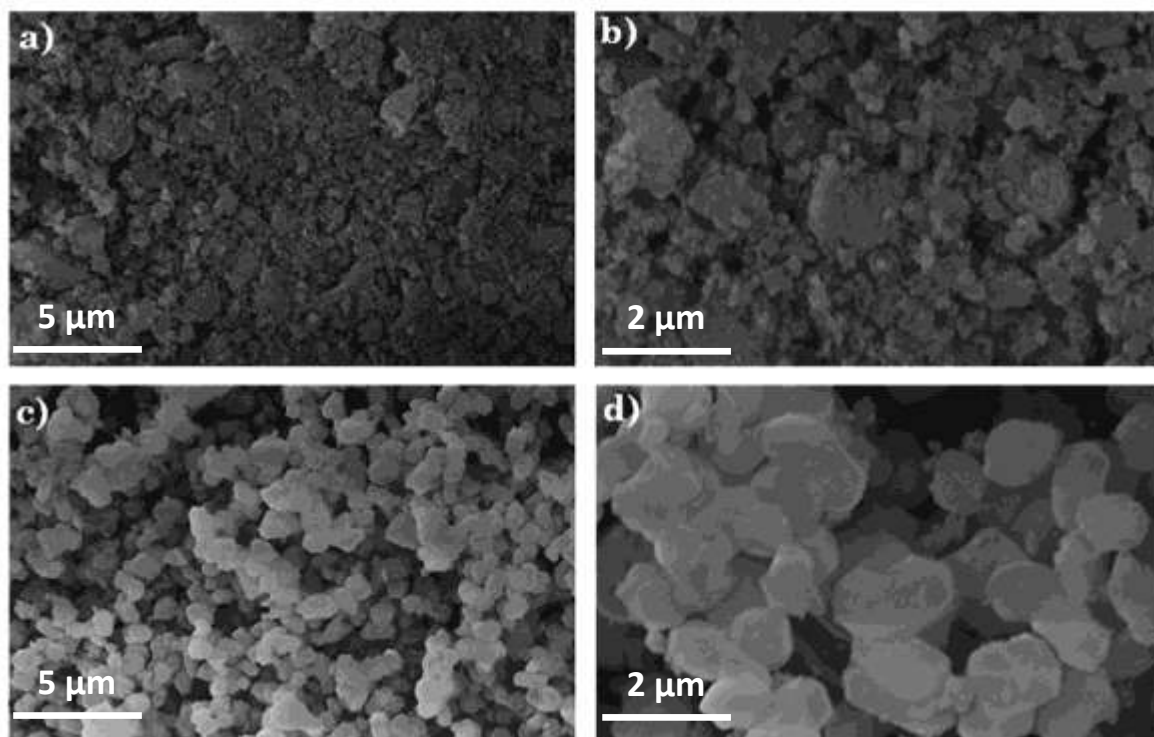


Fig. 3-4: Imagens do MEV das amostras de MCM-41. (a e b) Sigma-Aldrich e (c e d) Sintetizado.

Fig. 3-4 (a e b) apresenta imagens do MEV com ampliações de X2, 000 e X7, 000, para amostra de MCM-41 do Sigma-Aldrich. Observa-se que a morfologia da amostra da Sigma-Aldrich é de forma aglomerada, bem diferente da morfologia de MCM-41 sintetizado na Fig. 3-4 (c e d) observam-se diferentes formas geométricas, bem definidas com maior ordem e menor aglomeração, quando comparando com a morfologia do MCM-41 da Sigma-Aldrich.

Fig. 3-5 (a), mostra uma imagem de TEM do arranjo de poros ordenados com geometria hexagonal em forma unidirecional do material mesoporoso de MCM-41 da Sigma-Aldrich. Fig. 3-5 (b e c) mostra este arranjo de poros com uma maior ampliação, onde é possível observar com mais detalhes a conformação dos poros na forma de um favo de abelha, como também é possível perceber-se as linhas dos planos atômicos do material MCM-41 na Fig. 3-5 (d). Onde o diâmetro de poro calculado foi de 3,50 nm para o material MCM-41 da Sigma-Aldrich.

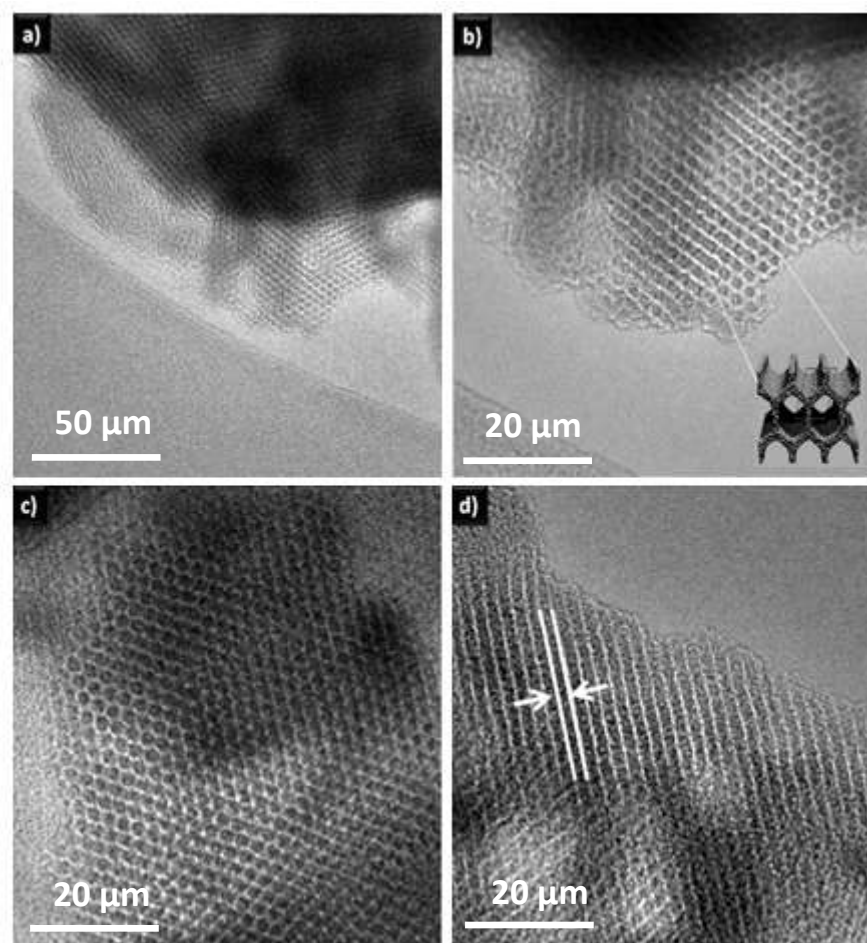


Fig. 3-5: Imagens de MET da amostra de MCM-41 da Sigma-Aldrich.

Do mesmo modo a Fig. 3-6 (a), mostra uma imagem de MET do arranjo de poros ordenados com geometria hexagonal em forma unidirecional do material mesoporoso de MCM-41 sintetizado, onde na Fig. 3-6 (b) é mostrado este arranjo de poros com maior ampliação, onde é possível observar-se com mais detalhe a conformação dos poros em forma de favo de abelha. Observa-se ainda as linhas dos planos atômicos do material MCM-41 como mostra a Fig. 3-6 (c). Uma ampliação do arranjo tubular do MCM-41 pode ser visto na Fig. 3-6 (d), onde o diâmetro de poro calculado foi de 3,31 nm para o material MCM-41 sintetizado.

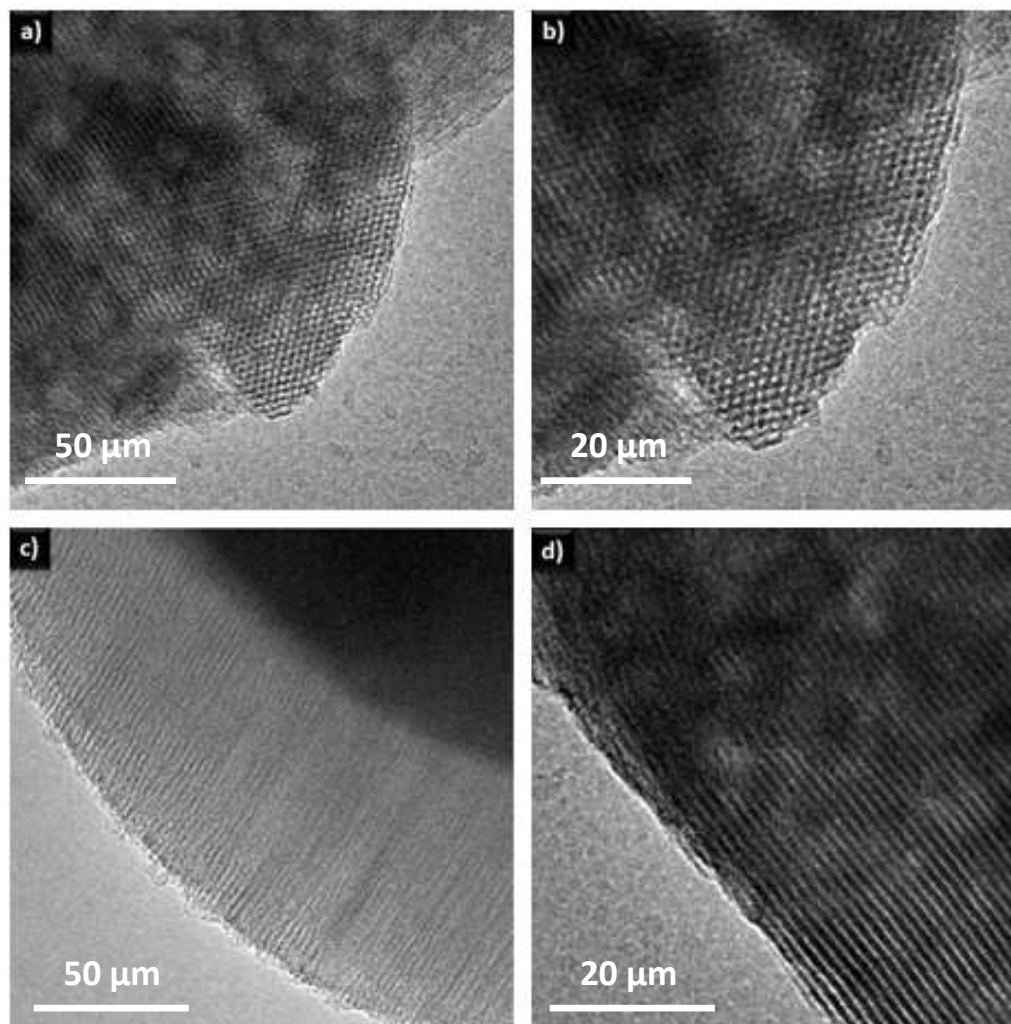


Fig. 3-6: Imagens de MET da amostra de MCM-41 Sintetizado.

Figura 3-7 mostra os resultados obtidos das análises de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio das amostras de MCM-41: Sintetizado e da Sigma-Aldrich. Analisando estes resultados podem ver que as amostras de MCM-41 apresentaram uma isoterma que pode ser classificada como tipo IV característica dos materiais mesoporosos, onde a forma do ciclo de histerese tipo IV indica que os poros podem ser cilíndricos.

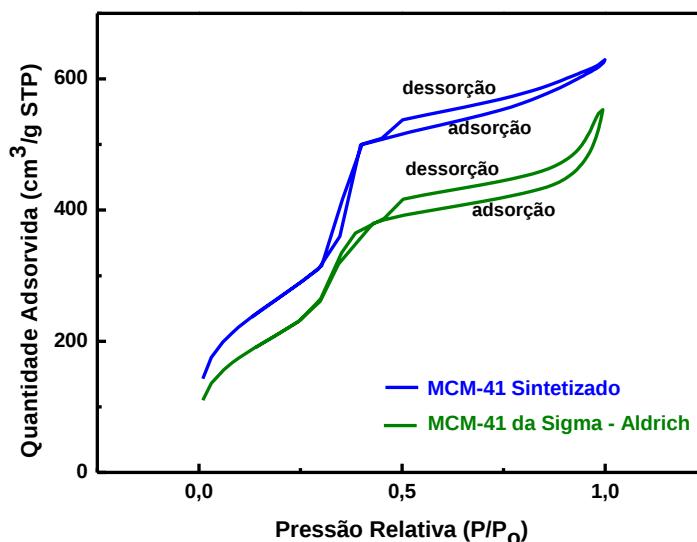


Fig. 3-7: Gráfico de Isoterma de Adsorção e Dessorção das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Aldrich.

As Figs. 3-8-3-10 mostram os resultados da área superficial, distribuição de tamanho de poro, volume e diâmetro de poro. Podem observar que o valor da área superficial da amostra de MCM-41 sintetizado foi de 981,3531 m²/g bem maior do que o valor da amostra da Sigma-Aldrich que foi de 785,0395 m²/g. Estes resultados foram obtidas por meio do método de BET (Brunauer-Enmett-Teller) na faixa de pressões relativas de 0,05 a 0,20, onde a área da superfície é a soma da área interna e externa dos poros do MCM-41.

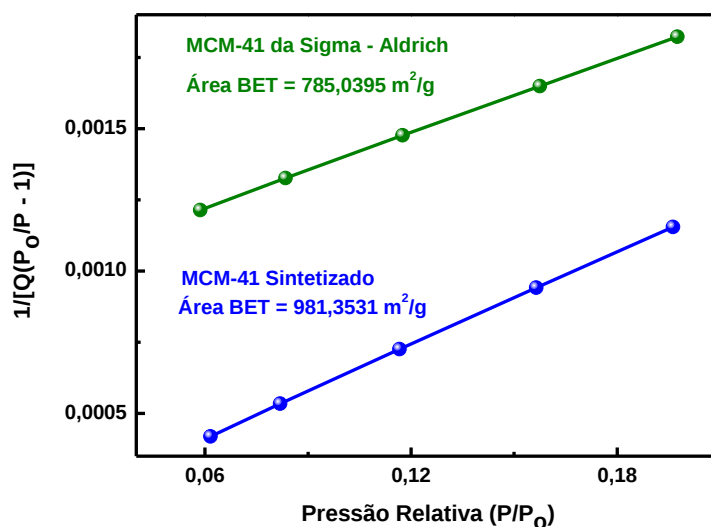


Fig. 3-8: Gráfica de Área BET das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Aldrich.

A distribuição de tamanho de poro de adsorção foi homogênea para ambas as amostras e bimodal para a dessorção. O diâmetro de poro médio na adsorção para o MCM-41 sintetizado foi de 34,395 Å menor do que o valor da amostra da Sigma-Aldrich que foi de 37,174 Å mas o volume de poro foi maior para amostra sintetizada de 1,041377 cm³/g, e para amostra da Sigma-Aldrich foi de 0,895310 cm³/g. O diâmetro de poro médio e volume de poro na dessorção para o MCM-41 sintetizado foram de 32,579 Å e 1,028643 cm³/g maiores comparando com os valores da Sigma-Aldrich que foram de 36,068 Å e 0,90471 cm³/g.

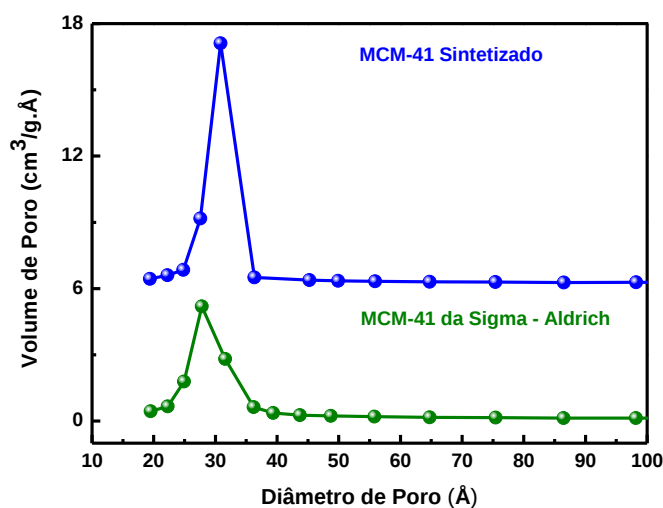


Fig. 3-9: Gráfico de Distribuição de Poro de Adsorção das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Adrich.

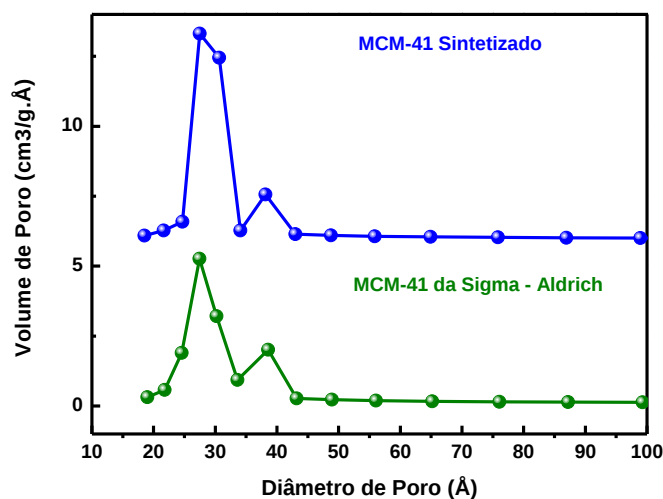


Fig. 3-10: Gráfico de Distribuição de Poro de Dessorção das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Adrich.

O resumo dos resultados de Análises de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio das amostras de MCM-41 sintetizado e da Sigma-Aldrich são mostrados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Resumo de Parâmetros Texturais das amostras de MCM-41: Sintetizado e Sigma-Aldrich.

Parâmetros Texturais	MCM-41 Sintetizado	MCM-41 da Sigma-Aldrich
Área de Superfície BET (m ² /g)	981,3531	785,0395
Volume de Poro total da Adsorção de poros (cm ³ /g)	0,956297	0,807317
Volume de Poro de Adsorção BJH (cm ³ /g)	1,041377	0,895310
Volume de Poro de Dessorção BJH (cm ³ /g)	1,028643	0,904741
Diâmetro de Poro Médio de Adsorção BJH (Å)	34,395	37,174
Diâmetro de Poro Médio de Dessorção BJH (Å)	32,579	36,068

Finalmente de acordo aos resultados analisados de Raios-X, infravermelho, MEV, TEM e análises de adsorção das amostras de MCM-41 sintetizado concluímos que é de melhor qualidade comparada com da Sigma-Aldrich.

3.2 Resultados do capacitor MOS de MCM-41

3.2.1 Resultados para o capacitor MOS de MCM-41 pelo método químico

Fig. 3-11 (a) mostra a imagem da superfície do filme de MCM-41 pelo método químico onde pode-se observar um crescimento completo sobre toda a superfície do substrato de silício. A Fig. 3-11 (b) mostra o dispositivo com os contatos metálicos de alumínio de 65 nm. A espessura do filme foi aproximadamente de um 470 nm por MEV.

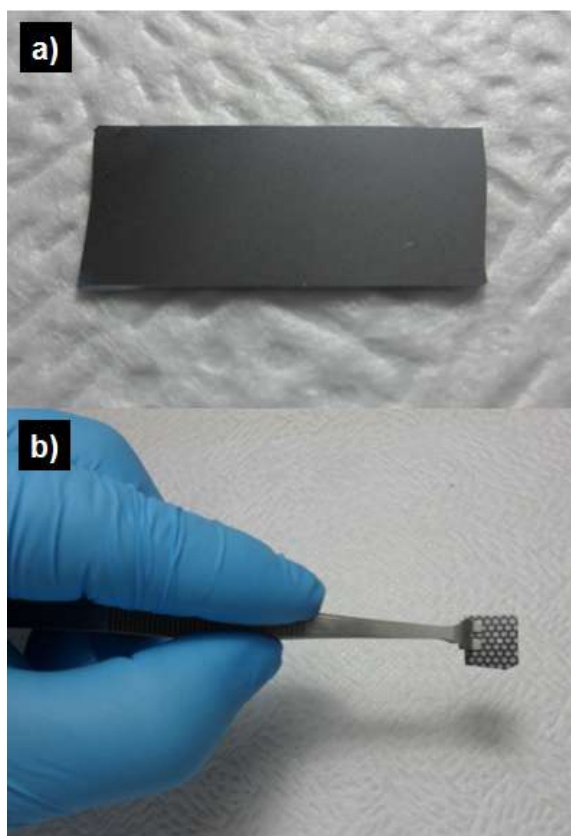


Fig. 3-11: Imagem de filme de MCM-41 pelo método químico sobre os substratos de silício com contato de alumínio, usando a máscara de metal.

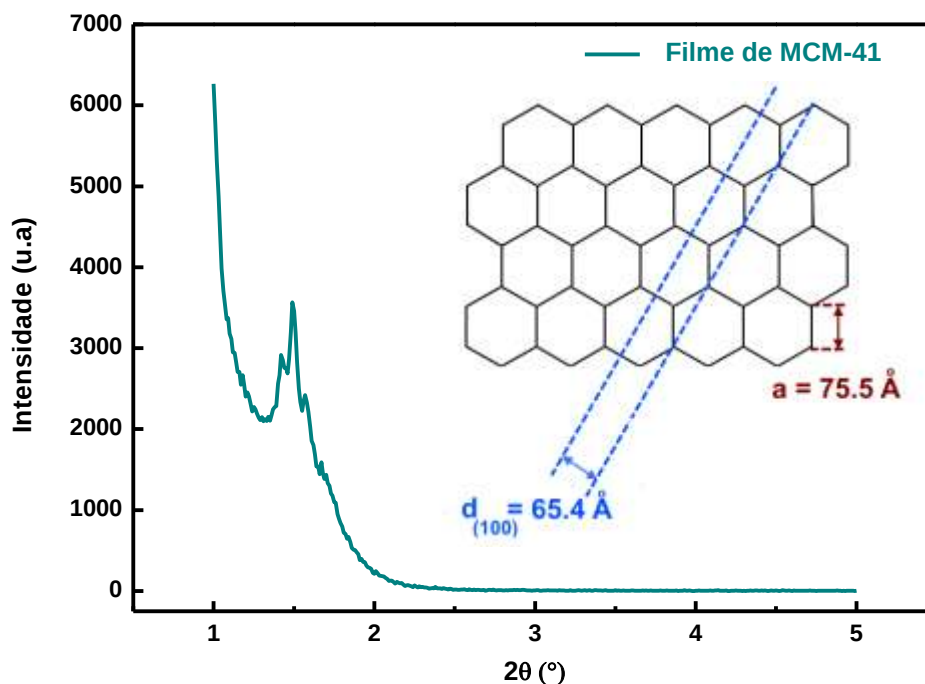


Fig. 3-12: Difratoograma do filme de MCM-41 feito pelo método químico.

A Fig. 3-12, mostra o padrão de difração de raios-X do filme de MCM-41 sobre o substrato de silício.

Podem observar que a amostra exibe um pico em $1,5^\circ$, este pico corresponde à reflexão (100) do filme de MCM-41 com célula unitária grande, aproximadamente $75,5^\circ$ e espaçamento interplanar d_{100} de $65,4 \text{ \AA}$ este valor esta na faixa do diâmetro de poro para o MCM-41 que é entre $16\text{-}100 \text{ \AA}$ [16, 17]. Nossos resultados de difração de raios-X são similares de acordo com os resultados da literatura do MCM-41 [138, 144]. A ausência da reflexão (110) e (200) para o filme indica que a família de planos (100) da célula unitária hexagonal esta orientada paralelamente a superfície plana do substrato o qual é consistente com os relatos na literatura [58, 105, 145, 146].

O valor da célula unitária de $75,5 \text{ \AA}$ em nosso filme de MCM-41 pode ser explicado devido a que a concentração micelar critica (CMC) do CTAB incrementa com o incremento da concentração de etanol em soluções [16]. O efeito do etanol na formação da micela pode ser tratado como um processo de ruptura de estrutura [148].

A ruptura de estrutura pode diminuir o efeito hidrofóbico na solução que é considerada para ser a força motriz para micelização. A entropia de micelização é positiva, assim que as moléculas da água que rodeiam o surfactante são mais ordenadas. A presença da ruptura de estrutura (etanol) pode perturbar o ordenamento das moléculas de água nas soluções de surfactantes, e diminuir a entropia de micelização. Isto significa que uma concentração do surfactante maior é requerida para prover a micelização.

Por outro lado, a constante dielétrica do solvente esta muito relacionada com sua polaridade. A constante dielétrica da água (78,3) é maior que do etanol (24,55). Então, com o aumento da concentração do etanol a constante dielétrica e sua polaridade diminuem, consequentemente a CMC aumenta [149].

Na Fig. 3-13 (a) pode-se observar que a superfície do filme do surfactante CTAB sobre o substrato de silício feito pelo método de spin-coating apresenta uma morfologia homogênea. A espessura do filme é aproximadamente de 3,63 μm por MEV. A Fig. 3-13 (b) é uma representação esquemática do filme do surfactante.

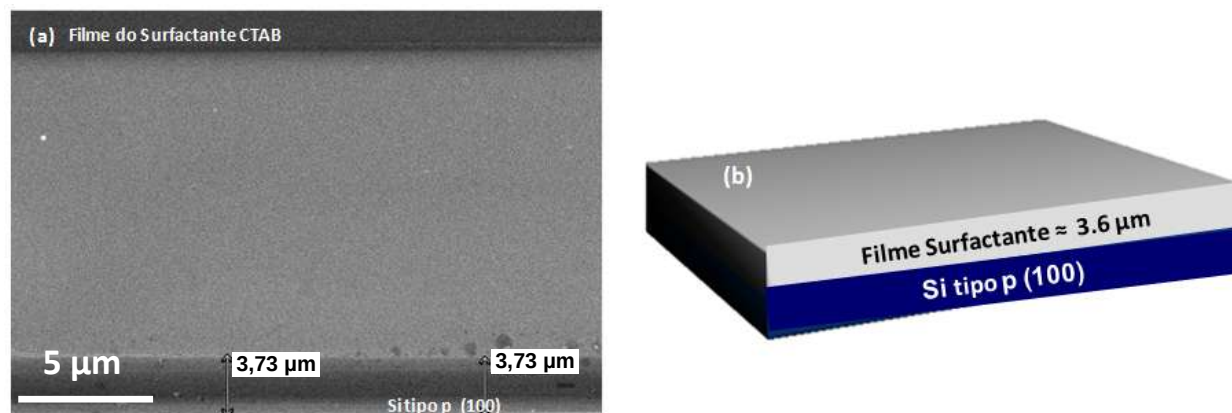


Fig. 3-13: (a) Imagem de MEV do filme do surfactante CTAB pelo spin-coating, e (b) uma representação esquemática do filme do surfactante.

Na Fig. 3-14 (a) podem observar a vista plana da morfologia do filme mesoporoso de MCM-41 sobre um substrato de silício feito pelo método químico onde a superfície do filme não é homogênea tem irregularidades. Na Fig. 3-14

(b) podem observar a seção transversal do filme de MCM-41 que mostra a interfase Si/MCM-41. A espessura aproximadamente estimada foi de 470 nm.

As irregularidades que apresenta o filme podem ser devidas a eliminação do surfactante que é feita através do tratamento térmico, então a água ocluída na superfície do filme é eliminada violentamente, causando danos na superfície do filme. Também essas irregularidades são devidas a que a formação do filme mesoporoso é por infiltração de vapor, onde as moléculas da fonte de sílica TEOS são infiltradas na superfície do filme de surfactante sobre o substrato de silício. As moléculas de TEOS no filme interagem com a parte hidrofílica das moléculas do surfactante CTAB, formando um compósito TEOS-surfactante, onde este compósito se auto-organiza num arranjo hexagonal passando por uma transição de nano-fase de laminar a hexagonal [105] podendo causar irregularidades desde o crescimento do filme e finalmente na Fig. 3-14 (c) é uma representação esquemática do filme de MCM-41.

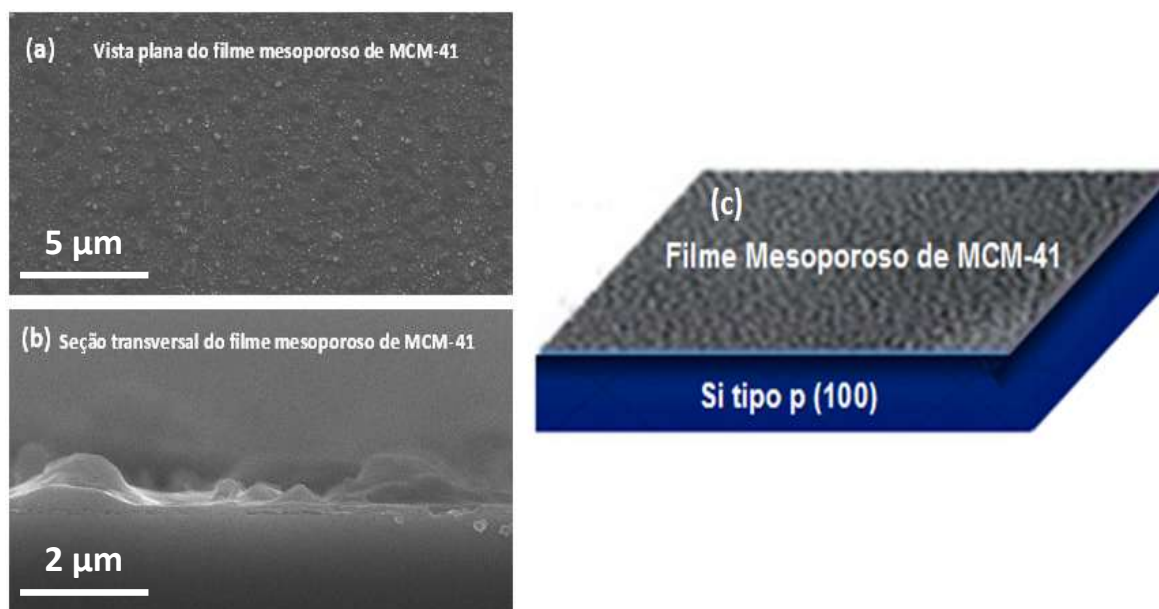


Fig. 3-14: Imagens por MEV do filme mesoporoso de MCM-41 feito pelo método químico: (a) vista plana, (b) seção transversal e (c) representação esquemática do filme mesoporoso.

A Fig. 3-15 mostra as curvas de tensão-capacitância do dispositivo onde observamos as regiões de acumulação, depleção e inversão, semelhantes às que

são observadas em capacitores (MOS) metal-óxido-semicondutor de SiO_2 térmico. Contudo, duas características podem ser observadas: (I) a resposta de armadilhas sob inversão a frequências mais baixas, e (II) a capacitância de acumulação (tensão negativa) diminui com o aumento da frequência.

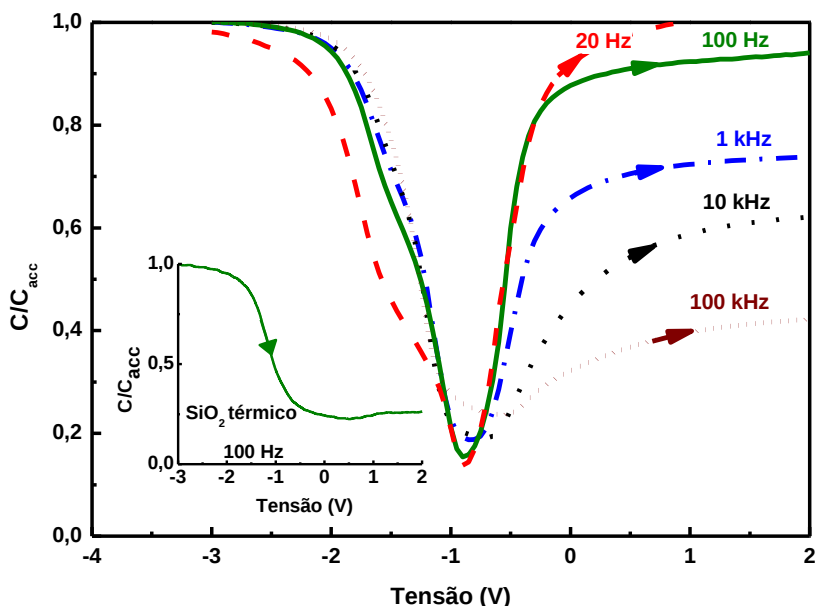


Fig. 3-15: Características normalizadas C-V de um capacitor MOS de MCM-41 a diferentes frequências. O gráfico de inserção mostra a curva C-V normalizada de um capacitor MOS de SiO_2 térmico (33 nm espessura) com diâmetro do eletrodo superior semelhante (1,27 nm) e capacitância de acumulação (C_{acc}) medida a 100 Hz. A tensão foi varrida de acumulação a inversão.

- (I) Com relação à resposta de armadilhas a frequências mais baixas, a Fig. 3-15 mostra as curvas C-V normalizadas de capacitores MCM-41 a diferentes frequências, de 20 Hz a 100 kHz e uma curva C-V normalizada de um capacitor MOS de SiO_2 térmico a 100 Hz (gráfico de inserção). É bem conhecido [109] que, em capacitores MOS, quando a inversão é atingida, a profundidade da camada de depleção não aumentará mais com o aumento de tensão no eletrodo superior. Atingindo um valor máximo de saturação, devido inversão de carga perto a interfase SiO_2/Si e sua rápida acessão com tensão do eletrodo superior efetivamente protegendo o interior do semicondutor de alguma carga adicional colocada num eletrodo superior. Sob uma medição de sinal de corrente alterna (AC), o potencial da superfície altera a

modulação de frequência. Se a modulação de frequência é bastante rápida, ambas as armadilhas da interfase e os portadores minoritários da camada de inversão não respondem ao sinal de AC e por conseguinte não contribuem na capacitância. Neste caso, a capacitância do semiconductor é devida a resposta de portadores majoritários na borda da camada de depleção e o dispositivo atinge uma capacitância mínima. Em SiO₂ térmico, a modulação de frequência de 100 Hz é bastante rápida que a capacitância do dispositivo atinge um valor mínimo sob inversão. Isto é mostrado no gráfico de inserção, a curva C-V com uma capacitância mínima constante na região de inversão (polarização positiva), a partir de um capacitor MOS de SiO₂ térmico (fabricado como descrito em [150]). Para capacitores de MCM-41, entanto, a 100 Hz, os portadores de armadilhas perto da interfase sílica mesoporosa/Si podem responder para a mudança no potencial de superfície e a capacitância sob inversão (polarização positiva) é elevada. Em frequências progressivamente maiores, a contribuição dessas armadilhas diminui, como esperado, e a capacitância do dispositivo sob inversão tende a atingir um valor mínimo, como é mostrado. Pode-se esperar que a interfase MCM-41/Si nestes dispositivos protótipos não tem a mesma qualidade da interfase SiO₂/Si como em capacitores MOS convencionais, cuja tecnologia é muito bem desenvolvida.

- (II) A variação da frequência da capacitância de acumulação. Estudos prévios da espectroscopia dielétrica em filmes de MCM-41 têm sido demonstrados que sua constante dielétrica como também as constantes dielétricas de outras sílicas mesoporosas diminui com o incremento da medição da frequência [151, 152]. A Fig. 3-16 mostra as curvas para a mesma amostra como em Fig. 3-16, mas não normalizada, assim que a diminuição na capacitância de acumulação (polarização negativa) com o incremento da frequência pode ser notado. O gráfico de inserção mostra a curva a 1 MHz numa escala expandida, só que as regiões de acumulação, depleção e inversão são claramente observadas. Esta diminuição deve-se à relaxação dielétrica no interior do material da sílica mesoporosa.

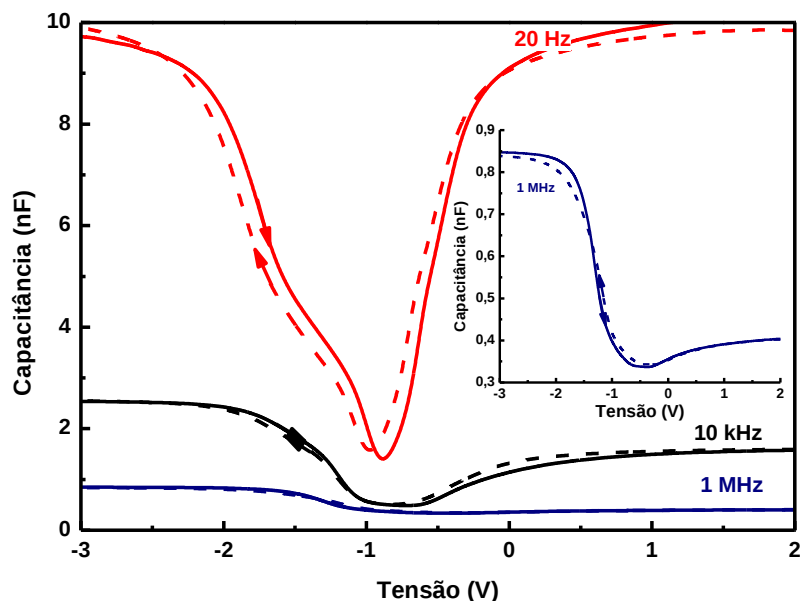


Fig. 3-16: Características C-V de um capacitor MOS de MCM-41 a diferentes frequências. O gráfico de inserção mostra a curva a 1 MHz a uma escala expandida. A varredura da tensão de acumulação a inversão (linhas sólidas) ou de inversão a acumulação (linhas pontilhadas)

A frequência de dispersão é descrita em mais detalhe na Fig. 3-17, onde ambos a parte real ((a) círculos vermelhos) e a parte complexa ((b) círculos azuis) da capacitância de acumulação (medida a $-3V$) são mostrados [153]. A parte real da capacitância de acumulação é relacionada na constante dielétrica. Pode-se observar que a capacitância areal esta na ordem de $1 \mu F/cm^2$ a frequências mais baixas. A constante dielétrica correspondente é 503 na frequência menor (20 Hz) e 14 na frequência maior (1 MHz). Esta capacitância areal é alta. Isto é, por exemplo, na faixa de valores obtidos para o supercapacitor de estado sólido baseado em LiF (Fig. A1, [154]) e é provável que possa ser ainda aumentada por um crescimento de um filme mais fino.

As frequências maiores, a constante dielétrica esta na faixa de algumas dezenas, o qual é consistente com valores antes reportados [155]. O gráfico de inserção é o correspondente a C versus C'' . Não é um semicírculo perfeito, indicando que o processo de relaxação dielétrica não é adequadamente descrito pela simples lei exponencial (processo como Debye). Para descrever esses dados, precisamos relações empíricas, que formalmente levem em conta a distribuição de tempos de relaxação [153]. A parte imaginária da capacitância complexa é relacionada com ao vazamento no dielétrico. Quando o corrente de fuga é importante, uma cauda resistiva aparece na parte imaginária da

capacitância complexa versus gráfico de frequência [156]. Na Fig. 3-17 (b), a cauda resistiva não é visível, mostrando que a corrente de fuga é negligenciável a estas frequências de medição. Em outras palavras, o valor de R é tão alto que a constante de tempo RC é muito longo comparada com a variação do sinal.

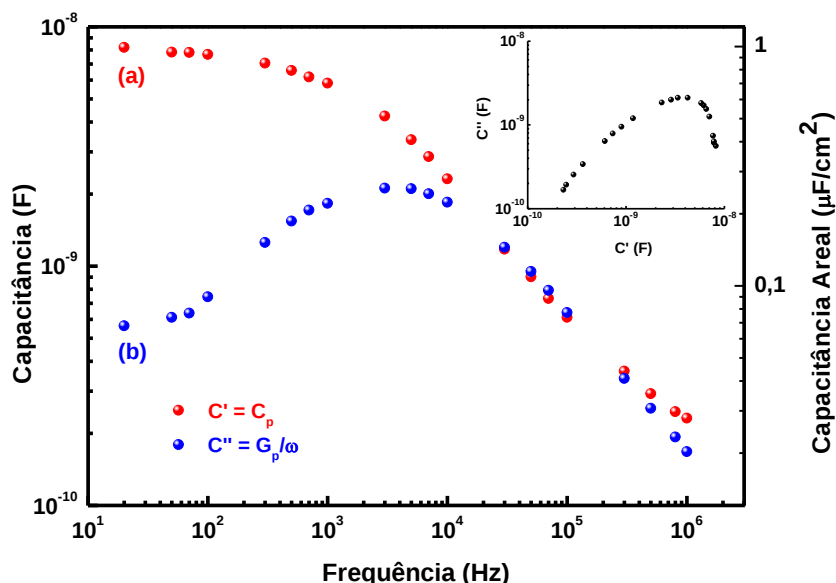


Fig. 3-17: Características de frequência versus capacitância de um capacitor MOS de MCM-41 exibindo a parte real C' (pontos vermelhos(a)).e a parte complexa C'' da capacitância (pontos azuis (b)). O gráfico de inserção mostra o gráfico de C'' versus C' . A tensão foi fixa a -3V (região de acumulação).

Banys *et al.* [151] apresento resultados de espectroscopia dielétrica em discos de pó de MCM-41 comprimido e propôs que a resposta dielétrica pode ser atribuída à água retida no interior do material em três diferentes regiões: (i) água livre como líquida, a qual é localizada no centro dos poros, (ii) uma camada de água intermédia com mobilidade reduzida entre o água livre no centro dos mesoporos e a camada intermédia na superfície do poro, e (iii) moléculas de água imobilizadas na camada intermédia no interior da superfície dos poros. Eles mostraram que a fração de água livre relativamente (i), a qual esta confinada no meio dos poros, é completamente evaporada por aquecimento, considerando que a região (iii) é mais fortemente ligada e responde mesmo após aquecimento a 500 K por 2 horas. Isto explica porque não observamos forte dependência de umidade relativa e porque poderíamos medir valores de capacitância alta após do aquecimento dos capacitores bem acima do ponto de ebulição da água.

Para este teste de aquecimento, os dispositivos foram primeiro medidos, em seguida colocados no interior de um forno de 3 zonas de numa sala limpa classe 1000 a 100 °C por 1 hora em argônio, removido do forno, medido outra vez, e imediatamente colocado no interior do forno a 200 °C por uma hora adicional em argônio. Finalmente, os dispositivos foram de novo medidos. Os resultados são mostrados na Fig. 3-18. É provável que a maioria das respostas dielétricas nestes capacitores de MCM-41 seja devido ao fato de que a água esta fortemente ligada formando camadas paralelas ao substrato de Si, como é descrito na Fig. 3-19. É interessante notar que as camadas de água paralelas ao substrato foi o mecanismo proposto para explicar os valores altos de capacitância observados em supercapacitores de óxido de grafeno hidratado (Fig. A-2, [157]).

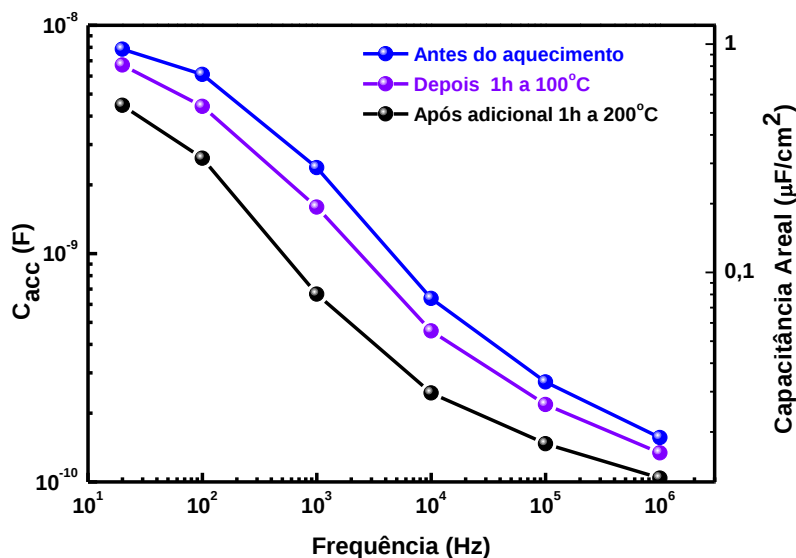


Fig. 3-18: Efeito de aquecimento sobre a capacitância do dispositivo. A tensão foi fixada a – 3 V (região de acumulação).

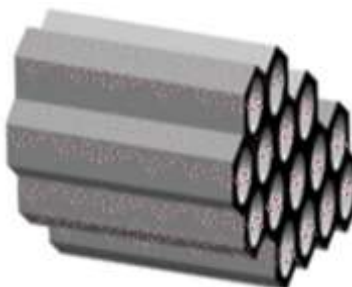


Fig. 3-19: Representação esquemática mostrando as camadas de água presas dentro do filme de MCM-41 paralelo à superfície do substrato.

Das características I-V, verificou-se que a corrente de fuga (medida com polarização positiva, os capacitores em acumulação, 1 MV/cm) foi na faixa de 5×10^{-7} A/cm². Em algumas amostras, observaram-se correntes de fuga até aos 10^{-4} A/cm². Estes são dispositivos protótipos e sua tecnologia ainda não esta otimizada, então nós atribuímos as correntes de fuga elevadas a falhas microscópicas no filme, tais como rachaduras e furos.

Os filmes de sólidos porosos são de interes científico e tecnológico devido a sua capacidade de interagir com átomos, íons, e moléculas em sua superfície e no interior do material. Também é possível modificar sua estrutura usando alvos específicos para ancorar compostos organometálicos, ligantes orgânicos e espécies inorgânicas. Para tecnologia planar, os filmes finos são essenciais. Entretanto, os materiais de sílica mesoporosa são comumente sintetizados em forma de pó e não podem facilmente ser fabricados como filmes finos, resultando em rachaduras, adesão e cobertura pobre. Consequentemente, há muitos estudos sobre a síntese e estrutura desses materiais, mas poucos relatos sobre dispositivos eletrônicos baseados em sílica mesoporosa usando tecnologia planar. Na maioria de relatos, o dispositivo foi um resistor, onde a corrente o a resistência entre eletrodos interdigitados separados pelo filme de sílica mesoporosa foi medido para monitorar a umidade ou exposição aos gases [158-166]. Yuliarto *et al.*, uso um sistema hibrido MCM-41/Si₃N₄/SiO₂ para monitorar a resposta do gás nitrogênio pela técnica de foto-tensão da superfície [167]. Em 2003, Cai *et al.*, sintetizo filmes de sílica MCM-41 mesoporosos orientados diretamente sobre o substrato de Si e estudo suas características de corrente-tensão, as quais mostraram efeitos fotovoltaicos e de retificação [58]. Por tanto, esperamos que os capacitores com o dielétrico de MCM-41 sejam também uteis para estas aplicações.

Como um simples teste do seu potencial como sensor químico, medimos as características C-V de alguns capacitores antes e depois de ter sido exposto por 30 minutos a uma variedade de moléculas tais como: solventes polares próticos e apróticos, assim como solventes não polares.

Fig. 3-20 mostra o dispositivo tipo capacitor MOS de MCM-41 usando para esta analise com a seguinte configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO₂)/Al_50nm que foi exposto a diferentes solventes polares e não polares: etanol, acetona, hexano e tolueno. Primeiro foram medidas as curvas capacitância versus tensão (CXV) do dispositivo sem exposição aos solventes com uma frequência aplicada de 10 kHz para ter um ponto de referencia e

depois o dispositivo foi exposto aos vapores do solvente e foi medida novamente sua capacitância para observar seu comportamento.

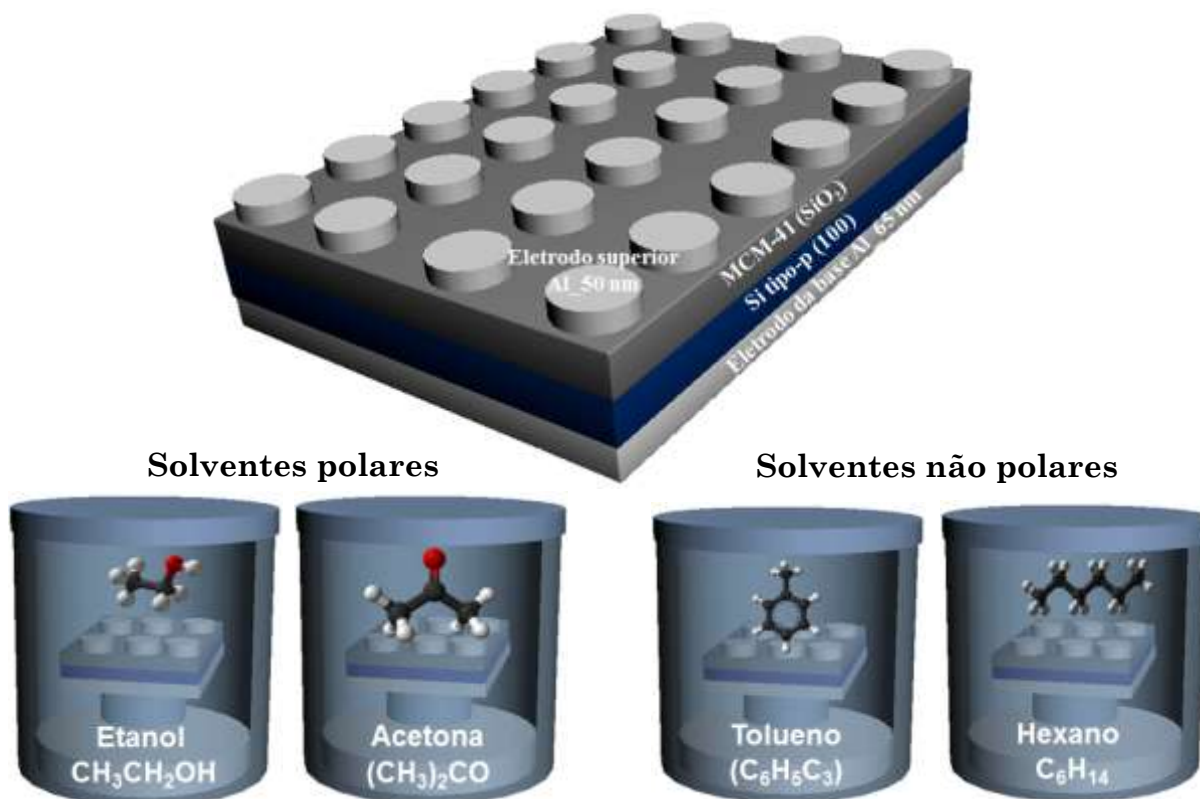


Fig. 3-20: Representação esquemática do dispositivo capacitador MOS de MCM-41 com a configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO₂)/Al_50nm e exposição de solventes polares e não polares.

Na Fig. 3-21 são apresentadas as curvas CXV dos dispositivos capacitadores MOS de MCM-41 e SiO₂ térmico, obtidas sem e com exposição dos solventes polares: etanol e acetona. Podemos observar que quando o capacitor de SiO₂ térmico é exposto com etanol e acetona as curvas CXV não tem muita variação, a capacitância de acumulação foi mantida constante antes e depois da exposição dos solventes comparado com as curvas do MCM-41 observa-se que estão deslocadas, também apresentam um laço de histerese devido à natureza mesoporosa do material MCM-41. A capacitância de acumulação para o capacitor de MCM-41 exposto ao etanol diminui devido a que a superfície do material mesoporoso esta adsorvendo os vapores do solvente e com a acetona aumentou.

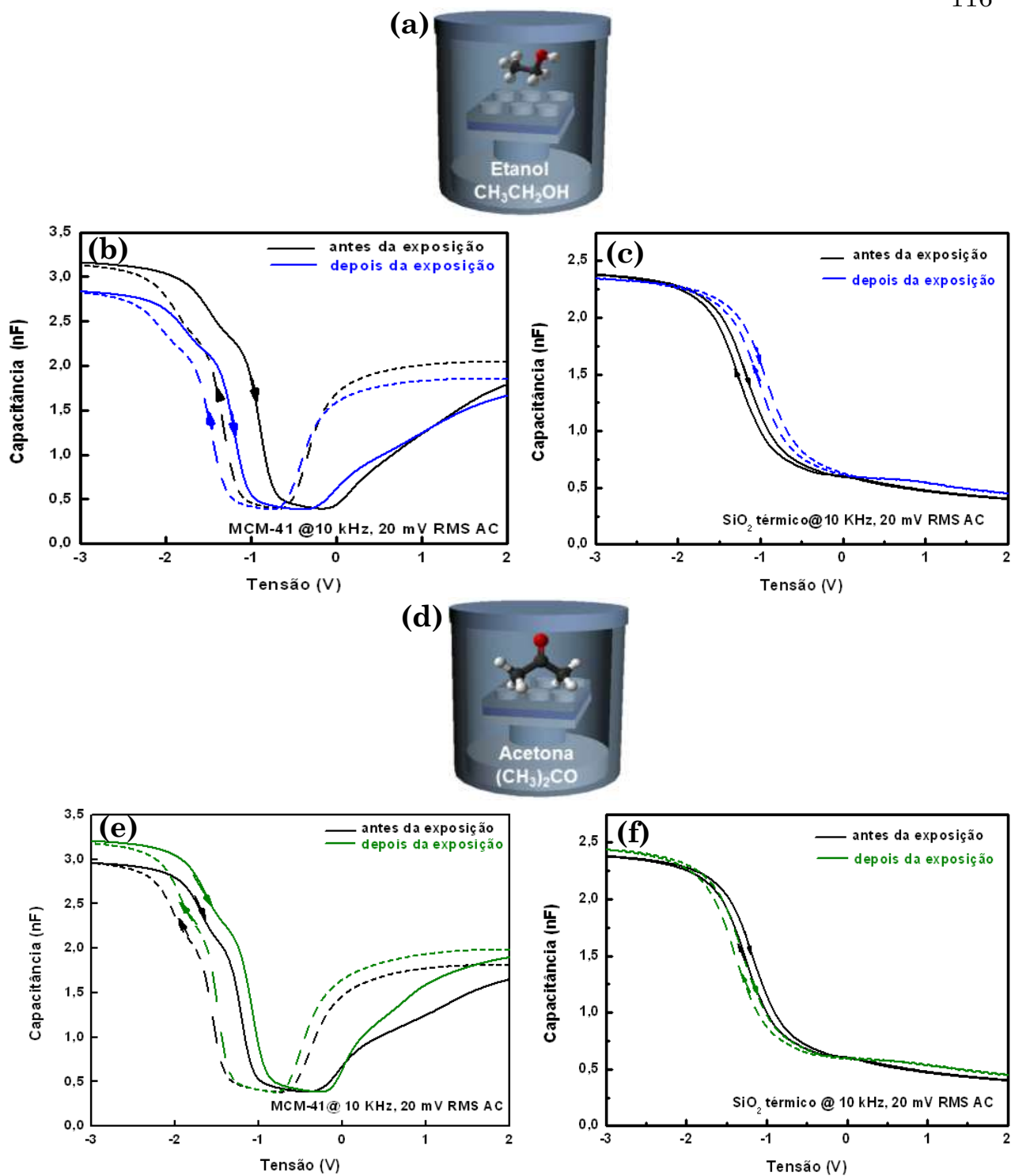


Fig. 3-21: Representação esquemática da exposição dos capacitores MOS de MCM-41 e SiO₂ térmico com etanol e acetona (a e d). Gráficos de capacitância versus tensão do capacitor MOS de MCM-41 e SiO₂ térmico antes e depois da exposição do etanol, (b e c) e acetona (e e f) respectivamente por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.

Na Fig. 3-22 são apresentadas as curvas CXV dos dispositivos capacitores MOS de MCM-41 e SiO₂ térmico, obtidas sem e com exposição dos solventes não polares: hexano e tolueno. Podemos observar que quando o capacitor de SiO₂ térmico é exposto com hexano e tolueno as curvas CXV apresentam distorção e deslocação, entretanto a capacitância de acumulação não teve muita variação comparando com as curvas CXV do MCM-41 que tem deslocamento e distorção.

A capacitância de acumulação para o capacitor de MCM-41 exposto ao hexano e tolueno diminui. Este comportamento é devido à superfície do material mesoporoso esta adsorvendo os vapores dos solventes e tem uma interação com os íons móveis.

As variações dos valores das capacitâncias de acumulação do dispositivo capacitor MOS de MCM-41 antes da exposição com os solventes são devido às irregularidades que apresenta a superfície do filme, mas nosso objetivo com estes testes é mostrar que o dispositivo capacitor MOS de MCM-41 com a exposição dos solventes tem uma resposta diferente comparada com o SiO₂ térmico.

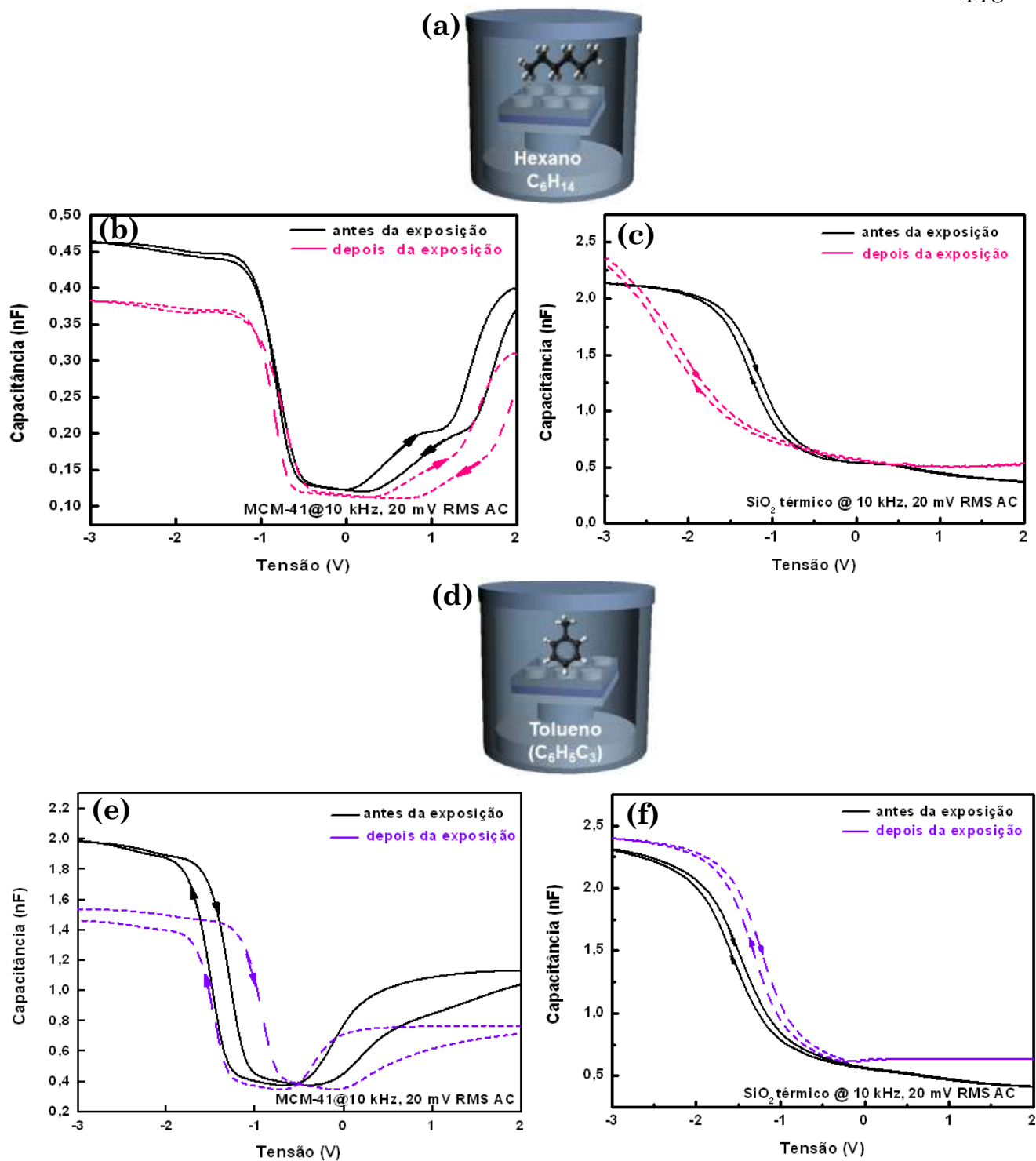


Fig. 3-22: Representação esquemática da exposição dos capacitores MOS de MCM-41 e SiO₂ térmico com hexano e tolueno (a e d). Gráfico de capacitância versus tensão do capacitor MOS de MCM-41 e SiO₂ térmico antes e depois da exposição do hexano (b e c) e tolueno (e e f) respectivamente por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.

A Fig. 3-23 mostra o dispositivo tipo capacitor MOS de MCM-41 que apresenta a seguinte configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO₂)/Al_200nm e que foi exposto a diferentes solventes polares próticos: metanol, etanol, isopropanol e butanol, solventes polares apróticos: acetona, tetraidrofurano, dimetilsulfóxido e acetonitrila, solventes não polares: hexano, tolueno, xileno e clorofórmio. Primeiro foram medidas as curvas capacitância versus tensão (CXV) do dispositivo sem exposição dos solventes com uma frequência aplicada de 10 kHz para ter um ponto de referencia e depois o dispositivo foi exposto aos vapores do solvente e foi medida novamente sua capacitância para observar seu comportamento.

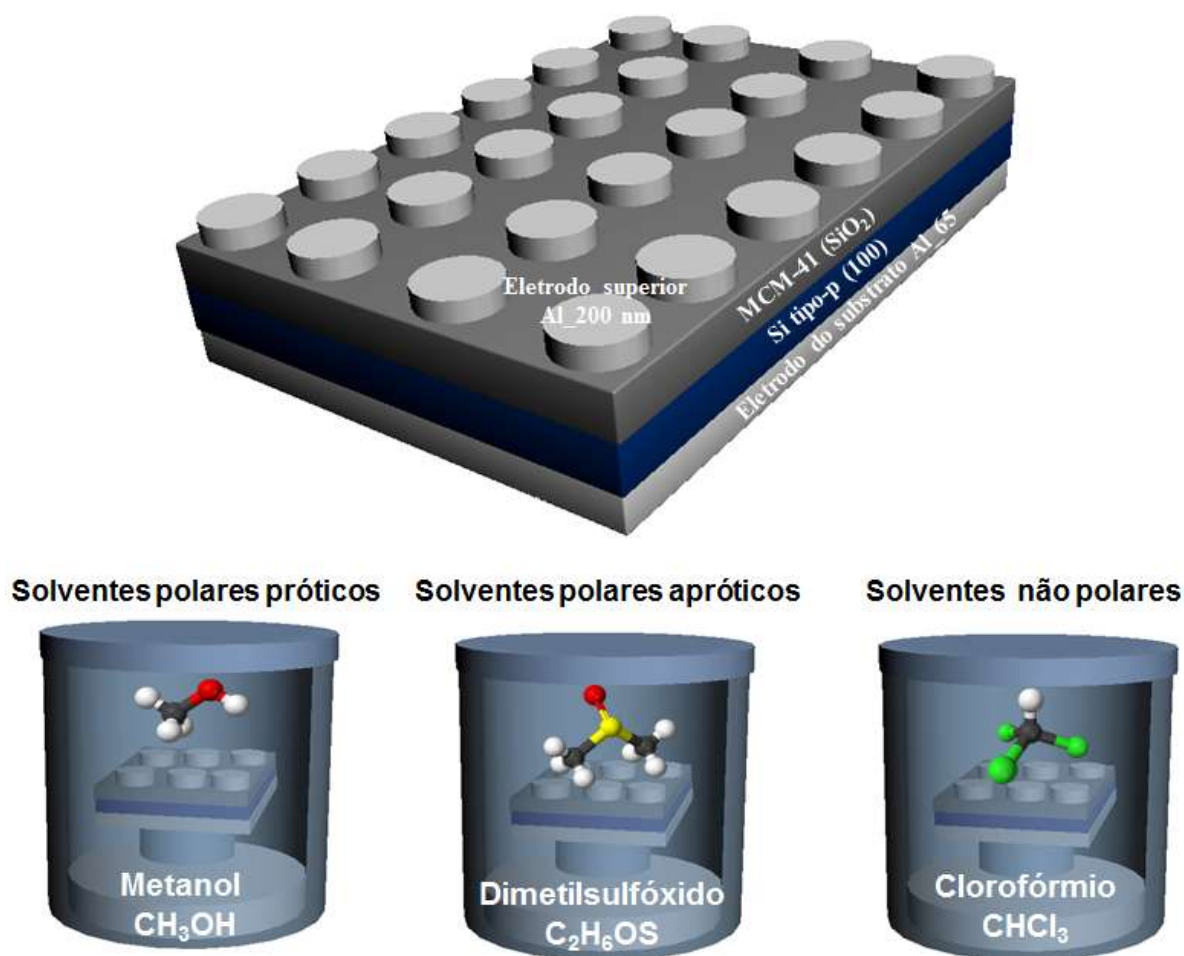


Fig. 3-23: Representação esquemática do dispositivo capacitor MOS de MCM-41 com a configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO₂)/Al_200nm e exposição de solventes polares próticos, apróticos e não polares.

Os solventes polares próticos contêm átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos (F-H, -O-H, -N-H, etc.) e têm a capacidade de estabilizar os iões através da cedência de um protão, estabelecendo, assim, uma ponte de hidrogênio, e através da cedência de elétrons não compartilhados. Lembrando-se que a ponte de hidrogênio é definida como uma ligação química em que apenas dois elétrons são compartilhados por três átomos, tratando-se, portanto de uma ligação deficiente de elétrons.

Na Fig. 3-24 são apresentadas as curvas CXV dos dispositivos capacitores MOS de MCM-41, obtidas sem e com exposição dos solventes polares próticos: metanol, etanol, isopropanol e butanol.

Observa-se que quando o capacitor MOS de MCM-41 é exposto aos diferentes alcoóis às curvas CXV apresentam distorção e deslocação respectivamente, assim a capacitância de acumulação diminui-o drasticamente com o metanol, provavelmente devido a que o hidrogênio desta molécula foi fortemente ligado aos grupos silanóis da superfície do MCM-41, isto é, o metanol foi confinado no material mesoporoso [168] e a maior capacitância foi com o etanol, devido a que apresenta uma maior afinidade com a superfície do MCM-41. O ciclo de histerese foi mais amplo para o butanol, provavelmente devido à longitude da cadeia alcoólica [159].

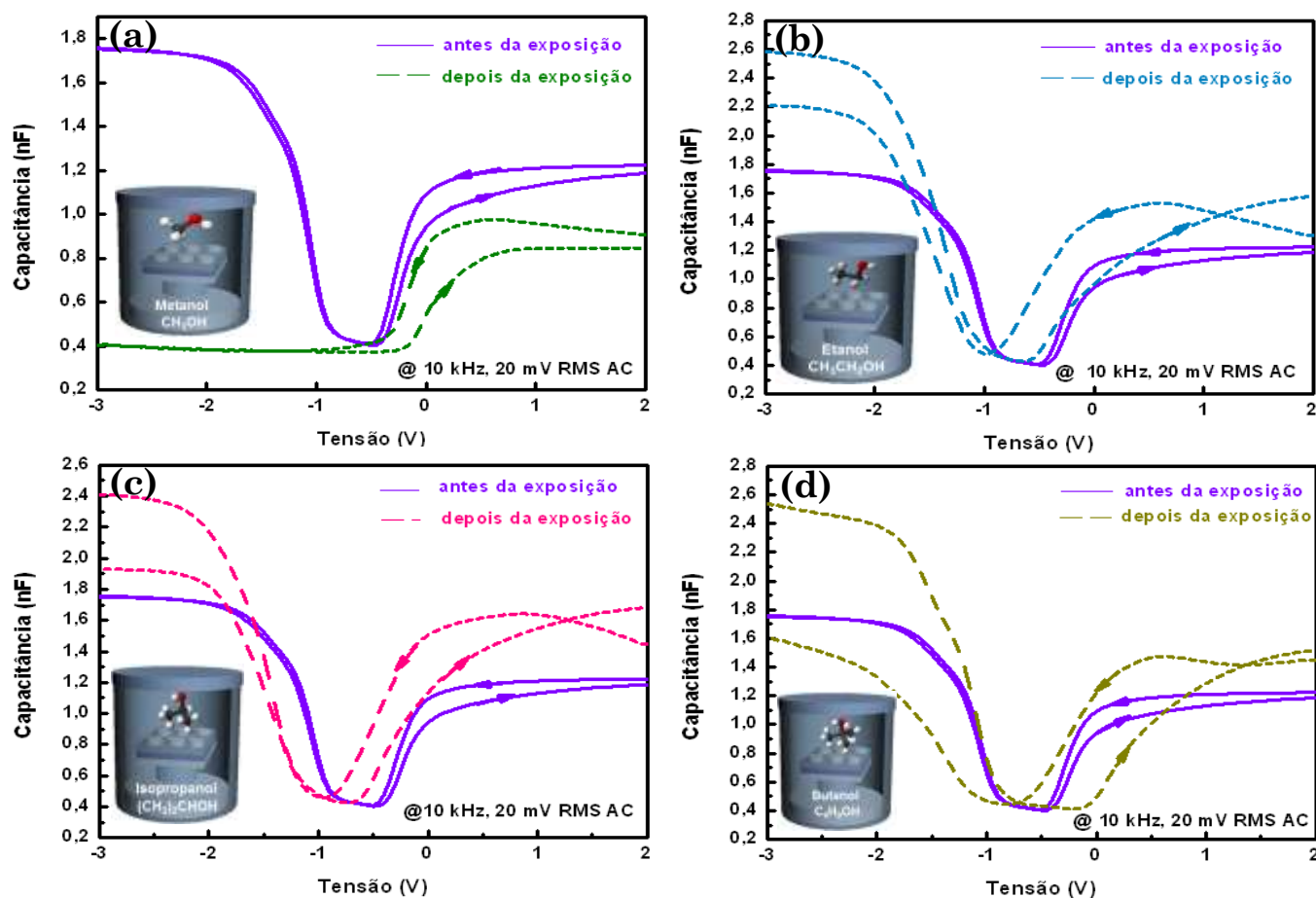


Fig. 3-24: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição dos solventes polares próticos: (a) metanol, (b) etanol, (c) isopropanol e (d) butanol por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.

Os solventes polares apróticos não contêm hidrogênios ligados a elementos eletronegativos, portanto, não fazem pontes de hidrogênio, mas tem uma constante dielétrica e polaridade alta.

Fig. 3-25 podemos mostrar as curvas CXV do dispositivo capacitor MOS de MCM-41 sem e com exposição dos solventes polares apróticos: (a) acetonitrila, (b) tetraidrofurano (THF), (c) dimetilsulfóxido (DMSO), e (d) acetona, observa-se que quando o capacitor MOS de MCM-41 é exposto aos diferentes solventes às curvas CXV apresentam distorção e deslocamento respectivamente, onde a capacitância de acumulação foi menor para a acetonitrila, e a maior foi para acetona. Este comportamento pode ser devido ao fato de que as moléculas de acetonitrila são adsorvidas na superfície do MCM-41 por condensação capilar e por sua estrutura pequena é mais facilmente adsorvida que a acetona que é

uma molécula maior. A tendência de adsorção dos diferentes solventes apróticos no MCM-41 foi: acetonitrila < THF < DMSO < acetona.

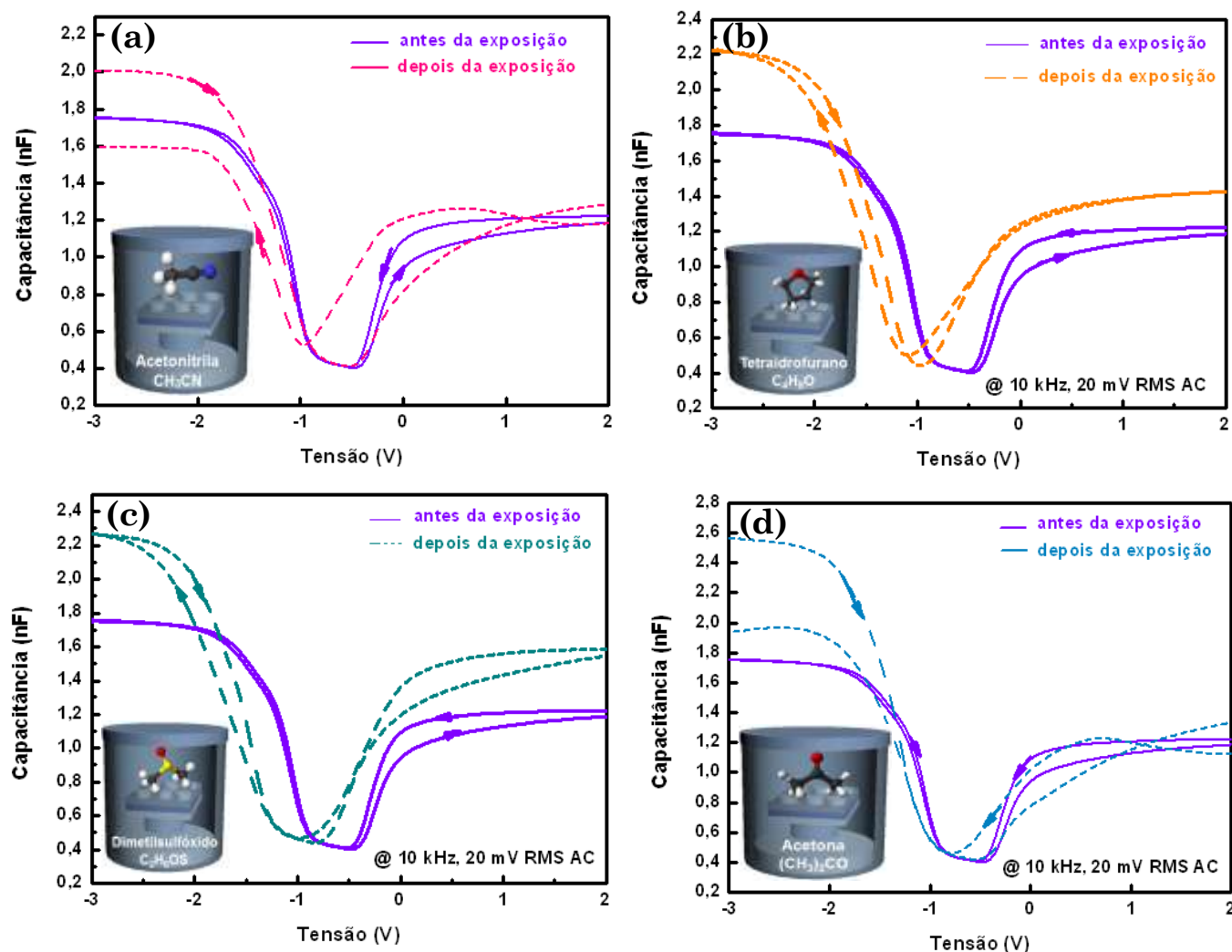


Fig. 3-25: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição dos solventes polares apróticos: (a) acetonitrila, (b) tetraidrofurano, (c) dimetilsulfóxido e (d) acetona por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.

Os solventes não polares não são doadores de hidrogênio e por tanto não formam pontes de hidrogênio, sua interação é um processo de fisorção.

A Fig. 3-26 mostra as curvas CXV do dispositivo capacitor MOS de MCM-41 sem e com exposição dos solventes não polares: (a) hexano, (b) tolueno, (c) xileno, e (d) clorofórmio. Observa-se que quando o capacitor MOS de MCM-41 é

exposto aos diferentes solventes às curvas CXV apresentam distorção e deslocação respectivamente, e que a capacitância de acumulação foi menor para o clorofórmio e a maior foi com hexano. Este comportamento provavelmente pode ser devido a que é mais fácil a superfície do MCM-41 adsorva as moléculas de cadeia linear neste caso o hexano que as moléculas com estrutura tetraédrica como o clorofórmio. A tendência de adsorção dos diferentes solventes não polares no MCM-41 foi: hexano>tolueno>xileno>clorofórmio.

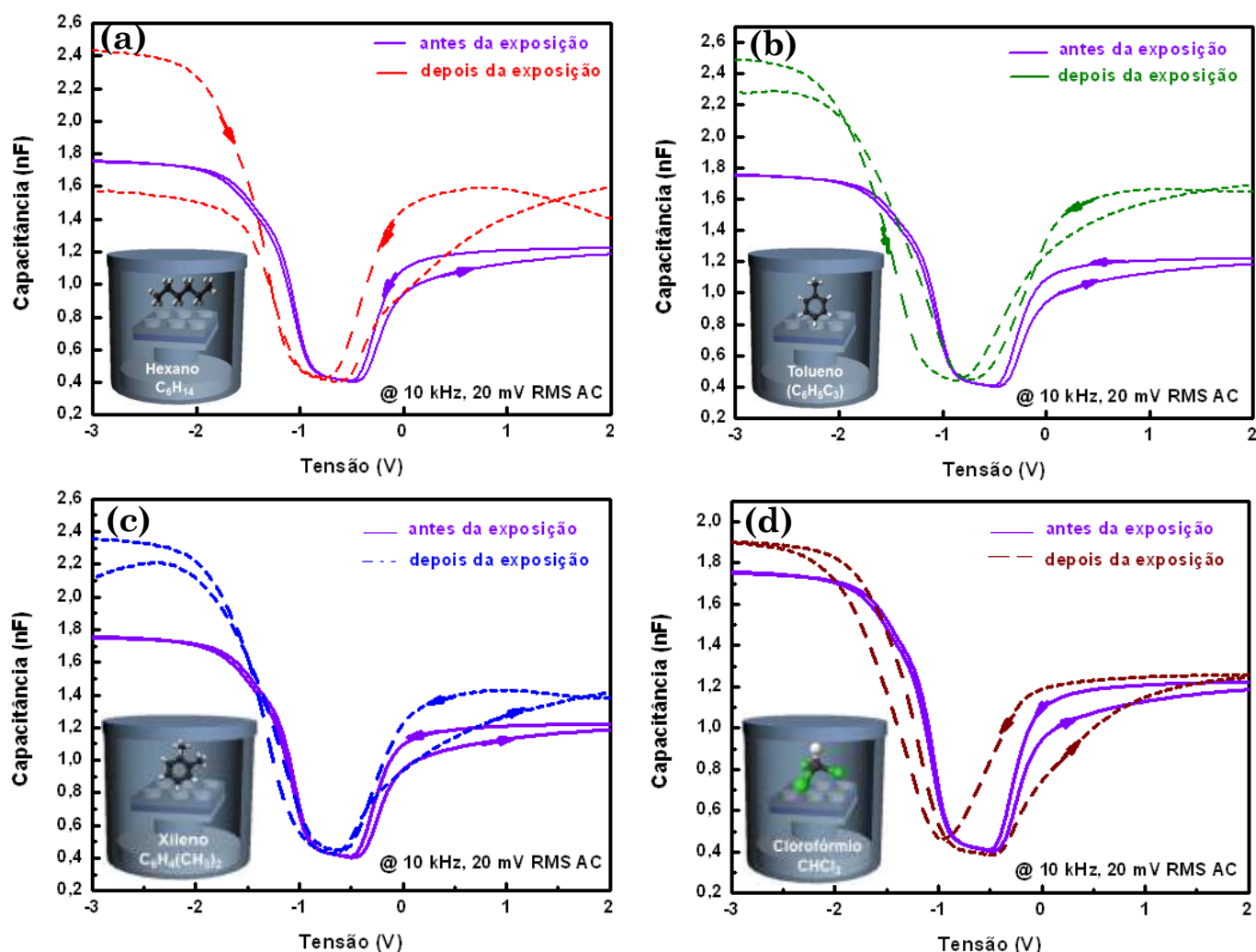


Fig. 3-26: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição dos solventes não polares: (a) hexano, (b) tolueno, (c) xileno e (d) clorofórmio por 30 minutos, medido com uma frequência de 10 kHz.

Estes resultados indicam que o dispositivo de capacitor MOS de MCM-41 interage com os diferentes solventes polares apróticos e solventes não polares que foi exposto, devido ao fato de apresentar variações na resposta da capacitância de aumento e diminuição. Também a resposta de capacitância é devida a diferentes fatores tais como: polaridade e constituição química do solvente a interação das moléculas de vapor dos solventes com os grupos silanóis da superfície da sílica.

As superfícies dos poros internos do MCM-41 são sensíveis à polarizabilidade do solvente mas são relativamente insensíveis às interações ácido-base, enquanto que as superfícies externas são sensíveis às propriedades ácido-base do solvente.

A Fig. 3-27 mostra uma representação esquemática da interação dos diferentes solventes com a superfície dos grupos silanóis da superfície do MCM-41 que pode ser de três formas: (a) ponte de hidrogênio, (b) interação de van der Waals, e (c) interação iônica [169].

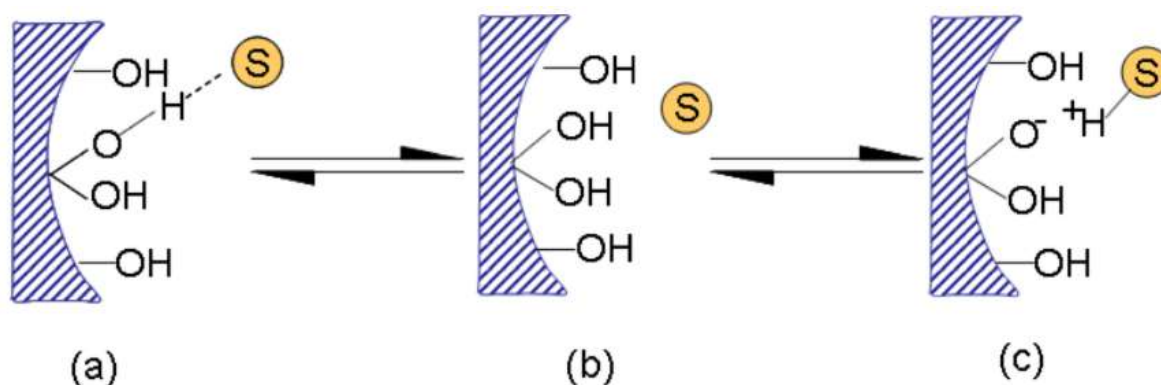


Fig. 3-27: Representação esquemática da interação de diferentes solventes com os grupos silanóis da superfície do MCM-41: (a) ponte de hidrogênio, (b) Interação de van der Waals, e (c) Interação iônica [169].

Outro fator importante na interação do MCM-41 com os diferentes solventes é a difusividade do gás através dos poros da superfície do material mesoporoso. Esta resposta depende da constituição química do solvente, da profundidade de penetração das moléculas do gás na superfície do material, como é mostrado na Fig. 3-28.

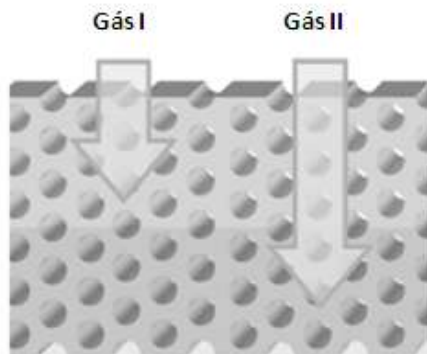


Fig. 3-28: Representação esquemática da difusividade de um gás em um material mesoporoso.

Outro parâmetro importante é a homogeneidade da superfície do filme e os eletrodos do dispositivo que tem que ter um tamanho adequado para poder evitar correntes de fuga que provavelmente interfere na resposta.

Com o objetivo de aumentar a densidade dos grupos silanóis na superfície do MCM-41 para ser mais sensível à umidade, nos fizemos a hidrólise do material da seguinte forma: 0,5 g de pó de MCM-41 foram colocados em refluxo com uma solução de HCl [0.1M] por 24 horas, depois lavado com água deionizada e secado. Posteriormente foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho.

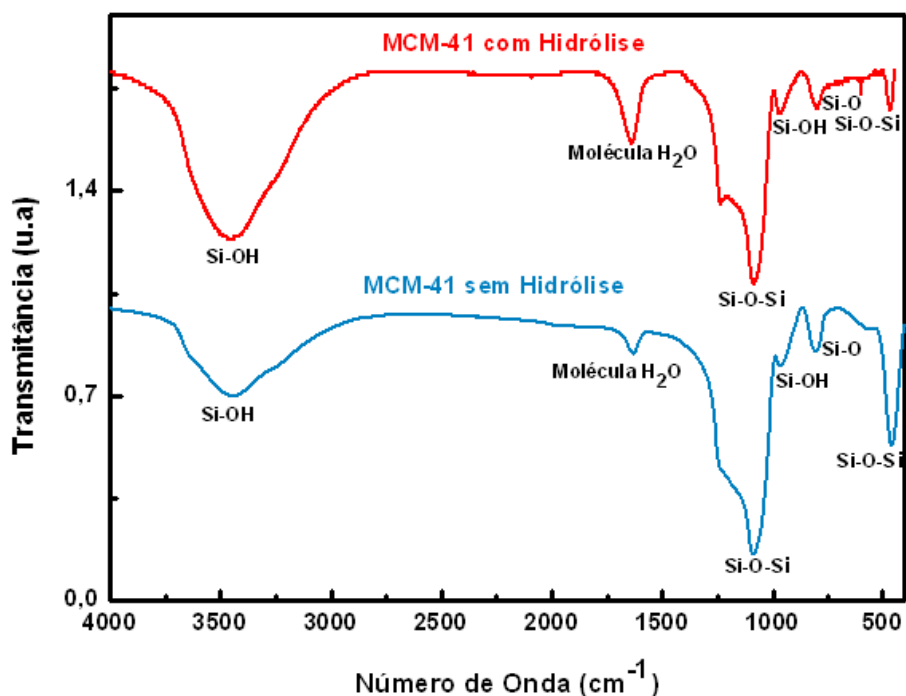


Fig. 3-29: Espectro de Infravermelho das amostras de MCM-41 sem e com hidrólise.

Os espectros de Infravermelho das amostras de MCM-41 sem e com hidrólise apresentam modos vibracionais na região de 4000 a 400 cm^{-1} , como mostra a Fig. 3-29.

Analisando os resultados podem observar que o MCM-41 com hidrólise as bandas Si-OH centrada em 3400 cm^{-1} e a da molécula de água em 1634 cm^{-1} foram mais amplas comparado com o espectro de MCM-41 sem hidrólise. Estes resultados indicam que o material de MCM-41 tem uma maior densidade de grupos O-H.

Após a hidrólise do MCM-41 foi desenvolvido um dispositivo tipo capacitor MOS com a seguinte configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO_2)/Al_200nm como mostra a Fig. 3-30 e foi comparado com um dispositivo exposto a (a) vapor de água e (b) com hidrólise. Primeiro foram medidas as curvas capacitância versus tensão (CXV) do dispositivo sem exposição com uma frequência aplicada de 1 MHz para ter um ponto de referencia e depois o dispositivo foi exposto as diferentes condições e foi medida novamente sua capacitância para observar seu comportamento.

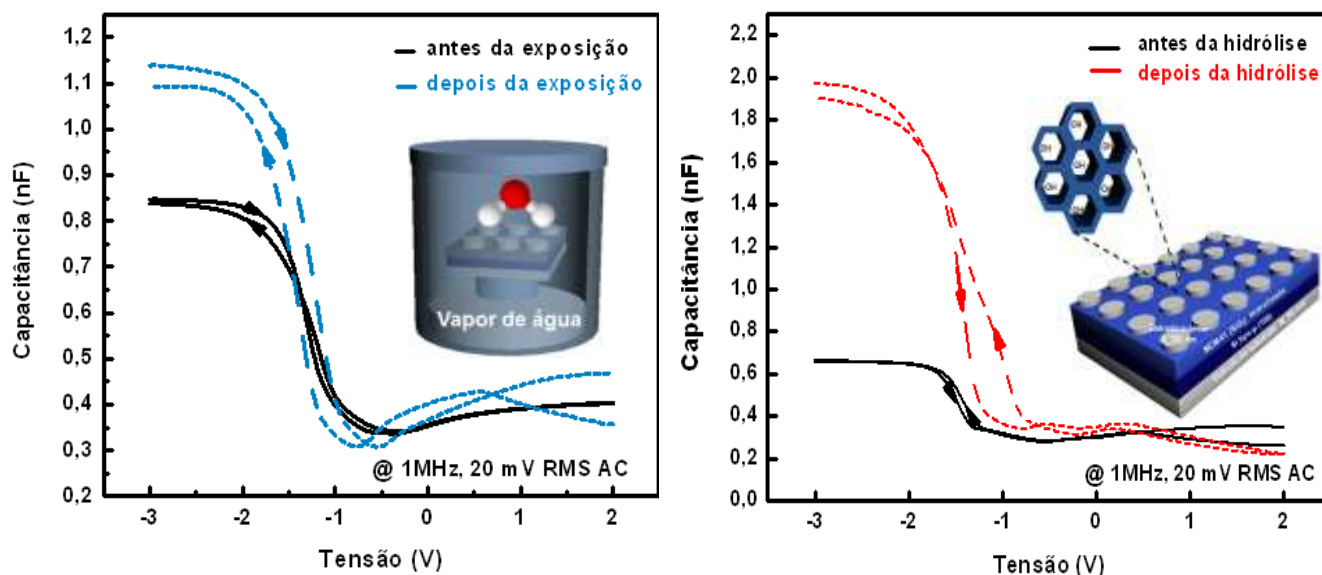


Fig. 3-30: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição: (a) vapor de água e (b) hidrólise, medido com uma frequência de 1 MHz.

Na Fig. 3-30 podemos observar que o dispositivo apresenta uma maior capacitância foi depois da hidrólise, assim, o ciclo de histerese foi mais amplo e deslocado comparado com o dispositivo exposto ao vapor de água. Este

comportamento provavelmente é devido a que se tem uma maior densidade de grupos silanóis na superfície do MCM-41 hidrolisado. Os grupos silanóis que estão na superfície dos poros do MCM-41 atuam como sítios ativos, estes grupos silanóis formados durante a síntese do material. Quando a água é introduzida sobre a superfície do MCM-41, ela vai ancorar aos locais de hidratação, por ligações de hidrogênio. Nos estágios iniciais de adsorção, as moléculas de água se ligam aos grupos silanóis através de ligações de hidrogênio. Mais tarde, hidrogênios ligados a clusters de moléculas de água podem começar a formar-se como moléculas de água ligadas à água previamente adsorvida.

A Fig. 3-31 ilustra as possíveis estruturas dos diferentes grupos silanóis, denominados Q_{4-n} , em MCM-41 [91], onde n refere-se aos números de grupos hidroxila ligados a átomo de silício.

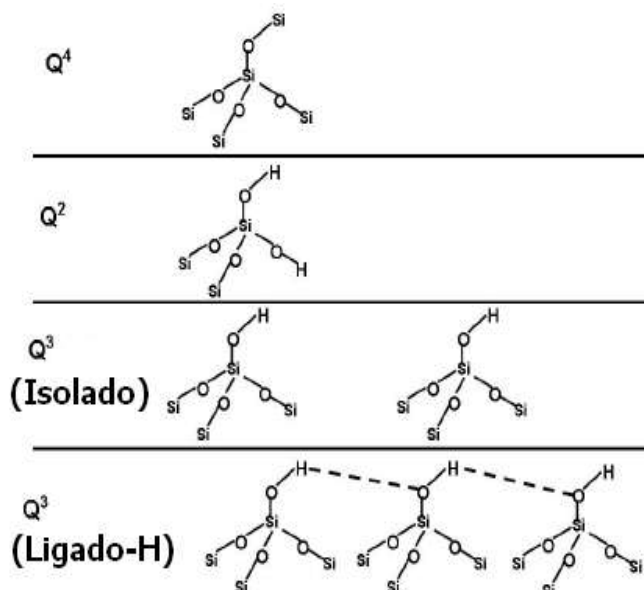


Fig. 3-31: Diferentes grupos silanóis em MCM-41[92].

Em todos esses grupos, o Si tem um arranjo tetraédrico com os 4 átomos ligados. No grupo Q^4 , a hidroxila não é envolvida. Este grupo é principalmente localizado dentro das paredes de poros do MCM-41. No Q^2 há 2 hidroxilas ligadas ao átomo de Si. Esse grupo contribui com uma fração muito pequena ao número total de grupos Q em MCM-41 (ao redor 3-5 % [93,94]). Do ponto de vista da adsorção de água, o mais importante grupo é o Q^3 que está preferentemente na superfície do material mesoporoso. Este grupo é o dominante em MCM-41 (cerca de 40-60% [93,94]). É proposto na literatura [95]

que os grupos hidroxilas estão apontando na direção do centro do poro. Q^3 poderia existir como grupo isolado ou ligado [96,97].

Também foram feitos testes, do dispositivo a exposição à radiação gama, para observar seu comportamento. Apresentamos uma mostra representativa deste fenômeno a 20 Hz e 1 MHz a diferentes condições.

A Fig.3-32 mostra o dispositivo do capacitor MOS de MCM-41 com a seguinte configuração: Al_65nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO_2)/Al_200 nm que foi exposto com doses de radiação de 5 mGy e 5 Gy. Primeiro foram medidas as curvas capacitância versus tensão (CXV) do dispositivo sem exposição da radiação gama com uma frequência aplicada de 20 Hz para ter uma referencia e depois o dispositivo foi exposto à radiação e foi medida novamente sua capacitância para observar seu comportamento.

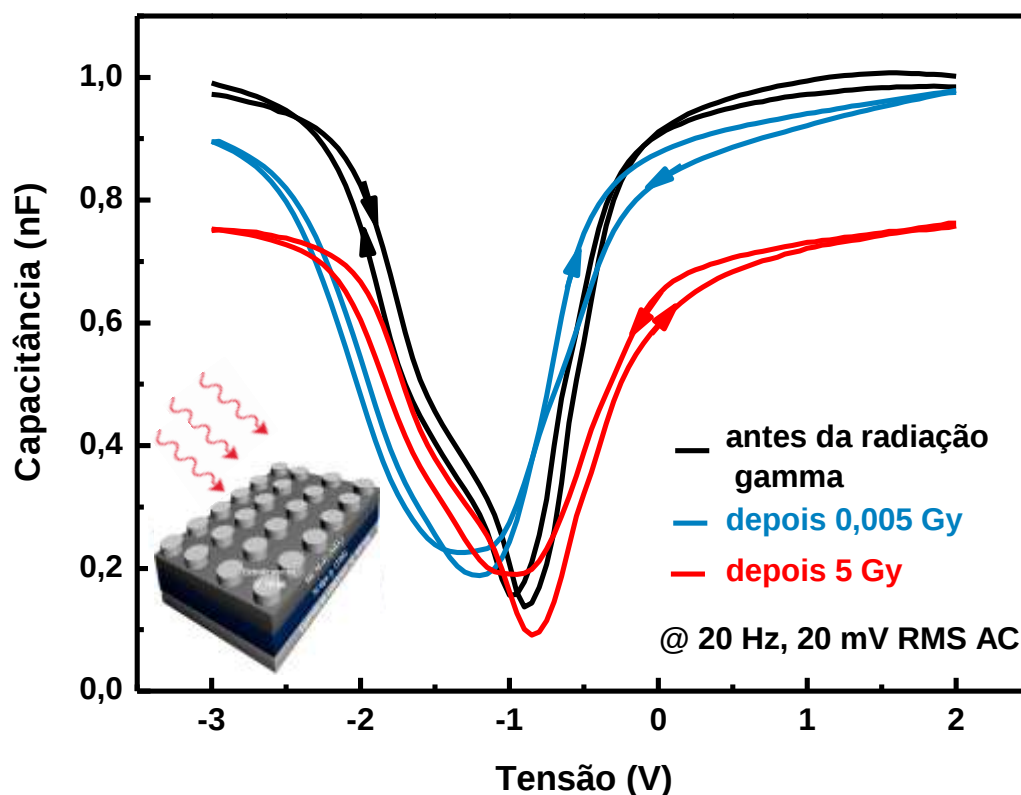


Fig. 3-32: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição da radiação gama radiação medido com uma frequência de 20 Hz .

Na Fig. 3-32 podemos observar que a capacitância de acumulação no dispositivo depois da radiação gama diminuiu-o como foi aumentando a dose de radiação. As curvas C-V apresentam um deslocamento e distorção.

O dispositivo do capacitor MOS de MCM-41 com a seguinte configuração: Al_65 nm/Si tipo p (100)/MCM-41 (SiO₂)/Al_200 nm como mostra a Fig. 3-33 foi hidrolisado e depois exposto a radiação gama com uma dose de 5 mGy. Primeiro foram medidas as curvas capacitância versus tensão (CXV) do dispositivo sem hidrólise e em seguida foi medido o dispositivo com hidrólise e finalmente exposto a radiação gama com uma frequência aplicada de 1 MHz.

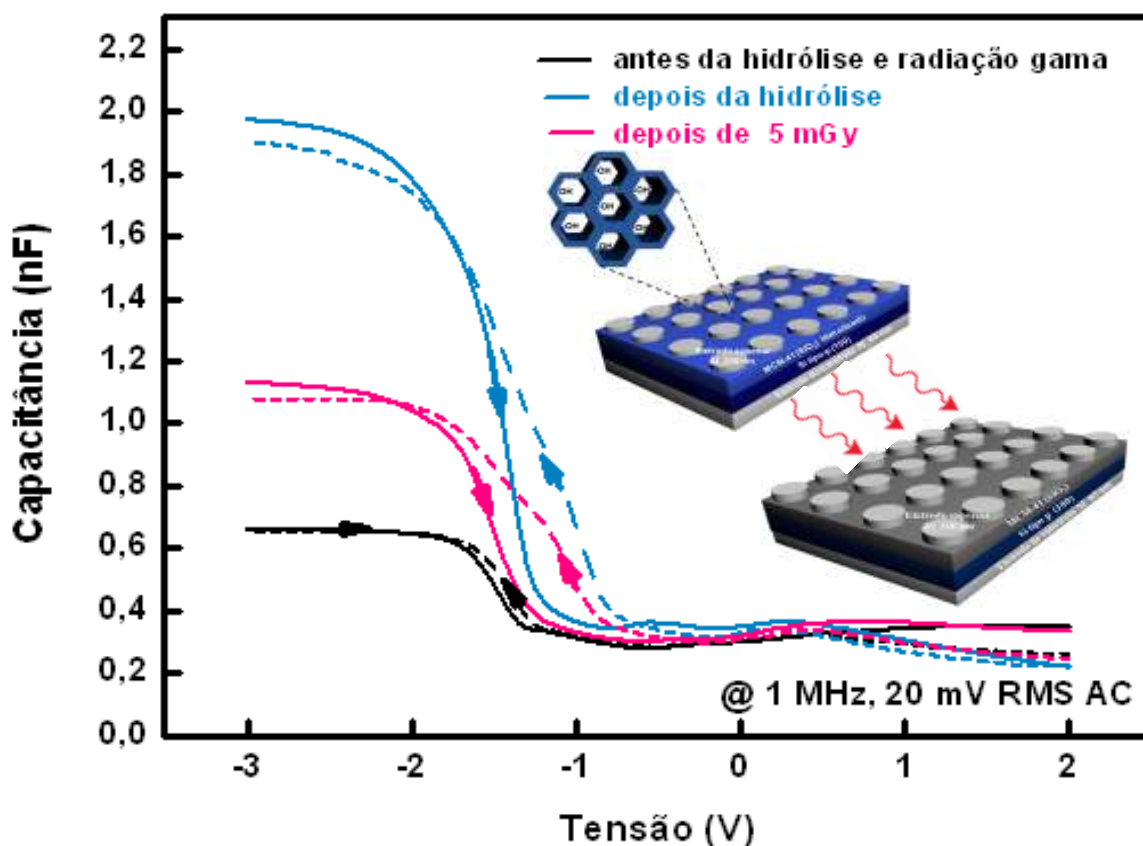


Fig. 3-33: Gráfico de Capacitância versus Tensão do capacitor MOS de MCM-41 antes e depois da exposição da hidrólise e radiação gama a 5 mGy, medido com uma frequência de 1 MHz.

Na Fig. 3-33 podemos observar que a capacitância de acumulação no dispositivo depois da hidrólise a capacitância aumento e depois da radiação gama a 5 mGy a capacitância diminuiu. As curvas C-V apresentam um deslocamento e distorção.

A diminuição da capacitância nos dispositivos expostos a radiação gama com diferentes condições como foi mostrado nas Figs. 3-32 e 3-33 são devidas provavelmente a quebra de moléculas de água na estrutura do MCM-41. Quando a superfície do material é irradiada com radiação gama as moléculas de água contidas na sua estrutura podem sofrer uma quebra homolítica e formar várias espécies tais como: H_2 , O_2 , H_2O_2 , $HO\cdot$, $OH\cdot$, H^+ , $H\cdot$, O , $HO_2\cdot$, etc, este fenômeno é chamado de radiólise de água, como se mostra na Fig. 3-34.

Os produtos totais da radiólise das moléculas de água são a formação de radicais livres altamente reativos, chamados: radical livre de hidrogênio ($H\cdot$), e radical livre hidroxil ($OH\cdot$). O terceiro radical livre da radiólise de água é formado quando o radical livre de hidrogênio interage com oxigênio molecular para formar espécies altamente reativas chamadas radicais hidroperóxido ($HO_2\cdot$), estes três radicais livres são o resultado da ionização das moléculas de água e radiólise.

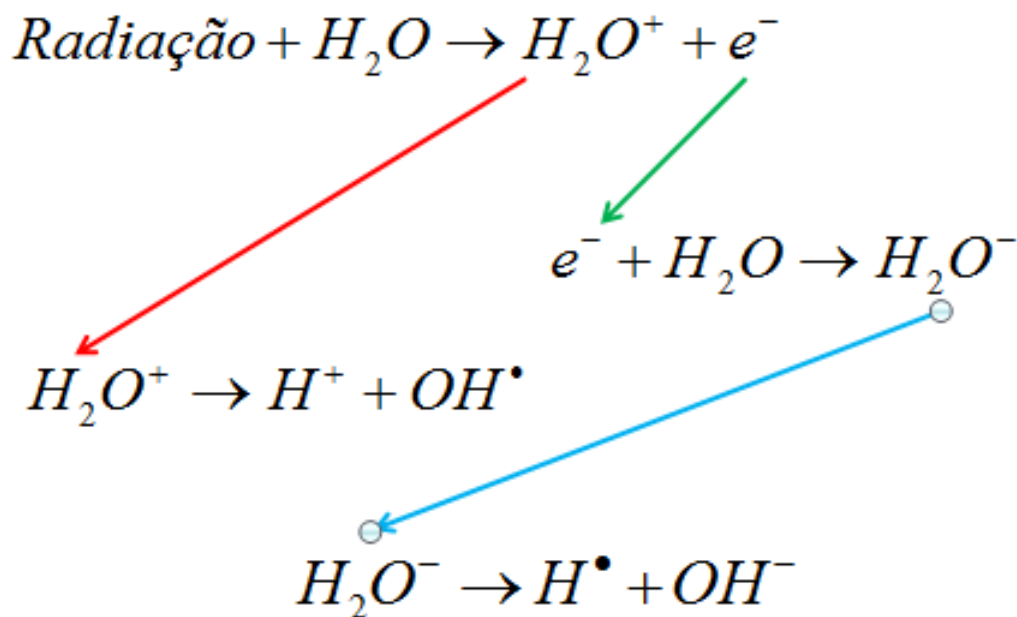


Fig. 3-34: Representação esquemática do processo de radiólise de água.

Outros fatores também podem ter influencia tais como: concentração de grupos silanol na superfície do material, defeitos na superfície da estrutura, intensidade da radiação, dose absorvida, velocidade da dose absorvida, [170] etc.

Capítulo 4 – Conclusões dos materiais

4.1 Conclusões

Nesta tese, foi apresentada a síntese e caracterização do material mesoporo MCM-41 para o desenvolvimento de dispositivos tipos capacitor MOS. Os objetivos que inicialmente foram propostos no desenvolvimento desta pesquisa foram alcançados nesta etapa do trabalho, e as conclusões obtidas são apresentadas abaixo na mesma sequência dos objetivos iniciais em que foram propostos.

4.1 .1 Conclusões do MCM-41

- 1) Foi sintetizado o material mesoporoso MCM-41 por meio do método Sol-Gel.
- 2) De acordo aos resultados analisados de raios-x, infravermelho, MEV, TEM e análises de adsorção das amostras de MCM-41 sintetizado concluímos que é de melhor qualidade comparada com da Sigma-Aldrich.
- 3) Devido às propriedades que apresenta o MCM-41 pode ser usado para desenvolver nanoestruturas híbridas, para produzir dispositivos nanoestruturados e estudar suas propriedades.

4.1.2 Conclusões do capacitor MOS de MCM-41

- 1) Foi possível obter um filme de MCM-41 sobre um substrato de Silício tipo p (100) pelo método químico. O revestimento dos filmes foi completo em toda a superfície do substrato.
- 2) Foi desenvolvido o dispositivo do filme de MCM-41 sobre um substrato de Silício usando a técnica de evaporação térmica para fazer os contatos metálicos de Alumínio usando máscaras.
- 3) A caracterização elétrica do dispositivo do filme de MCM-41 pelo método químico mostrou um comportamento de capacitor MOS. Nós observamos valores altos de capacitância por unidade de área, na faixa de $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ a 100 Hz. Por isso, é provável que a maior parte da resposta dielétrica nestes capacitores de MCM-41 é devido à água ligada fortemente formando camadas paralelas ao substrato de silício.
- 4) O dispositivo de capacitor MOS de MCM-41 apresentou uma interação com os diferentes solventes. Também, o dispositivo apresentou sensibilidade à exposição da radiação gama.
- 5) Pode-se aumentar a concentração dos grupos silanol na superfície do MCM-41 através da hidrólise, sendo mais sensível a umidade e portanto, na resposta da capacitância do dispositivo.
- 6) Estes dispositivos tem um potencial para o desenvolvimento de capacitores de valor alto, sensores químicos e físicos, e biossensores.

4.2 Perspectivas

Dada a natureza do trabalho realizado no âmbito desta tese, as perspectivas de desenvolvimento que se apresentam são as seguintes:

- a) Desenvolver uma metodologia para poder obter um filme de MCM-41 com uma superfície homogênea.
- b) Desenvolver um capacitor MOS com o MCM-41 com hidrólise e verificar sua interação com solventes e radiação gama.
- c) Testar com outros gases e outras fontes de radiação a sensibilidade do dispositivo capacitor MOS de MCM-41.
- d) Desenvolver um capacitor MOS de MCM-41 com substratos flexíveis.
- e) Fazer estudos teóricos da interface de silício e MCM-41.
- f) Fazer testes de sensibilidade de antígenos e anticorpos com o capacitor MOS de MCM-41 para sua possível aplicação como sensor.
- g) Desenvolver um capacitor MOS de MCM-41 usando outros semicondutores.
- h) Desenvolver um capacitor MOS usando outros materiais mesoporosos.

Referências

- [1] Jenkins R and Snyder R. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. New York : Wiley, 1996. 432p.
- [2] Wales J and Sanger L, 2001, Óxido de Silício (IV), México, (disponível em: [http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_silicio_\(IV\)](http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_silicio_(IV))). Acessado em: 29 de Julho de 2012).
- [3] Pascual J.A, 1986, Estructura Cristalina de algunas sustancias covalentes, Valencia, (disponível em: <http://www.100ciaquimica.net/temas/tema4/punto4c.htm>). Consultado em: 29 de Julho de 2012).
- [4] Maex K, Baklanov M.R, Shamiryan D, Lacopi F. Brongersma S.H, and Yanovitskava Z.S, *J. Appl. Phys.*, **93(11)**, 8793-8813 (2003).
- [5] Robertson J, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **28**, 265–291 (2004).
- [6] Musić S, Filipović-Vinceković N, and Sekovanić L, *Braz. J. Chem. Eng.*, **28(1)**, 89-94 (2011).
- [7] Kempa T, Carnahan D, Olek M, Correa M, Giersig M, and Cross M, *J. Apply. Phys.*, **98**, 034310 (2005).
- [8] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., and Siemieniewska T, *Pure Appl. Chem.*, **57(4)**, 603-619 (1985).
- [9] Gregg S.J and Sing K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1991. 303p.
- [10] Mahendra P.K and Shinji I, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79(10)**, 1463-1475 (2006).
- [11] Gelb L.D and Gubbins K.E, *Langmuir*, **14(8)**, 2097-2111 (1998).
- [12] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C. D, Everett D.H, Haynes J.H, Pernicone N, Ramsay J.D.F, Sing K.S.W, and Unger K.K, *Pure & Appl. Chem.*, **66(8)**, 1739-1758 (1994).
- [13] Li W, Yue Q, Deng Y, and Zhao D, *Adv. Mater.*, **25**, 5129-5152 (2013).
- [14] Gutiérrez L-F, Hamoudi S, and Belkacemi K, *Catalysts*, **1**, 97-154 (2011).

- [15] ALothman Z.A, *Materials*, **5**, 2874-2902 (2012).
- [16] Kresge C.T, Leonowicz M.E, Roth W.J, Vartuli J.C, Beck J.S, *Nature*, **359**, 710-712 (1992).
- [17] Beck J.S, Vartuli J.C, Roth W.J, Leonowicz M.E, Kresge C.T, Schmitt K.D, Chu C.T.W, Olson D.H, Sheppard E.W, McCullen S.B, Higgins J.B, and Schlenkertl J.L, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992).
- [18] Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; and Kresge, C. T, *Chem. Mater*, **6**, 2317 (1994).
- [19] Dubois, M.; Gulik-Krzywicki, T. H.; and Cabane B, *Langmuir*, **9**, 673 (1993).
- [20] Sayari A, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **102**, 1-46 (1996).
- [21] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G.H, Chmelka B.F, and Stucky G.D, *Science*, **279**, 548-552 (1998).
- [22] Bagshaw S.A, Prouzet E, and Pinnavaia T.J, *Science*, **269**, 1242-1244 (1995).
- [23] Tanev P.T and Pinnavaia T.J, *Science*, **267**, 865-867 (1995).
- [24] Inagaki S, Koiwai A, Suzuki N, Fukushima Y, and Kuroda K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449-1457 (1996).
- [25] Sakamoto Y, Inagaki S, Ohsuna T, Ohnishi N, Fukushima Y, Nozue Y, and Terasaki O, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **21**, 589-596 (1998).
- [26] Fan J, Y C, Gao F, Lei J, Tian B, Wang L, Luo Q, Tu B, Zhou W, and Zhao D, *Angew. Chem.*, **115**, 3254-3258 (2003).
- [27] Kleitz F, Liu D, Anilkumar G.M, Park I-S, Solovyov L.A, Shmakov A.N, and Ryoo R, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 14296-14300 (2003).
- [28] Guan S, Inagaki S, Ohsuna T, and Terasak O, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5660-5661 (2000).
- [29] Garcia-Bennett A.E, Terasaki O, Che S, and Tatsumi T, *Chem. Mater.*, **16**, 813-821 (2004).
- [30] Guan S, Inagaki S, Ohsuna T, and Terasaki O, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **44-45**, 165-172 (2001).
- [31] Kimura T, Huang S, Fukuoka A, and Kuroda K, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3859-3866 (2009).
- [32] Jansen J.C, Shan Z, Marchese L, Zhou W, Puil N.v.d, and Maschmeyer Th, *Chem. Commun.*; 713-714 (2001).
- [33] Shigeno T, Nagao M, Kimura T, and Kuroda K, *Langmuir*, **18**, 8102-8107 (2002).
- [34] Gérardin C, Reboul J, Bonne M, and Lebeau B, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 4217 (2013).
- [35] Renzo F. D, Testa F, Chen J.D, Cambon H, Galarneau A, Plee D, and Fajula, F, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **28**, 437-446 (1999).

- [36] Davidson A, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 92-106 (2002).
- [37] Giraldo L.F, López B.L, Pérez L, Urrego S, Sierra L, and Mesa M, *Macromol. Symp.*, **258**, 129-141 (2007).
- [38] Kuroda K, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, 73-108 (2004).
- [39] Wang W, Qi H, Long H, Wang X, Ru H, *J. Mater.Chem.*, **2**, 5363-5370 (2014).
- [40] Onida B, Borello L, Fiorilli S, Bonelli B, Areán C.O, Garrone E, *Chem. Commun*, 2496-2497 (2004).
- [41] Geng W, Li X, Li N, Zhang T, Wang W, Qiu S, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3301-3305 (2006).
- [42] Zhang H, Zhang P, Ye K, Sun Y, Jiang S, Wang Y, Pang W, *J. Lumin.*, **117**, 68-74 (2006).
- [43] Sánchez A, Morante-Zarcero S, Pérez Quintanilla D, Sierra I, Hierro I, *Electrochim. Acta*, **55**, 6983-6990 (2010).
- [44] Taniguchi J, Fujii R, and Suzuki M, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **150**, 032108 (2009).
- [45] Casadonte F, Pasqua L, Savino R, and Terracciano R, *Chem. Eur. J.*, **16**, 8998-9001 (2010).
- [46] Cucinotta F, Carniato F, Paul G, Bracco S, Bisio C, Caldarelli S, Marchese L, *Chem. Mater*, **23**, 2803-2809 (2011).
- [47] Vengatesan M.R, Devaraju S, Dinakaran K, Alagar M, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7559-7566 (2012).
- [48] Bai H, Li X, Hu C, Zhang X, Li J, Yan Y, Xi G, *Sci. Rep.*, **3**, (2204), 1-7 (2013).
- [49] Edler J. K, Reynolds P.A., White J.W., and Cookson D, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**(1), 199-202 (1997).
- [50] Corma A, *Chem. Rev.*, **97**, 2373-2419 (1997).
- [51] Selvam P., Bhatia S. K., and Sonwane C. G, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 3237-3261 (2001).
- [52] Martínez-García J and Pérez-Pariente J, **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones**, España: Universidad de Alicante. Servicio de Publicaciones, 2003. 202p.
- [53] Inagaki S, Guan S, Ohsuma T, and Terasaki O, *Nature*, **416**, 304-307 (2002).
- [54] Brunauer S, Deming L, Deming W, and Teller E, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- [55] Slowing I.I, Viviero-Escoto J. L, Trewyn B. G., and Lin V. Y. L, *Mater. Chem.*, **20**, 7924–7937 (2010).
- [56] Bhattacharyya S., Lelong G., and Sabounji M.L, *J. Exp. Nanosci.*, **1**(3), 375-395 (2006).

- [57] Caro-Jara N., Mundaca-Urbe R., Zaror-Zaror C.; Carpinelli-Pavisic J., Aranda-Bustos M., and Peña-Farfal C, *Electroanalysis*, **25**(1), 308-315 (2013).
- [58] Cai Q., Zou W.Y., Luo Z.S., Wen Q.X., Pang W.Q., and Cui F.Z, *Materials Lett.*, **58**, 1-4 (2003).
- [59] Vallet-Regi M and Balas F, *Open Biomed. Eng. J.*, **2**, 1-9 (2008).
- [60] Sen T, Jana S, Koner S, and Patra A, *J. Phys. Chem. C.*, **114**(2), 707-714 (2010).
- [61] Mori K, Tottori M, Watanabe K, Che M, and Yamashita H, *J. Phys. Chem. C.*, **115**(43), 21358-21362 (2011).
- [62] Mori K, Watanabe K, Fuku K, and Yamashita H, *Chem. Eur. J.*, **18**, 415-418 (2012).
- [63] Beck J.S, Vartuli J.C, Roth W.J, Kennedy J.C, Kresge G.J, and Schramm W.J, *Chem. Mater*, **6**, 1816-1821 (1994).
- [64] Chen C.Y, Burkett S.L, Li H.X, and Davis M.E, *Microporous Mater.*, **2**, 27-34 (1993).
- [65] Chen C.Y, Li H. X, and Davis M.E, *Microporous Mater.*, **2**, 17-26 (1993).
- [66] Huo Q.S, Margolese D.I, Ciesla U, Feng P.Y, Siesger P, Leon R, Petroff P.M, Schuth F, and Stucky G.D, *Nature*, **368**, 317-321 (1994).
- [67] Huo Q.S, Margolese D.I, Ciesla U, Demuth D.G, Yeng P.Y, Gier T.E, Sieger P, Firouzi A, Chmelka B.F, Schuth F, and Stucky G.D, *Chem. Mater*, **6**, 1176-1191 (1994).
- [68] Becher P, **Emulsiones: Teoría y Práctica**. Madrid: Blume, 1972. 398p.
- [69] Schawrtz A.M, Perry J.W, and Berch J. **Surface Active Agents and Detergents**. New York: Robert E. Krieger. 19977. 869p.
- [70] Rosen M.J and Kunjappu J.T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. New York: Wiley, 2012. 616p.
- [71] Linfield W.M, **Anionic Surfactants**. New York: M. Dekker, 1976. 674p.
- [72] Jungermann E, **Cation Surfactants**. New York: M. Dekker, 1970. 652p.
- [73] Mittal K.L and Lindman B. **Surfactants in Solution**. New York: Plenum Press, 1999. 756p.
- [74] Becker P and M.J. Schick, **No-ionic Surfactants**. New York: Nova Science Publishers, Incorporated, 2010. 360p.
- [75] Shinoda K, Nakagawa T, Tamamushi B.I, and Isemura T. **Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties**. New York: Academic Press, 1963. 320p.
- [76] McBain J.W. Salmon C.S, *J. Am. Chem.*, **42**, 426 (1920).
- [77] Hartley G.S, *Kolloid-Z*, **88**, 33 (1939).
- [78] Gutmann H and Kertes A.S, *Colloid Interface Sci.*, **51**, 406 (1975).
- [79] Clemens B, Xiaob C, Radha N, and Mostafa A, *Chem Rev.*, **105**, 1025-1102 (2005).

- [80] Liu J, Kim A.Y, Wang L.Q, Plamer B.J, Chen Y.L, Bruinsma P, Bunker B.C, Exarhos G.J, Graff G.L, Rieke P. C, Fryxell G. E, Virden J.W, Tarasevich B. J, and Chick L.A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **69**, 131-180 (1996).
- [81] Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, and Lindman B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. John Wiley & Sons, Ltd., England, (2003).
- [82] Pasquali R. C, Bregni C, and Serrao R, *Acta Farm. Bonaerense*, **24**, 19-30 (2005).
- [83] Elworthy P.H, and Mysels K.J, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 331 (1966).
- [84] Raman N, Anderson M, and Brinker C, *Chem. Mater*, **8**, 1682 (1996).
- [85] Lin H and Mou C.Y, *Micropor. Mesopor Mater.*, **55**, 69-80 (2002).
- [86] Keene M.T.J, Gougeon R.D.M, Denoyel R, Harris R.K, Rouquerol J, and Llewellyn P.L, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2843-2849 (1999).
- [87] Kim J.M, and Ryoo R, *Chem. Mater*, **11**, 487 (1999).
- [88] Hitz S, and Prins R, *Ultrason. Sonochem*, **168**, 194-206 (1997).
- [89] Jabariyan S, and Zanjanchi M.A, *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 1087-1093 (2012).
- [90] Ilher R.K. **The chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. New York: Wiley, 1979. 896p.
- [91] Baute D, Frydman V, Zimmermann H, Kababya S, and Goldfarb D, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 7807-7816 (2005).
- [92] Vansant E.F, and Van Der Voort P.V.C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface**. Amsterdam: Elsevier, 1995. 553p.
- [93] Zhao X.S, Lu G.Q, Whittaker K, Millar G.J, and Zhu H.Y, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 6525 (1997).
- [94] Rathousky J, Zukalova M, Zukal A, Had J, and Czech C, *Chem. Commun.*, **63**, 1893 (1998).
- [95] Shenderovich I.G, Buntkowsky G, Schreiber A, Gedat E, Sharif S, Alberecht J, Golubev N.S, Findenegg G.H, and Limbach H. Hl, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 11924-11939 (2003).
- [96] Chen J, Li Q, Ding H, Pang W, and Xu R, *Langmuir*, **13**, 2050-2054 (1997).
- [97] Sever R.R, Alcala R, Dumesic J.A, and Root T.W, *Micropor. Mesopor Mater.*, **66**, 53-67 (2003).
- [98] Tatsch P.J. **Deposição de Filmes Finos**. Campinas: CCS UNICAMP, (2011). 22p.
- [99] Bandyopadhyaya R., Nativ R.E., Yerushalmi R.R., and Regev O, *Chem. Mater.*, **15**, 3619-3624 (2003).

- [100] Pevzner S., Regev O., and Yerushalmi R.R, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 420-427 (2000).
- [101] Sanchez C, Boissière C, Grosso D, Laberty C, and Nicole L, *Chem. Mater*, **20**(3), 683 (2008).
- [102] Hernández V.M., Sánchez G. O., Barbeyto B. R.M., Shmytko I.M., García P. M.M., Vázquez B. L., Martínez D. J.M., and Ruíz H. E, *Thin Solid Films*, **402**, 111-116 (2002).
- [103] Richman E. K., Brezesinski T., and Tolbert S. H, *Nature Materials*, **7**, 712-717 (2008).
- [104] Gimon K. M. E. and Balkus. J. K.J, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 111-118 (1998).
- [105] Nishiyama N., Tanaka S., Egashira Y., Oku Y., and Ueyama, *Chem. Mater.*, **15**, 1006-1011 (2003).
- [106] Domansky K, Liu J, Wang L-Q, Engelhard M.H, and Baskaran S, *J. Mater. Res.*, **16**, 2810-2816 (2001).
- [107] Wagner T, Krotzky S, Weib A, Sauerwald T, Kohl C-D, Roggenbuck J, and Tiemman M, *Sensors*, **11**, 3135-3144 (2011).
- [108] Swart J.W. **Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção CFS MOS**. São Paulo: SCSS e FEEC, (2006).
- [109] Nicollian E.H. and Brews J.R. **MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology**. Canada: John Wiley & Sons, 1982. 928p.
- [110] Dimitrijević S. **Understanding Semiconductor Devices**. New York: Oxford University Press, 2000. 592p.
- [111] Bentarzi. **Transport in Metal-Oxide-Semiconductor Structures**. Berlin: Springer-Verlag, 2011. 106p.
- [112] Hu C. C, 2009, *Electrical Engineering & Computer Science*. MOS Capacitor, Berkeley, (disponível em: <http://www.eecs.berkeley.edu>. Acessado em: 3 de Março de 2013).
- [113] Ma T.P. and Dressendorfer P.V. **Ionizing Radiation Effects in MOS Devices and Circuits**. New York: Wiley 1989. 587p.
- [114] Muller R.S and Kamins T.I. **Device Electronics for Integrated Circuits**. Canada: John Wiley & Sons, 1986. 528p.
- [115] Kern W, *RCA. Rev.*, **31**, 187-206 (1970).
- [116] Barron A. R. **Chemistry of Electronic Materials**. New York: Wiley, 2010. 400p.
- [117] Razeghi Manijeh. **Fundamentals of Solid State Engineering**. USA: Kluwer Academic Publishers, 2002. 792p.
- [118] Sanchez C, Boissière C, Grosso D, Laberty C, Nicole L. *Chem. Mater.* **20** (3), 683. (2008).

- [119] Lee H.S, Lee A. S, Baek K-Y, and Hwang S.S. **Low Dielectric Materials for Microelectronics**. Seoul, Korea: INTECH, Center for Materials Architecturing, Korea Institute of Science Technology, 2012.
- [120] Maex K, Baklanov R, Shamiryam D, Lacopi F, and Brongersma S.H, *J. Appl. Phys.*, **93**(11), 8793-8836 (2003).
- [121] Farrell R, Goshal T, Cvelbar U, Petkov N, and Morris M.A, *Electrochemical Soc. Interface*, 39-46 (2011).
- [122] Baklanov M.R and Maex K, *Phil. Trans. R. Soc.*, **A 364**, 201-215 (2006).
- [123] Jain A, Rogojevic S, Ponoth S, Agarwal N, Matthew I, Gill W.N, Persans P, Tomozawa M, Plawsky J.L, and Siminyi E, *Thin Solid Films*, **398-399**, 513-522 (2001).
- [124] Baskaran S, Liu J, Domansky K, Kohler N, Li X, Coyle C, Fryxell G.E, Thevuthasan S, and Williford R.E, *Adv. Mater.*, **12** (4), 291-294 (2000).
- [125] Fan H, Bentley H.R, Kathan K.R, Clem P, Lu Y, and Brinker C.J, *J. Non-Crystalline Solids*, **285**, 79-83 (2001).
- [126] Chen J.Y. Pan F.M, Cho A.T, Chao K.J, Tsai T.G, Wu B.W, Yang C.M, and Chang L, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(6), F123-F127 (2003).
- [127] Tsai T.G, Cho A.T, Yang C.M, Pan F.M, and Chao K.J, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (9), F116-F121 (2002).
- [128] Singh A.P, Gandhi D.D, Singh B, Simonyi E, Liniger E.G, Nitta S.V, Lane M.W, and Ramanath G, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 093502 (2009).
- [129] Hatton B.D, Lands Kron K, Hunks W,J, Bennett M.R, Shukaris D, Perovic D.D, and Ozin G.A, *Mater Today*, **9**(3), 22-31 (2006).
- [130] Singh R and Ulrich R.K, *The electrochem. Soc. Interface*, 26-30 (1999).
- [131] Lee S.J, Lee C.H, Kim Y.H, Luan H.F, Bai W.P, Jeon T.S, and Kwong D.L, *IEEE*, 303-308 (2001).
- [132] Wilk, G.D, Wallance R.M, and Anthony J.M, *J. Appl. Phys.*, **89**(10), 5243-5273 (2001).
- [133] Suchle J.S, Vogel E.M, Edelstein M.D, Richter C.A, Nguyen N.V, Levin I, Kaiser D.L, Wu H, and Bernstein J.B, 6th International Symposium on Plasma Process-Induced Damage, May 14-15, Monterey, CA, USA (2001).
- [134] Brinker C.J and George W. **Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. London: Academic Press, 2013. 912p.
- [135] Livage J, Henry M, and Sanchez C, *Solid State Chemistry*, **18**, 259-342 (1998).
- [136] Levy D and Esquivas L, *Adv. Matter*, **7**, 120 (1995).
- [137] Da Silva Jr., E.F, Nishioka Y, and Ma T.P, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **34**, 1190 (1987).
- [138] Huo Q, Margolese D. I, and Stucky G.D, *Chem. Mater*, **8**, 1147-1160 (1996).

- [139] Sapag, K. y Rocha, J. V, INQUIMAE-UBA, (2012).
- [140] Brunauer S, Deming L, Deming W, and Teller E, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- [141] Sing, K.S.W, Everett D.H, Haul R.A.W, Moscou L, Pierotti R.A, Rouquerol J, and Siemieniewska T, *Pure Appl. Chem.*, **57** (4), 603-619 (1985).
- [142] Rouquerol F, Rouquerol J, and Sing K. **Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications. San Diego :** Academic Press, 1999. 646p.
- [143] Brennan E. 2006. Mesoporous Sílice. (Disponível em: <http://eoin-brennan.com/Content/GraphicDesign.html>. Acessado em: 5 de Agosto de 2012).
- [144] Lebeau B, Fowler C. E, Hall S. R and Mann S.J, *Mater. Chem.*, **9**, 2279-81 (1999).
- [145] Nishiyama N, Tanaka S, Egashira Y, Oku Y and Ueyama K, *Chem. Mater*, **14**, 4229-34 (2002).
- [146] Hillhouse H. W, Egmond van J. W, Tsapatsis M, Hanson J. C and Larese J.Z, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **44-45**, 639-43 (2001).
- [147] Owaga M, *Chem. Commun.*, 1149-50 (1996).
- [148] Olaseni S. E, Olalade N. A, Aboluwoye C. O and Osundiva M. O, *Chem. Sci. J.*, **CSJ-52**, 1-11 (2012).
- [149] Li W, Han Y-C, Zhang J-L and Wang B-G, *Colloid J.*, **67**, 159-63 (2005).
- [150] De Vasconcelos E.A and Da Silva E.F, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 1313-16 (1998).
- [151] Banys J, Kinka M, Macutkevicius J, Völkel G, Böhlmann W, Umamaheswari V, Hartmann M and Pöpl A, *J. Phys. Condens. Matter*. **17**, 2843–57 (2005).
- [152] Øye G, Axelrod E, Feldman Y, Sjöblom J, Stöcker M, *Colloid Polym. Sci.* **278**, 517–23 (2000).
- [153] Bueno P.R, Varela J.A and Longo E, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 4313–20 (2007).
- [154] Ma L and Yang Y, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 123503 (2005).
- [155] Baskaran S, Liu J, Domanasky K, Kohler N, Li X, Coyle C, Fryxell G.E, Thevuthasan S and Williford R.E, *Adv. Mater*, **12**, 291–4 (2000).
- [156] Jang J. H, Yoon S, Bok H.K, Jung Y-H and Oh S.M, *Appl. Phys. Lett.*, **152**, A1418-22 (2005).
- [157] Wang D-W, Du A, Taran E, Lu G.Q and Gentle I.R, *J. Mater. Chem.*, **22**, 21085–91 (2012).
- [158] Geng W, Li X, Li N, Zhang T, Wang W and Qiu S, *Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3301–05 (2006).
- [159] Innocenzi P, Martucci A, Guglielmi M, Bearzotti A, Traversa E and Pivini J.C, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1985–88 (2001).

- [160] Innocenzi P, Martucci A, Guglielmi M, Bearzotti A and Traversa E, *Sens. Actuators B*, **76**, 299–303 (2001).
- [161] Bearzotti A, Bertolo J.M, Innocenzi P, Falcaro P and Traversa E, *Sens. Actuators B*, **95**, 107-10 (2003).
- [162] Bearzotti A, Bertolo J.M, Innocenzi P, Falcaro P and Traversa E, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1969–72 (2004).
- [163] Gao G.H, Kawi S and He M.Y, *Chin. Chem. Lett.*, **16**, 1071–73 (2005).
- [164] Wang L, Li D, Wang R, He Y, Qi Q, Wang Y and Zhang T, *Sens. Actuators B*, **133**, 622–7 (2008).
- [165] Li L, Ying K.L, Zhi-Cheng Z and Lian-Yuan W, Li-Fang L and Wei L, *Chin. Phys. Lett.*, **27**, 050701 (2010).
- [166] Tu J, Li N, Geng W, Wang R, Lai X, Cao Y, Zhang T, Li X and Qiu S, *Sens. Actuators B*, **166-167**, 658–64 (2012).
- [167] Yuliarto B, Honma I, Katsumura Y and Zhou H, *Sens. Actuators B*, **114**, 109–19 (2006).
- [168] Takamuku T, Maruyama H, Kittaka S, Takahara S and Yamaguchi T, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2), 892-899 (2005).
- [169] Zhao H, Ma Y, Tang J, Hu J and Liu H, *J. Solution Chem.*, **40**, 740-749 (2011).
- [170] Cecal A and Humelnicu D., Hydrogen Output from Catalyzed Radiolysis of Water, Nuclear Power - Deployment, Operation and Sustainability, Dr. Pavel Tsvetkov, Romania. 2011.

Anexos

Anexo A

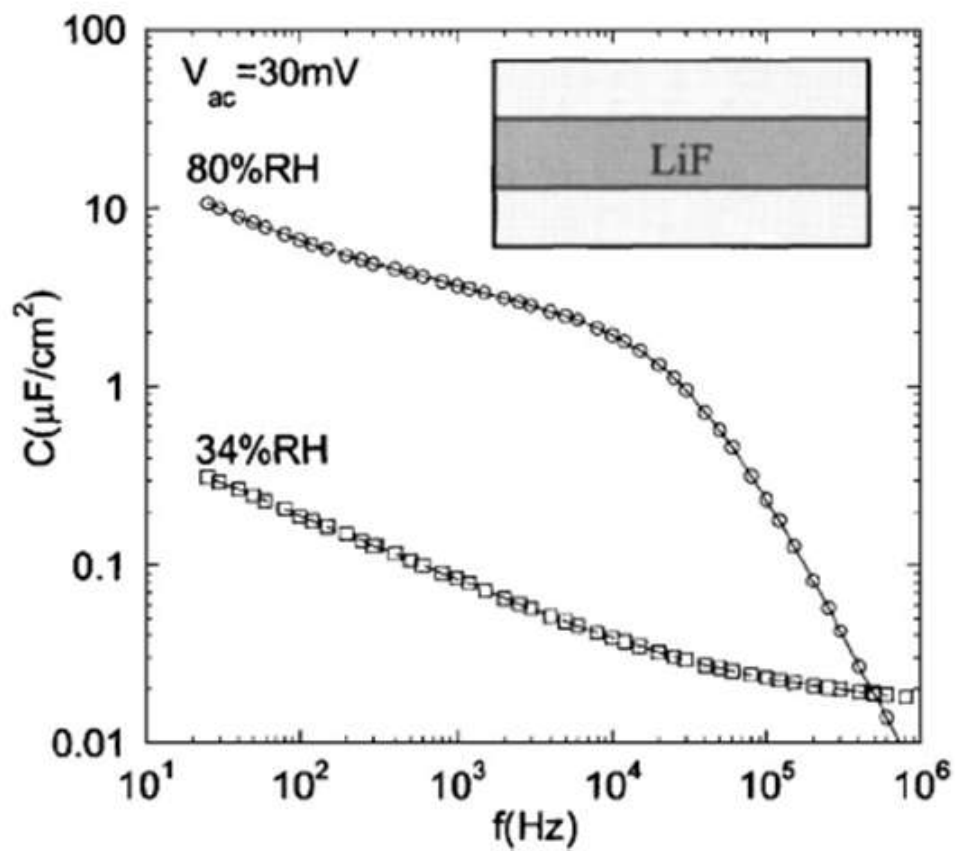


Fig. A-1: Capacitância específica versus frequência para um capacitor Cu/LiF/Cu medido a umidades relativas do 34% e 80% respectivamente feito por Ma L *et al.* [154].

Anexo B

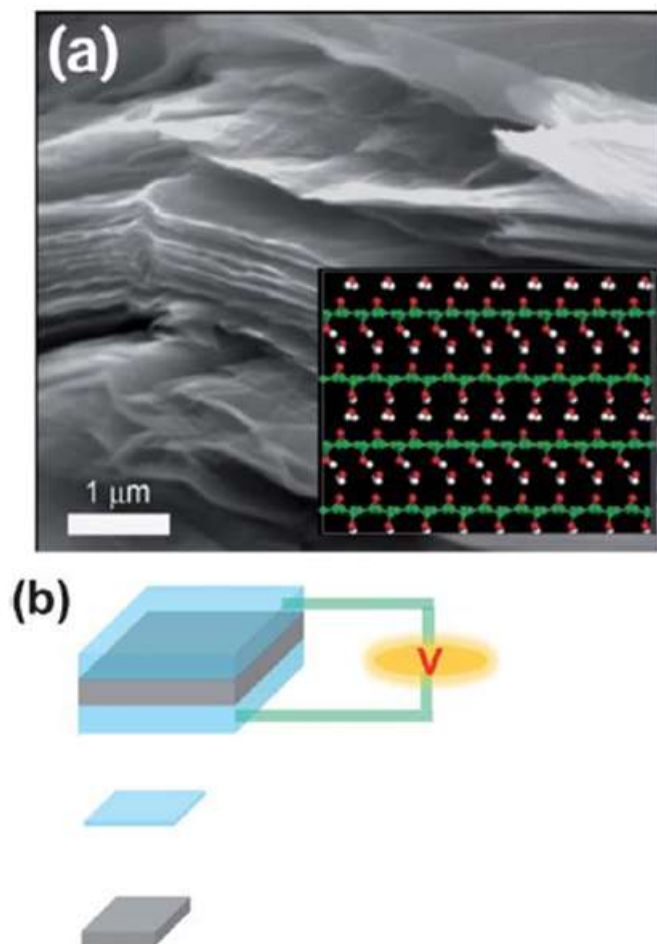


Fig. A-2: (a) Imagem do MEV da seção transversal de um filme de óxido de grafeno hidratado. A inserção mostra a ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e folhas de grafeno oxidado. (b) Representação esquemática mostrando a montagem de um capacitor dielétrico de água com um filme de óxido de grafeno hidratado como um espaçador dielétrico feito por Wang W-D *et al.* [157] .

Anexo C

Artigo publicado

Abaixo seguem o artigo publicado que foi incluído no presente trabalho de tese, como também a relação de trabalhos científicos apresentados em congressos internacionais.



Fig. A-3 Artigo 1

Anexo D

Apresentações em Conferencia Internacionais

[1] Y.P. Bernal, R. L. Juarez, E.A. de Vasconcelos, E.F. da Silva Junior and W.M. de Azevedo, Surface and Electrical Characterization of MCM-41 Based MOS Capacitors, XXII International Materials Research Congress (2013) Cancún, México.

[2] Y.P. Bernal, R. L. Juarez, E.A. de Vasconcelos, H.W. Leite Alves, E.F. da Silva Junior and W.M. de Azevedo, Surface and Electrical Characterization of MCM-41 Based MOS Capacitors, ICSFS17-The 17th International Conference on Solid Films and Surfaces (2014) Rio de Janeiro, Brasil.