

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Jorge Luiz Barbosa Maciel Júnior

TÍTULO: INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE SnO_2 e Al_2O_3
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS.

Bauru-SP

2010

Jorge Luiz Barbosa Maciel Júnior

INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE SnO_2 e
 Al_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS.

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e tecnologia de Materiais, sob Orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Bauru-SP

2010

Divisão Técnica de Biblioteca e Documentação

UNESP – Campus Bauru

Maciel Jr, Jorge Luiz Barbosa.

INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES
FINOS DE SnO_2 e Al_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS / Jorge Luiz Barbosa Maciel Júnior. Bauru,
2010.

110 f.

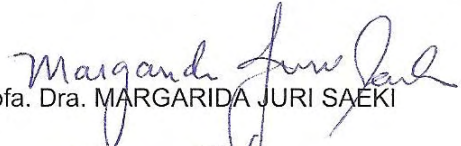
Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.

1. Dióxido de estanho. 2. Óxido de alumínio. 3.
Heterojunção. I. Universidade estadual paulista. Faculdade
de ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JORGE LUIZ BARBOSA MACIEL JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de fevereiro do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências de Botucatu, Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA do(a) Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JORGE LUIZ BARBOSA MACIEL JUNIOR, intitulado "INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE SnO_2 E Al_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI


Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI


Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA

*Dedico este trabalho aos meus Pais,
minha esposa Luciane Cristina e ao
meu filho Igor Felipe.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha esposa Luciane Cristina e ao meu filho Igor Felipe, aos meus pais Jorge Luiz e Luiza Aparecida pelo apoio, confiança e dedicação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela oportunidade, paciência e ensinamentos durante o período de trabalho.

A Prof^a. Dr^a Margarida Júri Saeki pela amizade, pela disponibilidade em ceder seu laboratório para produção de algumas amostras e pela realização das medidas de MEV. Ao Prof. Dr. Paulo Noronha e ao Ms. Cássio pela metalização das amostras analisadas por MEV. A Prof^a. Dr^a Lúgia de Oliveira Ruggiero por compartilhar seu laboratório e equipamentos e pela caracterização óptica das amostras. Ao Dr. Marcelo Nalin pela caracterização óptica na região do UV-Vis-NIR.

Aos colegas do Laboratório de Experimentos Eletro-ópticos em Materiais Leandro Ravaro, Vitor Lima, Evandro Moraes, Emerson Floriano, Viviany Geraldo, Marcos Pinheiro, Tatiane Pineiz, e Julio César pelo companheirismo, por todo o auxílio e discussões.

Aos meus familiares: Alípio Prado, Aparecida Prado, Richard Costa, Larissa Costa, Altamiro Costa, Irene Costa, Isaac Jesus, Célia Regina, Danilo Maciel, Joice Maciel, Ruth Maciel, Daniela Maciel, Marcus Pereira, Bruna Maciel e Breno Maciel.

Aos meus amigos: Ricardo Borgue, Elton Peran, Márcio Francisco, Rafael Ferreira e Fernando Mazivieiro.

A FAPESP e CNPq, possibilitando a realização deste trabalho, e a CAPES pela concessão da bolsa.

A todos que acreditaram em mim e me apoiaram de alguma forma.

Resumo

A proposta deste trabalho é a investigação das propriedades elétricas e ópticas de filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) obtidos via sol-gel e por solução alcoólica depositados via *dip-coating*, e, filmes de alumina (Al_2O_3) obtidos por deposição de filmes de alumínio (Al) via evaporação resistiva e tratamento térmico em diferentes ambientes, para promover a oxidação de Al. A investigação individual quanto às propriedades ópticas e elétricas desses materiais visa conhecer seu comportamento na forma de filmes, e estudar a região interfacial de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

As caracterizações estruturais dos filmes foram feitas por difração de raios-X (DRX), e, no caso dos filmes de alumina, utilizou-se também microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica. Nas caracterizações ópticas foram utilizadas técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta e no infravermelho próximo (UV-Vis-Nir).

Tanto os filmes obtidos por meio alcoólico como os obtidos via SGDC foram caracterizados como sendo de SnO_2 de estrutura tetragonal do tipo rutilo, sendo que os filmes obtidos via processo alcoólico apresentaram condutividade elétrica maior do que os filmes obtidos via SGDC. Os resultados referentes aos filmes finos de alumínio indicam que independentemente da quantidade de camadas de alumínio depositadas e da atmosfera de tratamento térmico, tem-se a oxidação do alumínio à alumina (Al_2O_3), sendo que a estrutura dominante depende da atmosfera de tratamento. A sua utilização como camada isolante no *gate* em dispositivo metal-óxido-semicondutor é viável, pois a corrente fonte-dreno apresenta valores significativamente maiores do que a corrente fonte-*gate*.

Palavra-chave: dióxido de estanho, alumina, evaporação resistiva, molhamento, filmes finos.

Abstract

The main goal of this work is the investigation of properties of tin dioxide (SnO_2) and alumina (Al_2O_3) thin films. The first one was obtained through the sol-gel process as well as alcoholic solution, via dip-coating. The alumina thin films were obtained by resistive evaporation of aluminum (Al) followed by thermal annealing in distinct atmospheres, to promote the Al oxidation. The individual investigation of optical and electrical properties of these materials aims the knowledge of their behavior as thin films, which allows studying the interface layer of the heterojunction $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Structural characterization of films was carried out by X-ray diffraction (XRD) technique and particularly on the alumina films, scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy were done. For the optical characterization, wide spectra were obtained, with spectroscopy from ultraviolet to near infrared (UV-Vis-Nir).

Either the films obtained in the alcoholic solution as well as via SGDC, where characterized as SnO_2 of tetragonal structure of rutile type, and the films obtained through alcoholic process present electrical conductivity higher than the films obtained via SGDC. Results on aluminum thin films indicate that independent on the amount of deposited aluminum and thermal annealing atmosphere, the oxidation of aluminum to alumina (Al_2O_3) takes place, but the dominant alumina structure depends on the thermal annealing atmosphere. Besides, its utilization as insulating layer at the gate of a metal-oxide semiconductor device is achievable, because the source-drain current is significantly higher than the source–gate current.

Keywords: tin dioxide, alumina, resistive evaporation, dip-coating, thin films

Lista de Ilustrações

Figura 1: Representação simbólica das bandas de energia nos condutores (a), para os casos de banda de condução parcialmente preenchida (i) ou sobreposição de bandas (ii), semicondutores (b) e nos isolantes (c). (Adaptada de Sze, 2001).....	19
Figura 2: Representação da cela unitária do SnO ₂ . (Geraldo V., 2001).....	24
Figura 3: Representação de um transistor de efeito de campo com uma camada metal-óxido-semicondutor (MOSFET). (Adaptada de Boylestad R. L., Nashelsky L., 2004).....	28
Figura 4: Redução dos portadores livres no canal devido ao potencial negativo no terminal do <i>gate</i> . (Adaptada de Boylestad R. L., Nashelsky L., 2004).....	29
Figura 5: representação do alinhamento das bandas do isolante e do semicondutor. a) antes e b) após o equilíbrio ser estabelecido.....	31
Figura 6: Diagrama da preparação da suspensão de SnO ₂ dopado com Sb ou sem dopagem.....	35
Figura 7: Fluxograma do procedimento para a formação de cada camada do filme fino.....	38
Figura 8: Fluxograma dos quatro procedimentos realizados para obtenção dos filmes finos de alumínio e a descrição dos tratamentos térmicos aplicados.....	41
Figura 9: Diagrama esquemático da amostra. (a) – vista lateral, (b) vista de topo. (Ravaro L. P. et al. 2006).....	42
Figura 10: Representação esquemática de um dispositivo (A) vista do topo com o diagrama esquemático das ligações elétricas e (B) transversal, utilizando como isolante no <i>gate</i> , alumina e contatos de estanho.....	44
Figura 11: Representação simbólica da difração de Raios X por um cristal.....	46
Figura 12. Interação da luz com um material hipotético.....	49

Figura 13: Estimativa do bandgap para amostra de SnO ₂ sem dopagem.....	51
Figura 14: Variação da densidade de buracos com a temperatura para cristais de zinco dopados com germânio (Blakemore, 1987).....	53
Figura 15: Difrátogramas dos filmes finos de SnO ₂ :12% Sb obtidos via SGDC. Todas as amostras possuem dez camadas de depósito e tratamento térmico em 550°C As linhas verticais indicam o ângulo de difração da referência de SnO ₂ , CRYSMET ID 137509 conforme indicado na legenda.....	56
Figura 16: Espectro no UV-Vis (A) e no infravermelho próximo (B), para o filme de SnO ₂ sem dopagem, obtidos por deposição em diferentes temperaturas.....	58
Figura 17: Gráfico de transmitância óptica no UV-Vis (A) e no infravermelho (B), para o filme de SnO ₂ :12% Sb.....	60
Figura 18: Corrente em função da voltagem medido na temperatura ambiente, para filmes com diferentes temperaturas de depósito. No detalhe, condutividade em função da temperatura de depósito.....	63
Figura 19: Corrente em função da voltagem para o filme de SnO ₂ :12%Sb, medida em vácuo de 10 ⁻³ Torr, na temperatura ambiente.....	65
Figura 20: Resistividade em função da temperatura para o filme de SnO ₂ :12%Sb.....	66
Figura 21: Difrátogramas dos filmes finos de SnO ₂ obtidos pelo processo alcoólico depositados via <i>dip-coating</i> . As linhas verticais indicam o ângulo de difração da referência de SnO ₂ , CRYSMET ID 491452 conforme indicado na legenda.....	67
Figura 22: Espectro na região do UV-Vis para os filmes finos de SnO ₂ . Preparados com precursor alcoólico.....	69
Figura 23: Corrente em função da voltagem para os filmes finos de SnO ₂ sem e com adição de NH ₄ OH.....	70

Figura 24: Curva com a tangente traçada pegando os pontos de maior temperatura, para o cálculo da energia de ativação (E_a).....	73
Figura 25: (i) difratograma do filme de alumínio com tratamento térmico em oxigênio (a) e em ar (b) e (ii) Difratograma do filme de alumínio sem tratamento térmico.....	75
Figura 26: Difratograma dos filmes de alumina obtidos com o procedimento (4a) (A) e com o procedimento (3a) (B). Ambos apresentaram estrutura tetragonal da alumina (os planos indicados estão de acordo com a ficha cristalográfica CRYSMET ID-477212).....	77
Figura 27: Difratograma do filme de alumínio após deposição da sexta camada: (A) pelo procedimento (4b') e (B) pelo procedimento (3c).....	79
Figura 28: Transmitância no infravermelho dos filmes oxidados à alumina (a) por tratamento em ambiente pelo processo (1) e (b) tratamento em oxigênio pelo processo (2).....	81
Figura 29: MEV da seção transversal do filme (4b') com a sexta camada, tratada termicamente em atmosfera de oxigênio, com aumento de 20000x.....	82
Figura 30: Micrografia com aumento de 20000 vezes dos filmes de alumínio com seis camadas e tratamento térmico em ar (A), processo (3c) e, em atmosfera de oxigênio (B), processo (4b').....	84
Figura 31: Fotografia dos filmes de alumínio tratados em temperatura de 550°C com tempos diferentes, que são denotados na imagem.....	85
Figura 32: Fotografias comparativas dos filmes com tempo de tratamento de 150 minutos (A), e com 300 minutos (B).....	86
Figura 33: Transmitância dos filmes finos de alumínio com tempos variados de tratamento térmico.....	87
Figura 34: Difratograma dos filmes de alumínio com espessura de 60nm tratados em 550°C.....	88
Figura 35: Difratograma dos filmes de alumínio com espessura de 250nm tratados em 550°C.....	89

Figura 36: Microscopia óptica magnitude 200x da heterojunção entre $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e, do filme de SnO_2 (B).....	92
Figura 37: Transmitância UV-Vis dos filmes de SnO_2 e da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	93
Figura 38: Corrente em função da voltagem para heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com espessura da camada isolante no <i>gate</i> de 170nm e no detalhe com espessura da camada isolante no <i>gate</i> de 70nm.....	94
Figura 39: Corrente em função da voltagem da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas fixas de 100K (A), 150K (B), 200K (C) e 250K (D).....	96
Figura 40: Corrente de fuga no <i>gate</i> em função da voltagem em temperaturas fixas de 100, 150, 200 e 250K.....	98
Figura 41: Relação das correntes do <i>gate</i> e do dreno em relação à corrente do dreno em função da voltagem.....	99

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer, para os filmes finos de SnO ₂ sem dopante, obtido em temperaturas diferentes de deposição, para direções principais.....	57
Tabela 2: Dados de resistividade e energia do gap.....	64
Tabela 3: Tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer, para os filmes finos de SnO ₂ , obtido pelo processo alcoólico depositados via <i>dip-coating</i>	68
Tabela 4: Cálculo de resistividade, energia do <i>bandgap</i> e condutividade para os filmes finos de SnO ₂ obtidos pelo meio alcoólico.....	71
Tabela 5: Comparação entre os ângulos dos difratogramas obtidos para os filmes produzidos pelos processos 1 e 2 e fichas de referência.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS

A = Absorbância ou Densidade Óptica

B = Alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima

θ = Ângulo de Bragg

q = Carga elétrica do elétron

α = Coeficiente de absorção

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

K = Constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas

k = Constante de Boltzmann

h = Constante de Planck

$I \times V \times T$ = Corrente em função da voltagem para diversas temperaturas

DRX = Difração de raios-X

E = Energia dos estados eletrônicos ocupados por elétrons

E_C = Energia da banda de condução

E_V = Energia da banda de valência

E_a = Energia de ativação do nível ionizado

E_g = Energia do Bandgap

E_F = Nível de Fermi

$h\nu$ = Energia do fóton incidente

L = Espessura do filme fino

ν = Frequência

hkl = Índices de Millar

I_a = Intensidade da luz absorvida no material

I_0 = Intensidade da luz incidente no material

I_r = Intensidade da luz refletida na interface do material

I_t = Intensidade da luz transmitida, após passagem pelo material

μ = Mobilidade eletrônica

N = Densidade de carga intrínseca

N_C = Densidade efetiva de estados

N_V = Densidade efetiva de estados na banda de valência

n = Múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação

Φ_{Sn} = Função trabalho do Sn

Φ_{SnO_2} = Função trabalho do SnO_2

R = Resistência elétrica

T = Temperatura

t = Tamanho médio dos cristalitos

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 – Propriedades elétricas dos materiais.....	19
1.2 – Propriedades do dióxido de estanho (SnO ₂).....	24
1.3 – Propriedades do óxido de alumínio (Al ₂ O ₃).....	27
1.4 – Heterojunção semiconductor-isolante.....	30
2. METODOLOGIA.....	33
2.1 – Preparação dos precursores.....	33
2.1.1 – Preparação da suspensão de SnO ₂	33
2.1.2 – Preparação da solução de SnO ₂ alcoólica.....	36
2.2 – Preparação do substrato de vidro.....	37
2.3 – Formação dos filmes finos.....	38
2.4 – Procedimentos utilizados para investigação dos filmes finos.....	39
2.4.1 – Variação da temperatura de deposição.....	39
2.5 – Produção dos filmes finos de alumina.....	40
2.6 – Deposição dos contatos elétricos.....	42
2.7 – Dispositivo simples para o estudo da heterojunção SnO ₂ /Al ₂ O ₃	43
2.8 – Caracterização estrutural.....	44
2.9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica.....	47
2.10 – Caracterização óptica.....	48
2.10.1 – Absorção óptica.....	49
2.11 – Caracterização elétrica.....	52
3. RESULTADOS.....	55
Parte A - Filmes finos de SnO₂.....	55
3.1 – SnO ₂ dopado com Sb, depositado em temperaturas diferentes, via SGDC.....	55
3.2 – Filmes finos de SnO ₂ obtidos pelo processo alcoólico via <i>dip-coating</i>	67

<u>Parte B</u> – Obtenção de filmes finos de alumínio por evaporação resistiva de alumínio e tratamento térmico.....	74
3.3 – Filmes finos de alumina com tratamento térmico diferentes.....	74
3.4 – Filmes finos de alumina com tempo de tratamento térmico diferentes.....	85
 <u>Parte C</u> - Heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	 91
 4. <i>CONCLUSÃO</i>	 100
 5. <i>REFERÊNCIAS</i>	 103

1 – Introdução

As invenções dos transistores bipolares de junção (TBJ) em 1948 (Bardeen, 1948; Bardeen, Brattain, 1948) e os circuitos integrados (CI) de 1958 (Letaw Jr, Bardeen, 1954; Bardeen, 1957), foram primordiais para o desenvolvimento da tecnologia metal-óxido-semicondutor (MOS), que a partir de 1965 (Grove et.al, 1965; Heine, 1965) impulsionaram os avanços tecnológicos da microeletrônica lógica e de controle. Algumas décadas após a introdução dos transistores no mercado, o desafio principal tem sido sua redução de tamanho (miniaturização), pois assim se tornam mais leves e ocupam menores espaços nas placas integradas de silício, reduzindo por consequência o tamanho dos equipamentos eletrônicos e o seu custo. A miniaturização tem se tornado um campo de pesquisa importante, para procurar materiais que mantenham as características eletrônicas em dimensões nanométricas (10^{-9}m). Dentro desta linha, um dos materiais que mais se destacou foi os semicondutores óxidos, por apresentarem propriedades interessantes para aplicação em dispositivos opto - eletrônicos (Francis, 1975), como alta transparência e boa condutividade elétrica (MacCambe, Wagner, 1975; Maruani, Merenda, Voos, 1975).

O efeito semicondutor foi descoberto em 1874 por Karl Ferdinand Braun em seus estudos com sulfetos metálicos (Sze, 2001)*. Hoje, os semicondutores são de fundamental importância para a microeletrônica lógica, e elaboração de dispositivos cada vez mais avançados. Desde a década de 1980, quando as operadoras de telefonia instalaram os primeiros cabos com fibras ópticas, os sistemas de telecomunicações vêm ampliando aceleradamente o emprego dos semicondutores (Greene, Kreutel, 1980; Tanaka, Maeda, Tanaka, 1980). Hoje, graças ao rápido desenvolvimento do laser de semicondutor e fibras ópticas, o mundo conta com a interligação por redes ópticas para transmissão de voz (telefonia), imagens (TV a cabo), dados e qualquer tipo de informação que possa ser

*Sze, 2001 apud Braun, 1874

convertido em luz. Entre os dispositivos semicondutores geradores de luz (LASER ou LED) (Nagatsuma, 1996), o laser é normalmente escolhido, pois seu sinal pode ser transmitido por longas distâncias com baixa taxa de perda (Udd, 1996).

1.1 – Propriedades elétricas dos materiais

O comportamento elétrico de alguns materiais está relacionado ao conceito quântico de banda de energia, a qual é formada quando os orbitais atômicos dos elementos interagem com orbitais atômicos de outros elementos, dando origem aos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes. A interação entre todos os orbitais moleculares, leva a uma situação em que a diferença de energia entre os orbitais moleculares próximos é tão desprezível que a distribuição de energia dos orbitais pode ser considerada contínua (Atkins, Paula, 2002). A Figura 1 apresenta um diagrama simplificado da estrutura de bandas para três tipos de materiais.

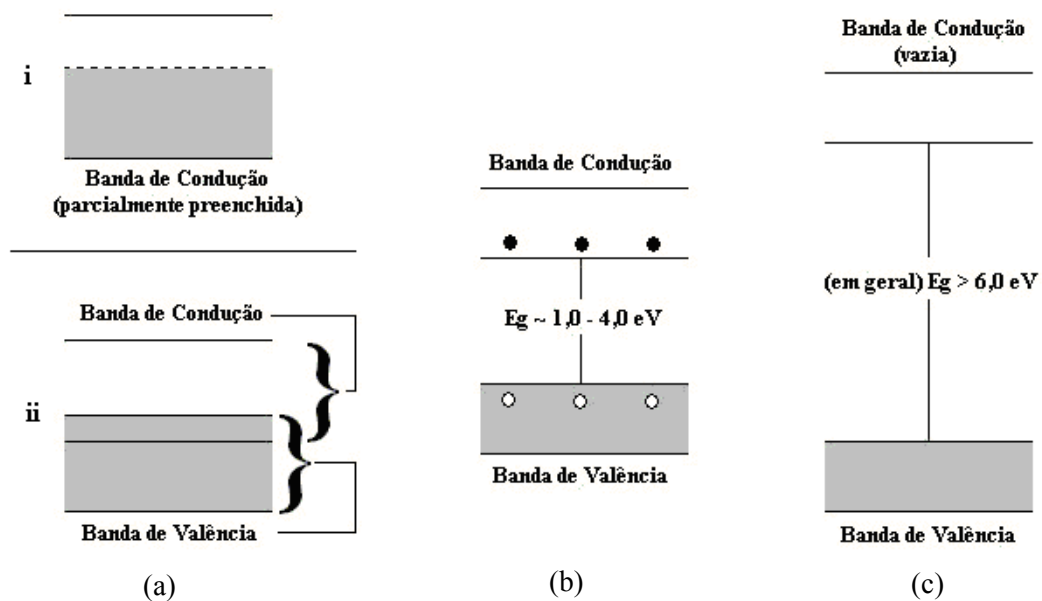


Figura 1: Representação simbólica das bandas de energia nos condutores (a), para os casos de banda de condução parcialmente preenchida (i) ou sobreposição de bandas (ii), semicondutores (b) e nos isolantes (c). (Adaptada de Sze, 2001).

Os metais e ligas são classificados como materiais condutores e apresentam alta condutividade elétrica. Como exemplo, tem-se que a condutividade do alumínio recozido de $35,4 \times 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ na temperatura de 25°C (Shackelford, 2008). A alta condutividade dos materiais condutores, de modo geral, está relacionada com a sobreposição da banda de valência com a banda de condução, situação (ii) da Figura 1(a), ou com o preenchimento parcial da banda de condução, situação (i) da Figura 1 (a). Como consequência a ocupação da banda de condução pelos elétrons não necessita de energia, independente da temperatura e, são livres para mover-se com facilidade. Assim, a condução elétrica nos metais e ligas pode ocorrer facilmente (Sze, 2001).

Os vidros, alguns polímeros e a maioria das cerâmicas são exemplos de materiais isolantes, pois apresentam elevadas resistências mecânicas e térmicas, mas possuem baixas condutividades elétricas, sendo da ordem de $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ na temperatura de 25°C para os vidros de SiO_2 (Shackelford, 2008; Askeland, Phulé, 2008). Em geral, os isolantes apresentam uma diferença entre a o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução (*bandgap*) acima de 6eV, como descrito na Figura 1 (c). É necessária alta energia para promover o elétron do nível mais alto da banda de valência para a banda de condução. Assim, embora os isolantes tenham estados vagos na banda de condução que podem aceitar elétrons, poucos deles ocupam estados da banda de condução efetivamente, contribuindo para a baixa condutividade elétrica (Sze, 2001).

Os materiais semicondutores possuem condutividades intermediárias em comparação com os metais e os isolantes (Grzeta, 2002). Um exemplo é o silício de alta pureza: apresenta condutividade da ordem de $4,0 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ e *bandgap* da ordem de 1,1 eV na temperatura de 25°C (Shackelford, 2008). Os semicondutores apresentam *bandgap* entre 1,0 - 4,0 eV, sendo que os semicondutores com *bandgap* baixo são chamados de *gap* estreito, e nesta categoria estão o Si, o Ge, com *bandgap* 0,66eV (Shackelford, 2008) e os compostos III-V,

como por exemplo, GaAs com *bandgap* da ordem de 1,4eV (Sze, 2001) e o InSb com 0,8eV (Ohtani et.al., 2003). Entre os de *gap* largo estão os compostos II-VI como ZnO de 3,3eV (Jun et.al., 2009) e os compostos IV-IV, como o SiC de 4,4eV (Peng, Ahuja, 2008). Todos os valores de *bandgap* mencionados são para temperatura de 25°C. SnO₂, com *bandgap* de 3,6eV, é considerado um semiconductor de *gap* largo (Rockenberger et.al., 2000). Como já mencionado, os semicondutores possuem diversas aplicações, tais como: transistores, circuitos integrados e dispositivos opto-eletrônicos (LED, lasers), pois permitem interação de sinais elétricos com luz (Askeland, Phulé, 2008).

A distribuição de energia dos elétrons em um sólido é explicada considerando-se a estatística de Fermi-Dirac. A função de distribuição de Fermi-Dirac, equação (1), que nos dá a probabilidade de que um estado eletrônico com energia E esteja ocupado por um elétron (Mello, Biasi, 1975), é dada por:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (1)$$

onde E_F é a energia do estado mais alto preenchido a 0 K, conhecido como nível de Fermi (Shackelford, 2008), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Em temperaturas ordinárias, o nível de Fermi tem probabilidade meio (1/2) de estar ocupado. O nível de Fermi pode ser entendido como o potencial químico do sólido para processos que envolvem transferência de carga elétrica.

A densidade eletrônica na banda de condução é obtida considerando a lei de distribuição de Fermi-Dirac para uma barreira de energia equivalente ao *bandgap* (E_g), sendo dada por:

$$N = \sqrt{N_C N_V} e^{(-E_g / 2kT)} \quad (2)$$

onde N , neste caso, representa a densidade de carga intrínseca, N_C é a densidade efetiva de estados e N_V é a densidade efetiva de estados na banda de valência. Num semiconductor intrínseco, para cada elétron promovido para banda de condução tem-se um buraco formado na banda de valência. Assim, a quantidade de elétrons (carga negativa) é igual à quantidade de buracos (carga positiva), e por isso temos o fator (kT) multiplicado por 2 na equação (2) (Shackelford, 2008). Quando a temperatura é aumentada, alguns elétrons adquirem energia suficiente para transpor o *bandgap* e passar para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Tanto os elétrons da banda de condução como os buracos da banda de valência contribuem para o transporte elétrico (Mello, Biasi, 1975).

A semicondução intrínseca é uma propriedade do material puro, como por exemplo, o silício que apresenta condução pela promoção térmica dos elétrons e formação de buracos, sem a presença de dopantes (impurezas). A semicondução extrínseca resulta da adição de dopantes. Existem dois tipos: “tipo-n”, quando portadores de carga negativa dominam, e “tipo-p”, no qual portadores de carga positiva dominam (Askeland, Phulé, 2008). Os dopantes podem substituir os átomos da rede cristalina (substitucional) ou instalar-se intersticialmente, promovendo a quebra das ligações covalentes entre os átomos da rede. A incorporação de um dopante com carga superior ao do átomo da rede (doador) leva à semicondução do “tipo-n” e na incorporação de impurezas aceitadoras, dopantes com carga inferior ao do átomo da rede, tem-se o “tipo-p” (Mello, Biasi, 1975). Tais impurezas modificam as propriedades elétricas e ópticas desses materiais.

Dióxido de estanho (SnO_2) é um material semicondutor que pode ser confeccionado na forma de filmes finos e tem sido amplamente utilizado em dispositivos opto-eletrônicos (Terrier et.al., 1997), sensores de gás (Heling et.al., 1997; Zakrzewska, Radecka, 2007), coletores solares e outros tipos de dispositivos, por apresentar características como alta transmitância óptica na região do UV-Vis (acima de 80%) (Dien, Laurent, Smith, 1999) e boa condutividade elétrica (Ray, Karanjai, Dasgupta, 1998). Como sensores de gás são usados no controle de emissão de resíduos tóxicos (CO , SO_2 , etc.), detecção de gases explosivos (H_2 , CH_4 , etc.) e combustão incompleta de gás liberado por automóveis, entre outros (Olsson, 2006). O sensor de gás tem como base de funcionamento a mudança na corrente elétrica, quando os gases poluentes são adsorvidos na superfície do semicondutor, atuando como aceitadores ou doadores de carga. Essa adsorção leva a uma variação na corrente, que é detectada pelo sistema, indicando a presença de determinados gases no ambiente.

Relevância do tema

Dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor, que mesmo na forma não dopada é do tipo-n. A combinação do suporte isolante de Al_2O_3 depositada por evaporação resistiva sobre o filme fino de SnO_2 depositado pelo processo de molhamento (*dip-coating*), possibilitará o estudo sobre a formação da região de depleção na interface deste sistema. Essa combinação poderá levar a formação de um transistor com propriedades eletro-ópticas interessante, pois o SnO_2 apresenta uma alta transmitância na região do visível e a alumina na sua forma de filme fino pode também apresentar essa característica. É relatado por outros autores (Jun et.al., 2000; Ogita, Iehara, Toshiyuki, 2003) que a superfície de defeitos não é observada entre a camada de Al_2O_3 e a camada semicondutora, se submetida a um tratamento térmico apropriado, formando uma camada isolante de alta qualidade dielétrica.

Para um entendimento mais amplo dessa combinação de materiais, fez-se necessário o estudo individual tanto do filme fino de SnO_2 como de alumina. O estudo inicial do comportamento elétrico e óptico desses materiais, apresentado aqui, possibilitará a elaboração do melhor procedimento para formação de uma camada isolante de alumina sobre o semicondutor SnO_2 , que contribuirá na construção de um transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET).

1.2 – Propriedades do dióxido de estanho (SnO_2)

Dióxido de estanho possui um *bandgap* de energia largo, da ordem de 3,5 eV (Rockenberger et.al., 2000), sendo um material semicondutor do tipo-n. Esta característica se deve à existência de vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho que agem como doadores na matriz de SnO_2 . A estequiometria de balanço de cargas na rede gera essas um excesso de elétrons. Sua estrutura cristalina é tetraédrica do tipo rutilo (Abello et.al., 1998), a mesma do mineral cassiterita, e sua cela unitária é constituída de dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio, conforme representada na Figura 2.

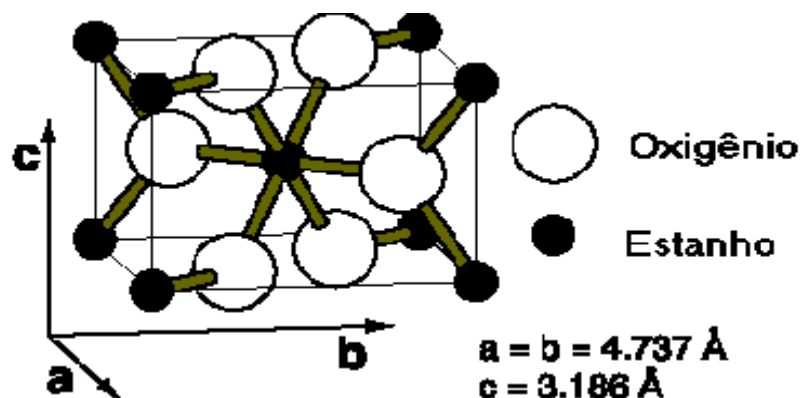


Figura 2: Representação da cela unitária do SnO_2 . (Geraldo, 2001)*

*Retirado de Geraldo, 2001 apud Martins et.al., 1995.

A dopagem é feita para modificarmos as propriedades ópticas e elétricas deste semicondutor, como por exemplo, a dopagem com antimônio (Sb) (Geraldo et.al., 2007), que existe em dois estados de oxidação, Sb^{+5} e Sb^{+3} (Terrier et.al., 1997). No estado de valência do íon antimônio Sb^{+3} propicia uma diminuição na condutividade do material, já que este faz três ligações covalentes ao invés de quatro como o Sn^{+4} . A ausência de um elétron para estabelecer a quarta ligação é compensada com o elétron existente na banda de condução (já que estão naturalmente em excesso no material, naturalmente do tipo-n), diminuindo a condutividade. Quando na rede cristalina de SnO_2 incorpora-se Sb^{+5} , há um aumento na condutividade do material, pois o íon pentavalente de antimônio faz as quatro ligações covalentes do íon estanho (Sn^{+4}), deixando um elétron livre que poderá ser promovido para a banda de condução, aumentando assim a condutividade do tipo-n. Esses íons de Sb podem ser incorporados na matriz facilmente, pois os raios iônicos são: 0,74 Å para o Sb^{+5} e 0,90 Å para o Sb^{+3} , sendo similares ao Sn^{+4} (0,83 Å) (Wang, 2005). O íon Sb^{+5} por ser menor do que o íon Sb^{+3} é mais suscetível à ser incorporado. O limite de solubilidade de Sb na matriz de SnO_2 é de aproximadamente 10% em relação ao átomo de estanho na matriz. Os filmes de SnO_2 apresentam coloração azul, devido as vacâncias de oxigênio presentes na matriz. Quando se dopa esse material com Sb, se a incorporação ocorrer na forma de íon aceitador Sb^{+3} , há uma diminuição na coloração desses filmes, já se a incorporação for de Sb^{+5} , leva um aumento na coloração azulada dos filmes (Liu et.al., 2000; Wang et.al., 2005). Uma aplicação interessante dos filmes de SnO_2 dopados com Sb, apresentado por Liu et.al. (2000), é que Sb modifica seu estado de oxidação, de Sb^{+5} (doador) para Sb^{+3} (aceitador), quando o gás H_2 é adsorvido na superfície do filme, sendo então que, esta dopagem induz uma melhor resposta, como sensor de gás de H_2 .

É importante mencionar que a parte deste trabalho com relação à dopagem com Sb, visa complementar o que foi feito em estudos anteriores, onde o limite de saturação do

antimônio na matriz de SnO_2 foi respeitado (Geraldo et.al., 2005). Neste trabalho, a dopagem adotada está acima do limite de saturação. Isso nos motivou a investigar se o comportamento elétrico, óptico e estrutural era muito diferente dos obtidos com os filmes abaixo do limite de saturação. Atualmente, a dopagem com antimônio vem sendo estudada teoricamente pelo grupo, através de simulação numérica da estrutura eletrônica.

Os filmes finos de SnO_2 utilizados neste trabalho foram obtidos de duas formas diferentes: pelo processo alcoólico (solução), sendo esta obtida pela dissolução do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em álcool etílico e pelo processo sol-gel, ambos os precursores foram depositados sobre um substrato via *dip-coating*. A deposição a partir de solução alcoólica de sal de estanho apresenta algumas vantagens em relação ao processo sol-gel, pois dispensa o processo de diálise e reduz bastante o tempo de síntese do material. Entretanto, o processo de diálise possui uma vantagem que é a utilização das membranas semipermeáveis, que servem para eliminar os íons indesejáveis, formados durante as etapas das reações (ex.: íons cloreto). O processo sol-gel é utilizado na confecção de uma variedade de materiais na forma de fibras, pós, xerogéis, aerogéis e filmes finos. Estes processos baseiam-se nas suspensões coloidais de partículas sólidas solvatadas em um líquido, o sol (formação de um material de fase dupla de um corpo sólido suspenso em um solvente) e formação de um gel úmido (Arfsten, 1984; Strawbridge, James, 1986). A partir da preparação da solução ou da suspensão podem-se produzir filmes por várias técnicas de deposição, tais como: *spin-coating* (rotação) (Lin, Wu, 1996), *spray-coating* (nebulização) (Gasparro et.al., 1998) e *dip-coating* (molhamento) (Liu et.al., 2000). O método a ser usado dependerá do tipo de substrato e propriedade física que se deseja, pois cada um desses métodos leva a filmes com propriedades diferentes, no que se refere à transparência e condutividade elétrica. A principal vantagem da técnica *dip-coating* é que podemos produzir filmes homogêneos além da possibilidade de revestir substratos de formas grandes e complexas.

O crescimento dos cristais sobre uma superfície (substrato) está relacionado com as espécies superficiais e organização das espécies adsorvidas. A investigação de como a temperatura influencia nesta organização da rede cristalina nos levou a produzir filmes finos em várias temperaturas diferentes de deposição pelo método *dip-coating*. Numa tentativa de buscar um melhor entendimento das propriedades ópticas dos filmes finos de óxidos metálicos, especialmente na região do infravermelho, fez uso da teoria clássica de Drude do gás de elétrons. Esta teoria explica principalmente o comportamento de reflexão nesta região do espectro pelos filmes com altas concentrações de portadores ($\cong 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), devido à ocorrência do fenômeno de ressonância plasma (Ascroft, Mermin, 1976).

1.3 – Propriedades do óxido de alumínio (Al_2O_3)

Óxido de alumínio (alumina) é um material que apresenta características interessantes para aplicação em eletrônica, devido as suas propriedades intrínsecas como alta constante dielétrica (ϵ/ϵ_0 em torno de 8,9 a 10) (Jun et.al., 2000), baixa corrente de fuga da ordem 800mA/mm (YuanZheng et.al., 2009), alta estabilidade térmica ($\sim 1000^\circ\text{C}$ para que o material apresente fraturas) e por possuir um *bandgap* de energia alto ($\sim 9\text{eV}$) (Ye et.al., 2004; YuanZheng et.al., 2009). Uma das aplicações da alumina na microeletrônica é como camada isolante nos transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET). Essa camada impede o contato direto do metal da porta (*gate*) do transistor com o semicondutor, possibilitando a regulação do canal de condução no semicondutor através da aplicação de tensão positiva e/ou negativa no *gate*. A Figura 3 representa o diagrama esquemático de um MOSFET do tipo depleção no canal n (Boylestad, Nashelsky, 2004).

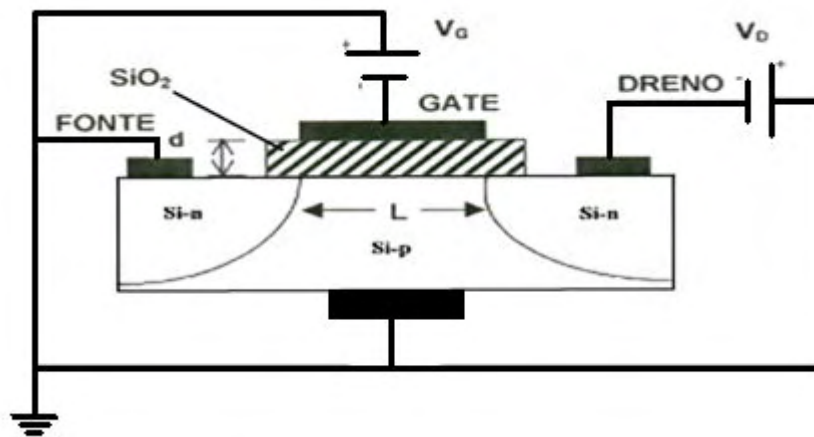


Figura 3: Representação de um transistor de efeito de campo com uma camada metal-óxido-semicondutor (MOSFET). (Adaptada de Boylestad, Nashelsky, 2004)

A camada isolante representada na Figura 3 é de óxido de silício (SiO_2), utilizada como *gate* no MOSFET. O substrato utilizado é condutor do tipo-p e na região próxima da fonte e do dreno, têm-se regiões do tipo-n. Quando se aplica uma diferença de potencial (ddp) entre a fonte e o dreno, temos a formação de um canal pela união entre a região do tipo-n da fonte com a do tipo-n do dreno. Este canal é denominado canal n (região de depleção) (Boylestad, Nashelsky, 2004). Quando aplicamos uma ddp no *gate*, positiva ou negativa, modulamos o fluxo de elétrons e/ou buracos através do canal n (Kusunoki et.al., 2009). Na Figura 4 está a representação do canal n, em que um potencial negativo é aplicado no terminal do *gate*.

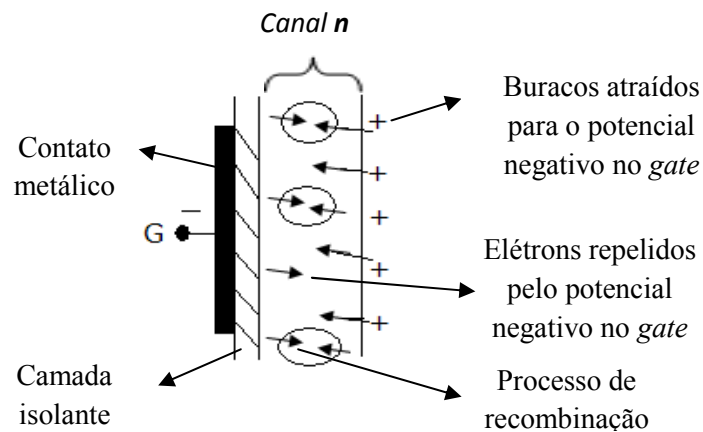


Figura 4: Redução dos portadores livres no canal devido ao potencial negativo no terminal do *gate*.
(Adaptada de Boylestad, Nashelsky, 2004)

Quando se aplica uma tensão elétrica na camada isolante origina-se uma região com cargas fixas que dará origem ao campo elétrico nesta região (Sedra, Smith, 2005). Por exemplo, quando aplicamos uma tensão negativa no *gate*, forçamos a polarização na camada isolante (capacitor), o que influirá na modulação da camada de depleção no semicondutor. O potencial negativo no *gate* tenderá a forçar os elétrons em direção ao substrato do tipo-p (cargas de mesmo tipo se repelem) e atrair os buracos tipo-p, sendo que este pode induzir um processo de recombinação. A condução pelo canal n é maior quando se aplica uma tensão negativa e menor, quando se aplica uma tensão positiva. A importância de utilizarmos uma camada isolante entre o *gate* e o semicondutor é a baixa corrente de fuga, pois quando se aplica um ddp entre o *gate* e a fonte (V_{GS}), forma-se um campo elétrico que impede que os elétrons fluam por essa região (Sedra, Smith, 2005), sendo assim, o campo modula a corrente.

Há uma infinidade de técnicas de deposição de filmes, tais como: evaporação em vácuo (Matolin et.al., 1996), deposição por vapor químico (CVD) (Duan et.al., 2009) e a técnica *sol-gel-dip-coating* (SGDC), pelos quais se produz fases diferentes de alumina tais como: AlO , Al_2O e $\alpha-Al_2O_3$. Em temperaturas de tratamento térmico mais elevadas podemos

obter $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fu, Cao, Zhu, 1999). Essas técnicas citadas utilizam o óxido de alumínio (alumina) para formar deposição dos filmes finos. Já o processo adotado neste trabalho parte da deposição de alumínio e tratamento térmico posterior para a formação de filmes finos de alumina. A região de oxidação do alumínio é apenas na superfície da camada de alumínio, o que pode contribuir para confecção de uma camada isolante muito fina no *gate* de dispositivos, possibilitando assim sua utilização nos circuitos integrados. Inicialmente evapora-se o metal alumínio, de alta pureza, sobre um substrato de vidro. Realiza-se então um tratamento térmico em diferentes atmosferas, ou seja, em ar ou em atmosfera de oxigênio, visando oxidação do alumínio à alumina. A alumina tem um ponto de evaporação de 2980°C (MSDS A2844), e assim a deposição desse material por essa técnica de deposição, seria inviável. Assim, optou-se neste trabalho pela evaporação inicial de alumínio metálico com posterior oxidação. Apesar do ponto de evaporação do alumínio em condições normais de pressão ainda ser relativamente alto (2327°C) (MSDS A2705), essa temperatura decai drasticamente com a pressão (Hatch, 1984), de modo que nas condições de deposição usadas neste trabalho, a temperatura de ebulição é inferior a 1000°C , facilitando a evaporação. A originalidade desse processo de formação dos filmes finos de Al_2O_3 está exatamente na utilização de processos simples de deposição e tratamento térmico, o que possibilita a utilização da técnica de evaporação como um processo de deposição de filmes finos de alumina.

1.4 – Heterojunção Semicondutor - Isolante

Como descrito anteriormente, as características elétricas dos materiais estão associadas ao nível de energia proibida (*bandgap*). Quando materiais com *bandgap* distintos são unidos como é o caso de um semicondutor e um isolante, temos a formação de uma região

denominada heterojunção (Enderlein et.al. 1999). Um diagrama de energia esquemático para uma heterojunção semiconductor-isolante genérica está representado na Figura 5.

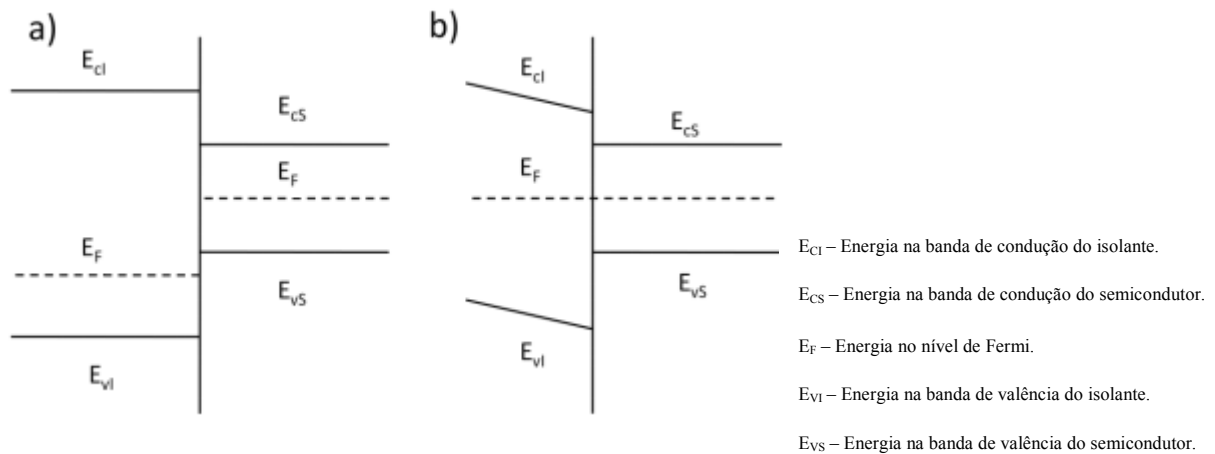


Figura 5: Representação do alinhamento das bandas do isolante e do semiconductor. a) antes e b) após o equilíbrio estabelecido.

A situação representada não é única situação possível, mas corresponde a uma situação típica (Enderlein et.al., 1999). Neste caso, a energia do *bandgap* do isolante é limitada (contida) pelo *bandgap* do semiconductor. O equilíbrio termodinâmico dos portadores de carga é atingido quando os mesmos migram do semiconductor para o isolante, considerando que o nível de Fermi do semiconductor tem inicialmente maior energia do que o do isolante. Assim têm-se o alinhamento do nível de Fermi de ambos os materiais no equilíbrio. Como o isolante possuía o nível de Fermi mais baixo, ao receber os portadores do semiconductor, ocorre o encurvamento da banda de valência e de condução do lado do isolante, conforme se pode observar na Figura 5 (b).

Neste trabalho, os filmes finos de SnO_2 e de alumina foram caracterizados pela técnica de difração de Raios-X (DRX), possibilitando o estudo da organização estrutural dos filmes, bem como a estimativa do tamanho do cristalito, calculados pela equação de Scherrer (Cullity, 2001; Sequinel et.al., 2009). As caracterizações ópticas foram feitas nas regiões do

UV-Vis (200-900nm) e no infravermelho (2000-5000nm), para análise da transmitância dos filmes, e relacionar com a variação da concentração de elétrons livres utilizando a teoria clássica de Drude (Ascroft, Mermin, 1976). Além disso, pelo comportamento do espectro de absorção é possível estimar a energia do *bandgap* para os filmes de SnO₂. O comportamento elétrico dos filmes finos de SnO₂ foi investigado pela técnica de variação de resistência em função da temperatura (25-300K), possibilitando a determinação da energia de ativação que corresponde a defeitos com níveis mais profundos de energia. Para a heterojunção SnO₂/Al₂O₃, foram feitas medidas de corrente em função da voltagem em vácuo. As caracterizações morfológicas foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes finos de alumina e, para heterojunção utilizou-se um microscópio óptico com magnificação de até 1000x.

2 – Metodologia

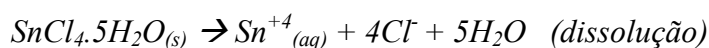
2.1 – Preparação dos precursores

2.1.1 – Preparação da suspensão de SnO_2

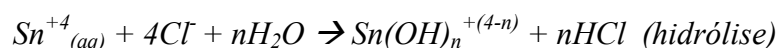
A suspensão coloidal ou sol é composta de duas fases, sendo a fase contínua do sistema denominada dispersante (líquido) e a fase descontínua denominada dispersa (sólido). Na fase dispersa, o diâmetro das partículas está compreendido entre 1nm e 100nm (Vogel, 2002). Já o colóide pode se transformar em gel quando se estabelece ligações químicas entre as partículas dispersas constituindo uma cadeia polimérica tridimensional permeada pelo dispersante, que no caso deste trabalho é a água.

A obtenção das partículas coloidais via sol-gel é esquematizada pelas reações abaixo:

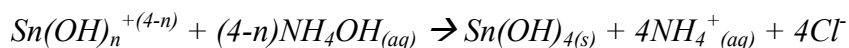
Etapa 1:



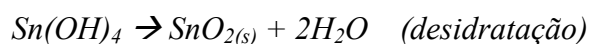
Etapa 2:



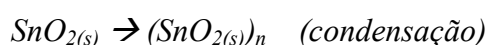
Etapa 3:



Etapa 4:



Etapa 5:



Na etapa (1) ocorre a dissolução do precursor em meio aquoso e na etapa (2) ocorre hidrólise parcial do íon Sn^{4+} na formação de base fraca $\text{Sn}(\text{OH})_n^{+(4-n)}$ e liberação de H^+ tornando o meio ácido. A adição de hidróxido de amônio até pH 11 na etapa (3), faz completar a reação de hidrólise de todos os espécimes $\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$ em hidróxido de estanho. Na etapa (4) ocorre a perda de água pelo hidróxido de estanho, o que levará a origem do SnO_2 . A solução precipitada, que é obtida após as reações, é submetida à diálise em membrana semipermeável com tamanho dos poros de 18 Å (feitos em nitrato de celulose) da marca Sigma-Aldrich, contra água, para a eliminação de íons cloreto e amônio ($\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{NH}^{4+}_{(\text{aq})}$). Os colóides são pouco difusíveis, pois são relativamente grandes para atravessar a porosidade das membranas. Assim, a solução com o precipitado, contida nesses saquinhos de diálise, é mergulhada no interior de um recipiente contendo água destilada corrente. Depois de um determinado tempo apenas os íons $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{NH}^{4+}_{(\text{aq})}$, que são menores, atravessam a membrana e o colóide permanece no interior do mesmo. Este procedimento leva a formação de uma suspensão coloidal (sol) estável de $\text{SnO}_{2(\text{s})}$. No final do processo temos os tubos completos com água, formando assim uma suspensão. O processo total tem duração de aproximadamente 10 dias.

A preparação do sol de SnO_2 sem dopagem tem como procedimento inicial a preparação da solução aquosa de concentração 0,2 mol/L do precursor (matriz) tetracloreto de estanho pentaidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) diluído em água deionizada, sendo colocada sobre agitação no aparelho com barra magnética da marca IKA[®] RH-KT/C. Na preparação da suspensão de SnO_2 com dopantes, tem-se o seguinte procedimento: inicialmente preparamos a solução aquosa de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com concentração de 0,2 mol/L diluído em água, descrita anteriormente. Prepara-se paralelamente uma solução do dopante, sendo que nesse trabalho utilizamos o trifluoreto de antimônio (SbF_3), em quantidade correspondente a uma porcentagem da massa relativa de átomos de estanho do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O SbF_3 é solubilizado

em álcool etílico (C_2H_6O) e as duas soluções foram misturadas sob agitação. Adiciona-se em seguida NH_4OH até que atinja um pH 11 (Geraldo, 2001) e a partir desse ponto todo processo é idêntico ao descrito anteriormente. Um diagrama esquemático do procedimento da preparação da suspensão está na Figura 6.

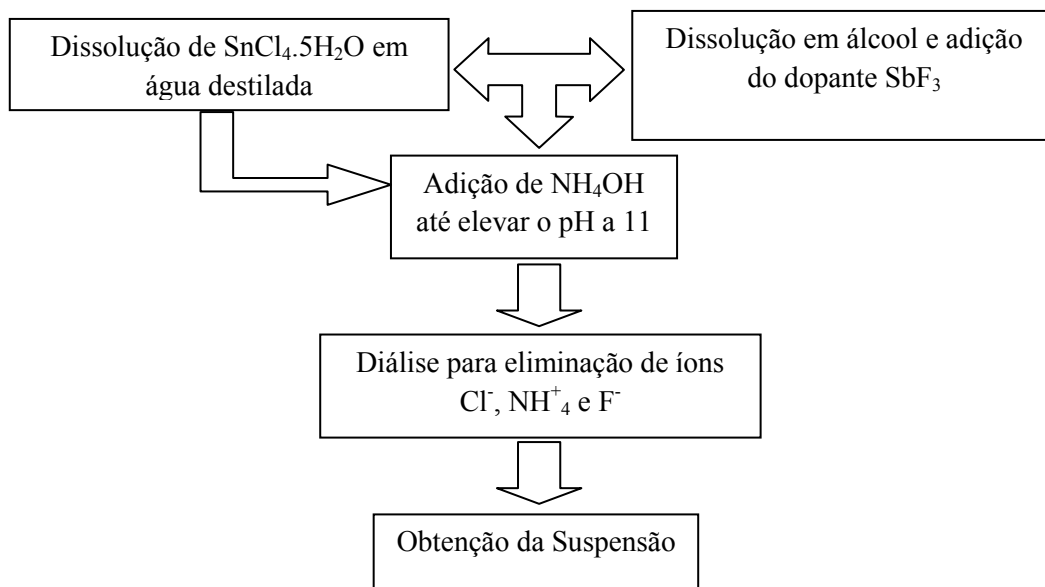


Figura 6: Diagrama da preparação da suspensão de SnO_2 dopado com Sb ou sem dopagem.

Um procedimento utilizado para aumentarmos a concentração da suspensão foi a evaporação de 70% de solvente (H_2O) com o auxílio de uma chapa aquecedora. Este procedimento é realizado no intuito de obtermos filmes com a mesma espessura com um número menor de deposições e aumentar a qualidade óptica e morfológica do filme (Ravaro et.al., 2006).

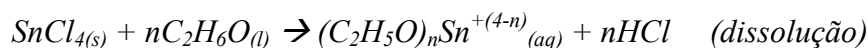
A dopagem de antimônio utilizada nesse trabalho é de 12%, ou seja, acima do limite de solubilidade. Esse valor de dopagem foi escolhido baseado nos estudos anteriores no grupo de pesquisa (Geraldo, 2001, 2005), que trabalhou com várias concentrações de dopante diferentes, mas não acima do limite de solubilidade.

2.1.2 – Preparação da solução de SnO_2 alcoólica

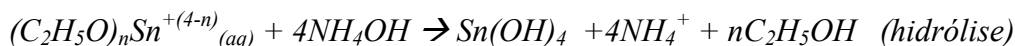
A preparação da solução alcoólica de SnO_2 tem como precursor o tetracloreto de estanho pentaidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), o mesmo utilizado para preparação do processo sol de estanho (seção 2.1.1). Pesa-se inicialmente uma quantidade de massa do precursor necessária para termos uma concentração final de 0,2 mol/L e usa-se o álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) como solvente (Mohagueghi, Saremi, 2004). A dissolução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em meio alcoólico é completa sem a formação de precipitado.

A dissociação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) tem como etapas, as seguintes reações:

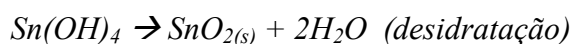
Etapa 1:



Etapa 2:



Etapa 3:



Etapa 4:



Na etapa 1, a formação de hidrônio (H^+) é o responsável pelo baixo pH obtido no final da reação ($\sim\text{pH}=2$). Quando colocado o NH_4OH , tem-se a formação de um precipitado branco de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, etapa 2 (hidrólise), e na sequência o $\text{Sn}(\text{OH})_4$ sofre desidratação (etapa 3). A

etapa 4 ocorre quando o $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-Sn}^{3+}_{(\text{aq})}$ reage com o álcool etílico e passa por tratamento térmico, pois a ligação entre o estanho e o oxigênio é mais estável do que as ligações entre o oxigênio e carbono (Varghese, Malhotra, 1998), assim, após o aquecimento em 400°C , temos a formação do SnO_2 .

A solução obtida pelo processo alcoólico foi acrescida, em béqueres separados, de volumes de 0,2, 0,3 e 0,35ml de NH_4OH concentrado. A pequena quantidade de NH_4OH fez com que se formassem pequenos aglomerados brancos, sendo que o béquer foi agitado até a sua total solubilização. O volume máximo de NH_4OH acrescentado, mas permitiu que solubilize o precipitado foi de 0,35ml.

2.2 – Preparação do substrato de vidro

A limpeza é parte fundamental para uma boa aderência dos filmes no substrato. Para isso realizamos o seguinte procedimento: colocou-se o substrato de vidro a base de sílica, tendo em sua composição uma quantidade insignificante de outros componentes (areia, soda, dolomita, sulfato, etc.) na composição principal, sendo da marca KNITTEL GLÄSER, em uma solução de 90% de água deionizada e 10% em volume de EXTRAM neutro (MA 2 da MERCK) por 24 horas. Após esse procedimento, o substrato foi lavado com água deionizada em abundância e secado com o auxílio de um secador serigráfico do modelo HL500, repetindo-se várias vezes esse procedimento até que toda superfície do substrato estivesse livre de sujeira. Por fim, os substratos foram levados ao forno em temperatura de 400°C por 10 minutos, para eliminarmos qualquer contaminação por algum composto orgânico.

2.3 – Deposição dos filmes finos

A técnica utilizada para a deposição dos filmes finos é o molhamento (*dip-coating*), utilizando um elevador acionado por um motor da marca MICROQUÍMICA e modelo MQBSG 1/302 a uma velocidade de emersão/imersão de 10 cm/min. Este procedimento foi repetido até que se atingisse o número de dez camadas. A Figura 7 apresenta o fluxograma do procedimento da formação dos filmes finos.

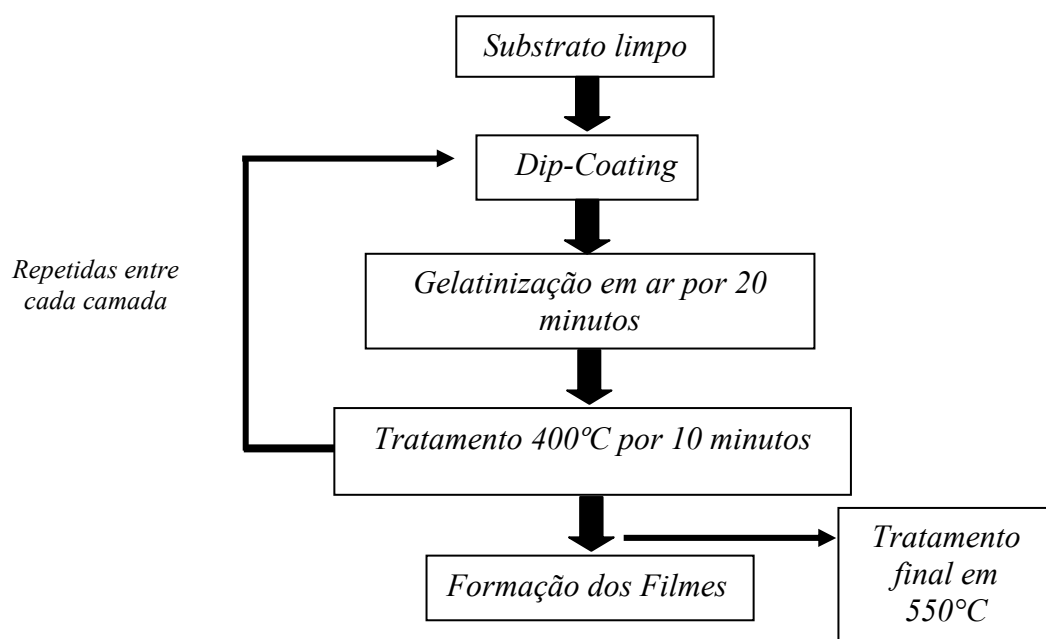


Figura 7: Fluxograma da preparação de filmes de SnO₂ sobre substrato de vidro.

No intuito de proporcionar um melhor ordenamento estrutural no material, ao final de 10 camadas depositadas, que foram intercaladas com tratamento intermediário em 400°C por 10 minutos, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico final a uma temperatura de 550°C por 60 minutos. Essa temperatura é suficiente para eliminação de espécies de oxigênio adsorvidas (O^- e O^{2-}), contribuindo para o aumento da condutividade elétrica dos filmes (Yamazoe et.al., 1979). Além disso, em temperaturas acima de 550°C ocorre a

eliminação de oxigênio da matriz de SnO_2 (Rizzato et al., 1998) e, também devido à diferença no coeficiente de dilatação entre substrato e filme, pode ocorrer o desprendimento dos filmes.

Estudos feitos em filmes de SnO_2 mostram que quanto maior a velocidade de emersão do substrato, maior é a espessura dos filmes (Rizzato et.al., 1998; Ray et.al., 1998); da mesma forma, soluções mais concentradas também levam a filmes com maior espessura (Ray et.al., 1998; Ravaro et.al., 2005). A velocidade de emersão também influencia na rugosidade superficial das camadas delgadas e na rugosidade da interface substrato-depósito. O emprego de velocidades de emersão superiores a 10 cm/min resulta em depósitos com elevado nível de rugosidade e o emprego de velocidades menores que esta, leva a uma menor espessura das camadas delgadas (Rizzato et al., 1998). Sendo assim, a velocidade de emersão de 10cm/min foi utilizada neste estudo.

2.4 – Procedimento utilizado para investigação dos filmes finos

2.4.1 – Variação da temperatura de deposição

A suspensão de SnO_2 , preparada conforme descrito na seção 2.1.1, foi depositada sobre o substrato de vidro em temperaturas que variaram entre 0–50°C (Maciel Jr, Scalvi, 2006). Para a deposição de filmes finos em temperaturas diferentes, utilizou-se um banho ultratermostatizador da marca MARCONI, modelo BTC-9090. Após cada camada depositada, as amostras foram gelatinizadas em ar por 20 minutos e posteriormente tratadas a 400°C por 10 minutos conforme apresentado no esquema da Figura 7.

Para a produção dos filmes em temperaturas variadas necessitou da seguinte montagem: a suspensão foi armazenada em um bécker de vidro da marca PYREX de 30 ml, fixada com o auxílio de uma garra acoplada em um suporte universal, de modo que ficasse em

contato com a água armazenada no aparelho. As temperaturas reguladas no equipamento foram de 0, 5, 10, 25, 35 e 50°C. O bécker foi colocado nessas temperaturas até que se atingisse o equilíbrio térmico com o banho (termostatização).

2.5 – Produção dos filmes finos de alumina

Foram realizados quatro procedimentos para a produção dos filmes finos de alumínio: (1) deposição de uma camada de alumínio e tratamento térmico em ar (TTA), (2) deposição de uma camada de alumínio e tratamento térmico em atmosfera de oxigênio (TTO), (3) deposição de quatro camadas de alumínio e tratamento térmico intermediário em ar entre cada camada (TTI) e (4) deposição de quatro camadas de alumínio e um tratamento térmico final em ar após as quatro camadas (TTF). Foram preparadas mais quatro amostras nas quais, sobre as camadas preparadas seguindo o procedimento (3), foi depositada uma quinta camada que foi tratada em 550°C em atmosfera de oxigênio (3b). Esta amostra recebeu ainda mais uma camada de alumínio que foi tratada em ar (3c). A amostra preparada seguindo o procedimento (4) recebeu mais duas camadas de alumínio (5° e 6°) que foram tratadas em atmosfera de oxigênio (4b e 4b', respectivamente). Para todos os tratamentos térmicos a taxa de aquecimento foi de 10°C/min. Na Figura 8, temos um fluxograma que engloba esses quatro procedimentos, para facilitar a comparação.

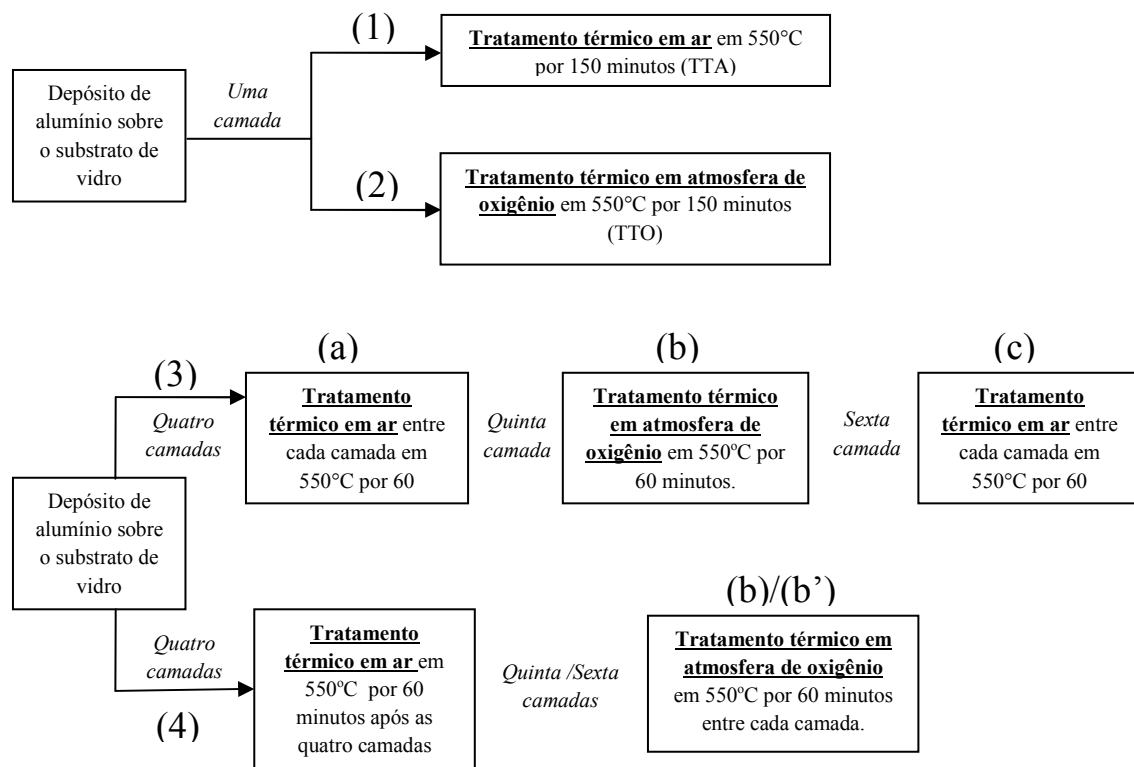


Figura 8: Fluxograma dos quatro procedimentos realizados para obtenção dos filmes finos de alumínio e a descrição dos tratamentos térmicos aplicados.

Esse processo de deposição das camadas de alumínio é feito sobre um substrato de vidro utilizando uma evaporadora resistiva da marca Boc Edwards AUTO 500 com pressão de aproximadamente $2,9 \times 10^{-5}$ torr, em cadinho de tungstênio (W). Este equipamento possui um sensor de quartzo cristalino que mede a taxa de variação de evaporação, permitindo assim, a estimativa da espessura da camada que está sendo depositada que foi de aproximadamente 150nm para os procedimentos (1) e (2). Para os procedimentos (3) e (4), foi utilizada uma evaporadora da marca Boc Edwards AUTO 306 com pressão de aproximadamente $1,5 \times 10^{-4}$ torr, em cadinhos de molibdênio (Mo). Para os tratamentos térmicos foi utilizado um forno da marca EDG do modelo EDGCON 5P para os tratamentos em ar e, para os tratamentos térmicos em oxigênio foi utilizado um forno tipo tubo da marca EDG do modelo EDGCON 5P com acoplador de gás residual (RGA), com pressões da ordem de $5,0 \times 10^{-7}$ torr e oxigênio

injetado a uma pressão de 760 torr. A quantidade de alumínio colocado nos cadinhos foi de aproximadamente 650 mg por camada, em forma de fio de alumínio com 99,9% de pureza da marca ALDRICH.

2.6 – Deposição dos contatos elétricos

Os contatos elétricos depositados são de estanho (Sn), em formas de pequenas esferas com 99,8% de pureza da marca ALDRICH, onde aproximadamente 500mg são evaporados. As amostras dos filmes finos são cortadas e uma “máscara” de cobre, com as medidas específicas, é utilizada para a deposição do material na região desejada. Um diagrama esquemático, mostrando as dimensões das amostras, encontra-se na Figura 9.

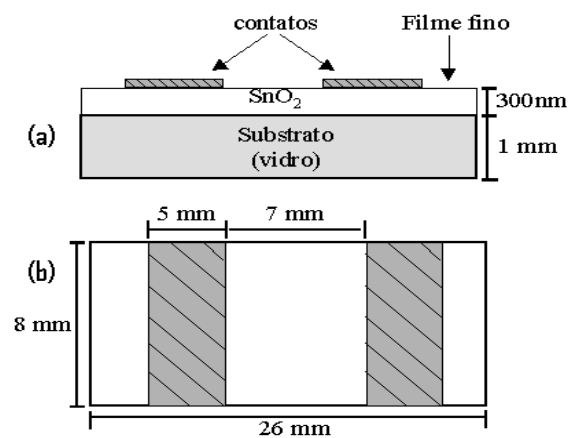


Figura 9: Diagrama esquemático da amostra. (a) – vista lateral, (b) vista de topo.

Após a deposição das camadas metálicas, as amostras com contato de Sn passaram por um tratamento térmico de 150°C por 30 minutos para que o eletrodo se difundisse melhor no filme (Ravaro et.al., 2006). A função trabalho do Sn (Φ_{Sn}) é 4,42 eV e a função trabalho do SnO_2 (Φ_{SnO_2}) é 4,30 eV, assim a junção entre os dois materiais gera um contato com

características retificadoras, pois Φ_{Sn} é maior que Φ_{SnO_2} (Silva et.al., 2008), dando origem a uma barreira Schottky. O tratamento térmico realizado nessa amostra visa promover a difusão do Sn na matriz, pois este age como doador o que ocasiona o surgimento de uma camada fina de portadores de carga negativos, adjacente à interface metal-semicondutor, diminuindo a largura da barreira de potencial. Então o mecanismo dominante de condução através da junção metal-semicondutor passa a ser o tunelamento. Essa barreira pode, na maioria dos casos, interferir de modo inconveniente na medida de condução elétrica. A formação de uma camada altamente dopada próximo da interface visa estreitar essa barreira de potencial, ficando a condução elétrica favorecida pelo tunelamento de elétrons através da barreira (Scalvi, Degani, 1993). No entanto, não temos garantia de que este tratamento seja efetivo para promover uma boa difusão dos contatos de Sn na amostra, devido a temperatura de tratamento dos contatos não ser muito alta, de modo que ele foi feito para apenas tentar minimizar o efeito retificador.

2.7 – Dispositivo simples para o estudo da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

O dispositivo proposto para o estudo da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, está representado na Figura 10, incluindo a vista de topo com o diagrama esquemático das ligações elétricas.

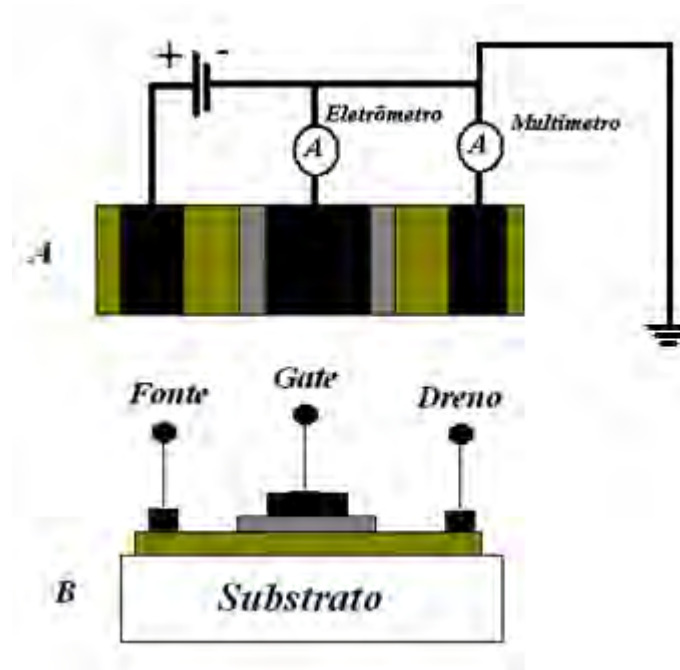


Figura 10: Representação esquemática do dispositivo. (A) vista de topo com o diagrama esquemático das ligações elétricas e (B) transversal, utilizando como isolante no *gate*, alumina e com contatos de estanho.

O semicondutor é depositado pelo método *dip-coating* (processo alcoólico ou sol – gel, com dez camadas) (seção 2.3). Utilizando uma “máscara” de cobre, as regiões extremas do filme foram cobertas, de modo a deixar apenas a região central do filme exposto. Nesta região foi depositado alumínio seguindo o procedimento (1), da Figura 8 (seção 2.5). Os eletrodos da fonte, dreno e do *gate* são de estanho, e foram obtidos por evaporação, de acordo com o que foi descrito na seção 2.6, sendo utilizada uma máscara de cobre para demarcar essas regiões.

2.8 – Caracterização estrutural

Os resultados de Difração de raios-X (DRX) foram obtidos em um Difratorômetro Rigaku modelo D/MAX - 2100PC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) e filtro de Ni para

eliminação da radiação K_{β} . A varredura do detector foi feita a uma velocidade de 1 grau por minuto com ângulo de difração (2θ) variando entre 15° a 80° , a temperatura ambiente. Foi usada uma corrente elétrica de 20 mA e um potencial de 40 KV. As medidas em filmes finos foram feitas utilizando o método de filmes finos com a radiação incidindo com um ângulo rasante fixo de $1,5^{\circ}$. A análise das medidas de DRX teve como finalidade a identificação da estrutura cristalina presente nos filmes finos formados.

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda em torno de aproximadamente 1 \AA . São produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, é freado ao atingir o alvo. Segundo a física clássica, a desaceleração dos elétrons, freados pelo material do alvo, causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética (Eisberg, Resnick, 1979).

O fenômeno da difração ocorre quando as ondas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Um ano mais tarde, William Henry Bragg (Paszkowicz, 2006) apresentou uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Bragg supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação, sendo que essa depende do elemento. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar “d”, como indicado na Figura 11.

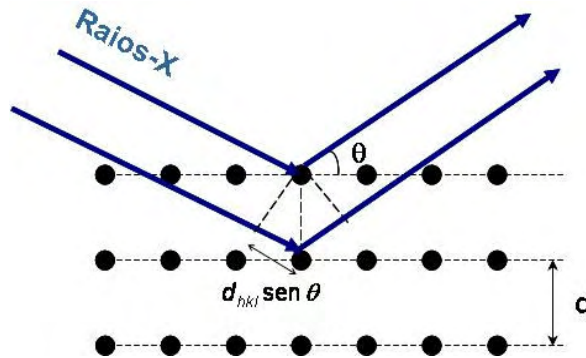


Figura 11: Representação simbólica da difração de Raios X por um cristal.

Considerando dois feixes coerentes de raios X, paralelos entre si, incidentes em dois planos paralelos, separados por uma distância “d”, a diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d \sin\theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos.

A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda (λ) da radiação X. Este fenômeno é descrito pela lei de Bragg, através da seguinte equação (Cullity et.al., 2001).

$$d(hkl) = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$, θ é o ângulo de incidência dos raios X, λ é o comprimento de onda e raios-X e hkl são os índices de Miller. Desta forma, se o comprimento de onda dos raios-X for conhecido, os espaçamentos interplanares podem ser determinados e os planos que causam a difração podem ser identificados. Assim, através da técnica de DRX é possível obter informações sobre sua estrutura cristalina. Outro resultado importante que pode ser obtido

através da difração de raios-X é o tamanho médio dos cristalitos de um material. Estes podem ser determinados utilizando a equação de Scherrer (Cullity et.al., 2001):

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

onde, B é a largura do pico de difração a meia altura de sua intensidade máxima (em radianos) e K é a constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas e características do equipamento, o nosso caso utilizamos o valor de 0,9.

Os valores apresentados do tamanho do cristalito dão apenas uma idéia da sua ordem de grandeza e através dos valores de B obtido dos difratogramas, também pode-se analisar a cristalinidade do material.

2.9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica

A caracterização morfológica das amostras foi realizada no laboratório de Química e Bioquímica da UNESP, campus de Botucatu, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200. A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações sobre a morfologia e microestrutura, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob vácuo, e mediante bobinas defletoras, o feixe varre sobre pequena região. Como consequência, uma série de sinais é emitida, de onde podem ser destacados os elétrons secundários, os quais foram utilizados neste trabalho. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe incidente. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre

a amostra, e a área da tela do tubo. A resolução depende do sinal utilizado. De todos, os mais comuns são os elétrons secundários, que oferecem melhor resolução espacial, e também melhor visão da topografia da amostra. Para formação das imagens, as amostras foram coladas em porta-amostras (*stub*) com tinta de prata (condutora). Após a secagem da tinta de prata, a amostra foi metalizada com a evaporação de ouro em um equipamento Scancoat Six Sputter Coater da BOC Edwards. O tempo de evaporação utilizado foi de 3 minutos.

As micrografias também foram obtidos num microscópio óptico 8C23390 da OLYMPUS Infinty 1 com lente de aumento até 1000x MPLanFLN FN 26,5, e uma câmera modelo U-25 LBD OLYMPUS.

2.10 – Caracterização óptica

A caracterização óptica das amostras foi feita por três tipos de medidas de absorção óptica, da região do UV (ultravioleta) ao NIR (Infravermelho próximo). O espectro de absorção na região do UV ao visível (Vis) foi obtido utilizando um espectrofotômetro Cary 1G da VARIAN com detector duplo de silício, na região espectral 200 - 900nm, no laboratório da Prof^a. Dr^a. Lígia de Oliveira Ruggiero da FC-UNESP. O espectro de absorção na região do UV-Vis-NIR foi obtido usando um espectrofotômetro Cary 5000 da VARIAN, com detector de PbS NIR em tempo real, na região espectral 200 - 3000nm, com a colaboração do Prof. Dr. Marcelo Nalin, do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (FC-UNESP). Também foi realizada caracterização óptica na região do infravermelho (1,5-5,0 μm) em um espectrofotômetro da marca NICOLET do modelo Magna-IR 760 com resolução de 4 cm^{-1} , realizadas no laboratório da Prof. Dr. Antônio Carlos Dias Ângelo (FC-UNESP).

2.10.1 – Absorção óptica

A medida de absorção óptica é uma das técnicas experimentais mais utilizadas com a finalidade de se estudar as propriedades ópticas da matéria. Quando a luz interage com os elétrons ou com a rede cristalina de um material podem ocorrer diversos fenômenos, ou seja, parte da radiação pode ser transmitida através do meio material, parte pode ser absorvida e parte pode ainda pode ser refletida na interface entre os dois meios. Ao passar de um meio para outro, que podem ser em material, os fótons tem suas velocidades alteradas, ocorrendo a refração (Askeland, Phulé, 2008). Estes fenômenos estão representados na Figura 12.

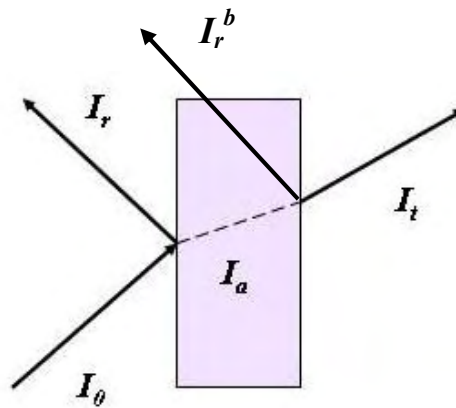


Figura 12. Interação da luz com um material hipotético.

A intensidade do feixe incidente (I_0) pode ser escrita como:

$$I_0 = I_{rt} + I_a + I_t \quad (5)$$

onde I_{rt} é a intensidade total da luz refletida ($I_r + I_r^b$), I_a é a intensidade da luz absorvida e I_t é a intensidade da luz transmitida.

Da equação 5 verifica-se que a intensidade do feixe sempre diminui ao atravessar o material. A parte do feixe que não é refletida ou é absorvida ou transmitida. Entende-se por absorção óptica como o decaimento da intensidade do feixe incidente ao atravessar um meio

material. A fração do feixe que é absorvida está relacionada à espessura do material (Askeland, Phulé, 2008) e a forma com que ocorre a interação. Ao entrar no material, a intensidade do feixe diminui, e ao sair a intensidade é denotada por I_t . Assim:

$$I_t = I_o e^{-\alpha L} \quad (6)$$

onde L é a espessura do material e α é o coeficiente linear de absorção ou de extinção absorção que pode ser escrito como (Li, 1996):

$$\alpha = \frac{2,3026.A}{L} \quad (7)$$

Muitos espectrofotômetros indicam absorbância em função do comprimento de onda. A absorbância (A) ou “densidade óptica” é dada por (Dyer, 1969):

$$A = \text{Log} \frac{I_o}{I_t} \quad (8)$$

Através dos espectros de absorção pode-se estimar o valor do *bandgap* de energia para os materiais em estudo. Desta forma o espectro de absorção pode ser ajustado pela seguinte equação (Mathieu, Merle, Ameziane, 1977):

$$(\alpha h\nu)^{2/y} = C (h\nu - E_g) \quad (9)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade, E_g é a energia do *bandgap* e y é um número inteiro que tem valores específicos para transições diretas ($y = 1$) e indiretas ($y = 4$).

Assumimos transição indireta para o SnO_2 ($\gamma = 4$) (Mulvaney P., Grieser F., Meisel D., 1990). Fazendo-se um gráfico de $(\alpha h\nu)^{2/\gamma}$ em função de $h\nu$, obtém-se E_g pela extrapolação da parte linear da curva até o eixo das abscissas. Um exemplo de avaliação da energia do *bandgap* para SnO_2 , segundo este método, está apresentado na Figura 13.

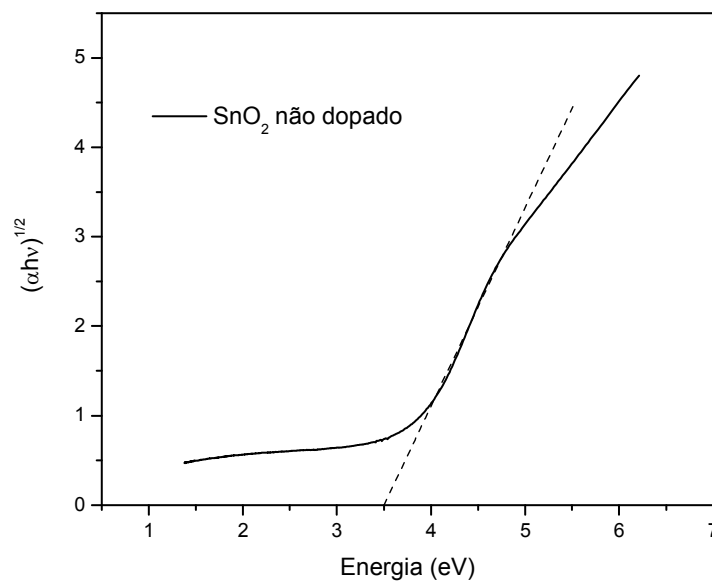


Figura 13: Estimativa do bandgap para amostra de SnO_2 sem dopagem

Como mostra a Figura 13, o valor encontrado para o valor do *gap* de energia do SnO_2 é de aproximadamente 3,5 eV, que é obtido pela extrapolação da região linear da curva, cortando o eixo das abscissas. Este valor está em perfeito acordo com a literatura (Ray et al., 1998; Terrier et al., 1997).

2.11 – Caracterização elétrica

Para o cálculo da resistividade utilizamos a segunda lei de ohm:

$$\rho = \frac{RA}{\ell} \quad (10)$$

onde ρ é a resistividade, R é a resistência, a área (A) e comprimento (ℓ) que são extraídas da amostra cortada, ou seja, o comprimento é a distância entre os contatos e a área é a largura da amostra multiplicado pela espessura da amostra que é aproximadamente 300nm, (ver figura 9 para os valores típicos das outras grandezas) valor obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em trabalhos anteriores (Geraldo et.al., 2003; Pinheiro et.al., 2008). Ao fazer esta estimativa, estamos assumindo que a amostra é estreita o suficiente, quando comparada a distância entre os contatos, para que toda a espessura participe do canal de condução elétrica. A resistência é obtida através das medidas de corrente-voltagem, pelo coeficiente linear da reta obtida na caracterização de cada amostra, ou diretamente da medida de resistência de cada amostra.

A condutividade foi calculada de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (11)$$

onde σ é a condutividade.

Através desta medida é possível determinar a energia de ativação referente aos níveis de energia de estados localizados (defeitos) presentes na amostra. Esta energia corresponde a níveis de energia permitidos no interior do *gap* do material, decorrente de defeitos introduzido

na amostra. Podemos obter o valor da energia de ativação a partir da equação abaixo (12) (Scalvi, 1991):

$$\ln(1/qR) = \ln(K_c q \mu N_c) - E_a / kT \quad (12)$$

onde q é carga do elétron, K_c é uma constante que depende de fatores geométricos (densidade de estados), μ é a mobilidade (que é considerada constante para pequenas variações de temperatura), N_c é a densidade de estados e E_a é a energia de ativação.

Quando fazemos o gráfico de $\ln(1/qR)$ em função $1/T$ é esperado uma relação linear e o coeficiente angular desta curva fornece a energia de ativação para ionização do defeito para um determinado intervalo de temperatura. Quanto menor o número de defeitos, mais linear é o gráfico, com regiões bem definidas da ionização destes defeitos. A Figura 14 mostra um exemplo da aplicação deste princípio para avaliação dos níveis de defeitos para amostras de Ge dopado com Zn. Vê-se claramente a existência de mais de um nível.

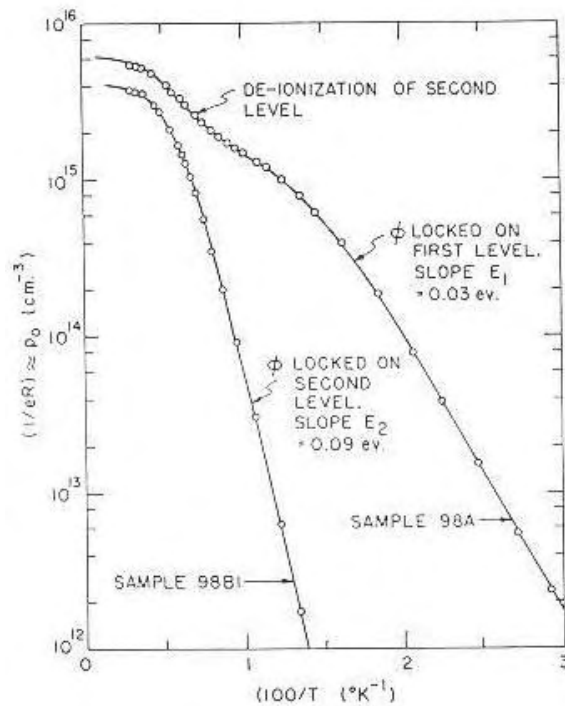


Figura 14: Variação da densidade de buracos com a temperatura para cristais de zinco dopados com germânio. (Blakemore, 1987)

Para amostras com maior quantidade de defeitos, a curva torna-se claramente não linear como consequência das diversas energias de ionização dos defeitos presentes.

Para um determinado intervalo linear:

Assim:

$$\frac{\Delta \ln (1 / q R)}{\Delta \ln (1 / T)} = \operatorname{tg} \alpha \quad (13)$$

Com isso temos que o valor de E_a em eV é dado por:

$$E_a = \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot 10^3 \cdot k}{q} \quad (14)$$

Com o auxílio de um eletrômetro da marca KEITHLEY do modelo 617, realizou-se medidas de corrente em função da voltagem (IxV). Para a determinação da resistividade do material em função da variação da temperatura, utilizou-se um Criostato com circuito fechado de He da marca MKS, acoplado com uma bomba de vácuo da marca BALZERS modelo D-35614 ABLAR e um compressor da marca APD modelo HC-2. O intervalo da temperatura foi de 28 a 300K. O controlador de temperatura é da marca LakeShore e modelo 330 AutoTuning. É importante citar que durante a caracterização elétrica, as amostras apresentaram sinais elétricos de boa estabilidade, o que facilitou a obtenção dos dados.

3 – Resultados

Esta seção foi dividida em três partes distintas, ou seja: A) os resultados das caracterizações estruturais, ópticas e elétricas dos filmes finos de SnO_2 depositados em temperaturas diferentes via *sol-gel-dip-coating* (SGDC), e os resultados envolvendo filmes finos de SnO_2 com adição de NH_4OH obtidos pelo processo alcoólico e depositados pelo método *dip-coating*; B) os resultados das caracterizações estruturais, ópticas e elétricas dos filmes finos de alumínio, depositados pelo método de evaporação resistiva e tratamento térmico das camadas em atmosfera de oxigênio e/ou ambiente, levando a formação de alumina; C) os resultados das caracterizações estruturais, ópticas e elétricas do dispositivo proposto na seção 2.7 da heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Parte A - Filmes finos de SnO_2

3.1 – SnO_2 dopado com Sb, depositado em temperaturas diferentes, via SGDC.

A Figura 15 apresenta os difratogramas dos filmes finos de SnO_2 :12% Sb, obtidos conforme descrito na seção 2.4.1. Os difratogramas dos filmes depositados nas temperaturas de 0 e 10°C, não estão representados, pois o padrão de difração dessas amostras não apresentou diferenças significativas com relação ao filme depositado na temperatura de 5°C. Assim tornou-se conveniente a retirada dessas curvas, para que se pudesse visualizar melhor os outros difratogramas, os quais apresentam variação significativa.

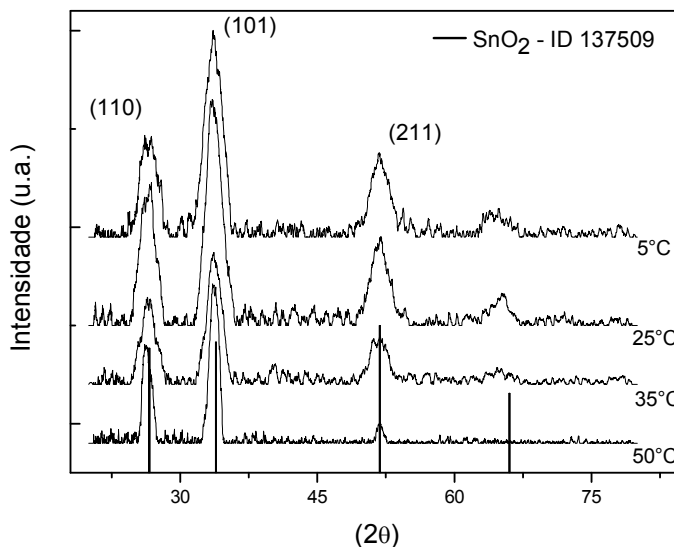


Figura 15: Difratomogramas dos filmes finos de SnO_2 :12% Sb obtidos via SGDC. Todas as amostras possuem dez camadas de depósito e tratamento térmico em 550°C . As linhas verticais indicam o ângulo de difração da referência de SnO_2 , CRYSMET ID 137509.

Os difratogramas apresentados na Figura 15, referentes aos filmes finos de SnO_2 :12% Sb, foram indexados com a ficha cristalográfica do banco de dados do CRYSMET ID 137509 (CRYSTMET- The Metals database) e estão representadas pelas as linhas verticais na Figura 15, como sendo de SnO_2 de estrutura tetraédrica do tipo rutilo, a mesma do mineral cassiterita (Abello et.al., 1998). Na Figura 15 estão explicitadas as faces cristalográficas principais (110), (101) e (211) com seus respectivos ângulos de difração ($26,2^\circ$, $33,8^\circ$ e $51,7^\circ$). Ainda que a temperatura de deposição tenha variado, a estrutura do tipo rutilo, original da cassiterita é preservada. Apesar de não se poder identificar uma modificação significativa nos parâmetros da cela unitária, outros autores (Grzeta et.al., 2002) descrevem que mesmo que haja uma ligeira alteração nas dimensões da célula unitária (parâmetros c e a), a relação entre essas dimensões (relação c/a) é mantida, em filmes de SnO_2 dopados com Sb e tratados termicamente em 600°C por 150 minutos. Ainda na Figura 15, podemos observar que os filmes depositados em temperaturas mais elevadas (35°C e 50°C), apresentam uma menor

largura a meia altura para os picos referentes aos planos (110) e (101), quando se compara com os filmes depositados em temperaturas mais baixas. Esse menor alargamento pode indicar que o material esteja com arranjos mais organizados, ou seja, mais cristalino (Cullity et.al., 2001), condizente com os valores estimados de tamanho do cristalito, conforme está apresentado na Tabela 1, para os filmes de 35 e 50°C. Na Tabela 1 estão listados os valores do tamanho do cristalito usando os dados referentes aos picos mais intensos gerados pelos planos cristalográficos dos filmes de SnO₂:12% Sb. Esses valores foram estimados de acordo com a equação de Scherrer (equação (6)), sendo esta uma análise apenas qualitativa, para acompanhar a evolução do tamanho do cristalito dos filmes.

Tabela 1: Tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer, para os filmes finos de SnO₂:12% Sb, obtido em temperaturas diferentes de deposição, para direções principais.

<i>Temperatura de Deposição (°C)</i>	<i>Tamanho do Cristalito (nm)</i>		
	<i>(110)</i>	<i>(101)</i>	<i>(211)</i>
0	3,5	4,0	4,5
5	3,7	3,6	3,7
10	4,9	3,7	3,1
25	4,3	4,1	3,9
35	4,9	4,3	3,8
50	6,5	6,5	-----

Como se pode observar na Tabela 1, o aumento da temperatura de deposição dos filmes finos de SnO₂:12% Sb implica em um aumento do tamanho do cristalito, assim os filmes depositados nas temperaturas de 35 e 50°C, apresentaram tamanho de cristalitos ligeiramente maiores do que os outros filmes. De modo geral, esses filmes possuem excesso de dopante (12%), sendo que o limite máximo de solubilidade de Sb na matriz de SnO₂ é de 10% (Wang, 2005), assim, o excesso poderia segregar para o contorno de grão impedindo o

crecimento dos cristalitos. Porém quando aumentamos a temperatura da deposição, promovemos o aumento no tamanho do cristalito, o que pode estar relacionado com o aumento da solubilidade de Sb na matriz de SnO_2 com a temperatura (Atkins, Paula, 2002), e uma diminuição da quantidade de dopante segregado no contorno de grão, permitindo o aumento no cristalito.

A Figura 16 apresenta a transmitância para uma ampla faixa de comprimentos de onda de filmes finos de SnO_2 sem dopagem, obtidos em diferentes temperaturas de deposição. Sendo que a Figura 16 (A) é um gráfico de transmitância para a faixa do UV-Vis e a Figura 16 (B), é a transmitância na região do infravermelho próximo (2-5 μm).

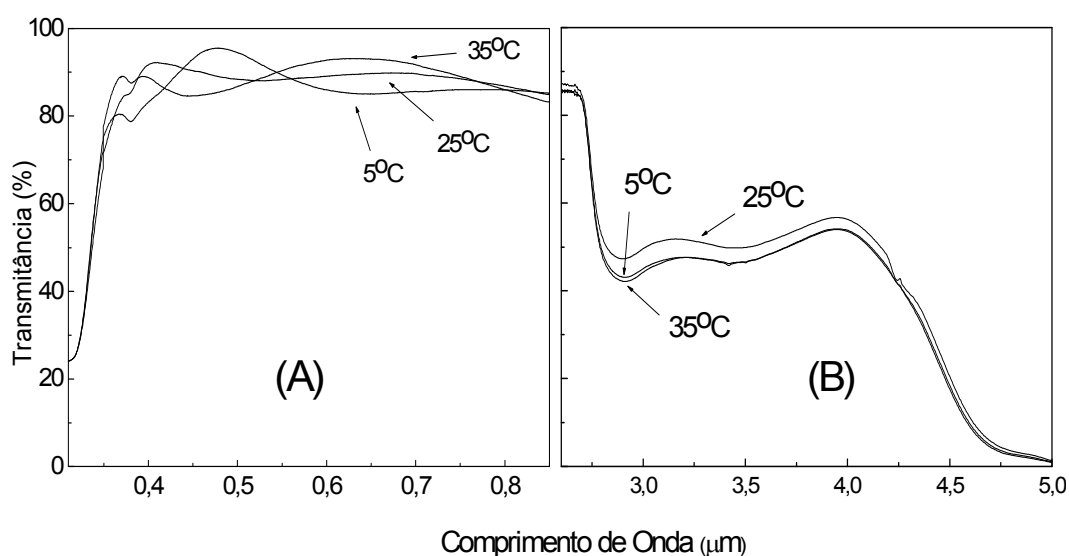


Figura 16: Espectro no UV-Vis (A) e no infravermelho próximo (B), para o filme de SnO_2 sem dopagem, obtidos por deposição em diferentes temperaturas.

Os filmes apresentaram transmitância no UV-VIS acima de 80%, o que está de acordo com a alta transparência esperada de SnO_2 (Terrier et.al, 1995). As ondulações (franjas) observadas na figura 16(A) ocorrem em filmes finos que apresentam transmitância acima de 65%, pois a região do espectro eletromagnético que corresponde ao UV-Vis que varia entre

(200 e 800nm), equivalente à diferença de energia entre os níveis eletrônicos de átomos e moléculas, levando a reflexões múltiplas quando um feixe de radiação é incidido sobre um filme fino e um substrato transparente (Shanthi et.al, 1981). Na Figura 16 (B) observa-se no espectro de transmitância no infravermelho próximo. Uma pequena diminuição de transmitância para os filmes depositados em temperaturas de 5 e 35°C pode ser notada, em comparação com o filme depositado na temperatura ambiente (25°C). A estimativa da energia do *bandgap* dos filmes de SnO₂ sem dopagem, depositados em temperaturas diferentes, foi da ordem de 3,5 eV para todos os filmes. Este valor foi obtido a partir da borda de absorção, considerando que transição é indireta (Mulvaney, Grieser, Meisel, 1990), estando de acordo com os resultados encontrados pelos outros autores (Rockenberger et.al., 2000; Terrier et.al., 1997).

A Figura 17 apresenta os resultados de transmitância para uma ampla faixa de comprimentos de onda para os filmes finos de SnO₂:12% Sb. Nesta figura, os gráficos referentes aos filmes de 0 e 10°C, foram retirados pelos mesmos motivos mencionados anteriormente, ou seja, como no caso dos difratogramas para os filmes de SnO₂:12%Sb. A Figura 17 (A) apresenta um gráfico de transmitância na faixa de comprimento de onda no UV-Vis. Os filmes com temperaturas de deposição 5 e 25°C, não apresentam modificações em seu comportamento, mantendo uma boa transmitância (acima de 80%). Já os filmes de 35 e 50°C apresentam transmitância relativamente mais baixa que os outros filmes obtidos por deposição em outras temperaturas.

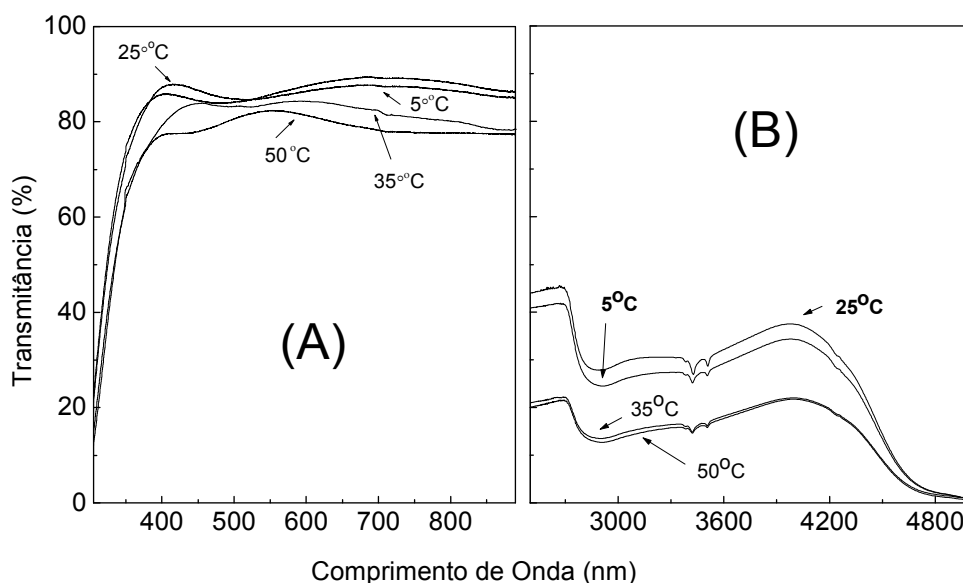


Figura 17: Espectro no UV-Vis (A) e no infravermelho (B), para o filme de SnO₂:12% Sb.

Através dos espectros de transmitância no infravermelho próximo dos filmes de SnO₂:12%Sb, conforme mostrado na Figura 17 (B), pode-se observar uma menor transmitância para o filme de 5°C, e uma diminuição acentuada para os filmes obtidos por deposição a 35 e 50°C, em relação os filme depositado em temperatura ambiente (25°C). Na Figura 17 (A), pode-se observar que todos os filmes de SnO₂:12%Sb, apresentaram transmitância na região do visível acima de 75%.

Na região do infravermelho próximo, a teoria clássica de Drude se aplica, desde que a concentração de elétrons livres seja alta o suficiente (Grzeta et.al., 2002, Geraldo et.al., 2006). Em filmes com altas concentrações de portadores (cerca de 10^{20} cm^{-3}), pode ocorrer o fenômeno de ressonância plasma, onde a propagação (transmitância) ou reflexão da radiação incidente está relacionada somente com a constante dielétrica complexa $\epsilon(\omega)$, a qual está relacionada com a parte imaginária da equação. A parte real refere-se a frequência de plasma (Shanthi et.al, 1981). Filmes finos de SnO₂ dopados com 0,7% de Sb, obtidos pela técnica de *spray pyrolysis* sobre substrato de quartzo, apresentaram concentração de portadores de

$4,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e frequência de plasma de $10,4 \cdot 10^{14} \text{ cm/s}$. Para o caso de um fio de cobre a frequência de plasma é mais elevada do que do semicondutor, já que a concentração de portadores é da ordem de $8,5 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. A equação 15 representa a forma simplificada do cálculo da constante dielétrica (Ashcroft et.al., 1976).

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (15)$$

Onde: ω_p e λ_p representam, respectivamente, a frequência e comprimento de onda que corresponde à ressonância plasma, e ω e λ representam, respectivamente, a frequência e comprimento de onda da radiação incidente.

A frequência de ressonância plasma (ω_p) é dada por (Ashcroft et.al., 1976).

$$\omega_p^2 = (4 \pi N e^2) \cdot (\varepsilon_m \varepsilon_0 m^*)^{-1} \quad (16)$$

onde ε_m e ε_0 representam, respectivamente, a constante dielétrica do meio e no vácuo, e m^* é a massa efetiva do elétron.

Se $\lambda < \lambda_p$, a constante dielétrica complexa (dada pela equação 15) é positiva e as soluções da equação de onda tornam-se oscilatórias e, assim, a radiação pode se propagar. Contudo, se $\lambda > \lambda_p$, $\varepsilon(\omega)$ é negativo e as soluções da equação de onda decaem exponencialmente, e a radiação não pode se propagar através dos filmes. Sendo assim é esperado uma alta reflexão (Ashcroft et.al., 1976). De modo geral, neste trabalho, a diminuição da transmitância na região de energia mostradas nas Figuras 16 (B) e 17 (B)

podem estar relacionadas a uma alta reflexão, como verificada em trabalhos anteriores (Geraldo et.al., 2003). Assim, a diminuição da transmitância no infravermelho é um indicativo de que o material, de modo geral, possui uma alta concentração de elétrons livres. O decaimento da transmitância ($\sim 2800\text{nm}$), conforme observado na Figura 17 (B), é mais acentuada para os filmes de $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$, depositados nas temperaturas de 35 e 50°C, do que para os filmes depositados nas temperaturas de 5 e 25°C, indicando que esses filmes com menores transmitâncias, possuem uma concentração ainda maior de elétrons livres, devendo ser mais condutivos. Conforme observado na Figura 16 (B), os filmes de SnO_2 sem dopagem, depositados nas temperaturas de 5 e 35°C, apresentaram maior decaimento da transmitância no infravermelho comparado ao filme depositado na temperatura ambiente, devendo, portanto, possuir também maior concentração de elétrons livres.

A caracterização elétrica dos filmes finos de SnO_2 com e sem dopagem foi realizada como uma avaliação das propriedades elétricas do material, observando-se o comportamento do conjunto filme com os eletrodos de estanho, os quais foram depositados sobre a matriz de dióxido de estanho, pelo processo de evaporação resistiva, os valores efetivos das dimensões da amostra: comprimento de 7 mm e largura de 8 mm, que foram utilizadas conforme explicado na seção 2.6. Para estimar a resistividade dos filmes de SnO_2 sem dopagem e dopado com 12%Sb. No caso de SnO_2 sem dopagem, os filmes depositados nas temperaturas de 5, 25 e 35°C, a resistividade foi de 24,9 ohm.cm, 30,6 ohm.cm e 28,8 ohm.cm, respectivamente.

A Figura 18 apresenta um gráfico de corrente em função da voltagem para os filmes de $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$, depositados em diferentes temperaturas e um resumo dos resultados, é apresentado na Tabela 2. O que se observa é uma linearidade da corrente em função da voltagem aplicada nas amostras, indicando que os contatos de Sn junto com o filme semicondutor apresentaram comportamento ôhmico. O comportamento da corrente em função

da voltagem para os filmes de $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$ nas temperaturas de 0 e 10°C , foi similar ao de 5°C e por esse motivo eles não estão mostrados. Os filmes de 35 e 50°C apresentaram um aumento na corrente com a aplicação da voltagem, indicando que esses filmes são mais condutivos. No detalhe da Figura 18 estão os valores de condutividade dos filmes de $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$, em função da temperatura de deposição, obtidos pela equação 11. É importante mencionar que as amostras apresentam sinais elétricos com comportamento muito reprodutível durante essas medidas.

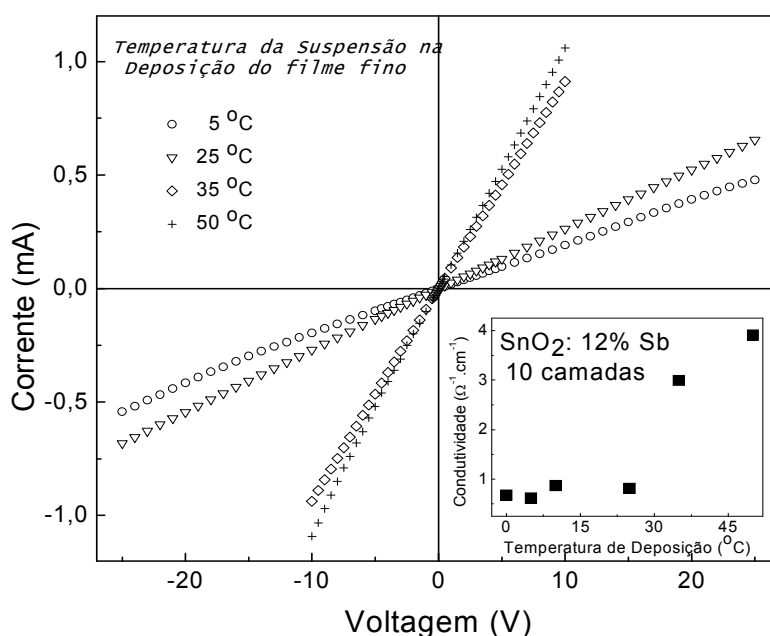


Figura 18: Corrente em função da voltagem medido na temperatura ambiente, para filmes com diferentes temperaturas de depósito. No detalhe, condutividade em função da temperatura de depósito.

Maiores valores de condutividade dos filmes de $\text{SnO}_2:12\% \text{ Sb}$ depositados em temperaturas de 35 e 50°C (ver detalhe da Figura 18), podem estar relacionados com a formação de uma rede cristalina bem organizada e a obtenção de cristalitos maiores para os filmes depositados em temperaturas mais elevadas, conforme verificado na Tabela 1. Assim a mobilidade dos elétrons nessa rede de cristalitos maiores leva a uma menor resistividade elétrica no material, pois tem-se menor quantidade de cristalitos e com maiores volumes, o

que facilita o transporte dos elétrons através do contorno de grão (Fu, Cao, Zhu, 1999). No entanto, ainda que ocorra um aumento da condutividade com a temperatura de deposição, ela ainda é baixa comparada a filmes de SnO_2 depositados por outros métodos, conforme será visto mais abaixo.

As resistividades das amostras que foram depositadas em temperaturas diferentes estão listadas na Tabela 2, calculados de acordo com a equação (10), juntamente com a energia do *bandgap*, calculado de acordo com a equação (9).

Tabela 2: Dados de resistividade e energia do gap.

<i>SnO₂: 12% Sb -----Todas Amostras com 10 Depósitos</i>		
<i>Temperatura de Deposição (°C)</i>	<i>Resistividade (ρ) Ohm.cm</i>	<i>Energia do Gap (Eg) eV</i>
0	1,68	3,6
5	1,71	3,6
10	1,18	3,6
25	1,28	3,6
35	0,35	3,5
50	0,32	3,4

A mudança na resistividade é significativa quando comparamos os valores da amostra depositada a 50°C com a depositada a 25°C, como observado pela mudança na inclinação da curva de corrente em função da voltagem (Figura 18). Ainda que ocorra uma diminuição na resistividade com a temperatura de deposição (Tabela 2), ela ainda é alta quando comparada com filmes depositados por outras técnicas, por exemplo, a resistividade é de $4,9 \cdot 10^{-3}$ ohm.cm, quando obtido pela técnica de *sputtering* (Lee, 2007) e $1,4 \cdot 10^{-4}$ Ω .cm pela técnica de *spray-coating* (Thangaraju, 2002). As medidas apresentadas na Figura 18 e Tabela 2 foram

feitas sob condições ambiente de pressão e temperatura. O aumento na temperatura de deposição claramente leva à maior condutividade.

As medidas de corrente em função da voltagem em vácuo dos filmes de $\text{SnO}_2:12\% \text{ Sb}$ depositados na temperatura de 50°C foram realizadas na temperatura ambiente. O comportamento desse filmes está apresentado na Figura 19.

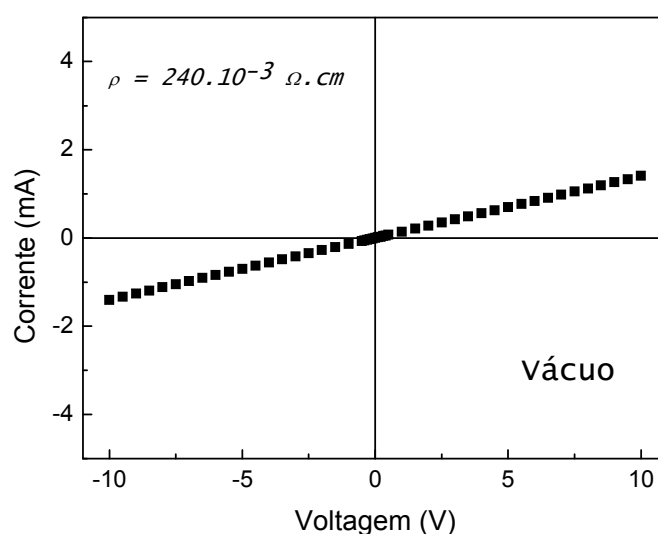


Figura 19: Corrente em função da voltagem para o filme de $\text{SnO}_2:12\% \text{ Sb}$, medida em vácuo de 10^{-3} Torr, na temperatura ambiente.

Pelo comportamento da corrente em função da voltagem, foi possível calcular a resistência do filme pela regressão linear dos pontos experimentais. Utilizando as dimensões do filme e a equação 10, foi possível estimar a resistividade para esse filme, sendo de $0,24 \Omega.cm$. Essa resistividade é mais baixa do que a mesma medida feita em ar (Tabela 2), o que deve estar relacionado com a diminuição de oxigênio adsorvido na matriz. Como descrito por outros autores (Yamazone et.al., 1979; Morais et.al., 2004), a adsorção de gás oxigênio aumenta a resistividade do material, devido à captura de elétrons da rede quando o oxigênio é

clivado (quebrado) na superfície do material, formando algumas espécies, tais como, O_2^- , O^- e O^{2-} que recebem elétrons da rede para se estabilizar (Watson, Ihokura, Coles, 1993).

A Figura 20 apresenta o comportamento da resistividade em função da temperatura para o filme de $SnO_2:12\%Sb$ depositado em $50^\circ C$. Primeiramente foram obtidos dados de resistência em função da temperatura e, utilizando a equação 10 e as dimensões do filme, foi possível estimar os dados de resistividade que foram graficados em função da temperatura (~ 25 a $300K$).

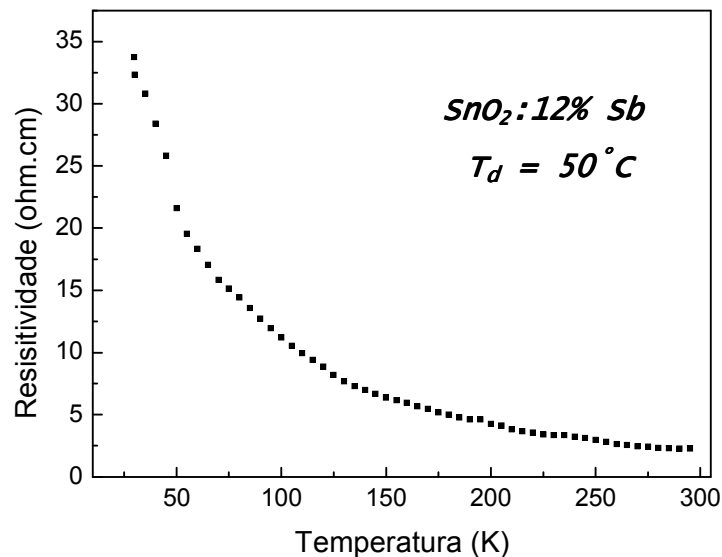


Figura 20: Resistividade em função da temperatura para o filme de $SnO_2:12\%Sb$.

Para o filme de $SnO_2:12\%Sb$ depositado em $50^\circ C$, o comportamento apresentado na Figura 20 é típico de semicondutor, ou seja, em temperaturas mais baixas ele se torna um material mais resistivo. Isso ocorre devido ao retorno dos elétrons da banda de condução para o estado ligado aos átomos doadores de Sb ou vacâncias de oxigênio, conforme a temperatura é abaixada. Assim, quando aumentamos a temperatura, ocorre a ionização dos defeitos, liberando elétrons, que são promovidos à banda de condução, aumentando a condutividade.

elétrica. O resultado apresentado na Figura 20 permite a avaliação da energia de ativação de defeitos, conforme explicado na seção 2.11. Porém, esse resultado será mostrado mais a frente, para comparar com os valores de energia obtidos por outro método de deposição.

3.2 – Filmes finos de SnO_2 obtidos pelo processo alcoólico via *dip-coating*

Os difratogramas dos filmes finos de SnO_2 obtidos pelo processo alcoólico, conforme descrito na seção 2.1.2, sem adição e com a adição de NH_4OH nos volumes de 0,20, 0,30 e 0,35 mL estão apresentados na Figura 21. As linhas verticais indicam o ângulo de difração da referência de SnO_2 retirado do CRYSMET ID 491452, sendo de estrutura tetraédrica.

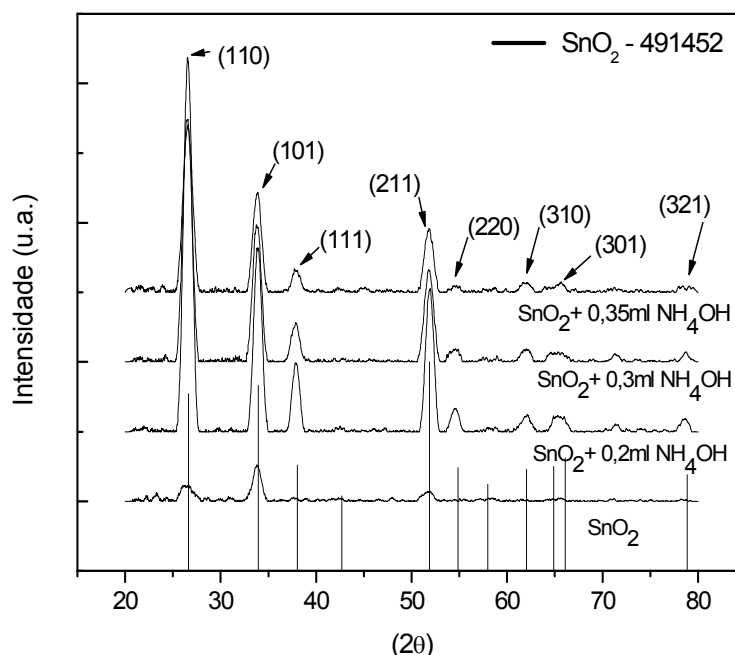


Figura 21: Difratogramas dos filmes finos de SnO_2 obtidos pelo processo alcoólico depositados via *dip-coating*. As linhas verticais indicam o ângulo de difração da referência de SnO_2 , CRYSMET ID 491452 conforme indicado na legenda.

Como se pode observar na Figura 21, os difratogramas apresentam picos cristalográficos característicos de SnO_2 com estrutura tetraédrica do tipo rutilo, a mesma do mineral cassiterita (Redecka, Zakrzewska, Mieczyslaw, 1998). Na Tabela 3, estão listados os

valores do tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer (Cullity et.al., 2001), para os planos cristalográficos com picos mais intensos.

Tabela 3: Tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer, para os filmes finos de SnO_2 , obtido pelo processo alcoólico depositados via *dip-coating*.

<i>Volume de NH_4OH (ml)</i>	<i>Tamanho do Cristalito (nm)</i>				
	<i>(FWHM (graus))</i>				
	(110)	(101)	(111)	(211)	(220)
---	7,1 (1,15)	7,5 (1,11)	---	9,1 (1,01)	---
0,20	7,2 (1,13)	8,5 (1,03)	7,7 (1,08)	7,7 (1,15)	7,1 (1,27)
0,30	6,8 (1,18)	8,0 (1,06)	7,0 (1,22)	7,7 (1,15)	7,0 (1,19)
0,35	6,5 (1,30)	7,2 (1,15)	7,7 (1,09)	7,7 (1,15)	---

Conforme se pode observar na Figura 21, os filmes de SnO_2 com adição de NH_4OH a 0,20 mL apresentou o difratograma com picos de melhores definições e maior cristalinidade (Tabela 3). O aumento de volume de NH_4OH adicionado piora a definição dos picos e também leva a uma diminuição no tamanho do cristalito comparado à adição de 0,20mL. Por outro lado, observa-se na Figura 21 que o filme de SnO_2 sem adição de NH_4OH (curva inferior), apresenta picos alargados e pouco intensos, o que interfere no valor estimado do tamanho do cristalito, pois altera o valor da largura a meia altura. Assim, o fato do cálculo do tamanho do cristalito pelos dados do pico do plano (211) ter levado a um tamanho de cristalito maior para este filme, pode não representar o que de fato ocorre, pois conforme se vê na Figura 21, a definição desse pico é pior.

A mudança no tamanho do cristalito com adição de NH_4OH pode estar relacionada com a hidrólise e a condensação, pois a velocidade desta reação é controlada pelo pH e pela complexação de Sn^{+4} . A adição de NH_4OH complexa com Sn^{+4} e libera NH_3 , diminuindo a velocidade de hidrólise e com isso formando um gel mais homogêneo. Além disso, pode ocorrer a competição com a hidroxilação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, que se precipita. A adição de 0,20 mL de NH_4OH deve promover os dois casos, numa razão que proporciona um aumento no tamanho do cristalito.

Na Figura 22, tem-se a transmitância dos filmes finos de SnO_2 obtidos pelo processo alcoólico. A curva de transmitância para o filme de SnO_2 com adição de 0,30mL de NH_4OH não está representada na Figura 22 devido ao seu comportamento ser idêntico ao filme de SnO_2 com 0,35mL.

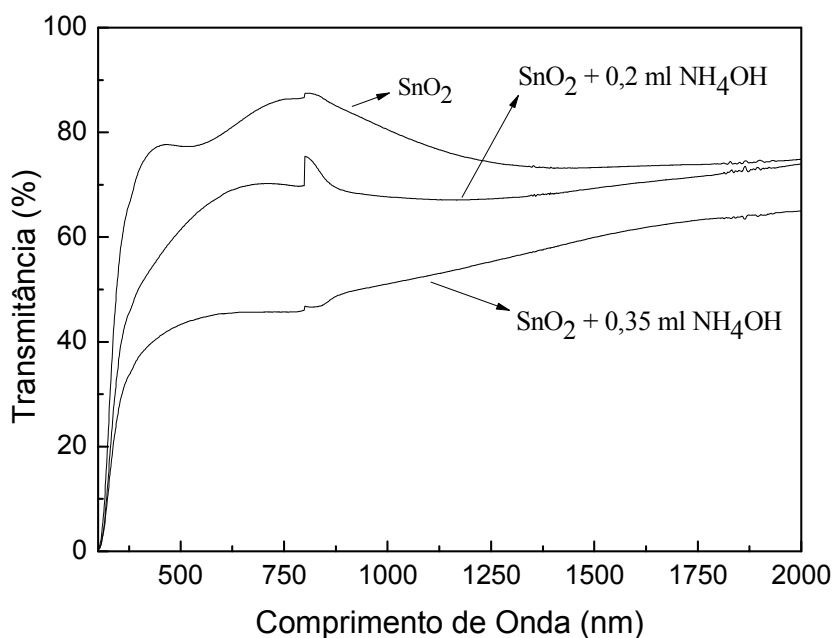


Figura 22: Espectro na região do UV-Vis para os filmes finos de SnO_2 , preparados com precursor alcoólico.

Observa-se na Figura 22, uma descontinuidade bem evidente da transmitância na faixa entre 795-800nm. Nessa faixa ocorre a troca de detector do equipamento e pode não representar uma resposta característica das amostras. Ainda na Figura 22, observa-se uma diminuição significativa na transmitância dos filmes de SnO_2 com o aumento da quantidade de NH_4OH adicionado na solução precursora, chegando à transmitância de aproximadamente 40% para o filme com 0,35 ml de adição. A diminuição da transmitância dos filmes com aumento de NH_4OH pode estar relacionada com o aumento da quantidade de material depositado sobre o substrato, conseqüentemente um aumento na espessura dos filmes, pois isso dificulta a passagem de luz através do SnO_2 , diminuindo assim a transmitância.

Na Figura 23, temos a corrente (μA) em função da voltagem (V) dos filmes de SnO_2 para experimento realizado em temperatura ambiente.

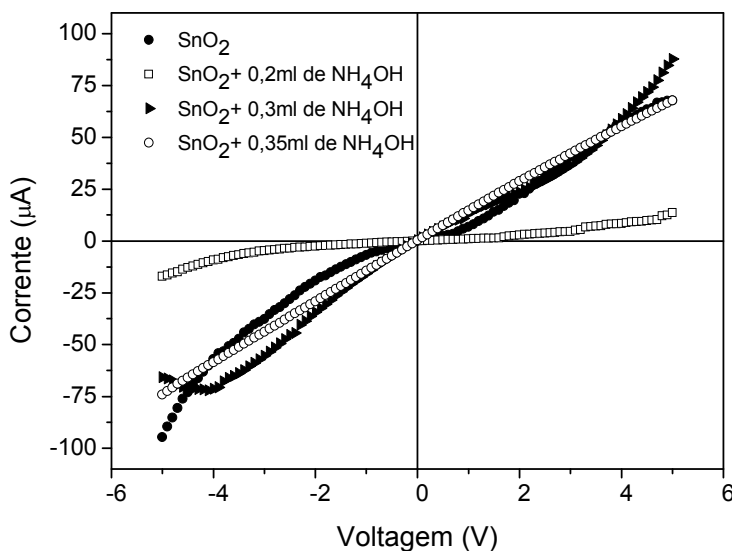


Figura 23: Corrente em função da voltagem para os filmes finos de SnO_2 sem e com adição de NH_4OH .

Como se pode observar na Figura 23, apenas o filme de SnO_2 com adição de 0,35ml de NH_4OH , apresentou um comportamento ôhmico da corrente em função da voltagem, mesmo comportamento apresentado pelos filmes de $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$ (Figura 23). O comportamento linear da relação corrente-voltagem nesse filme pode estar relacionado com a melhor difusão do contato no semiconductor e, com isso ocorre o estreitamento da barreira de potencial, ficando a condução elétrica favorecida pelo tunelamento de elétrons através da barreira (Scalvi, Degani, 1993). Outro aspecto importante é que o comportamento de corrente em função da voltagem para os filmes de SnO_2 tornam-se cada vez mais lineares com a adição de NH_4OH , conforme se observa na Figura 23. O aumento do volume de NH_4OH faz com que o conjunto de filmes + contatos tenda a apresentar um comportamento ôhmico. Possivelmente, a mudança na estrutura interfacial, devido ao aumento de NH_4OH , ajude na difusão do contato no semiconductor.

Na Tabela 4 são mostrados os valores estimados da resistividade para os filmes de SnO_2 obtido pelo processo alcoólico, como descrito na seção 2.4.2. Essa estimativa é feita a partir da resistência obtida pelo ajuste linear da curva de corrente em função da voltagem, e utilizando-se as dimensões da amostra. A estimativa do *bandgap* também é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Cálculo de resistividade, energia do *bandgap* e condutividade para os filmes finos de SnO_2 obtidos pelo meio alcoólico.

	ρ (ohm.cm)	σ (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)	E_g (eV)
<i>SnO₂</i>	1,7	0,590	3,4
<i>SnO₂ + 0,2 ml NH₄OH</i>	10,6	0,094	3,5
<i>SnO₂ + 0,3 ml NH₄OH</i>	1,6	0,630	3,4
<i>SnO₂ + 0,35 ml NH₄OH</i>	1,8	0,560	3,5

Os filmes de SnO₂ obtidos pelo processo alcoólico via *dip-coating* apresentaram um *bandgap* de energia próximo do obtidos na literatura (Rockenberger et.al., 2000; Sahana et.al., 2008). Como se verifica na Tabela 4, a condutividade destes filmes é mais alta do que o filme de SnO₂ sem dopagem (0,012 ohm⁻¹.cm⁻¹) obtido via SGDC, depositado na temperatura ambiente, conforme descrito na seção 3.1. Surpreendentemente, o filme de SnO₂ com 0,20ml de NH₄OH apresentou uma resistividade relativamente maior (~1 ordem de magnitude) em comparação com os outros filmes. Como foi observado anteriormente (Tabela 3), esse filme foi o que apresentou a melhor definição do difratograma com cristalitos maiores, conseqüentemente tem-se uma diminuição da quantidade de grãos e portanto, de barreiras de potencial intergranular, o que melhoraria a mobilidade. Assim esperava-se uma maior condutividade elétrica para esse filme. Mas a sua baixa condutividade, em comparação com os outros filmes, pode estar relacionada com baixa quantidade de elétrons livres, sendo este também um fator limitante para a condutividade nesse filme. Medidas de refletância no IR poderiam confirmar esta hipótese. Outra possibilidade é que o contato não tenha resistividade desprezível comparada com a amostra, neste caso. De modo geral, os filmes de SnO₂ sem dopagem obtidos pelo processo alcoólico, apresentaram resistividades da ordem de 2,0 ohm.cm, valor este menor do que o obtido pelo processo SGDC (30,6 ohm.cm), ambos depositados na temperatura ambiente. A transparência dos filmes obtidos pelo processo SGDC e pelo processo em meio alcoólico, sem adição de NH₄OH, foram bem semelhantes.

Em resumo, pela técnica de DRX foi possível identificar picos de difração característicos de SnO₂, em filmes obtidos pelo processo alcoólico via *dip-coating*, estando de acordo com os resultados obtidos por outros autores, utilizando outras técnicas de deposição com os mesmos precursores (Kim B. N. et al, 2009). A adição de 0,20ml de NH₄OH na solução de SnO₂ aumenta o tamanho do cristalito e o aumento do volume de NH₄OH diminui o tamanho do cristalito, como descrito na Tabela 3. A transmitância na região do UV-Vis,

conforme se observa na Figura 22, é diminuída pela adição NH_4OH na solução de SnO_2 , de modo progressivo. O filme de SnO_2 com a adição de 0,20ml de NH_4OH , foi o que apresentou tamanho de cristalito maior e a menor condutividade elétrica, ao contrário do que se esperava, em comparação com os filmes com adição de volumes maiores de NH_4OH ou sem adição da base.

Na Figura 24 está o diagrama de Arrhenius da condutividade em função de T^{-1} , tanto para o filme de $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$ depositado na temperatura de 50°C pelo processo SGDC como para o filme de SnO_2 sem dopagem com adição de 0,35mL de NH_4OH pelo processo alcoólico.

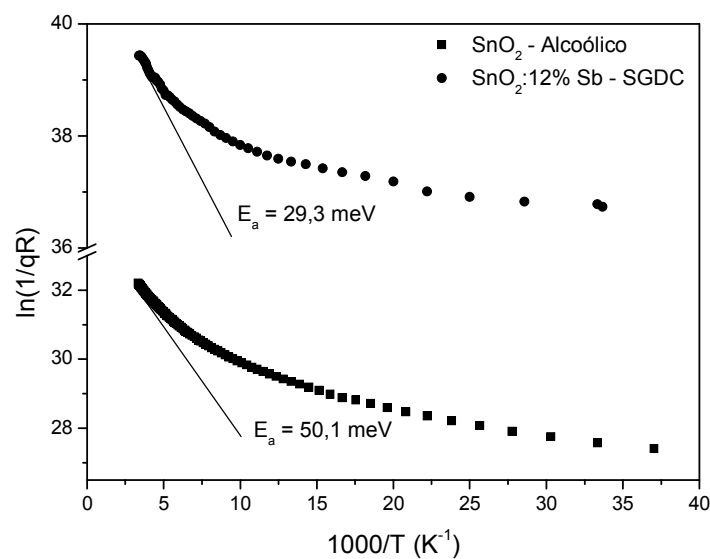


Figura 24: Curva com a tangente traçada pegando os pontos de maior temperatura, para o cálculo da energia de ativação (E_a).

Como se pode observar na Figura 24, o comportamento decrescente não linear de ambas as curvas obtidas pelo plot de Arrhenius, está associado à presença de vários níveis de defeitos, ocasionados por dopantes e/ou defeitos característicos da rede, tais como vacâncias, estruturas intragrão e etc. Tomando-se os pontos da curva em temperaturas mais elevadas,

num intervalo tal que se possa considerar que a mobilidade eletrônica seja praticamente constante, calcula-se a energia de ativação para o defeito com nível de energia mais profundo. O valor estimado da energia de ativação para o filme de SnO_2 :12% Sb obtido pelo processo SGDC foi de 29 meV, sendo este próximo do primeiro nível de ionização da vacância de oxigênio, 30 meV (Samson et.al., 1973) e, do nível de energia para ionização do antimônio, 34 meV (Jarzebski et.al., 1976). Já o filme de SnO_2 sem dopagem obtido pelo processo alcoólico, apresentou o valor estimado 50 meV para o nível mais profundo de energia, sendo esse um valor mais baixo que o apresentado pelo filme de SnO_2 sem dopagem pelo processo SGDC (89 meV) (Ravaro, 2009). Isso pode ser uma boa indicação de que existe uma distribuição randômica na vizinhança dos defeitos na rede cristalina de SnO_2 . O filme de SnO_2 :12% Sb depositado na temperatura de 50°C apresenta níveis mais próximos da banda de condução, relacionado com a alta dopagem. Por outro lado a distribuição randômica em torno do nível de defeito, que é ionizado, influencia mais no caso da amostra depositada por SGDC, aprofundando este nível dentro do *bandgap*, e conduzindo a uma resistividade mais alta, quando comparada com a amostra produzida pelo processo alcoólico. Isso sugere que amostras produzidas pelo processo alcoólico podem ser mais organizadas que as produzidas pelo processo SGDC.

Parte B - Obtenção de filmes finos de alumina por evaporação resistiva de alumínio e tratamento térmico.

3.3 – Filmes finos de alumina com tratamento térmico diferentes.

Na Figura 25 (i) são apresentados os difratogramas dos filmes de alumínio tratados termicamente de acordo com os processos (1) e (2) da Figura 8. Na Figura 25 (ii), o

difratograma apresentado é da camada de alumínio sem tratamento térmico, com apenas uma camada de aproximadamente 125nm.

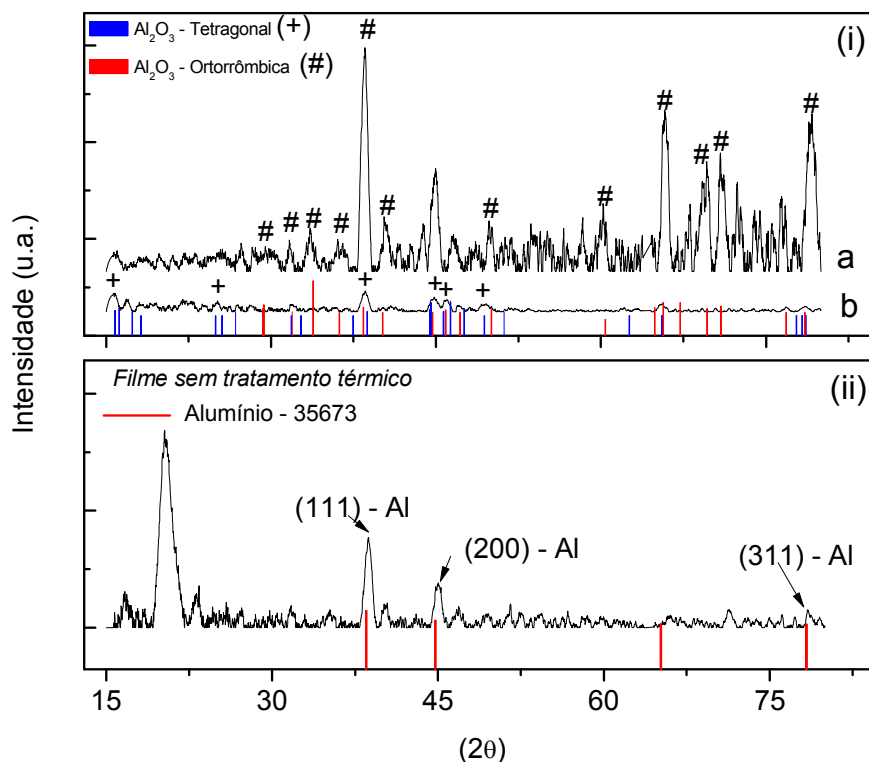


Figura 25: (i) difratograma do filme de alumínio com tratamento térmico em oxigênio (a) e em ar (b) e (ii) Difratograma do filme de alumínio sem tratamento térmico.

O filme de alumínio sem tratamento térmico foi indexado com a ficha cristalográfica do CRYSMET ID-35673 como sendo do alumínio CFC (Figura 25 (ii)). No entanto, esse difratograma apresentou um pico bem acentuado no ângulo de difração de 19,1°, o qual não tem referência com dados de difração da ficha cristalográfica do alumínio e nem da alumina, conforme podemos observar com os as linhas da referência da alumina na Figura 25 (i). Esse pico não é observado após o tratamento térmico dos filmes, sendo que este pode estar relacionado com a exposição ao ar, que acontece na temperatura ambiente, devido ao manuseio da amostra, pois após os tratamentos térmicos em ar, processo (1) (Figura 8) e no tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, processo (2), esse pico não é mais observado.

Na curva (a) da Figura 25 (i), temos o difratograma caracterizado como sendo da alumina ortorrômbica como indexado com a ficha cristalográfica do CRYSMET ID-450195, ou seja, filme de alumínio tratado termicamente em oxigênio por 150 minutos apresentou estrutura da alumina ortorrômbica. E a curva (b) foi caracterizada como sendo da alumina tetragonal como indexado com a ficha cristalográfica do CRYSMET ID-477212.

Na Tabela 5 estão listados alguns ângulos de difração do padrão das fichas cristalográficas do alumínio e da alumina e dos ângulos das amostras produzidas pelos processos (1) e (2).

Tabela 5: Comparação entre os ângulos dos difratogramas obtidos para os filmes produzidos pelos processos 1 e 2 e fichas de referência.

(hkl)	1 - Ângulo (2 θ) (graus) experimental <u>sem tratamento térmico</u>	2 - Ângulo (2 θ) (graus) da referência ID 35673 Al-CFC	$\Delta\theta$ entre 1 e 2	3 - Ângulo (2 θ) (graus) experimental <u>com tratamento térmico em ar</u>	4 - Ângulo (2 θ) (graus) da referência ID 477212 Al ₂ O ₃ -Tetragonal	$\Delta\theta$ entre 3 e 4	5 - Ângulo (2 θ) (graus) experimental <u>com tratamento térmico em oxigênio</u>	6 - Ângulo (2 θ) (graus) da referência ID 450195 Al ₂ O ₃ -Ortorrômbica	$\Delta\theta$ entre 5 e 6
(100)	---	---	---	<u>15,6</u>	<u>15,8</u>	0,2	---	---	---
---	19,1	---	---	---	---	---	---	---	---
(007)	---	---	---	<u>25,1</u>	<u>25,5</u>	0,4	---	---	---
(006)	---	---	---	---	---	---	<u>31,6</u>	<u>31,9</u>	0,3
(031)	---	---	---	---	---	---	<u>33,6</u>	<u>33,8</u>	0,2
(113)	---	---	---	---	---	---	<u>36,1</u>	<u>36,2</u>	0,1
(111)	<u>38,5</u>	<u>38,5</u>	0,0	<u>38,8</u>	<u>38,8</u>	0,0	<u>38,6</u>	<u>38,6</u>	0,0
(200)	<u>44,7</u>	<u>44,8</u>	0,1	<u>44,5</u>	<u>44,5</u>	0,0	<u>44,7</u>	<u>44,7</u>	0,0
(003)	---	---	---	<u>45,8</u>	<u>45,8</u>	0,0	<u>45,8</u>	<u>45,8</u>	0,0

Analisando a Tabela 5 podemos observar que os ângulos de difração que diferencia a estrutura da alumina ortorrômbica, para a tetragonal, são os 31,6°, 33,6° e 36,1°. Esses ângulos de difração estão presentes apenas no difratograma da Figura 25 (i) (a). Já o filme com a estrutura de alumina tetragonal, apresenta os ângulos 15° e 25°, conforme se observa

na Tabela 5, sendo que esses picos não aparecem nos filmes tratados em atmosfera de oxigênio que é da alumina de estrutura ortorrômbica.

Os difratogramas dos filmes finos formados de acordo com o processo (3a) esquematizado na Figura 8 (seção 2.5) com quatro camadas de alumínio e tratamento térmico em ar entre cada deposição, e pelo processo (4a) (Figura 8) com as quatro camadas de alumínio e tratamento térmico final em atmosfera de oxigênio, estão apresentados na Figura 26.

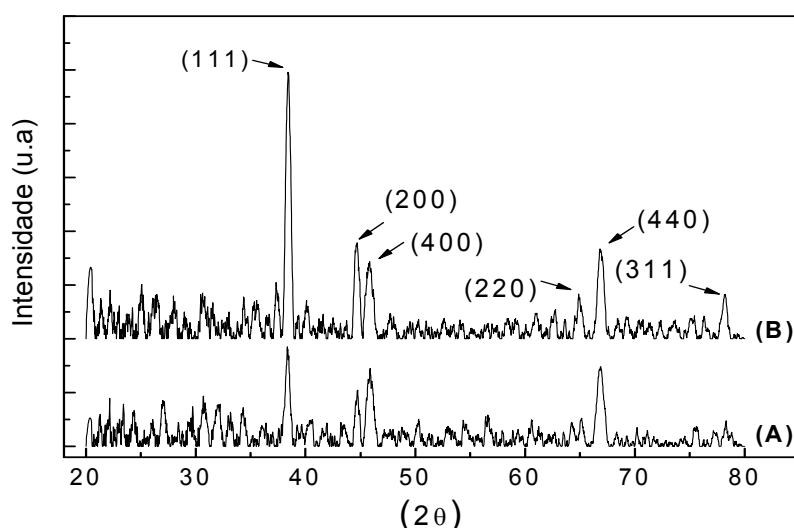


Figura 26: Difratograma dos filmes de alumina obtidos com o procedimento (4a) (A) e com o procedimento (3a) (B). Ambos apresentaram estrutura tetragonal da alumina (os planos indicados estão de acordo com a ficha cristalográfica CRYSMET ID-477212).

Como podemos observar na Figura 26, os difratogramas dos filmes com TTI (3a) e TTF (4a), após tratamentos térmicos em ar, indicaram uma diferença no crescimento preferencial do plano cristalográfico (200) e (400). Ambos difratogramas apresentaram ângulos de difração idênticos, caracterizados como sendo da alumina com estrutura tetragonal, indexado com a ficha cristalográfica do CRYSMET ID-477211. Em uma observação a olho nu do filme obtido pelo processo (3a), antes do tratamento térmico,

verifica-se uma superfície espelhada, o mesmo para o filme obtido pelo processo (4a) após as quatro camadas. Após o tratamento térmico, as amostras apresentaram um aspecto transparente, o que deve ser relacionado à formação de um novo material, supostamente alumina, já que a mesma é transparente no visível (Kim et.al., 2009). Essa transparência é comum também em outros óxidos, tais como Zn_2SiO_4 (Seo et.al., 2009), CuAlO_2 (Lockman et.al., 2009) e ZnO (Tsai, Wang, Tsai, 2009).

O alumínio cristalino possui estrutura do tipo cúbica de face centrada (CFC), sendo que as arestas de sua cela unitária são identificadas como sendo $a=b=c$ com ângulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Os filmes finos após o tratamento térmico em ar, apresentaram estrutura da alumina tetragonal, e essa estrutura tem em sua cela unitária arestas do tipo $a=b\neq c$ com ângulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (Askeland, Phulé, 2008). Comparando os dois procedimentos, observamos que os tratamentos térmicos em atmosfera ambiente, independente se os filmes foram tratados entre cada depósito (TTI) (3a) ou se foi tratado após todas as camadas depositadas (TTF) (4a), tem-se alumina de estrutura tetragonal.

Após a deposição da quinta camada de alumínio sobre as duas amostras de filmes, conforme discutido anteriormente, de acordo com o procedimento (3b) e (4b) da Figura 8, ambas as amostras foram tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio, e os difratogramas foram indexados como sendo da alumina ortorrômbica para ambos os casos. Essa estrutura possui uma cela unitária do tipo $a\neq b\neq c$ e com ângulo $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (Askeland, Phulé, 2008). Esses filmes quando tratados termicamente em oxigênio apresentam uma estrutura diferente dos filmes tratados em ar, como descrito anteriormente. Esse material formado apresenta modificações em todos os parâmetros da cela unitária, ou seja, $a\neq b\neq c$. Isso deve estar relacionado com a mudança do ambiente de tratamento (oxigênio), pois com uma quantidade de oxigênio em excesso na superfície do material, existe possibilidade de maior difusão do oxigênio para dentro do material, de forma que os parâmetros da cela unitária do material

seriam modificados. Após a quinta camada depositada, os filmes apresentaram aspecto fosco, diferente do que foi observado anteriormente com quatro camadas (transparente). Acreditamos que a quantidade de material que foi depositado foi suficiente para formar uma camada mais espessa, fazendo com que a nova camada não fosse totalmente oxidada, em ambos os casos.

Na Figura 27, estão apresentados os difratogramas dos filmes finos produzidos após a deposição da sexta camada pelo processo (3c) e (4b') conforme esquematizado na Figura 8 (seção 2.5), com tratamento térmico em ar (3c) e tratamento térmico em oxigênio (4b').

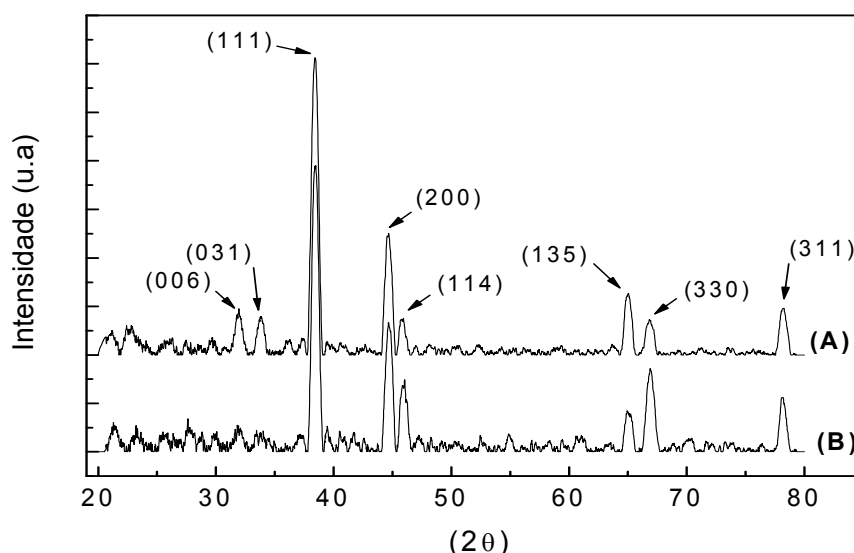


Figura 27: Difratograma do filme de alumínio após deposição da sexta camada: (A) pelo procedimento (4b') e (B) pelo procedimento (3c).

Conforme verificado na Figura 27, o difratograma do filme com a sexta camada, obtida pelo procedimento (3c) (curva inferior), apresentou novamente estrutura da alumina do tipo tetragonal como indexado com a ficha cristalográfica do CRYSMET ID-477211, a mesma obtida anteriormente com quatro camadas e tratado termicamente em ambiente, procedimento (3a) e a mesma obtida pelo processo (1). O difratograma do filme com a sexta

camada, obtida pelo procedimento (4b') e tratado termicamente em atmosfera de oxigênio, apresentou a mesma estrutura da alumina ortorrômbica indexada com a ficha cristalográfica do CRYSMET ID-479615, sendo o mesmo obtido anteriormente com a quinta camada de alumínio e tratamento térmico em oxigênio (4b) e a mesma também obtida pelo processo (2). Portanto, pode-se concluir, de modo geral, que quando o tratamento é feito em atmosfera de oxigênio, obtém-se estrutura ortorrômbica e quando é feito em ar obtém-se estrutura tetragonal.

Os quatro processos utilizados a partir dos filmes finos de alumínio, após os tratamentos térmicos, em ambiente e em oxigênio, formam alumina. Uma relação importante que os procedimentos apresentaram foi a existência do polimorfismo da alumina com o ambiente de tratamento, ou seja, se tratarmos os filmes em atmosfera ambiente, ele terá estrutura do tipo tetragonal e se tratarmos em oxigênio, o mesmo terá estrutura ortorrômbica, independentemente do tempo de tratamento, do número de camadas de alumínio depositadas e se essas camadas sofreram tratamentos térmicos intermediários (TTI) ou se foram tratados somente no final (TTF). Sendo assim, para produzirmos filmes transparentes de alumina pela técnica de evaporação resistiva, podemos depositar uma camada de alumínio e realizar um tratamento térmico em 550°C por 60 minutos em ar para obtermos alumina tetragonal ou tratamento térmico em 550°C por 60 minutos em oxigênio, para obtermos alumina ortorrômbica. A vantagem da utilização dessa técnica de deposição com tratamento térmico em 550°C, que é a mesma temperatura utilizada no tratamento térmico do SnO₂, está na temperatura mais baixa do que a temperatura de tratamento (~900°C) utilizada em outras técnicas de deposição de alumina (Xuan, Lin, Ye, 2006), assim pode-se reduzir o tempo gasto nos tratamentos desses filmes de alumínio.

Na Figura 28 está o gráfico da transmitância no infravermelho dos filmes de alumina obtidos pelos processos (1) e (2), de acordo com o procedimento geral apresentado na Figura

8. As regiões com aumento ou diminuição da transmitância na Figura 28 foram separadas em cinco partes, que foram destacadas na figura e denominadas (A), (B), (C), (D) e (E).

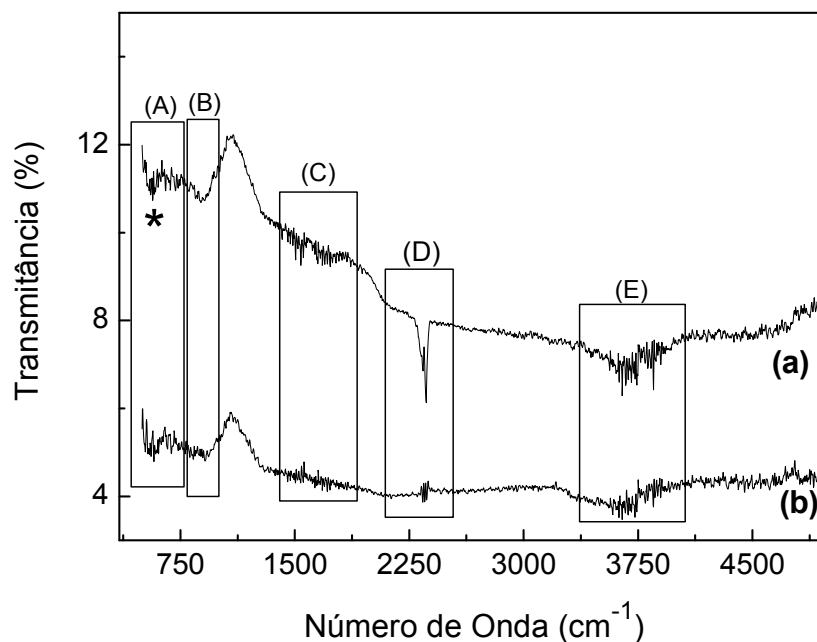


Figura 28: Transmitância no infravermelho dos filmes oxidados à alumina (a) por tratamento em ar pelo processo (1) e (b) tratamento em oxigênio pelo processo (2).

A região (A) destacada na Figura 28 pode ser relacionada com a vibração da ligação entre Al-O ($490\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) (Socrates, 2006). Como se pode observar nesta região a transmitância dos dois filmes (a e b) não é bem definida, apresentando um mínimo local na transmitância (denotado na figura pelo símbolo “*”) em aproximadamente 560 cm^{-1} . A região (B) é a região de vibração da ligação O-O ($770\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), o que ocorre em torno de 1080 cm^{-1} . A região destacada como (C) é a região de vibração da ligação Al-H ($1675\text{-}1910\text{ cm}^{-1}$). A curva superior (a) apresenta uma banda pouco acentuada nessa região, também podendo ser de água. O mínimo local observado na região (D) é a região de vibração entre a ligação de C-O (Socrates, 2006), sendo provavelmente de gás carbônico adsorvido na superfície do material, sendo que o mesmo pico está bem reduzido quando realizamos o tratamento térmico

em atmosfera de oxigênio, curva (b) da Figura 28. A região (E) apresentada na Figura 28 é a região de vibração da ligação O-H ($3000-3800\text{ cm}^{-1}$) (Socrates, 2006), sendo provavelmente de água adsorvida na superfície do material. A alumina possui algumas bandas de absorção fixas na região de $570-580\text{ cm}^{-1}$, 660 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , que não foram observadas nas medidas de transmitância no infravermelho, apresentadas na Figura 28. No entanto, a absorção que se verifica em torno de 560 cm^{-1} , região (A), pode ser associada com a ligação Al-O, como já citado.

O filme obtido pelo processo (4b'), conforme esquematizado na Figura 8, seção 2.5, com a sexta camada de alumínio e tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, foi submetido à verificação de sua espessura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 20000x, do corte transversal da amostra, conforme apresentado na Figura 29. As setas brancas indicam a região entre o substrato e o filme (seta inferior) e a região entre o filme e o ambiente (seta superior).

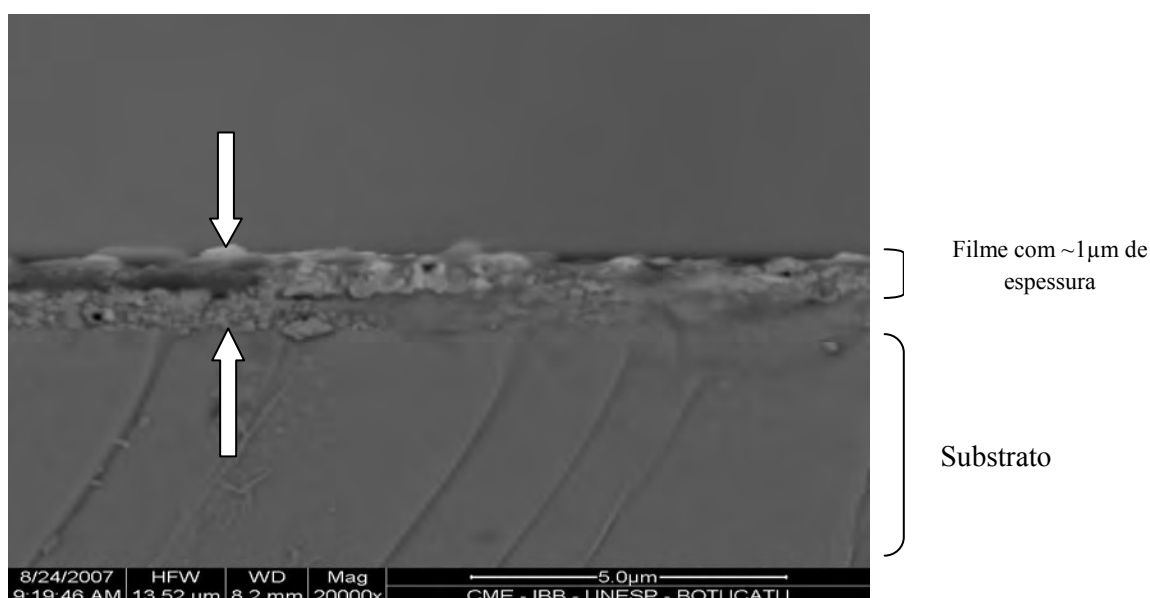


Figura 29: MEV da seção transversal do filme (4b') com a sexta camada, tratada termicamente em atmosfera de oxigênio, com aumento de 20000x.

A espessura do filme obtido pelo processo (4b') foi estimada utilizando a escala de $5\mu\text{m}$, dado pelo equipamento, conforme apresentado na Figura 29. Estimou-se a espessura do filme, sendo de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Os filmes de alumínio obtidos pelos processos (1) e (2), conforme apresentado na Figura 8, possuem espessura de aproximadamente 300nm , indicado pelo sensor de quartzo do equipamento, com apenas uma camada depositada, conforme descrito na seção 2.5. Relacionando a espessura desses dois filmes, pode-se notar uma diferença significativa entre elas, pois o filme obtido pelo processo (4b') foi produzido com várias camadas de deposição, conforme já mencionado, das quais as quatro primeiras foram tratadas termicamente apenas uma vez em 550°C por 60 minutos e, as outras duas camadas passaram por tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio entre cada camada. Além disso, certamente o tratamento térmico (oxidação) deve aumentar a espessura já que ocorre a incorporação de oxigênio na rede de alumínio.

A superfície dos filmes obtidos pelos processos (3c) e (4b'), conforme descrito na seção 2.5, Figura 8, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de $2500\times$. Na Figura 30 (A), tem-se a microscopia da superfície do filme obtido por deposição de seis camadas e tratamento térmico em ar entre cada uma delas, processo (3c) e o na Figura 30 (B), tem-se a microscopia da superfície do filme obtido pela deposição de seis camadas e tratamento térmico em oxigênio, processo (4b').

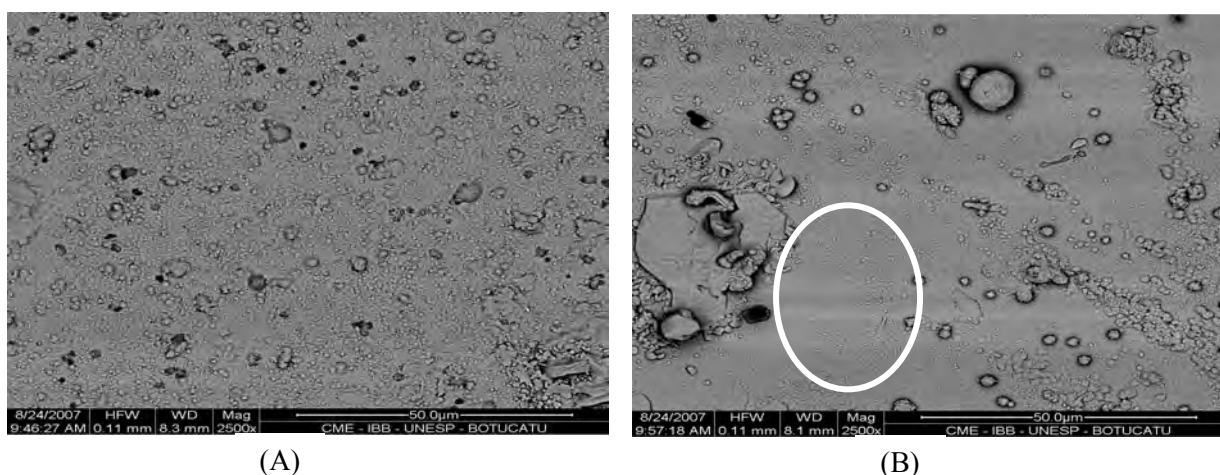


Figura 30: Micrografia com aumento de 2500 vezes dos filmes de alumínio com seis camadas e tratamento térmico em ar (A), processo (3c) e, em atmosfera de oxigênio (B), processo (4b').

O filme obtido pelo processo (3c), conforme mostrado na Figura 30 (A) apresentou irregularidades por todo o filme, regiões com muitos defeitos, as quais podem estar associadas a poros. Em uma análise visual desse filme, o mesmo tinha aparência fosca após o tratamento térmico em ambiente, podendo estar relacionado com essa formação irregular do filme. Já o filme de alumínio obtido pelo processo (4b'), conforme mostrado na Figura 30 (B) apresentou regiões com irregularidades e regiões com certa uniformidade, tais como a região destacada com um círculo. Em uma análise visual desse filme, o mesmo apresentou uma superfície espelhada após o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, podendo estar relacionado com essas regiões mais uniformes do filme. Conforme será discutido na próxima seção, a presença de poros nesta camada (observados em filmes tratados em ar) pode prejudicar a aplicação destes como isolantes, sendo que, uma camada sem poros seria o ideal para se poder estudar o comportamento da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Já o filme tratado em atmosfera de oxigênio (Figura 30 (B)), aparentemente possui regiões com menos poros e, conseqüentemente seria mais indicada para atuar na heterojunção e em aplicações em transistores.

A produção de filmes finos de alumina a partir de filmes finos de alumínio e tratamento térmico em ar e/ou em atmosfera de oxigênio constitui uma proposta válida, pois a caracterização estrutural desses filmes (DRX) foi indexada com sendo da alumina, independente do tipo de tratamento térmico e da quantidade de camadas depositadas. Assim sendo, a próxima seção envolve condições preliminares para a uniformização do processo, já que o mesmo se mostrou eficiente para a obtenção de alumina.

3.4 – Filmes finos de alumina com tempo de tratamento térmico diferentes.

Filmes finos de alumínio foram produzidos em espessuras de 60nm e 250nm, controlados pelo medidor de espessura da evaporadora, como descrito na seção 2.5. Para melhor visualização dos filmes obtidos após o processo de oxidação, a Figura 31 apresenta uma imagem fotográfica das amostras dos filmes de alumínio com espessura de 60nm, tratados termicamente em 550°C por tempos de 60, 150, 210 e 300 minutos em ar e, os filmes de alumínio com espessura de 250nm, tratados termicamente em 550°C por tempos de 30, 90, 150 e 300 minutos.



Figura 31: Fotografia dos filmes de alumínio tratados em temperatura de 550°C em ar com tempos diferentes, que são denotados na imagem.

O filme formado pela deposição de alumínio possui aparência espelhada antes do tratamento térmico, conforme se pode observar na Figura 31 (amostra localizada no canto superior direito, abaixo da descrição “filme de alumínio”). Após os tratamentos térmicos desses filmes, é visível a modificação. Os filmes que possuíam espessura de 60nm antes do tratamento térmico, ficaram com boa transparência, o que é melhorado conforme se aumenta o tempo de tratamento. Já os filmes com espessura de 250nm, também apresentaram uma melhora em sua transparência, conforme se pode observar na fotografia comparativa dos filmes entre 60 e 250nm com tempo de 150 minutos, Figura 32 (A) e com tempo de 300 minutos, Figura 32 (B).

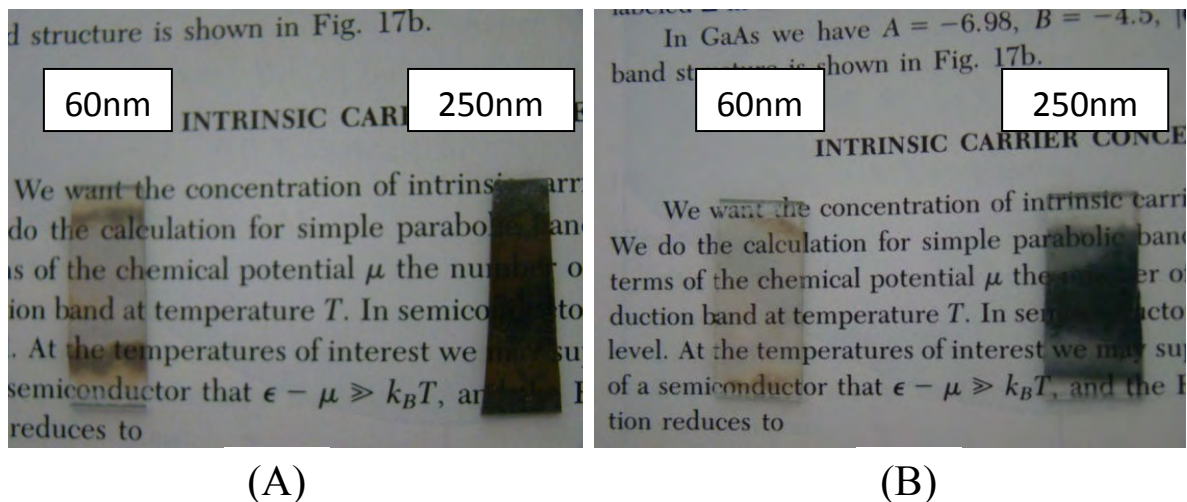


Figura 32: Fotografias comparativas dos filmes com tempo de tratamento de 150 minutos (A), e com 300 minutos (B).

Ainda que o filme com espessura de 250nm tratado por 300 minutos em 550°C apresente regiões escuras, é possível observar que as extremidades da amostra estão transparentes, conforme observado na Figura 32 (B). Já o filme com espessura de 60nm apresenta uma boa transparência por toda a amostra, ainda que a existência de um filme formado sobre o substrato seja clara, indicando que não houve remoção de material, mas sim transformação.

Na Figura 33 está o espectro de transmitância no UV-Vis para os filmes de alumínio tratados em tempos diferentes, com espessuras de 60nm e 250nm, que correspondem as imagens da Figura 31 das amostras tratadas termicamente em tempos diferentes.

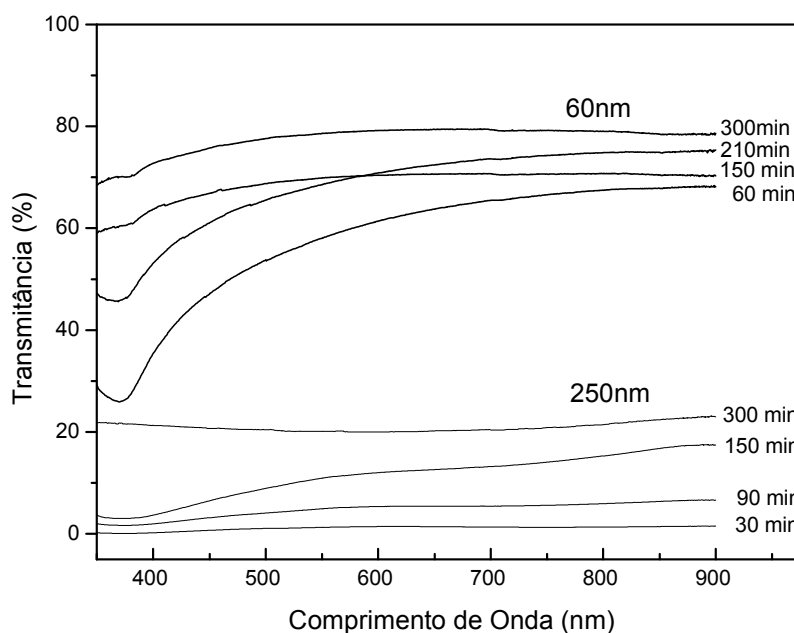


Figura 33: Transmitância dos filmes finos de alumínio com tempos variados de tratamento térmico.

Analisando o espectro de transmitância UV-Vis apresentado na Figura 33, podemos observar um aumento na transmitância óptica dos filmes conforme aumentamos o tempo de tratamento térmico com temperatura fixa em 550°C, para as duas espessuras iniciais de alumínio. A espessura dos filmes de alumínio tem relação direta com o aumento da transmitância óptica (Kim et.al., 2009), sendo que os filmes de alumínio com espessuras maiores apresentaram uma menor transmitância quando se aumentou o tempo de tratamento térmico, podendo estar relacionado com a diminuição da espessura dos filmes após o tratamento térmico, aumentando a transmitância dos filmes. Como se pode observar na Figura

33, os filmes com 250nm de espessura apresentaram transmitância de aproximadamente 40% mais baixa do que os filmes com espessura de 60nm.

A difusão do oxigênio no alumínio é muito baixa (Heuer, 2008), ocorrendo oxidação apenas na superfície, deixando uma boa parte do filme sem sofrer oxidação. Isso deixa o filme com uma aparência escura, conforme observado nos filmes com espessura de 250nm da Figura 33. Os filmes com espessura de 60nm ficaram bem transparentes, indicando que todo o material teria sido praticamente oxidado a alumina, levando os filmes a apresentarem uma transmitância mais elevada do que a transmitância dos filmes com espessura de 250nm.

A análise estrutural dos filmes de alumínio com espessura de 60nm e tempo de tratamento térmico de 150 e 300 minutos foi feita via difração de raios-X, e os difratogramas correspondentes estão apresentados na Figura 34. As linhas verticais são das referências do alumínio (linhas vermelhas) indexado com a ficha cristalográfica CRYSMET ID-27190 e as linhas azuis são da referência da ficha cristalográfica do CRYSMET ID-477211 da alumina de estrutura tetragonal.

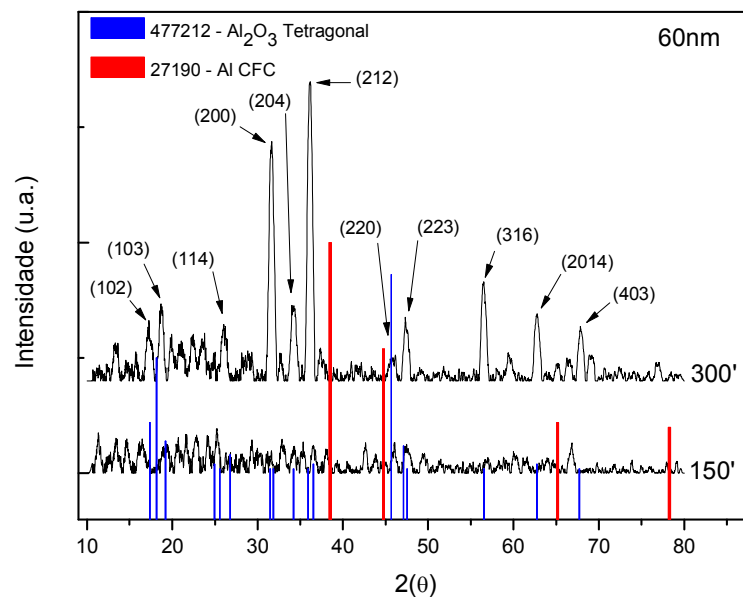


Figura 34: Difratograma dos filmes de alumínio com espessura de 60nm tratados em 550°C.

O difratograma do filme de alumínio com tempo de tratamento térmico de 150 minutos (Figura 34), não apresentou picos de difração bem definidos, indicando que o material não tem estrutura cristalina organizada em grandes dimensões. Já o filme tratado com tempo de 300 minutos, apresentou os picos da alumina tetragonal, indexado com a ficha cristalográfica do CRYSMET ID 477212, a mesma estrutura apresentada na seção anterior quando os filmes de alumínio foram tratados em ar. O que podemos concluir é que no filme de alumínio quando tratado termicamente por um tempo mais prolongado, a rede cristalina é modificada para alumina e ainda apresenta uma melhor transmitância na região do UV-Vis, conforme foi verificado na Figura 33.

A análise estrutural dos filmes de alumínio com espessura de 250nm e tempo de tratamento térmico de 150 e 300 minutos, é apresentada na Figura 35. Novamente as linhas verticais são das referências do alumínio (linhas vermelhas) e as linhas azuis são da referência de alumina tetragonal.

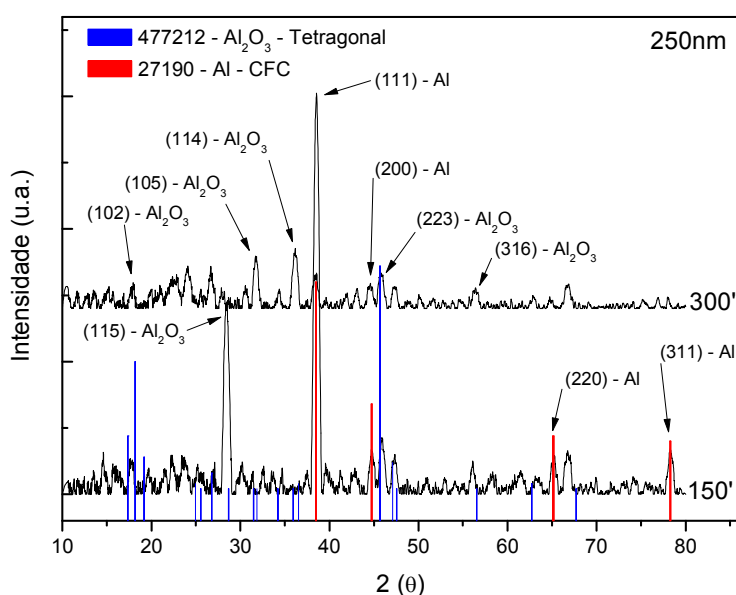


Figura 35: Difratograma dos filmes de alumínio com espessura de 250nm tratados em 550°C.

O difratograma obtido para o filme com tempo de tratamento de 150 minutos, mostrado na Figura 35, indicou picos característicos da estrutura do alumínio CFC com as faces cristalográficas (111), (200), (220) e (311). Apesar desta predominância, foram também identificadas as faces cristalográficas (115) e (223) da alumina de estrutura tetragonal. Esse filme foi tratado com o mesmo tempo do filme de alumínio com 60nm de espessura (150 minutos), conforme apresentado anteriormente, porém o filme de 250nm apresentou uma estrutura predominante de alumínio. Já o filme de 60nm não apresentou uma estrutura organizada (amorfa), Figura 34. Como a oxidação do filme não foi completa, conforme discutido anteriormente, o filme com espessura de 250nm possui material ainda a ser oxidado e ainda deve possuir uma organização de Al, diferente do filme com espessura de 60nm que foi totalmente modificado nesse tempo de tratamento, mas não conseguiu se organizar, sendo necessário um tempo maior de tratamento.

O difratograma do filme de alumínio com tratamento térmico por 300 minutos, conforme também apresentado na Figura 35, foi também caracterizado como sendo da alumina tetragonal, sendo a mesma estrutura apresentada no filme com espessura de 60nm com tempo de tratamento de 300 minutos.

A investigação sobre o tempo de tratamento térmico e espessura inicial dos filmes finos de alumina, conforme apresentada nesta seção, mostrou que, de modo geral, é possível se obter filmes finos de alumina na temperatura de 550°C. Isto torna viável a utilização dessa técnica de deposição sobre SnO₂, já que o material semiconductor estudado é este (SnO₂), tendo como temperatura de tratamento térmico 550°C, conforme já descrito anteriormente. Assim é possível realizar o estudo da heterojunção entre esses dois materiais, cujos primeiros resultados são apresentados na próxima seção.

Parte C - Heterojunção de $\text{SnO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Em estudos iniciais da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, seguindo o modelo do dispositivo da Figura 10 (B), foi depositada uma camada única de alumínio (~70nm de espessura) por evaporação resistiva e tratamento térmico em ar, sobre um filme de SnO_2 , depositado pelo processo SGDC. Sobre o filme de alumina da heterojunção foi depositado um contato metálico de Sn por evaporação resistiva (seção 2.6) para realizar as caracterizações elétricas. O que se esperava era que essa camada de alumina apresentasse um isolamento de corrente elétrica adequado quando se aplicava uma ddp entre a fonte e o *gate*, mas, conforme será mostrado, isso não ocorreu, e essa corrente fonte-*gate* foi ainda maior do que a corrente fonte-dreno. Observando a morfologia do filme de alumina da heterojunção analisada por microscopia óptica com magnitude de 500x, foi possível observar a existência de defeitos, provavelmente pequenos poros na camada de alumina, o que deve ter ocasionado a ligação direta do contato com o filme de SnO_2 , o que inutiliza a aplicação dessa camada de alumina como isolante nesse dispositivo.

Conforme se pode observar na análise feita com o microscópio óptico com magnitude 200x da heterojunção, apresentada na Figura 36, é possível visualizar a formação de uma camada fina (região A), que supostamente seja alumina, sobre o filme de SnO_2 (região B). Essa camada inicialmente depositada sobre o filme de SnO_2 é de alumínio (~70nm de espessura) com tratamento térmico posterior em ar, como descrito no parágrafo anterior.

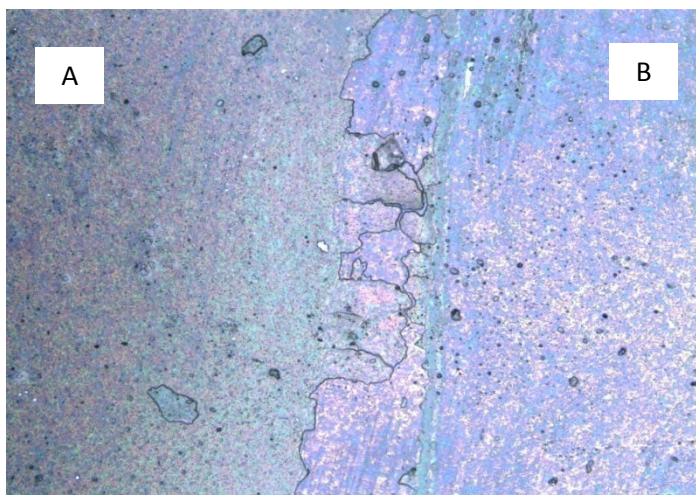


Figura 36: Microscopia óptica magnitud 200x da heterojunção entre SnO₂/Al₂O₃ (A) e, do filme de SnO₂ (B).

Como se pode observar na Figura 36, há uma diferenciação entre o filme de SnO₂ (B) e da heterojunção SnO₂/Al₂O₃ (A). A formação irregular onde se delineia o crescimento do filme de alumina está relacionada com a utilização da máscara de cobre colocada para encobrir a região da amostra onde não se deseja depositar alumínio. Essa máscara possui uma saliência em relação ao substrato, ou seja, não encobre perfeitamente aquela região, e tem como consequência a deposição de uma pequena quantidade de alumínio que adentra essa região, e que se deposita de forma irregular sobre o SnO₂.

Para que se pudesse fazer uma melhor verificação sobre a existência de uma camada fina (~70nm de espessura) de alumina sobre o SnO₂, foi obtido o espectro de transmitância no UV-Vis somente do filme de SnO₂ e da heterojunção SnO₂/Al₂O₃ da mesma amostra, os resultados estão graficados na Figura 37.

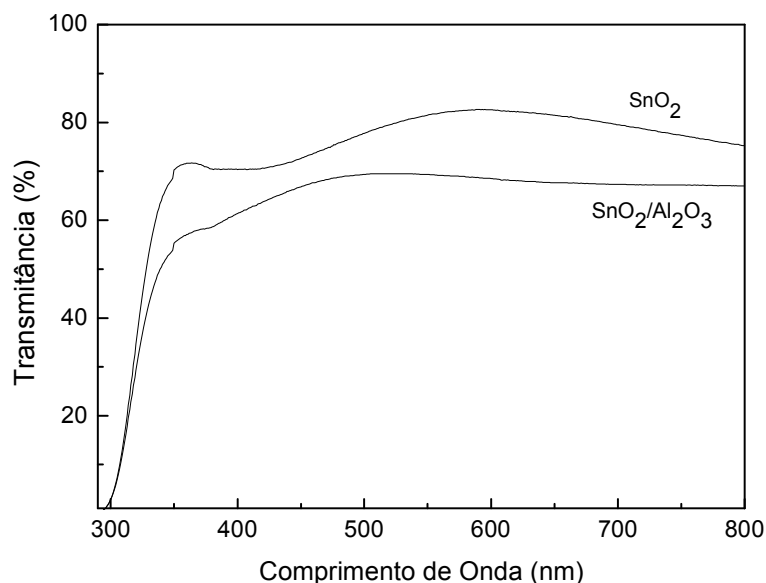


Figura 37: Transmitância UV-Vis dos filmes de SnO₂ e da heterojunção SnO₂/Al₂O₃.

Conforme se pode observar na Figura 37, o filme de SnO₂ apresenta transmitância acima de 70% e, da heterojunção aproximadamente de 60%. Isso evidencia que temos a formação de um filme mais espesso na região da heterojunção do que a região do filme de SnO₂, indicando a formação de uma camada sobre este filme.

A possível formação de uma camada de alumina sobre o filme de SnO₂, ainda que não apresentava o isolamento desejado, nos motivou a continuar a deposição de mais camadas de alumínio com tratamento térmico adequado, de modo que a superposição de várias camadas impedisse a ação dos poros, contribuindo assim para a constituição de uma camada efetivamente isolante. Assim foi montado um dispositivo também de acordo com a Figura 10 (B), no qual o filme de SnO₂ foi obtido pelo processo alcoólico e, no *gate*, foram depositadas quatro camadas de alumínio, com espessuras variáveis (conforme vai se aumentando o número de deposições, há maior dificuldade em se conseguir a evaporação efetiva no filamento de tungstênio), obtendo-se um total de ~170nm de espessura, e tratamento térmico em ar por 60 minutos em 550°C entre cada camada.

A Figura 38 apresenta o gráfico de corrente em função da voltagem da fonte-dreno e fonte-gate, para amostra da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em condições ambiente. É usada uma amostra com quatro camadas de alumina no *gate*. No detalhe, está o mesmo tipo de resultado para uma amostra de heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, também em condições ambiente, com apenas uma camada de alumínio (~70nm de espessura) no *gate*, sendo essa amostra discutida no início dessa seção. O diagrama das ligações para caracterização elétrica desse dispositivo está apresentado na Figura 10 (A).

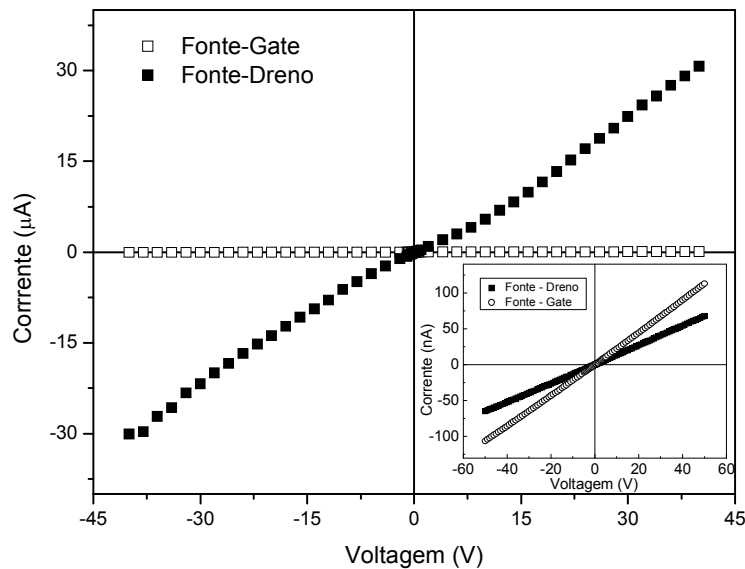


Figura 38: Corrente em função da voltagem para heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 4 camadas de alumina no *gate* e espessura de 170nm. No detalhe, é usada apenas uma camada de alumina com espessura de 70nm no *gate*.

Conforme se pode observar no detalhe da Figura 38 a corrente registrada da fonte-gate é maior do que a da fonte-dreno, onde o que se esperava era o isolamento dado pela camada de alumina. Como descrito anteriormente, isso deve estar acontecendo devido a defeitos (poros) existente na camada de alumina. Com o aumento do número de camadas e na espessura da camada de alumina em dez vezes, obteve-se uma corrente da fonte-gate bem

menor do que a registrada para fonte-dreno, conforme se pode observar na Figura 38. Assim, a deposição de camadas subseqüentes de alumina provavelmente favoreceu a formação de um filme com menos poros percolados, o que proporciona um melhor isolamento no *gate* desse dispositivo, tornando viável o processo de obtenção da camada de alumina pela evaporação resistiva e tratamento térmico em 550°C.

Para se caracterizar melhor o dispositivo assim construído, foram realizadas medidas de caracterização elétrica variando-se a temperatura do dispositivo com quatro camadas de alumina no *gate*. Na Figura 39 estão mostrados gráficos de corrente em função da voltagem, seguindo o diagrama de ligações elétricas apresentado na Figura 10 (A). Todas as medidas foram realizadas sobre baixa pressão (da ordem de 10^{-5} Torr) em temperaturas fixas de 100K (A), 150K (B), 200K (C) e 250K (D). A corrente registrada da fonte-*gate* e fonte-dreno foram obtidas simultaneamente, ou seja, a aplicação de uma tensão entre a fonte-dreno e uma pequena parte desta corrente flui pelo *gate* como corrente de fuga, conforme mostrado nas ligações elétricas do diagrama da Figura 10 (A).

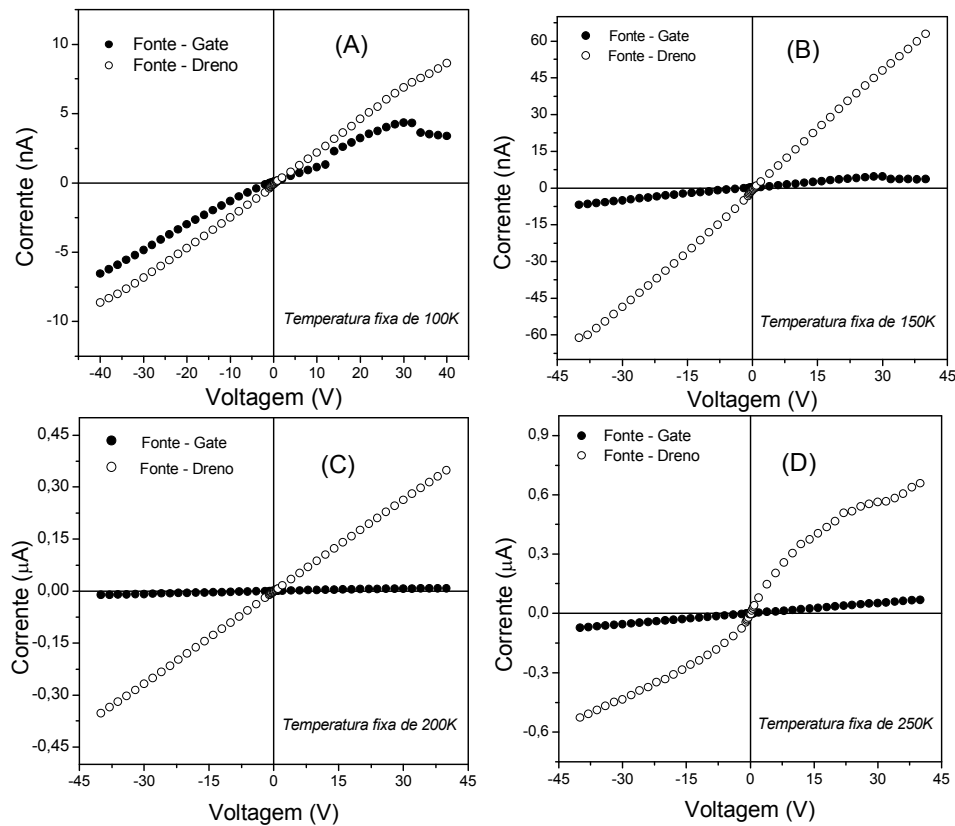


Figura 39: Corrente em função da voltagem da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas fixas de 100K (A), 150K (B), 200K (C) e 250K (D).

Conforme se pode observar na Figura 39 (A), em temperatura de 100K, a corrente da fonte-*gate* e a da fonte-dreno são baixas, mas ainda assim, a corrente fonte-*gate* é menor do que a corrente fonte-dreno. À medida que a temperatura do sistema é diminuída a tendência da transferência eletrônica da fonte para o dreno é ser reduzida, dado o efeito do semiconductor conforme discutido na Figura 20 (aumento da resistividade com abaixamento da temperatura), sendo esta bem próxima dos valores de corrente da fonte-*gate*. Já na temperatura de 150K, Figura 37 (B), a corrente fonte-*gate* mantém-se com o mesmo comportamento da corrente obtida na temperatura de 100K, mas a corrente da fonte-dreno aumenta aproximadamente seis vezes em relação à corrente obtida na temperatura de 100K. O aumento de 50K na temperatura do sistema foi suficiente para que a transferência eletrônica da fonte-dreno seja

mais eficiente. Mesmo aumentando a condutividade da fonte-dreno o mesmo não ocorre para corrente fonte-*gate*, devido ao efeito isolante da camada de alumina.

A corrente registrada fonte-dreno para temperatura de 200K (Figura 39 (C)), é da ordem de cinco vezes a obtida em 150K, e a corrente fonte-*gate* manteve valores próximos das obtidas em temperaturas mais baixas, indicando que o isolamento da camada de alumina se manteve em temperaturas até 200K. Já na curva para temperatura de 250K, Figura 39 (D), observa-se que a corrente fonte-dreno é ligeiramente maior do que a medida em temperatura de 200K, porém seu comportamento não foi bem linear como nos casos em baixa temperatura. Esse comportamento pode estar relacionado com problemas dos contatos de Sn, pois o abaixamento da temperatura pode ocorrer fraturas neste contato afetando o comportamento ôhmico que esse filme vinha apresentando em medidas anteriores. Ainda observando a Figura 39 (D), a corrente fonte-*gate* sofreu um pequeno aumento em comparação com as medidas obtidas em temperaturas mais baixas.

Para podermos observar a variação da corrente fonte-*gate*, como descrito na discussão acima, são mostrados na Figura 40 gráficos de corrente de fuga registrada no *gate* em função da voltagem, em temperaturas de 100, 150, 200 e 250K.

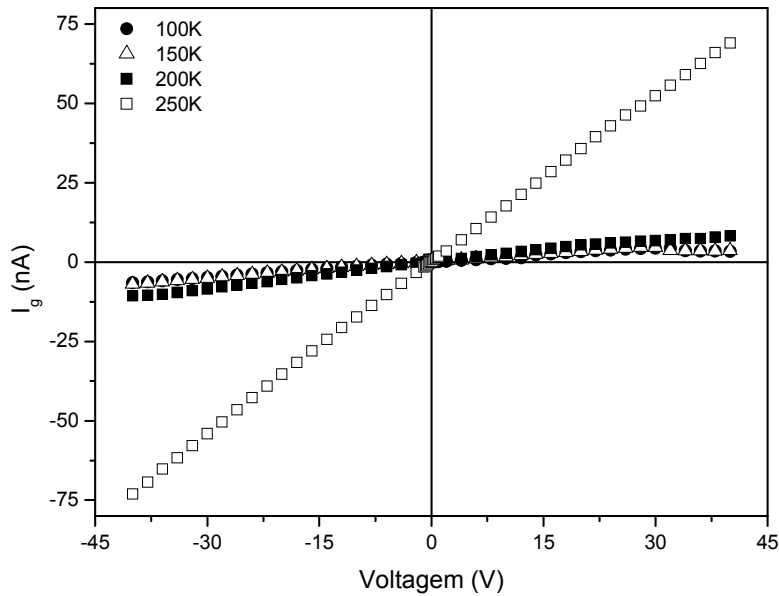


Figura 40: Corrente de fuga no *gate* em função da voltagem em temperaturas fixas de 100, 150, 200 e 250K.

Podemos observar na Figura 40, que a corrente no *gate* de uma maneira geral é da ordem de 10^{-9} A. Nas temperaturas de 100, 150 e 200K, a corrente se manteve praticamente a mesma. Já na temperatura de 250K a corrente aumentou aproximadamente seis vezes. Como já discutido, acreditamos que esse comportamento está associado ao aumento da corrente fonte-dreno e conseqüentemente ocorre um aumento da quantidade de elétrons que saturam a interface com a camada de alumina, forçando a passagem de elétrons através da camada isolante, diminuindo a eficiência do isolamento. No entanto, a relação de proporcionalidade entre a corrente fonte-dreno e corrente fonte-*gate* se mantém, conforme se pode observar na Figura 39 (D).

A Figura 41 apresenta uma outra forma de visualização entre a diferença relativa da corrente fonte-dreno e da corrente fonte-*gate* em função da voltagem aplicada, em temperaturas de 100, 150, 200, 250 e 300K. Essas curvas são obtidas a partir dos resultados apresentados nas Figuras 40 (a) e (b), que são praticamente simétricas. No entanto, optou-se

pelos valores da voltagem negativos, pois a região de voltagem positiva apresenta pequenas descontinuidades. Assim a parte negativa é mais adequada para a análise dos dados.

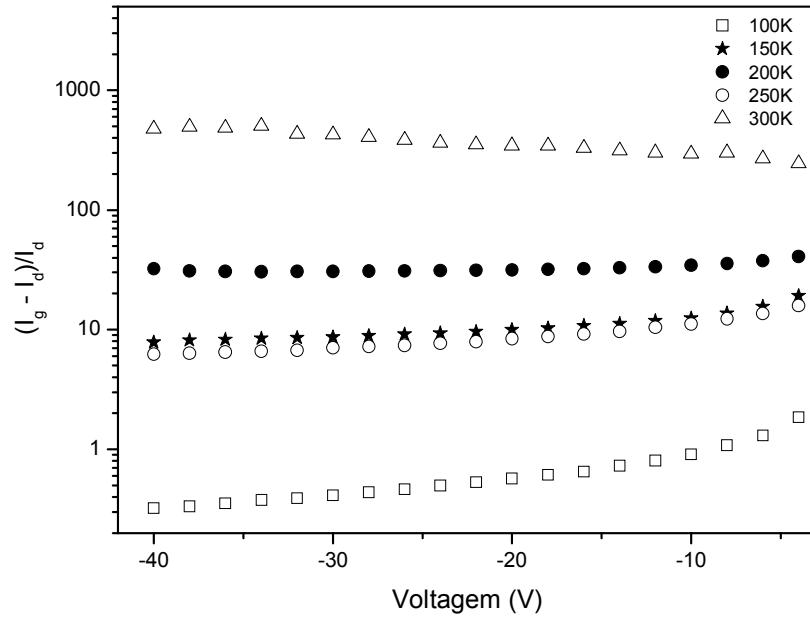


Figura 41: Relação das correntes do *gate* e do dreno em relação à corrente do dreno em função da voltagem.

Conforme se pode observar na Figura 41, a relação entre as correntes do *gate* e do dreno apresentam uma pequena variação em função da voltagem. A diminuição da temperatura do sistema para 100K diminui o fluxo de elétrons da fonte-dreno, chegando a valores bem próximos da corrente fonte-*gate* (que é baixa), conforme discutido na Figura 39 (A). E a relação das correntes fonte-dreno e fonte-*gate*, apresenta valores baixos, quando comparados com as outras temperaturas. De modo geral, conforme a temperatura do sistema é aumentada, a relação das correntes fonte-dreno e fonte-*gate* aumenta, indicando que o aumento da condutividade da fonte-dreno é maior do que fonte-*gate*, ocasionado pelo efeito isolante da camada de alumina depositada no *gate* via evaporação resistiva.

4 - Conclusões

Os procedimentos experimentais adotados para confecção dos filmes finos de SnO_2 , utilizando como solução precursora o SnCl_4 pela diálise (processo sol-gel) ou diluído em álcool etílico (processo alcoólico), depositados via *dip-coating*, conduzem a filmes cujos difratogramas apresentam picos característicos do SnO_2 de estrutura tetragonal do tipo rutilo. A variação da temperatura de deposição dos filmes de SnO_2 com dopagem de 12% de Sb, levaram a cristaltos maiores para os filmes depositados em temperaturas mais elevadas do sol precursor (35 e 50°C), sendo estes os que apresentaram menores resistividades. A transmitância óptica na região do UV-Vis desses filmes de SnO_2 :12%Sb foi acima de 80%, e na região do infravermelho apresentaram uma diminuição da transmitância óptica quando se aumentou a temperatura de deposição, o que pode estar relacionado com uma maior concentração de elétrons livres para esses filmes. A variação da temperatura não modificou o *bandgap* do material, sendo da ordem de 3,6eV.

Já os filmes obtidos pelo processo alcoólico, apresentaram uma diminuição no tamanho do cristalito com o aumento do volume de NH_4OH . O filme de SnO_2 com adição de 0,20ml de NH_4OH foi o que apresentou maior tamanho de cristalito, porém, surpreendentemente, sua condutividade foi bem menor que dos filmes com adições maiores de NH_4OH . A adição de NH_4OH nas soluções alcoólicas de SnO_2 , diminui a transmitância na região do UV-Vis, o que pode estar relacionado com o aumento da espessura dos filmes.

Os filmes obtidos a partir da deposição de alumínio pelo processo de evaporação resistiva, com tratamento térmico para oxidação apresentaram estruturas da alumina. De modo geral, filmes de alumínio tratados termicamente em atmosfera ar levaram à alumina de estrutura tetragonal, ao passo que filmes tratados em atmosfera rica em oxigênio são oxidados para alumina de estrutura ortorrômbica. A análise de microscopia eletrônica de varredura

(MEV) confirmou a formação de um filme fino. A espectroscopia no infravermelho mostrou um pico pouco acentuado em 560 cm^{-1} , que pode ser associado com a vibração das ligações Al-O. E nos estudos da transparência dos filmes de alumínio, foi possível concluir que o tempo de tratamento térmico implica diretamente em um aumento na transparência dos filmes, independente da espessura. Já os filmes com espessura de 60nm são mais transparentes do que os filmes com espessura de 250nm, tratados com tempo iguais. Os difratogramas dos filmes com espessuras diferentes, após o tratamento térmico com tempos iguais, apresentaram estrutura da alumina.

Unindo as propriedades semicondutoras do SnO_2 na forma de filmes finos transparentes e a as propriedades isolantes da alumina, também na forma de filme fino transparente, pretende-se obter aplicação como um dispositivo simples. Visando entender o comportamento conjunto desses materiais, montou-se um dispositivo simples de SnO_2 com uma suposta camada de isolante de alumina. Nos estudos iniciais deste dispositivo foi possível concluir que a transmitância na região do UV-Vis da heterojunção indica uma diminuição de 10% quando comparada com o filme de SnO_2 , indicando a formação de uma possível camada de alumina, sobre o filme de SnO_2 . Foi verificada também a existência de defeitos nessa camada, provavelmente poros, que interferem no isolamento dessa camada. O aumento para quatro camadas de alumínio e tratamento térmico entre cada deposição, fez com que essas camadas subseqüentes formassem um filme com menos poros percolados, o que proporciona um melhor isolamento no *gate* desse dispositivo, o que torna viável o processo de formação da camada de alumina por evaporação resistiva e tratamento térmico em 550°C . A caracterização elétrica deste dispositivo da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas fixas de 100, 150, 200 e 250K, apresentou uma corrente no *gate* relativamente baixa, em comparação com a corrente fonte-dreno. Nas temperaturas de 100, 150 e 200K, esta corrente fonte-*gate* se

manteve praticamente a mesma. Por outro lado, na temperatura de 250K a corrente fonte-dreno aumentou em valor absoluto, mas diminuiu relativamente à corrente fonte-dreno.

A formação da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, com obtenção da camada de alumina a partir da deposição de alumínio via evaporação resistiva e tratamento térmico posterior, pode ser vista com grande potencial para ser aplicada em dispositivo MOSFET, principalmente devido à sua simplicidade. A continuidade do trabalho deve gerar uma camada com alto isolamento, evitando, portanto, a corrente de fuga. Em estudo posterior, pode-se verificar o comportamento elétrico desse dispositivo sob o efeito de luz, já que tanto a camada de SnO_2 quanto a camada de alumina apresentaram boa transparência.

5 - Referências

ABELLO L. et al., Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, V.135, n. 1, p. 78-85, 1998.

ARFSTEN N. J., Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coating and future applications, **Journal of Non Crystalline Solids**, V. 63, p. 243-249, 1984.

ASCROFT N. W., MERMIN N. D., **Solids state physics**, CBS publishing, Philadelphia, 1976.

ASKELAND D. R. PHULÉ P. P., **Ciência e engenharia dos materiais**. V.1, Ed 1, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2008.

ATKINS P., PAULA J., **Physical Chemistry**, V. 1, Ed. 7, Editora LTC, Rio de Janeiro, p. 978-1005, 2002.

BARDEEN J., BRATTAIN W. H., The transistor, a semi-conductor triode, **Letters to the Editor**, p. 230-231, 1948.

BARDEEN J., Research leading to point-contact transistor, **Science**, V. 126, n° 3264, p. 105-112, 1957.

BARDEEN J., Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact, **Physical Review**, V. 71, n° 10, p. 717-727, 1948.

BARDINI M. I. B. et al, Development of SnO₂/Sb-based ceramic pigments, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 75, p. 481-486, 2004.

BLAKEMORE J. S., **Semiconductor Statistics**, Dove Publications, inc New York, 1987.

BOYLESTAD R. L., NASHELSKY L., **Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos**, Ed. 8, Pearson – Prentice Hall, São Paulo, 2004.

CRYSTMET- **The Metals database** – versão 4.2.0, gentilmente cedido pela CAPES-MEC < www.portaldapesquisa.com.br>.

CULLITY B. D., Stock S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. V.1, Ed. 3, Pearson – Prentice Hall, São Paulo, p. 1-28, 2001.

DIEN E., LAURENT J. M., SMITH A., Comparison of optical and electrical characteristics of SnO₂-based thin films deposited by pyrosol from different tin precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, V. 19, n. 6, p. 787-789, 1999.

DUAN X., et al, Single-source chemical vapor deposition of clean oriented Al₂O₃ thin films, **Thin Solids Films**, no prelo, 2009.

DYER, J. R. **Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos**. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1969.

ENDERLEIN, R.; HORING, N.J.M. **Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices**, 1ª edição, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.

EISBERG R., RESNICK R., **Física Quântica**. Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.

FELIX E. P., CARDOSO A. A., Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, V. 27, n° 1, p. 123-130, Junho, 2004.

FRANCIS B., Optoelectronics – practical design developments, **Electronic Engineering (London)**, V. 47, p. 37-39, 1975.

FU Q., CAO C. B., ZHU H. S. Preparation of alumina films from a new sol-gel route. **Thin Solid Films**, V. 348, p. 99-102, 1999.

GARJE A., AIYER D. R. C. Effect of decomposition temperature on electrical and gas sensing properties of nano SnO₂ based thick film resistors. **Sensor Letters**, V. 4, n. 4, p. 380-387, 2006.

GASPARRO G. et al. Parameters affecting the electrical conductivity of SnO₂: Sb sol-gel coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, V. 54, n. 1-4, p. 287-296, 1998.

GERALDO V. et al, Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO₂ thin films, deposited via sol-gel, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, V. 67, p. 1410-1415, 2006.

GERALDO V. et al, Sb Doping Effects and Oxygen Adsorption in SnO₂ Thin Films Deposited via Sol-Gel, **Materials Research**, v.6, n.4, p.451-456, 2003.

GERALDO V. et al., EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO₂ thin films deposited by sol-gel. **Journal of The European Ceramic Society**, V. 27, p. 4265-4268, 2007.

GERALDO V. Filmes finos de SnO₂ via processo sol-gel: influencia de alguns parâmetros na deposição e na dopagem com Sb. **Dissertação de Mestrado, Inter-unidades em Ciência e Engenharia de Materiais – USP**, São Carlos, 2001.

GREENE K. H., KREUTEL R.W., Fiber optic transmission of wideband analog signals, **IEEE International Communications and Energy Conference**, p. 358-361, 1980.

GROVE A. S. et al, Investigation of thermally oxidized silicon surfaces using metal-oxide-semiconductor structures, **Solid State Electronics**, V. 8, p.145-163, 1965.

GRZETA B. et al, Structural studies of nanocrystalline SnO₂ doped with antimony: XRD and Mössbauer spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solid**, V.63, p. 765-772, 2002.

HATCH J. E., **Aluminum Properties and Physical Metallurgy**, Ed. American Soc. For Metals, 1984.

HEINE V., Theory os surface states, **Physical Review**, V. 138, n° 6 A, p. A 1689-A 1696, 1965.

HELING A. et al., Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, V. 58, p. 45-51, 1997.

HEUER A. H., Oxygen and aluminum diffusion in γ -Al₂O₃: How much do we really understand?. **Journal of the European Ceramic Society**, V.28, p. 1495-1507, 2008.

JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P., Physical-properties of SnO₂ materials, preparation and defect structure, **Journal Eletrochemical Society**, v. 123, p. C199-C205, 1976.

JUN B. K., Fabrication of a depletion mode GaAs MOSFET using Al₂O₃ as a gate insulator through the selective wet oxidation of AlAs, **Thin Solids Films**, v. 360, p. 229-232, 2000.

JUN J. K., et al, Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles, **Ceramics International**, v. 35, p. 2797-2801, 2009.

KIM B. N. et al, Microstructure and optical properties of transparent alumina, **Acta Materialia**, V. 57, 1319, 2009.

KRISHNAKUMAR T., et al, Sb-SnO₂ nanosized based resistive sensors for NO₂ detection, **Journal of Sensors**, p. 1-7, 2009.

KUSUNOKI T., et al, Mobility Improvement in N-Type Organic FET with Hetero-Layered Structure, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 504, p. 124-132, 2009.

LANGEREIS E. et al, *In situ* spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition, **Journal of Physics D: Applied Physics**. V. 42, 073001, 2009.

LEE J., Effects of oxygen concentration on the properties of sputtered SnO₂:Sb films deposited at low temperature. **Thin Solid Films**. v. 516, p. 1386-1390, 2007.

LETAW Jr H., BARDEEN J., Eletrolytic Anolig Transistor, **Journal of Applied Physics**, V. 25, n° 5, p. 600-606, 1954.

LIN Y. J., WU C. J., The properties of antimony-doped tin oxide thin films from the sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, V. 88, n. 1-3, p. 239-247, 1996.

LIU W. et al. The effect of dopants on the electronic structure of SnO₂ thin film. **Sensors and Actuators**. V. B 66, n. 1-3, p. 219-221, 2000.

LOCKMAN Z., LIN L.P., YEW C. K., HUTAGALUNG S. D., Rapid formation of transparent CuAlO₂ thin film by thermal annealing of Cu on Al₂O₃, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, V. 93, 1383, 2009.

MACCAMBE B., WAGNER R. J., Intraband magneto-optical studies of semiconductors in the far infrared, **Advances in Electronics and Electron Physics**, V.37, p. 1-8, 1975.

MACIEL Jr. J. L. B., SCALVI L. V. A. Efeitos da temperatura de deposição nas propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ obtidos via sol-gel. **Revista Brasileira de Aplicação em Vácuo**, V. 25, n. 4, p. 197-201, 2006.

MARUANI A., MERENDA P., VOOS M., Luminescence of semiconducting VO₂, **Solid States Communications**, V. 17, p. 1485-1486, 1975.

MARTINS J. B. L., ET AL, Theoretical study of cluster models and molecular hydrogen interaction with SnO_2 [110] surface, **Theo Chem** v. 335, p. 167-174, 1995.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET, **MSDS A2705**. Disponível em: <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/a2705.htm>. Acessado em outubro de 2009.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET, **MSDS A2844**. Disponível em: <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/a2844.htm>. Acessado em outubro de 2009.

MATHIEU H., MERLE P., AMEZIANE E. L., No-phonon and phonon-assisted transitions in indirect GAAS1-XPX modulation spectra, **Physical Review B**, v. 15, p. 2048-2056, 1977.

MATOLIN V. et al. Vacuum evaporation of thin alumina layers. **Thin Solid Films**, V. 289, p. 295-299, 1996.

MELLO H. A., BIASI R. S. **Introdução à Física dos Semicondutores**. V. 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1975.

MOHAGHEGHI M. M. B, SAREMI M.S. The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO_2 transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique. **Journal of Physics Publishing**, V.37, p. 1248-1253, 2004.

MORAIS E. A. et.al. Electro-optical properties of Er-doped SnO_2 thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, V. 24, n. 6, p. 1857-1860, 2004.

MULVANEY P., GRIESER F., MEISEL D., Electron transfer in aqueous colloidal SnO_2 solutions. **Langmuir**, v.6, n.3, p.567-572, 1990.

NAGATSUMA T., Electro-optic testing technology for high-speed LSIS, **IEEE Transactions on Electronics**, V. E79-C, p. 482-488, 1996.

OGITA Y. I., IEHARA S., TASHIYUKI T., Al_2O_3 formation on Si by catalytic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, V. 430, p. 161-164, 2003.

OGITA Y. I., KUDOH T., SAKAMOTO F.; Composition of alumina films grown on Si at low temperature with catalytic CVD, **Thin Solid Films**, V. 516, p. 832-835, 2008.

OHTANI K., et al, Interurban absorption in n-doped InAs/AlSb multiple-quantum-well structures, **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 37-39, 2003.

OLSSON M., Wheat straw and peat for fuel pellets—organic compounds from combustion, **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 555-564, 2006.

PASZKIWICZ W., Ninety Years of Powder Diffraction: from Birth to Maturity. **Synchrotron Radiation in Natural Science**, v.5, n.1-2, p.115-126, 2006.

PENG X., AHUJA R., Symmetry breaking induced bandgap in epitaxial graphene layers on SiC, **Nano Letters**, v. 8, p. 4464-4468, 2008.

PINHEIRO M. A. L. et al, Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol–gel-dip-coating, **Thin Solids Films**, V. 517, p. 976-981, 2008.

RAVARO L. P. et al. Caracterização de contatos metálicos em filmes finos de SnO₂:Er obtidos de soluções precursoras viscosas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, V. 25, n. 2, p. 83-88, 2006.

RAVARO, L. P. et al, Influência do aumento da viscosidade nas propriedades de filmes finos de SnO₂:Er, obtidos via sol-gel. **49º Congresso Brasileiro de Cerâmico**, São Pedro-SP, 2005.

RAY S.C., KARANJAI M. K., DASGUPTA D., Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surface and Coatings Technology**, V. 102, n. 1, p. 73-80, 1998.

REDECKA M., ZAKRZEWSKA K., MIECZYSLAW R., SnO₂–TiO₂ solid solutions for gas sensors, **Sensors and Actuators B-Chemical**, V. 47, p. 194-204, 1998.

RIZZATO A. P.; PULCINELLI S. H.; SANTILLI C. V. Vidros recobertos com camadas delgadas transparentes de SnO₂, **Química Nova**, v.21, n.4, p.510-513, 1998.

ROCKENBERGER J. et al. Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂. **Journal of Chemistry Physics**, V. 112, n. 9, p. 4296-4304, 2000.

SAHANA M. B. et al, Bandgap engineering by tuning particle size and crystallinity of SnO₂–Fe₂O₃ nanocrystalline composite thin films, **Applied Physics Letters**, v. 93, 2008.

SAMSON S., FONSTAD C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. **Journal Applied Physics**, V. 44, n. 10, p. 4618-4621, 1973.

SANTHI et al, Electrical and optical proprieties of undoped and antimony-doped tin oxide film, **Journal Applied Physics**, v. 51, p. 6243-6251, 1980.

SANTOS M. R. C. et al, Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, V. 21, n. 2, p.161-167, 2001.

SCALVI L.V.A., DEGANI M. H., Substitutional donor related states and Au/Ge/Ni contacts to Al_xGa_{1-x}As, **Philosophical Magazine**, vol 68, nº5, p.727-735, 1993.

SCALVI L.V.A., Um estudo sobre centro DX em Al_xGa_{1-x}As. **Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) Instituto de Física de São Carlos - USP**, São Carlos, 1991.

SEDRA A. S., Smith K. C. **Microeletrônica**, Ed. 4, 2005.

SEO K. I. et al; Highly efficienttransparentZn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor film on quartz glass. **Journal Lumincence**. V. 129, 715, 2009.

SEQUINEL T. et al, Synthesis and characterization of microspheres composed of SnO₂ nanoparticles processed via a chemical route, **Powder Technology**, v. 196, p. 180-183, 2009.

SHACKELFORD J. F., **Ciência dos materiais**, v.1, Ed. 6, Pearson – Prentice Hall, São Paulo, p. 388-404, 2008.

SILVA V.D.L. et.al., Investigação da dopagem com Ce³⁺ e geração de defeitos intra-bandas em filmes finos de SnO₂ obtidos via sol-gel, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, V. 27, n. 3, p.161-167, 2008.

SOCRATES G., **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**, Ed. 3º, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2006.

STRAWBRIDGE I., JAMES P. F., The factors affecting the thickness of sol-gel derived sílica coating prepared by dipping, **Journal of Non Crystalline Solids**, V. 86, p. 381-393, 1986.

SZE S. M., **Semiconductor devices physics and technology**, Ed.2, Editora John Wiley & Sons, Hoboken, 2001.

TANAKA T. P., MAEDA M., TANAKA M., Optimizaton of fiber optic data way systems, **Proceeding – IEEE International Symposium on Circuits and Systems**, V. 3, p. 931, 934, 1980.

TERRIER C. et al, Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, V. 10, n. 1, p. 75-81, 1997.

TSAI Y.Z., WANG N. F., TSAI C. L., Formation of F-doped ZnO transparent conductive films by sputtering of ZnF₂, **Materials Letters**, V. 63, 1621, 2009.

UDD E. Fiber optic smart structures, *Proceedings of the IEEE*, V.84, n° 1, p. 60-67, 1996.

VARGHESE O.K., MALHOTRA L. K.; Electrode-sample capacitance effect on Ethanol sensitivity of nano-grained SnO₂ thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, V.53, p. 19-23, 1998.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**, 6 ed. Rio de Janeiro: LTA, 2002.

XUAN Y., LIN H. C., YE P.D., Minority-carrier characteristics of InGaAs metal-oxide-semiconductor structures using atomic-layer-deposited Al₂O₃ gate dielectric, **Applied Physics Letters**, V. 89, 132103, 2006.

WATSON J., IHOKURA K., COLES G. S. V., The tin dioxide gas sensor, **Measurement Science & Technology**, V. 4, p. 711-719, 1993.

YAMAZONE N., et.al. Interactions of tin oxide surface with H₂O, O₂ end H₂, **Surface Science**, v. 86, p. 335-344, 1979.

YE P. D. et al. Depletion-mode InGaAs metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with oxide gate dielectric grown by atomic-layer deposition. **Applied Physics Letters**, V. 84, n. 3, p. 434-436, 2004.

YUANZHENG Y., et al, Study of GaN MOS-HEMT using ultrathin Al₂O₃ dielectric grown by atomic layer deposition, **Science in China Series E: Technological Sciences**, V. 52, n° 9, p. 2762-2766, 2009.

ZAKRZEWSKA K., RADECKA M., TiO₂–SnO₂ system for gas sensing—Photodegradation of organic contaminants. **Thin Solid Films**, V. 515, n. 23, p. 8332-8338, 2007.