

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Miguel Henrique Boratto

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE Al_2O_3 PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.**

**Bauru
2014**

Miguel Henrique Boratto

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE Al_2O_3 PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.**

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

**Bauru
2014**

Boratto, Miguel Henrique.

INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES
FINOS DE Al_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
ELETRÔNICOS / Miguel Henrique Boratto, Bauru, 2014
93 f. : il.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

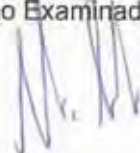
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Óxido de alumínio. 2. Dióxido de estanho. 3. Heterojunção.
4. Oxidação. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

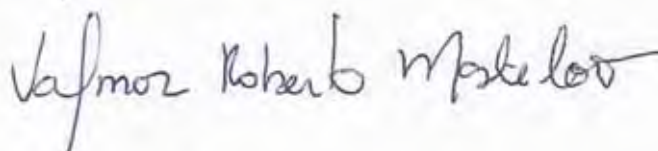
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MIGUEL HENRIQUE BORATTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 10 dias do mês de fevereiro do ano de 2014, às 09:30 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, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências de Botucatu, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MIGUEL HENRIQUE BORATTO, intitulado "INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE Al_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS". Após a exposição, o discente foi arguido 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.

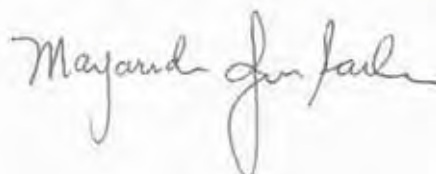
Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI



Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO



Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI



Dedico este trabalho aos meus pais, Maria José e Marcos, que
muito fizeram por uma boa educação para os seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer ao meu orientador prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela orientação, ajuda e paciência nesses primeiros passos da minha carreira científica.

À Banca de Qualificação, professores Drs. Paulo Noronha L. Filho e Valmor R. Mastelaro, que muito contribuíram para a melhoria desta dissertação de mestrado.

Um agradecimento especial aos meus pais e minha namorada, Mariana, pelo apoio e carinho recebido.

Gostaria de agradecer aos colegas de laboratório, em especial ao Leandro P. Ravaro.

E por fim, gostaria de agradecer também ao auxílio que obtive nas diversas caracterizações: de Raman no laboratório do Profº Dr. Américo Tabata, com ajuda do aluno Guilherme Ferreira, de FTIR e Microscopia Confocal no laboratório do Profº Dr. Paulo Noronha com ajuda das alunas Larisa B. de Arruda e Luciana D. Trino, medidas de UV-Vis no laboratório do Profº José H. D. da Silva com auxílio do aluno Carlos G. G. de Azevedo, medidas de DRX, sob responsabilidade da Profª Dayse I. dos Santos, e MEV no Instituto de Biociências de Botucatu, com auxílio do técnico Tiago e da professora Dra. Margarida J. Saeki.

BORATTO, M. H. **Investigação de propriedades de filmes finos de Al_2O_3 para aplicação em dispositivos eletrônicos**. 2014. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

RESUMO

O escopo deste trabalho é a obtenção de filmes finos de óxido de alumínio (alumina) através da evaporação resistiva de alumínio, seguido da oxidação térmica em atmosfera adequada (ar ou rica em O_2), com variação do tempo e da temperatura do tratamento térmico. A investigação deste material tem por finalidade sua utilização como camada isolante em transistores de efeito de campo, mais especificamente do tipo metal-óxido-semicondutor (MOSFET), visando a diminuição da corrente de fuga no *gate* e aumento do controle de corrente no canal de condução. Além de se tratar de dispositivo transparente, que permite a interação com luz. A análise das propriedades ópticas e estruturais dos filmes investigados mostra que na temperatura de 550°C ocorre uma completa oxidação do material, a qual é acelerada em atmosfera de oxigênio. Valores de resistividade elétrica concordam com a tendência de oxidação revelada pelos dados de Difração de Raios X (DRX). Além disso, resultados de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e Raman, em bom acordo com resultados de DRX, apresentam estrutura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Amostras de alumina depositadas sobre substrato de vidro soda-lime apresentaram silício cristalino na interface com o Al_2O_3 , advindo do substrato, enquanto amostras de Al_2O_3 sobre SnO_2 não apresentaram esse material.

A heterojunção entre $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$ e Al_2O_3 foi caracterizada por DRX, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia Confocal, que mostraram alta rugosidade do filme isolante sobre o semicondutor, e um provável processo de difusão entre as camadas isolante e semicondutora, em concordância com resultados de corrente x voltagem (IxV), obtidos a partir da construção de um dispositivo simples, com contatos de Sn, ao qual foram submetidos dispositivos com diferentes números de camadas isolantes. Os resultados encontrados mostraram que não foi obtido o isolamento esperado, provavelmente devido ao tempo excessivamente longo de tratamento térmico, ainda que o isolamento cresça com o número de camadas depositadas.

Palavras-chave: alumina, evaporação resistiva, oxidação, heterojunção, dispositivo.

BORATTO, M. H. Investigation of properties of Al₂O₃ thin films for application in electronic devices. 2014. 93p. Dissertação (Master degree in Materials Science and Technology) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

ABSTRACT

The goal of this work is to obtain aluminum oxide (alumina) thin films deposited by resistive evaporation of Al, followed by thermal oxidation in proper atmosphere (air or O₂-rich), with varying time and temperature of thermal annealing. The investigation of this material aims using this material for application as insulating layer in field effect transistors, specifically metal-oxide-semiconductor (MOSFET), seeking for low leakage current and efficient current control in the conduction channel. Besides, it is a transparent device, which allows interaction with light. Analysis of optical and structural properties of investigated films reveals that temperature of 550°C is responsible for fair oxidation, which is accelerated in oxygen-rich atmosphere. Results of electrical resistivity agree with the oxidation tendency found in the X-ray diffraction data (XRD). Moreover, results of infrared spectroscopy (FTIR) and Raman show the presence of γ -Al₂O₃, also found in XRD data. Alumina samples deposited on soda-line glass substrates leads to the presence of crystalline Si, coming from the substrate, whereas samples of Al₂O₃ on SnO₂ does not show Si crystallization.

The heterojunction between SnO₂ and Al₂O₃ was characterized by DRX, Scanning electron microscopy (MEV) and Confocal microscopy, that show high roughness of insulating films on the semiconductor, and low thickness of the top insulating film, compared to the semiconductor film, suggesting a diffusion process between insulating and semiconductor layers of the heterojunction. This heterojunction was also used for building a simple device, with Sn contacts, where current x voltage measurements were carried out, in devices with different number of alumina layers. Results show that the insulation is not as efficient as expected, probably due to the long thermal annealing, even though the insulation increases with the number of deposited layers.

Keywords: alumina, resistive evaporation, oxidation, heterojunction, device.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes.	19
Figura 2: Estrutura de espinélio da γ - Al_2O_3 . Átomos de Al em sítios tetraédricos com número de coordenação (NC) igual a 4, e octaédricos, NC = 6.....	23
Figura 3: Estrutura tetragonal do tipo rutilo, encontrada no SnO_2	24
Figura 4: Ilustração da proposta de confecção do dispositivo do tipo MOSFET.	29
Figura 5: Difração dos raios X na estrutura cristalina de um material.	32
Figura 6: Feixe de luz incidente no material com parcial transmitância, absorbância e refletância.	36
Figura 7: Diagrama esquemático da evaporadora. (a) situa o cadinho onde é colocado o material a ser evaporado, (b) é o sensor da evaporadora e (c) é o disco onde as amostras são presas.	43
Figura 8: Diagrama de como o filme de alumina foi depositado sobre o filme de SnO_2 :4%atSb após tratamento térmico.	47
Figura 9: Dispositivo Simples de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com eletrodos metálicos de Sn.	48
Figura 10: Esquema utilizado para medida de resistividade dos filmes finos.	50
Figura 11: Montagem do circuito para medida de IxV nos dispositivos. Vista de cima (a) e lateral do sistema (b).	51
Figura 12: Difratoograma do filme de alumínio após evaporação.....	53
Figura 13: Difratoograma dos filmes com múltiplos tratamentos térmicos	54
Figura 14: Difratoograma das amostras M4A (a) e M5A, ambos após o 3º, 4º e 5º TT (b).....	55
Figura 15: Diagrama esquemático do filme de alumínio após depositado (alto), durante TT (centro) e filme de Al_2O_3 com núcleos de Al remanescentes e Si após o TT (baixo).....	56
Figura 16: Diagrama de fases de Al e Si (Adaptado de Shackelford, 2008).	56
Figura 17: Difratoograma das amostras com apenas um TT.....	57
Figura 18: Difratoograma da amostra QA antes e após TT.....	58
Figura 19: MEV da superfície do filme de Al_2O_3 com 2 camadas (amostra M5A). Ampliação de 50.000x (a) e 75.000x (b).	60
Figura 20: MEV da seção transversal do filme de Al_2O_3 com 2 camadas (amostra M5A). Ampliação de 20.000x (a) e 75.000x (b).	61
Figura 21: Microscopia Confocal com ampliação de 50x na amostra M5A com 2 camadas de alumina. Imagem superficial (a) e topográfica do mesmo filme (b).	62

Figura 22: Espectro de emissão de raios X emitidos pelas amostras, e os elementos associados a cada energia de ionização.....	63
Figura 23: Transmitância no UV-Vis para os filmes com múltiplos TT.....	65
Figura 24: Transmitância no UV-Vis dos filmes com um único TT.	66
Figura 25: Comparação entre a transmitância de alguns filmes de Al_2O_3 com (1) e (2) camadas.....	66
Figura 26: Espectro Raman dos filmes de alumina, todos oxidados. Detalhe: pico de maior intensidade.....	67
Figura 27: Transmitância obtida por FTIR das amostras de Al_2O_3 . Todas são amostras oxidadas.	69
Figura 28: Resistividade dos filmes em função do tempo total e número de TT.....	70
Figura 29: Difratoograma dos filmes finos de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$ com diferentes temperaturas de tratamento térmico final	72
Figura 30: MEV da seção transversal do filme de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$. Ampliação de 20.000x (a) e 50.000x (b).....	73
Figura 31: Gráfico de Transmitância no UV-Vis dos filmes de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$. Detalhe: Absorbância no mesmo espectro.	74
Figura 32: Gráfico para determinação do <i>gap</i> óptico indireto do $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$. Detalhe: Gráfico para determinação do <i>bandgap</i> direto.....	75
Figura 33: DRX da segunda camada de alumina sobre SnO_2	76
Figura 34: DRX da terceira camada de alumina sobre filme fino de SnO_2 (amostras D2 e D3). Detalhe: difratograma experimental, sem tratamento dos dados.	77
Figura 35: Microscopia Confocal, com ampliação de 20x, do filme de alumina com 1 camada sobre SnO_2 (Imagem topográfica da amostra D3).....	78
Figura 36: Microscopia Confocal, com ampliação de 20x, do filme de alumina com 2 camadas sobre SnO_2 (amostra D1).....	78
Figura 37: MEV da amostra D3 com 2 camadas de Al_2O_3 sobre filme de SnO_2 . Ampliação de 50.000x (a) e 90.000x (b).	79
Figura 38: Micrografias da seção transversal do filme de alumina sobre dióxido de estanho, com ampliação de 50.000x, em locais distintos da amostra (a) e (b).	80
Figura 39: Gráfico da corrente x voltagem nos terminais fonte- <i>gate</i> (F-G) e fonte-dreno (F-D) dos 3 dispositivos. Detalhe: log do eixo y (corrente) da parte positiva, para melhor visualização.	81
Figura 40: Relação entre a resistividade relativa e o número de camadas de alumina em cada dispositivo.	82
Figura 41: Hipótese da criação de núcleos de alumina no canal de condução e núcleos de SnO_2 na camada isolante.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constante dielétrica estática (k) e <i>bandgap</i> experimental de alguns materiais dielétricos (ROBERTSON, 2006).	28
Tabela 2: Tratamentos térmicos para os todos os filmes de alumínio com diferentes temperaturas, tempo e atmosfera (ar e O ₂).....	45
Tabela 3: Nomenclatura utilizada para as amostras de SnO ₂ :4at%Sb que foram utilizados como camada semicondutora nos dispositivos	47
Tabela 4: Tempo de TT (em h) para oxidação do alumínio (espessura na tabela) e obtenção da camada isolante nos dispositivos. T=550°C em ar.	48
Tabela 5: Composição química (em p%) da amostra M5A, de Al ₂ O ₃ sobre vidro.	63
Tabela 6: Composição química (em p%) da amostra D3, de Al ₂ O ₃ sobre SnO ₂ :4at%Sb.	63
Tabela 7: Dados experimentais de Raman e dados da literatura.....	68
Tabela 8: Dados experimentais de FTIR da alumina e dados da literatura.	70
Tabela 9: Valores da tangente da inclinação da curva no gráfico IxV, da resistência calculada a partir desta inclinação e a relação entre as resistências na mesma amostra.....	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	ASPECTOS TEÓRICOS RELEVANTES	18
2.1	Semicondutores, Condutores e Isolantes	18
2.2	Filmes finos.....	24
2.3	Difusão	25
2.4	Heterojunção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	26
2.5	Transistor de Efeito de Campo Metal Óxido Semicondutor (MOSFET)	27
3	CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
3.1	Caracterização Estrutural.....	31
3.2	Caracterização Óptica.....	34
3.3	Caracterização Morfológica	37
3.4	Caracterização Elétrica	39
4	METODOLOGIA	42
4.1	Obtenção das Amostras	42
4.2	Caracterização da Amostras.....	49
5	RESULTADOS e DISCUSSÕES	53
5.1	Caracterização Estrutural, Morfológica, Óptica e Elétrica dos Filmes Finos de Al_2O_3	53
5.2	Caracterização Estrutural, Morfológica e Óptica dos Filmes Finos de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$	71
5.3	Caracterização Estrutural e Morfológica da Heteroestrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$	75
5.4	Caracterização Elétrica do Dispositivo $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb} / \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}$	81
6	CONCLUSÃO	85
7	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	87
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

MOTIVAÇÃO e OBJETIVOS

A grande motivação para este trabalho é a obtenção do material isolante óxido de alumínio, que pode ser usado em dispositivos semicondutores, principalmente transistores de efeito de campo, como alternativa a materiais convencionais, como dióxido de silício, através de um método relativamente simples em comparação à outros encontrados na literatura, a evaporação resistiva. Além disso, o transistor construído com óxido de alumínio obtido desta forma pode ser transparente, permitindo a interação com fontes de luz.

O objetivo principal é a investigação do processo de obtenção de óxido de alumínio através de evaporação resistiva de alumínio com posterior tratamento térmico para oxidação. Para isso variam-se parâmetros importantes no tratamento, como atmosfera, tempo e temperatura. Outro objetivo é testar este material como camada isolante em um transistor simples, constituído de dióxido de estanho como o canal de condução e estanho como contato metálico.

As caracterizações realizadas neste trabalho têm como objetivo fornecer informações para um estudo aprofundado do processo de oxidação do material, e assim entender suas propriedades e as possibilidades de utilização.

1 INTRODUÇÃO

Muito dos avanços na eletrônica atual ocorreram devido ao desenvolvimento dos circuitos integrados, que são placas que contém milhões de pequenos dispositivos, tais como transistores, resistores, capacitores, diodos e condutores, podendo fazer parte de um minúsculo chip de material semicondutor (SZE, 2002; ABOU-GABAL, 2011). Os circuitos integrados são de grande importância em computadores, celulares, *tablets*, televisores, instrumentos analíticos, sistemas de ignição de automóveis, calculadoras, entre outros equipamentos eletrônicos de uso rotineiro no mundo de hoje (ABOU-GABAL, 2011; SZE, NG, 2007). O coração de um computador é a unidade central de processamento, composto por chips microprocessadores, que são circuitos integrados em larga escala. Como resultado do refinamento das técnicas de processamento e de fabricação, ocorreu uma surpreendente redução nos tamanhos e custos dos circuitos integrados ao longo dos anos, paralelamente com o aumento do número de componentes por chip e velocidade destes dispositivos, devido à necessidade de melhor desempenho (ENDERLEIN et al, 1999; KINGON et al, 2000; ABOU-GABAL, 2011). Conforme os dispositivos se tornam menores, o consumo de energia também é reduzido, pois em cada operação realizada a energia dissipada é menor (SZE, 2002).

Entre os dispositivos constituintes de um circuito integrado eletrônico, estão os transistores, que são dispositivos semicondutores simples, com funções de amplificação e chaveamento. Entre os tipos diferentes de transistores, há o transistor de efeito de campo – FET (*Field-Effect Transistor*) que é amplamente utilizado em circuitos integrados, mais especificamente os transistores de efeito de campo metal óxido semicondutor - MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*) (SZE, NG, 2007). O funcionamento de um MOSFET está ligado basicamente à existência de uma camada isolante no terminal de controle de potencial (*gate*) sobre uma camada de material semicondutor. Essa camada isolante deve possuir alta capacitância (JEURGENS et al, 2002; ROBERTSON, 2006) de modo que a geração de um campo elétrico entre a camada isolante e o substrato, quando sob potencial elétrico no terminal *gate*, modula a corrente elétrica que passa pelo canal de condução na camada semicondutora do dispositivo (ENDERLEIN et al, 1999; SZE, NG, 2007).

Em uma busca por aperfeiçoamento dos transistores atuais, através de uma redução ainda maior no consumo de energia e maior controle da corrente de saída

destes dispositivos, torna-se necessário a pesquisa por materiais isolantes com propriedades adequadas para serem utilizados no *gate*, inclusive gerando uma interface entre a camada de isolante e semiconductor (heterojunção) de melhor qualidade. Para tal, pesquisas por materiais isolantes alternativos, com propriedades adequadas para uso nesses transistores, como maiores valores de constante dielétrica e menor corrente de fuga, têm sido de grande interesse nos últimos anos, principalmente para substituição de dióxido de silício (SiO_2) no *gate* dielétrico (KINGON et al, 2000; ROBERTSON, 2006; XUAN et al, 2006; CHIANG, HWU, 2007; KIM et al, 2009; WOO et al, 2012; LIN, HWU, 2013; HA et al, 2013).

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, é atualmente um material isolante amplamente investigado para esta finalidade, atuando como barreira de tunelamento (JEURGENS et al, 2002; XUAN et al, 2006; LIN et al, 2006), *gate* dielétrico, e camada de proteção (WOO et al, 2012; LIN, HWU, 2013). A alumina apresenta propriedades interessantes como: alta constante dielétrica, *bandgap* largo, alta resistência à corrosão, boa estabilidade térmica e mecânica, e alta aderência a diversos tipos de materiais. Essas propriedades permitem sua aplicação na camada isolante em transistores de efeito de campo, levando a dispositivos com baixa corrente de fuga, pequena densidade de defeitos na interface e alta aderência a diversos tipos de materiais (XUAN et al, 2006; KIM et al, 2009; MACIEL et al, 2011; WOO et al, 2012; HA et al, 2013). Considerando todas essas propriedades relevantes, a utilização de alumina como isolante em MOSFETs tem sido proposta e difundida (XUAN et al, 2005; LIN et al, 2006). Lin et al (2006) apresentaram um sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ com correntes de fuga uma ordem de grandeza menor que o sistema SiO_2/Si e maior eficiência na modulação da transferência eletrônica entre a fonte e dreno do transistor, devido à maior capacitância do filme de óxido de alumínio (LIN et al, 2005; XUAN et al, 2006; LIN et al, 2006). A busca por materiais com maiores constantes dielétricas, com a função de isolamento no *gate* de transistores, proporcionam a utilização de camadas de mesma espessura com aumento da capacitância, já que esta é proporcional à constante dielétrica. A capacitância é responsável pelo controle da corrente no canal de condução. Além disso, o aumento de espessura da camada isolante determina menor probabilidade de tunelamento através desta camada, sem diminuição significativa da capacitância, e assim é possível reduzir a corrente de fuga no *gate* e possuir um maior controle da corrente através do canal fonte-dreno (ROBERTSON, 2006; CHIANG, HWU, 2007).

Al_2O_3 é utilizado como *gate* dielétrico em diversos dispositivos, como no caso de MOSFET (XUAN et al, 2006), em capacitores metal óxido semicondutor - MOS (*metal oxide semiconductor*) (LIN, HWU, 2013), em transistor de filme fino - TFT (*thin film transistor*) (HA et al, 2013), em TFT transparente e flexível (*transparent and flexible TFT*) (WOO et al, 2012) e FET baseado em grafeno (KIM et al, 2009). Estas aplicações foram obtidas utilizando vários métodos de deposição do filme de óxido de alumínio nos respectivos dispositivos estudados.

O transporte elétrico em Al_2O_3 ocorre principalmente devido a vacâncias de oxigênio e aos defeitos intrínsecos da deficiência de oxigênio. Em altas temperaturas o transporte elétrico é consistente com a condução devido ao mecanismo Poole-Frenkel de ionização, oriundo da excitação térmica de elétrons aprisionados em defeitos com níveis internos ao *bandgap*, localizados a 1,5 – 1,8 eV abaixo da banda de condução (LIN et al, 2006; LIN, HWU, 2013).

Neste trabalho, filmes de óxido de alumínio foram obtidos através de deposição de alumínio metálico em substratos de vidro, seguido de tratamento térmico, o qual induz a oxidação do alumínio para alumina. As condições de tratamento térmico (TT), como temperatura, tempo e atmosfera foram variadas entre cada filme e as propriedades ópticas e estruturais foram investigadas através de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopias UV-Vis, no infravermelho e Raman, além de Microscopias Confocal e Eletrônica de Varredura (MEV). A resistividade superficial das amostras também foi obtida, de modo a ajudar no entendimento do processo de oxidação. Os filmes metálicos foram depositados pela técnica de evaporação resistiva e os tratamentos térmicos foram realizados sob diferentes atmosferas contendo O_2 , permitindo a difusão do oxigênio na superfície metálica e/ou a modificação da estrutura cristalina superficial. Foi observado que o processo é fortemente dependente da concentração de O_2 , temperatura e tempo, em bom acordo com a literatura (JEURGENS et al, 2002; KITAOKA et al, 2009). Temperaturas mais elevadas reduzem o tempo necessário de TT para atingir razoável oxidação, assim como maiores gradientes de concentração e menores espessuras de material (ASKELAND, PHULE, 2008).

As seções que se seguem desta dissertação podem ser sumarizadas como: nas seções 2 e 3 são dispostos algumas características importantes dos materiais empregados, considerações sobre as técnicas de caracterização e conceitos importantes para o entendimento das propriedades físicas dos materiais investigados.

Na seção 4, é exposta a metodologia de obtenção e caracterização das amostras; e os resultados obtidos, bem como a discussão correspondente é apresentada na seção 5. Conclui-se esta dissertação com as principais conclusões do trabalho na seção 6.

2 ASPECTOS TEÓRICOS RELEVANTES

Esta seção traz alguns conceitos importantes para o entendimento do trabalho que foi realizado. Apresenta as principais diferenças entre materiais semicondutores, condutores e isolantes com respeito a propriedades de transporte elétrico ligadas à estrutura de bandas de energia, e os materiais utilizados, como o alumínio, dióxido de estanho e óxido de alumínio, e também a heterojunção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. A seção traz também uma abordagem sobre transistores de efeito de campo, apresenta conceitos sobre filmes finos, e também sobre o processo de difusão, o qual possui grande importância na oxidação do alumínio metálico e sua cristalização em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JEURGENS et al, 2002).

2.1 Semicondutores, Condutores e Isolantes

Em uma abordagem ampla, podemos dizer que condutores, semicondutores e isolantes constituem as classes de materiais de onde são feitos a grande maioria dos dispositivos eletrônicos, tais como transistores, resistores, diodos e capacitores, que são utilizados em larga escala na indústria eletrônica (ENDERLEIN et al, 1999; CALLISTER, 2012). Estes materiais podem ser diferenciados basicamente por sua condutividade elétrica, propriedade que os condutores apresentam valores de até $10^{12} \text{ (Ohm.m)}^{-1}$, enquanto os semicondutores e isolantes apresentam valores de 10^3 a $10^{-6} \text{ (Ohm.m)}^{-1}$ e $10^{-20} \text{ (Ohm.m)}^{-1}$, respectivamente. Nesses materiais, elétrons livres são em grande parte responsáveis por comportamentos como condução térmica e elétrica, capacidade térmica e susceptibilidade magnética (KITTEL, 2006), e há uma ordem decrescente de concentração de elétrons livres dos condutores aos isolantes, passando pelos semicondutores, considerando temperatura ambiente.

A grande diferença de condutividade elétrica entre metais, semicondutores e isolantes pode ser explicada qualitativamente em termos das bandas de energia destes materiais, principalmente relacionadas à energia de *bandgap*, que se refere a uma região proibida entre a banda de valência, de menor energia, e a banda de condução, de maior energia, na qual os elétrons advindos da estrutura eletrônica intrínseca do material não podem ocupar. A Figura 1 mostra essas bandas nesses três tipos de materiais, sendo uma ilustração de como as bandas de valência e condução são dispostas, e observa-se que todos estes materiais possuem *bandgap*,

com exceção de alguns condutores que apresentam sobreposição das bandas de condução e valência, não apresentando essa região proibida.

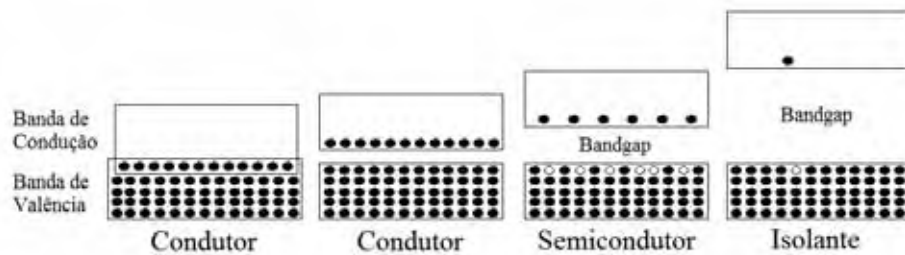


Figura 1: Estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Semicondutores possuem energia de *bandgap* com valores de até 4 eV (ASKELAND, PHULÉ, 2002), podendo haver distinção entre semicondutores de *gap* estreito como Si (1,12 eV), GaAs (1,42 eV) (SZE, NG, 2007), Ge (0,67 eV), InAs (0,36 eV) e InSb (0,17 eV) (ENDERLEIN et al, 1999; CALLISTER, 2012) e semicondutores de *gap* largo como o SnO₂ (3,6 eV), GaP (2,25 eV), CdS (2,40 eV), ZnSe (2,67 eV) e ZnO (3,3 eV) (ROBERTSON, 2006; SHACKELFORD, 2008). Todos esses *bandgaps* são valores determinados em temperatura ambiente. Em $T = 0\text{K}$ todos os elétrons estão na banda de valência e não há elétrons na banda de condução, ou seja, se comportam como materiais isolantes (PANKOVE, 1975; SZE, 2002). Em temperatura acima do zero absoluto a energia térmica rompe algumas das ligações covalentes do material devido à agitação térmica que a temperatura causa na rede, ocasionando a excitação térmica desses elétrons para a banda de condução, onde há muitos estados vazios (ENDERLEIN et al; 1999). Há uma forte relação entre condutividade e temperatura em semicondutores e quanto maior a temperatura maior será a condutividade nestes materiais (MELLO, BIASI, 1975; KITTEL, 2006; EISBERG, RESNICK, 1979). Quando os elétrons são excitados para a banda de condução deixam na banda de valência uma região carregada positivamente, denominada buraco, que também é móvel e contribui para a condução elétrica do cristal, porém, quando da aplicação de um campo elétrico, ele se move no sentido contrário ao elétron e com menor mobilidade (MELLO, BIASI, 1975; ENDERLEIN et al, 1999; SZE, 2002). Um pequeno potencial aplicado pode facilmente mover esses elétrons e buracos, resultando em uma corrente elétrica moderada (SZE, 2002).

Em materiais isolantes, os elétrons de valência formam ligações fortes com caráter iônico ou covalente entre os átomos vizinhos, e essas ligações são difíceis de quebrar. Consequentemente, esses materiais possuem *bandgap* largo, acima de 4 eV (ASKELAND, PHULÉ, 2002), sendo a concentração de elétrons livres na banda de condução bastante reduzida à temperatura ambiente. Em baixas temperaturas, os elétrons ocupam todos os níveis de energia da banda de valência, e todos os níveis de energia da banda de condução estão vazios. Conforme a temperatura se eleva, é possível que haja elétrons na banda de condução, mas em número muito menor que em semicondutores. Energias térmicas não são suficientes para excitar uma grande quantidade de elétrons do topo da banda de valência para a banda de condução. Portanto, embora um isolante tenha muitos estados livres na banda de condução, são pouquíssimos elétrons que ocupam estes estados e deixam buracos na banda de valência, apresentando a relação similar aos semicondutores de dependência da condutividade com a temperatura, mas com menor número de elétrons excitados para a banda de condução devido à maior energia requerida para haver a excitação, tornando o material isolante inadequado para condução elétrica, devido à sua resistividade elétrica muito alta (MELLO, BIASI, 1975; SZE, 2002).

Os materiais isolantes são geralmente dielétricos, ou seja, sob a ação de um campo elétrico exibem dipolos elétricos através da separação de entidades eletricamente carregadas, positivas e negativas, em nível molecular ou atômico, que se contrapõem ao campo elétrico aplicado, diminuindo a magnitude deste campo e corrente elétrica que passa pelo material. A constante dielétrica, também conhecida como permissividade elétrica do material, é em geral medida e publicada em relação ao valor em vácuo, sendo uma das propriedades de maior consideração no projeto de capacitores (ROBERTSON, 2006), como no caso de um FET que opera por capacitância através de uma camada isolante no *gate*.

Condutores, que são na grande maioria metais, apresentam os maiores valores de condutividade elétrica, e suas características quanto aos portadores de carga na banda de condução são distintas das características dos semicondutores e isolantes. A banda de condução pode ser parcialmente preenchida por elétrons e possuir um pequeno *bandgap*, ou possuir a banda de condução sobreposta à banda de valência, sem *bandgap* entre essas bandas (MELLO, BIASI, 1975; SZE, 2002; KITTEL, 2006). Como consequência, os elétrons podem facilmente se mover para um estado disponível de maior energia quando recebem energia térmica, devido ao grande

número de estados desocupados na banda de condução. Deste modo, um pequeno campo elétrico aplicado no material já propicia o movimento de elétrons, promovendo alta condução elétrica nestes materiais (ENDERLEIN et al 1999; SZE, 2002).

Alumínio

O alumínio possui características que o tornam interessante e muito utilizado em diversas aplicações automotivas, aeroespaciais, elétricas e eletrônicas, devido a características como baixa densidade, alta ductilidade, alta condução térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e por não ser magnético (HATCH, 1984).

Alumínio cristaliza com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), que é estável de 4K até o ponto de fusão, 933K (660°C) e apresenta baixa resistividade, $2,65 \times 10^{-8}$ Ohm.m em 20°C (HATCH, 1984; FAMDON, 2001). Possui ponto de ebulição em 2767K (2494°C), em pressão de 1 atm, e sua estabilidade à corrosão em ambientes oxidantes se deve a uma fina camada de óxido de alumínio formada do contato do metal com ar ou água. A espessura dessa camada varia com a temperatura, sendo que em temperatura ambiente são encontradas espessuras de até 3 nm (HATCH, 1984).

Filmes de alumínio são altamente refletivos no espectro visível, e um aspecto que aumenta essa característica é a diminuição da rugosidade da superfície do filme, como no caso dos filmes finos obtidos por métodos de deposição de vapor, no qual se encaixa a evaporação resistiva (HATCH, 1984).

Óxido de Alumínio

Óxido de alumínio, muito conhecido como alumina, é um dos mais importantes materiais cerâmicos tradicionais, e tem importância crescente na eletrônica, com diversas aplicações em vários setores da indústria e tecnologia eletrônica.

Dentre as várias características, a alumina possui alta temperatura de fusão e ebulição, 2054°C e 3530°C, respectivamente, em condições normais de pressão (SHACKELFORD, DOREMUS, 2008), ótimas propriedades mecânicas e estabilidade química, que a tornam um bom material para utilização em materiais abrasivos, ferramentas de cortes, compósitos e implantes biomédicos. Propriedades como alta resistência elétrica, *bandgap* largo de 9 eV, e constante dielétrica em torno de 9 (em relação à permissividade do vácuo) (LIN et al, 2005; XUAN et al, 2006; ASKELAND,

PHULE, 2008; MACIEL et al, 2011) fazem da alumina ótimo material como camada isolante em velas de ignição e em componentes eletrônicos, como isolante elétrico em capacitores e transistores. A constante dielétrica da alumina varia em relação à temperatura, frequência e orientação do cristal, com valores de 9,3 até 12,5, fortemente dependentes da pureza do cristal (SHACKELFORD, DOREMUS, 2008).

A condutividade elétrica na alumina é muito baixa devido ao alto valor do *bandgap*, mas a condução elétrica pode variar de acordo com a pureza, estrutura, porosidade, temperatura, umidade, entre outras características deste material (SHACKELFORD, DOREMUS, 2008). O transporte elétrico em Al_2O_3 ocorre principalmente devido a vacâncias de oxigênio e defeitos intrínsecos ligados à deficiência de oxigênio. Em altas temperaturas e campo elétrico aplicado, o transporte elétrico é consistente com o mecanismo Poole-Frenkel de condução, que está ligado à ionização devido à excitação térmica e aplicação conjunta do campo elétrico, de elétrons aprisionados em defeitos com níveis de energia internos ao *bandgap*. Na alumina, esses níveis estão localizados a 1,5 - 1,8 eV abaixo da banda de condução (LIN et al, 2006; LIN, HWU, 2013). Em alumina seca e com alta pureza, uma alta energia de ativação é encontrada para a condução eletrônica intrínseca, entre 700 e 1300°C, com valores próximos de 460 kJ/mol, enquanto que em temperaturas entre 400 e 700°C, a energia de ativação é de apenas 40 kJ/mol, o que sugere condução eletrônica extrínseca no material, resultado de impurezas doadoras e receptoras na alumina (DOREMUS, 2006; SHACKELFORD, DOREMUS, 2008). Em óxido de alumínio hidratado e com menor pureza é encontrado condução iônica com baixa participação de íons de Al e O e maior participação de vacâncias e interstícios de impurezas como os cátions Na^+ , Cu^+ , Ag^+ , entre outros, mas a condutividade iônica ocorre principalmente devido à difusão de hidrônios (H_3O^+) oriundos de grupos OH na alumina (DOREMUS, 2006; SHACKELFORD, DOREMUS, 2008).

As estruturas cristalinas do óxido de alumínio são as fases metaestáveis γ -, δ -, e θ - Al_2O_3 , dentre as quais a γ - Al_2O_3 é a mais comum (THOMAS et al, 1989; YANG et al, 2012), possuindo estrutura do espinélio (Figura 2), que é uma forma complexa do CFC, e é encontrada entre temperatura de 500 a 700-800°C, quando se transforma na fase θ -alumina. Em torno de 1050°C ocorre a transformação para a única fase termodinamicamente estável, denominada α - Al_2O_3 (corundum), a qual possui

estrutura cristalina hexagonal compacta (CAVA et al, 2007; YANG et al, 2010; YANG et al, 2012; ASWAD, 2012).

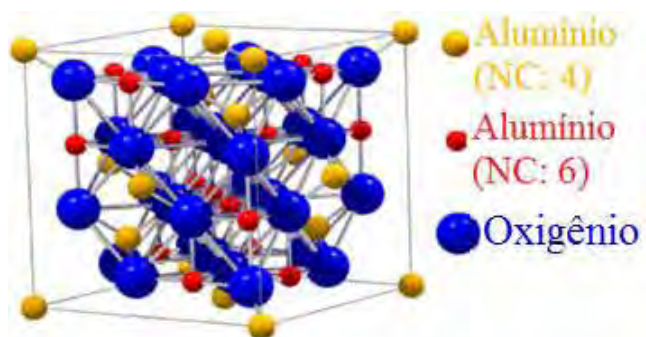


Figura 2: Estrutura de espinélio da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Átomos de Al em sítios tetraédricos com número de coordenação (NC) igual a 4, e octaédricos, NC = 6.

Dióxido de Estanho dopado com Antimônio ($\text{SnO}_2\text{:4at\%Sb}$)

SnO_2 é um óxido semicondutor com propriedades elétricas e ópticas que são fortemente dependentes de sua microestrutura final, a qual pode ser controlada pela composição e natureza química do dopante, tamanho de grão e temperatura de tratamento térmico. SnO_2 sem dopagem possui condução elétrica do tipo-n devido a vacâncias de oxigênio e átomos de Sn intersticiais, que atuam como doadores na matriz do material, aumentando assim a densidade de elétrons na banda de condução. Pode ser caracterizado como um semicondutor de *bandgap* largo, de 3,6 a 4 eV (RAI et al, 2006; SERIN et al, 2006).

Quando depositado como filme fino, este material possui alta transmissão óptica na faixa do UV-Vis, alta refletividade no infravermelho e boa condutividade elétrica, sendo amplamente utilizado como eletrodo transparente em dispositivos eletrônicos. Quando o filme fino é depositado via sol-gel, torna-se uma combinação policristalina de nanogrãos, sendo que suas propriedades elétricas podem ser controladas através de introdução de dopantes, tais como Sb^{5+} , o que já é feito na solução de SnO_2 , e monitoramento de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície e contorno de grãos (RAI et al, 2006; SERIN et al, 2006; GERALDO et al, 2007).

A dopagem com Sb aumenta a condutividade do tipo-n, como no caso do $\text{SnO}_2\text{:4at\%Sb}$ utilizado neste trabalho, pois o Sb^{5+} entra na rede em substituição ao Sn^{4+} , tornando-se um doador de elétrons, pois a valência do íon adicionado é maior que a do átomo substituído, e com isso, a rede terá mais elétrons livres. Medidas de XANES (*X-ray absorption near edge structure*) mostraram que o antimônio se

encontra preferencialmente no estado de oxidação 5+ nos filmes de SnO_2 via *sol-gel*, portanto a substituição dos íons Sb^{5+} pelos íons Sn^{4+} aumentará o número de elétrons livres, aumentando assim a condutividade elétrica (GERALDO et al, 2010).

A estrutura cristalográfica de SnO_2 , encontrada neste trabalho corresponde à estrutura tetragonal do tipo rutilo, conforme a Figura 3.

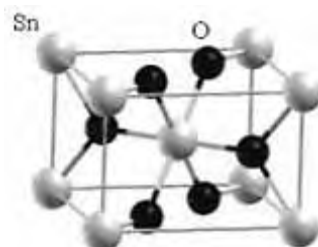


Figura 3: Estrutura tetragonal do tipo rutilo, encontrada no SnO_2 .

2.2 Filmes Finos

Filmes finos são depositados em substratos, com objetivo de se obter propriedades distintas das encontradas na forma de *bulk*. Em certos casos se comportam como se fossem materiais diferentes (SMITH, 1995). Filmes finos podem ser depositados por diversas técnicas, cada qual adequada para um determinado formato, espessura e dimensões. Existem técnicas que permitem obter filmes finos com a pureza desejada, como é o caso das técnicas epitaxiais. Entre os métodos mais utilizados para deposição de filmes finos, estão o de molhamento em solução química (*sol-gel-dip-coating*), a deposição por vapor químico - CVD (*chemical vapor deposition*), e deposição por vapor físico - PVD (*physical vapor deposition*). Este último apresenta variações muito utilizadas, como: deposição por pulverização catódica (*sputter deposition*), crescimento epitaxial por feixes moleculares - MBE (*molecular beam epitaxy*), e evaporação resistiva ou térmica (*thermal evaporation*) (ELSHABINI-RIAD, BARLOW, 1998; FREUND, SURESH, 2003).

Avanços em tecnologia de filmes finos e estruturas de camadas foram e são importantes para a evolução dos circuitos integrados e optoeletrônicos, uma vez que dispositivos semicondutores, conexões elétricas em circuitos eletrônicos, camadas dielétricas e ópticas dependem das técnicas de crescimento de camadas de filmes finos em substratos (TU et al, 1992; ELSHABINI-RIAD, BARLOW, 1998).

2.3 Difusão

A transformação do alumínio em alumina é realizada neste trabalho através de tratamento térmico em atmosfera com concentrações diferentes de O_2 , o qual induz a difusão de oxigênio, permitindo inicialmente a oxidação das camadas superficiais, que se propagam para dentro do material através do princípio básico da difusão. O método de difusão foi também utilizado por Thomas et al (1989) e Jeurgens et al (2002), que utilizaram temperatura na faixa de 100 a 500°C e tempo de 2 a 4 horas para obtenção de camadas finas de óxido de alumínio para estudo de suas propriedades estruturais (o que é totalmente consistente com o que é realizado aqui, onde se utiliza temperatura de 550°C e tempo relativamente maior para a completa oxidação do filme). Este processo consiste basicamente do fluxo de átomos ou outras espécies químicas, que dependem do gradiente de concentração, temperatura e tempo para difundir da superfície para o meio de um material. Deste modo, o tempo de difusão pode ser reduzido com a utilização de temperaturas mais elevadas, maior gradiente de concentração ou distâncias de difusão menores (menor espessura do material). Átomos e íons tendem a difundir no material para eliminar as diferenças de concentração e produzir composições homogêneas e uniformes, um processo de redução de energia do sistema, tornando o material termodinamicamente mais estável (ASKELAND, PHULE, 2008).

O alumínio é um material altamente oxidável por ser eletropositivo, com 3 elétrons na banda de valência com baixa energia de ionização. Em temperatura ambiente, quando em contato com ar atmosférico, possui sua superfície oxidada por uma camada muito fina de óxido de alumínio, altamente protetora, que evita qualquer difusão adicional de oxigênio nesta temperatura. Isso impede a oxidação do alumínio abaixo dela (ASKELAND, PHULE, 2008). Para oxidar o alumínio metálico além da camada superficial, são necessárias altas temperaturas e gradientes de concentração de oxigênio, o que propiciaria a difusão de oxigênio a partir da superfície do filme óxido até locais de menor concentração (TU et al, 1992). O alumínio do filme apresentaria uma tendência de difundir para a superfície, local de menor concentração deste elemento. Esses deslocamentos atômicos nos sólidos ocorrem através de defeitos na rede ou por troca de posição com os átomos vizinhos e exigem uma energia de ativação relativamente grande (TU et al, 1992). A cinética da difusão depende da temperatura que é responsável pela difusão dos átomos de O na camada superficial

de óxido de alumínio e difusão dos átomos de O e Al no interior do filme. A energia de ativação para o átomo de oxigênio difundir no Al_2O_3 é de cerca de 636 KJ/mol (SHACKELFORD, DOREMUS, 2008).

Em altas temperaturas ($T > 400^\circ\text{C}$) o filme de óxido de alumínio amorfo é formado durante o estágio de oxidação rápida, o qual gradualmente alcança a composição estequiométrica de Al_2O_3 e começa a cristalizar como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após oxidação prolongada (JEURGENS et al, 2002). Óxido de alumínio formado em temperaturas de até 1100°C contém várias fases (γ , θ e δ) (THOMAS et al, 1989).

A natureza do arranjo atômico no desenvolvimento de filmes óxidos pode ser variável, como para os metais Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e W, nos quais o processo de oxidação ocorre juntamente com o crescimento da estrutura cristalina no óxido, enquanto para os metais Al, Si, Cr, Ge, Nb e Ta, primeiramente um filme óxido amorfo é formado, o qual depende da temperatura, tempo e espessura, e posteriormente ocorre a cristalização do óxido (JEURGENS et al, 2002).

2.4 Heterojunção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

Heteroestrutura é a junção de dois materiais diferentes, que apresentam alteração em sua interface de contato, gerando defeitos devido aos diferentes parâmetros de redes dos materiais envolvidos (ENDERLEIN et al, 1999; SZE, 2002; KITTEL, 2006). Há heterojunções semicondutor/metal, semicondutores de *gaps* diferentes e semicondutor/isolante. O acoplamento entre estes materiais leva a um desalinhamento entre suas bandas de valência e condução, devido à condição de equilíbrio termodinâmico dos portadores de cargas que se estabelece nessa região, de forma a alinhar o nível de Fermi (ENDERLEIN et al, 1999, PANKOVE, 1975).

A combinação destes materiais, neste trabalho, pode ser útil para fabricação de FETs transparentes, já que tanto o SnO_2 e o Al_2O_3 apresentam grande transparência no espectro visível, quando apresentados em forma de filmes finos.

Com o objetivo de obter um bom isolamento na camada isolante, no terminal *gate*, neste trabalho foram depositadas de duas a quatro camadas de alumínio, que foram oxidadas para alumina, uma vez que em trabalho anterior (MACIEL et al, 2011), isolamento razoável no *gate* do dispositivo foi obtido após a obtenção de 4 camadas do filme óxido. A diferença entre este trabalho anterior e o atual está no tratamento térmico bem mais longo usado no presente trabalho, além de um estudo mais

aprofundado sobre as propriedades da camada de Al_2O_3 . Além disso, neste trabalho ocorreu a dopagem do filme semiconductor, e o tipo de precursor evaporado foi pó metálico.

2.5 Transistor de Efeito de Campo Metal Óxido Semiconductor (MOSFET)

O primeiro transistor, de ponto de contato foi inventado por Bardeen e Brattain (BARDEEN, BRATTAIN, 1948), seguido por Shockley (SHOCKLEY, 1949) que apresentou o transistor de junção bipolar p-n, ambos de grande importância no início da eletrônica moderna (SZE, 2002). Em 1957, Kroemer (KROEMER, 1957) propôs o transistor de heterojunção bipolar para aumentar a performance do transistor (SZE, 2002).

Os avanços seguiram até a construção do primeiro dispositivo MOSFET por Kahng e Atalla em 1960 (KAHNG, ATALLA, 1960), um sistema Si/SiO₂, que posteriormente foi utilizado no primeiro microprocessador, que contou com a integração de dois mil e trezentos dispositivos deste tipo (SZE, 2002). Em 2007, microprocessadores já eram compostos de circuitos integrados avançados com milhões de dispositivos como transistores, resistores, diodos, entre outros, e constituíam o maior segmento da indústria eletrônica (ABOU-GABAL, 2011; SZE, NG, 2007).

Diferentes tipos de transistores de efeito de campo (FET) foram feitos e são amplamente utilizados em circuitos integrados (SKOOG et al, 2002; SZE, NG, 2007). Um transistor em geral é um dispositivo com três terminais e, no caso de um FET, esses terminais são chamados fonte, dreno e *gate*. O terminal *gate* apresenta uma camada isolante o separando do canal de condução, que é limitado pelos terminais extremos, ou seja, fonte-dreno. O potencial aplicado no *gate* controla a magnitude de corrente entre eles. Já o transistor de efeito de campo metal óxido semiconductor (MOSFET) apresenta um quarto terminal, que é um contato ôhmico no substrato, oposto ao *gate*. Em um MOSFET, o canal é controlado capacitivamente por uma voltagem aplicada entre o *gate* e o substrato, e os portadores de cargas fluem da fonte para o dreno, controlados pela região de depleção que o *gate* produz no canal, induzida pelo campo elétrico aplicado (ENDERLEIN et al, 1999; SZE, 2002; SKOOG et al, 2002).

Muitos MOSFETs têm sido preparados a partir de diferentes semicondutores, como Ge, Si, ou GaAs, e utilizando diferentes tipos de isolantes no terminal *gate* do dispositivo, como SiO₂, Al₂O₃ e HfO₂ (ROBERTSON, 2006; SZE, NG, 2007). Dentre as propriedades dos isolantes para utilização no *gate* estão: alta constante dielétrica (k), estabilidade termodinâmica, baixa concentração de defeitos, qualidade na interface (através de heterojunção com semicondutor, com parâmetros de rede próximos) e *band offset* (deslocamento entre bandas) do semicondutor com o isolante com valor maior que 1 eV entre as bandas de valência e maior que 1 eV entre as bandas de condução, ou seja, a barreira de potencial em cada banda deve ser maior que 1 eV para inibir condução por emissão Schottky de elétrons ou buracos nas bandas do óxido (ROBERTSON, 2006). Alguns dos materiais dielétricos mais utilizados estão listados na Tabela 1. O valor da constante dielétrica (k), também conhecida como permissividade relativa (ϵ_r) é em geral, dado pela permissividade do material (ϵ) em relação à permissividade do vácuo (ϵ_0) (ou seja, $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, de modo que se trata de um número adimensional. $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m (CALLISTER, 2012)).

Tabela 1: Constante dielétrica estática (k) e *bandgap* experimental de alguns materiais dielétricos (ROBERTSON, 2006).

Material	k	<i>Gap</i> (eV)
SiO ₂	3,9	9,0
Al ₂ O ₃	9,0	8,8
Y ₂ O ₃	15,0	6,0
ZrO ₂	25,0	5,8
HfO ₂	25,0	5,8
La ₂ O ₃	30,0	6,0

É possível ver na Tabela 1 que há uma tendência do k do óxido variar inversamente com o *bandgap* (ROBERTSON, 2006). Considerando a utilização de semicondutores de gap estreito como o Si ou Ge na camada semicondutora de transistores, todos os materiais da Tabela 1 apresentam *band offset* maior que o valor mínimo necessário, proporcionando barreiras de potencial largas. Mas no caso de utilização de semicondutores de gap largo como SnO₂ ou ZnO, que possuem *bandgap* de 3,6 e 3,3 eV, respectivamente, não é recomendado a utilização de isolantes como

o HfO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 e Y_2O_3 , que possuem os maiores valores de k mas não apresentam *band offset* maior que 1 eV no que se refere a descontinuidade das bandas de valência e condução entre esses isolantes e estes semicondutores de gap largo (ROBERTSON, 2006).

Em trabalho apresentado por Maciel et al (2011), óxido de alumínio foi utilizado como camada isolante no *gate* de um transistor do tipo MOSFET, e SnO_2 , semiconductor tipo-n, foi utilizado como material semiconductor neste dispositivo, o qual apresentou baixa corrente de fuga através do *gate*, que mostrou isolamento por parte do Al_2O_3 .

Como já mencionado, neste trabalho o estudo da alumina visa a utilização deste material como material isolante no *gate* de transistores do tipo MOSFET e FET transparentes. Foi montado um dispositivo simples, esquematizado conforme a Figura 4. O MOSFET é um dos mais utilizados dentro dos transistores de efeito de campo (SZE, NG, 2007) e a construção de um dispositivo simples neste trabalho é almejado para estudo de suas propriedades elétricas, através da junção de SnO_2 e Al_2O_3 , e a investigação do comportamento elétrico do óxido de alumínio como isolante no *gate*. A camada isolante no transistor possibilita que o dispositivo opere no modo de depleção e regule o canal de condução no interior do semiconductor, na direção fonte-dreno, por meio de aplicação de tensão no *gate* (ENDERLEIN et al, 1999; SZE, 2002; SKOOG et al, 2002; MACIEL et al, 2011).

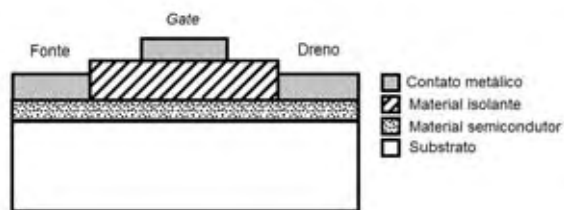


Figura 4: Ilustração da proposta de confecção do dispositivo do tipo MOSFET.

Filmes de alumina depositados por outras técnicas já foram utilizados em dispositivos simples, mas o trabalho que utilizou a mesma técnica deste trabalho foi apresentado por Maciel (et al, 2011), conforme já citado. Naquele trabalho, o filme isolante apresenta isolamento elétrico satisfatório após 4 camadas sobre SnO_2 sem dopagem. No trabalho presente a busca é por um filme isolante com número menor de camadas. Além disso, este filme é depositado sobre o semiconductor SnO_2 com

dopagem de 4at% de Antimônio (Sb), ou seja, no canal de condução a dopagem tipo n deveria propiciar maior condutividade elétrica.

Uma das buscas para melhor eficiência de dispositivos FET é a redução de corrente de fuga no *gate* devido ao tunelamento, através da utilização de camadas de materiais isolantes com maior constante dielétrica (*high-k*), que podem ser mais espessas, pois a corrente de tunelamento diminui exponencialmente com o aumento da espessura (t) desta camada. Maior espessura da camada isolante reduz a corrente por tunelamento, mas também reduz a capacitância (C) em uma relação direta, como demonstrada na equação 1:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot A}{t} \quad (1)$$

Na equação 1, a capacitância é proporcional à constante dielétrica (k) do material e à área do capacitor (A), e inversamente proporcional à espessura do material (t) (ROBERTSON, 2006). ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

A grande importância da utilização de isolantes com maiores valores de k (*high-k*) está na possibilidade de obtenção de uma camada de mesma espessura com aumento da capacitância, ou camada mais espessa sem prejuízo da capacitância, pois um FET é um dispositivo altamente dependente da capacitância, a qual controla a corrente fonte-dreno no canal (ROBERTSON, 2006; CHIANG, HWU, 2007).

Al_2O_3 é um bom exemplo de substituição de camadas isolantes de SiO_2 pois apresenta $k = 9$ e pode apresentar camadas de mesma espessura que o SiO_2 ($k = 3,9$) com pouco mais que o dobro da capacitância, de acordo com a equação 1 (ROBERTSON, 2006).

3 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção são apresentadas algumas considerações sobre as técnicas de caracterização estrutural, óptica, morfológica e elétrica utilizadas para avaliação da oxidação do alumínio em alumina e isolamento elétrico da camada isolante nos dispositivos eletrônicos.

3.1 Caracterização estrutural

Nesta seção, alguns aspectos relevantes relacionados à estrutura dos materiais, investigados por Difração de Raios X são apresentados, bem como algumas equações para cálculo de tamanho médio de cristalito e coeficiente de textura dos materiais.

Difração de Raios X (DRX) e Lei de Bragg

A Difração de Raios X por cristais contribuiu para o desenvolvimento da física do estado sólido e é também importante fonte de informação sobre aspectos estruturais de materiais cristalinos para a ciência, desde sua descoberta em 1912 (KITTEL, 2006). Difração é a interação de ondas com a matéria, e ocorre pela passagem da onda eletromagnética através de orifícios de mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. A técnica de difração de raios X está baseada no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada material cristalino, e a maior parte do que é conhecido sobre espaçamento e arranjo atômico em materiais cristalinos foi determinada diretamente por estudos de difração, chegando a um entendimento das propriedades estruturais destes materiais (CULLITY, STOCK, 2001; SKOOG et al, 2002).

Difratogramas de pós e filmes finos obtidos por DRX são capazes de fornecer informações como distâncias interplanares e posições dos planos no cristal, através da lei de Bragg, de modo a determinar a estrutura cristalina deste material (CULLITY, STOCK, 2001; SHACKELFORD, 2008; ASKELAND, PHULÉ, 2008). Segundo a Lei de Bragg, quando feixes de raios X atingem a superfície de um cristal em determinado ângulo, estes são difratados pela interação com os átomos da rede, que formam os conjuntos de planos paralelos do cristal, de modo que parte destes raios é espalhada e outra atravessa e alcança um plano seguinte do cristal, repetindo nos planos

interiores, como mostrado na Figura 5. Os feixes que são espalhados com mesmo ângulo de incidência são coletados pelo sensor do equipamento, com interferências construtivas e destrutivas, obtendo-se um gráfico da intensidade de raios X espalhados pelo ângulo deste espalhamento.

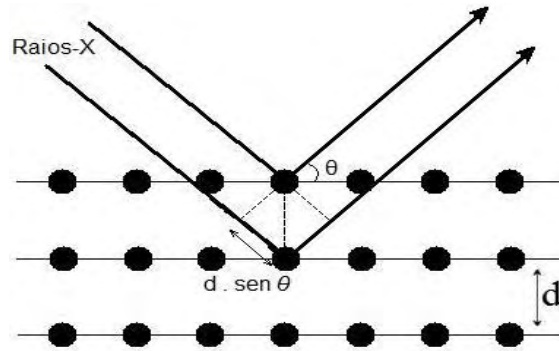


Figura 5: Difração dos raios X na estrutura cristalina de um material.

Com auxílio da Figura 5, pode-se notar que para haver interferência construtiva na reflexão da radiação pelo material, a diferença de caminho entre a radiação refletida por um plano e a refletida pelo plano seguinte tem de ser $2.d(hkl).sen \theta = n.\lambda$, com n igual a um número inteiro e λ o comprimento de onda utilizado, $d(hkl)$ é a distância interplanar e θ é o ângulo de reflexão da radiação X.

Equação de Scherrer

Em 1918, Scherrer propôs uma equação para cálculo de tamanho de cristalitos de estruturas cristalinas, essa equação que é relativamente simples assume que o tamanho de cristalito está relacionado com a largura do pico no difratograma (KOCH et al, 2007). Para este cálculo são necessários dois dados obtidos do difratograma de DRX, que são: a posição (ângulo 2θ) dos picos e largura a meia altura destes. Estes valores são aplicados na equação de Scherrer, equação 2, a qual é válida para materiais com cristalitos menores que 100 nm (CULLITY, STOCK, 2001).

$$\tau = \frac{0,9 . \lambda}{B . \cos \theta} \quad (2)$$

onde τ é o tamanho do cristalito na direção medida (em nm); o valor 0,9 é uma constante dependente do formato do grão, o que é considerado aqui com formato

esférico, e também considera o fator de alargamento do sensor do equipamento; B é a largura, em radianos, à meia altura da intensidade máxima do pico, e θ é o ângulo de Bragg, em radianos. Os cálculos efetuados através da equação de Scherrer correspondem apenas a uma estimativa dos tamanhos dos cristalitos, ou seja, um valor médio aproximado, os quais podem ou não corresponder ao tamanho do grão. Visando melhorar a precisão na determinação do tamanho dos grãos, neste trabalho foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Convém mencionar que esta avaliação poderia ser ainda mais precisa se fossem utilizados equipamentos como o MEV com canhão de emissão de campo (FEG-MEV) (RAVARO et al, 2013) ou o microscópico eletrônico de transmissão (MET) (ASKELAND, PHULÉ, 2008; SHACKELFORD, 2008; FLORIANO, 2012).

Cristalitos podem ser considerados como blocos de construção (*building blocks*), com mesmo arranjo atômico, de maneira periódica, ou seja, mesma estrutura cristalina com alcance da ordem de nanômetros a micrômetros, podendo ser assumidos como pequenos cristais isolados (GLEITER, 2000). Em materiais nanoestruturados, as regiões entre cristalitos vizinhos são interfaces formadas entre esses cristalitos que são dependentes da orientação cristalográfica, estrutura atômica e/ou composição química (no caso de sistemas heterogêneos) de cada cristalito vizinho e podem ser chamadas de contornos de grãos (GLEITER, 2000). Assumiremos neste trabalho, indistintamente, os termos cristalito e grão, para tratar dos “blocos de construção” dos materiais investigados, e suas respectivas regiões interfaciais, como contornos de grãos. A região entre grãos é uma região complexa, com estrutura amorfa, composta de átomos desorientados, resultado do encontro das diferentes orientações dos átomos dos cristalitos adjacentes. O contorno de grão é uma região onde há uma quebra da periodicidade da rede, e há um grande número de defeitos devido a ligações incompletas, de modo que a mobilidade eletrônica é menor nessa região quando comparada ao interior do cristalito (GLEITER, 2000; PINHEIRO, 2008).

Coeficiente de Textura

Coeficiente de textura é o crescimento preferencial em alguma direção do material ou orientação preferencial de planos no material, que são calculados através da equação 3 (MOHOLKAR, et al. 2007), onde $I(hkl)$ são as intensidades dos picos de

difração da amostra estudada, $I_0(hkl)$ são as intensidades dos picos de difração encontrados na literatura e N é o número de picos analisados no difratograma.

$$CT(hkl) = N \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_I^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3)$$

Esta equação apresenta uma comparação entre as intensidades experimental e teórica dos planos da estrutura cristalina, e os resultados mostram o grau de texturação do material no plano calculado, com valores de 0 a N. Valores próximos de N representam alta texturação e valores próximos e abaixo de 1 indicam baixa ou nenhuma texturação (MOHOLKAR, 2007).

3.2 Caracterização Óptica

Nesta seção são abordadas algumas considerações relevantes sobre o funcionamento de três tipos de caracterizações ópticas utilizadas neste trabalho: Espectroscopias no UV-Vis, no Infravermelho e Raman.

Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Espectroscopia na região UV-Vis do espectro é um método utilizado para estudo das propriedades ópticas do material na faixa que vai do ultra-violeta próximo, passando pela radiação visível até o início do infravermelho, através de medidas de transmitância e absorção nesta região do espectro.

O espectrofotômetro é o aparelho utilizado para medidas no UV-Vis, que permite a realização nos modos de transmitância, absorbância ou refletância. Nas medidas de transmitância e absorbância, um feixe paralelo de radiação monocromática com intensidade inicial (I_0) incide na amostra perpendicularmente à superfície. No trajeto através da espessura do material, determinada quantidade de átomos, íons ou moléculas absorvem ou refletem parte desta energia e sua intensidade final decresce para I, resultando em uma transmitância $T = I/I_0$ (CALLISTER, 2012; BABU, 2009).

Todos os materiais podem apresentar absorbância e refletância em qualquer faixa do espectro eletromagnético. No caso de absorbância, parte da energia absorvida pelo material é utilizada nas vibrações na rede cristalina (fônons) ou

transições eletrônicas no material (SANTOS, 2009). Materiais com valores diferentes de *bandgap* apresentam absorção diferente no espectro UV-Vis, como no caso de metais que são opacos ao longo de todo o espectro visível, ou seja, não transmitem a luz que passa pelo material, enquanto materiais isolantes podem ser transparentes. Ondas eletromagnéticas interagem com átomos, íons e elétrons do material, e a luz visível interage nos metais de forma que parte da radiação é absorvida pelo material e excita os elétrons para estados de energia não ocupados, e outra parte da energia é refletida (BABU, 2009).

Em metais, a maior parte da radiação absorvida é reemitida, através do decaimento do elétron excitado para o estado fundamental, a partir da superfície na forma de luz visível, com o mesmo comprimento de onda, a qual aparece como luz refletida. A refletividade para os metais é alta, acima de 90% e uma pequena fração da energia de decaimento eletrônico é dissipada na forma de calor (HATCH, 1984). Em materiais não metálicos, transparentes ou translúcidos na região do espectro visível, a reflexão da radiação incidente ocorre devido à passagem desta de um meio para outro com diferentes índices de refração, com a incidência da luz na direção normal à interface.

Como já discutido, o alumínio e a alumina são exemplos de materiais metálicos e isolantes, respectivamente. O alumínio não apresenta transmitância no espectro UV-Vis, pois toda a energia eletromagnética deste espectro é absorvida ou refletida (HATCH, 1984), enquanto a alumina é parcialmente transparente na mesma região do espectro. Parte da energia é absorvida e utilizada no aumento de energia de vibrações da rede, porém não ocorrem transições eletrônicas, já que o *bandgap* da alumina é bastante elevado e a região UV-Vis do espectro corresponde a uma região de menor energia que seu *bandgap*.

A relação transmitância (T) e absorbância (A) pode ser descrita na equação 4.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

Uma ilustração do que ocorre quando um feixe eletromagnético interage com a matéria, é mostrada na Figura 6, onde um feixe incidente (I_0) é refratado pela diferença de velocidade da luz do meio e do material e possui parte dessa energia refletida nas

duas interfaces (I_r e $I_{r'}$), parte absorvida (I_a) e outra parte transmitida através do material (I_t).

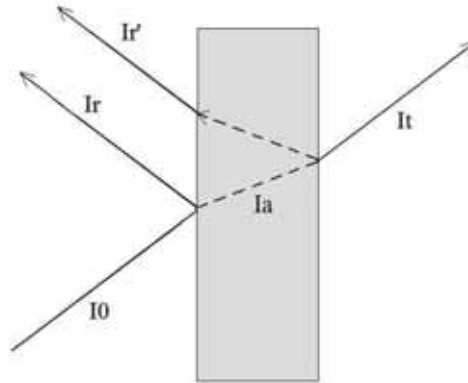


Figura 6: Feixe de luz incidente no material com parcial transmitância, absorbância e refletância.

A intensidade total do feixe incidente é dada pela equação 5, que é a soma das intensidades de feixes refletidos, absorvidos e transmitidos, em bom acordo com o diagrama apresentado na Figura 6.

$$I_0 = I_r + I_{r'} + I_a + I_t \quad (5)$$

Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica baseada em intensa irradiação de um material por luz monocromática, usualmente na região visível e energia muito maior que a energia vibracional, mas menor que a energia de transição eletrônica (COLTHUP, 1990). Esta luz é espalhada pelo material, e as ligações entre átomos da rede que absorvem essa energia aumentam sua energia vibracional e transmitem para o sensor, através de um monocromador (espectrômetro), uma radiação de menor energia, relacionado à energia de vibração das ligações interatômicas do material, que constituem o espectro Raman característico daquele material. A frequência da onda incidente não está relacionada com a frequência característica da ligação interatômica espalhadora, e a frequência espalhada se refere aos modos vibracionais entre os átomos na rede cristalina devido à interação da luz com a matéria (EISBERG,

RESNICK, 1979). Com isso, informações sobre ligações químicas e estruturais, relevantes ao material, são obtidas.

Frequências rotacionais e vibracionais de moléculas podem ser estudadas por espectroscopia Raman e por espectroscopia no infravermelho. Embora sejam relacionadas, os dois tipos de espectro normalmente são diferentes (COLTHUP, 1990), e as informações fornecidas por estes se tornam complementares.

Espectroscopia no Infravermelho

A energia interna das moléculas de um material pode ser dividida em componentes rotacional, vibracional e eletrônica. Energia de transição eletrônica ocorre normalmente com absorção no ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, enquanto energia puramente rotacional ocorre na região de microondas ou infravermelho distante, e vibrações moleculares ocorrem através da grande região do infravermelho (COLTHUP, 1990). Espectros de absorção ou emissão de energias rotacionais e vibracionais das moléculas são na maioria por excitação na região do infravermelho (WILSON, 1980). Nos materiais sólidos essas energias são somente vibracionais, referentes às vibrações das ligações químicas entre átomos da rede.

Na espectroscopia no infravermelho através de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) em materiais sólidos, um espectrômetro utiliza uma ampla faixa do espectro na região infravermelha para irradiar em um material, no qual as ligações interatômicas absorvem parte dessa energia eletromagnética, que se torna energia vibracional, mas esta absorção se restringe à radiação em frequências específicas de acordo com as frequências naturais de vibração das ligações interatômicas do material (WILSON, 1980; COLTHUP, 1990; SKOOG et al, 2002).

3.3 Caracterização Morfológica

Nesta seção são abordadas algumas considerações relevantes sobre o funcionamento das caracterizações morfológicas utilizadas neste trabalho: Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Confocal.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento muito útil para visualização de microestruturas porque possui alta resolução, de até 3.0 nm, e grande foco, da ordem de 300 vezes melhor que o obtido por microscopia ótica. Neste trabalho, o microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para caracterização morfológica dos filmes de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$ e Al_2O_3 , e da heteroestrutura $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

O funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura ocorre através da utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, o qual é utilizado para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, e transmitir o sinal do detector para uma tela catódica perfeitamente sincronizada com a varredura do feixe incidente (DEDAVID et al, 2007). O sinal da imagem é resultado da interação do feixe de elétrons incidente na superfície da amostra, emitindo elétrons e fótons, que coletados são convertidos e recolhidos no detector e modulam o brilho do monitor, montando a imagem (DEDAVID et al, 2007)

Entre os componentes do MEV, o canhão de elétrons possui a finalidade de produzir elétrons e acelerá-los no interior da coluna ótico-eletrônica, que reduz o feixe de elétrons e o direciona para um ponto da amostra, através de lentes eletromagnéticas (condensadoras), direcionado por campo magnético, causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia. É necessário que o MEV produza um feixe de elétrons que tenha um diâmetro pequeno (menores que 10 nm) e que possua corrente suficiente para formar uma imagem com boa resolução (JORGE Jr. e BOTTA FILHO, 2003; DEDAVID et al, 2007).

Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

A análise por EDX é importante para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite a identificação da composição de sua amostra através de um “mapeamento”, de forma qualitativa, em pontos específicos da imagem.

Também conhecido como espectrometria de raios X, esta técnica é baseada no acoplamento de um dispositivo ao microscópio eletrônico de varredura, que detecta os raios X característicos dos elementos da amostra, os quais são emitidos após interação do feixe de elétrons do MEV com o material. O feixe eletrônico é energético o suficiente para ionizar camadas profundas dos átomos, através de uma varredura volumétrica, e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras

partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A análise dos picos obtidos no espectro pode determinar os elementos presentes na amostra (DEDAVID et al, 2007). O espectro apresenta os raios X distribuídos por ordem de energia e também comumente por ordem de número atômico.

Microscopia Confocal de Varredura a Laser - CLSM (*Confocal Laser Scanning Microscopy*)

Microscopia Confocal é uma técnica não destrutiva de seccionamento óptico que permite uma reconstrução em 3D da superfície do material (estudo topológico de superfície) ou da estrutura interna de materiais semi-transparentes (estudo abaixo da superfície). Esta reconstrução espacial realizada pela técnica Confocal permite estudo de regiões em uma faixa de 5 a 200 μm com resolução espacial de $\pm 0.2\mu\text{m}$ (CLARKE, EBERHARDT, 2002).

Seu funcionamento é bem próximo de um microscópio óptico. Luz é emitida pela fonte de excitação e passa através de um orifício que está situado em um plano conjugado (confocal) com o ponto de estudo da amostra e com um segundo orifício posicionado em frente ao detector (CLARKE, EBERHARDT, 2002; FELLERS, DAVIDSON, 2012). Neste trabalho, o equipamento possui LED (Diodo Emissor de Luz) como emissor de luz.

3.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos filmes de alumínio depositados em substrato para oxidação se baseou numa avaliação simples da resistividade superficial dos filmes finos, utilizando-se contato elétrico através de garras. Nos dispositivos simples, com a junção semiconductor/isolante, foram realizadas medidas de corrente em função da voltagem. No que se segue, são abordados alguns aspectos teóricos relacionados.

Resistividade

Valores de resistividade são utilizados para conhecimento da natureza elétrica dos materiais. A resistividade é uma propriedade intrínseca do material e possui uma relação proporcional com a resistência elétrica obtida do material, a qual é dependente

da área de seção reta e distância entre contatos da amostra (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2012).

É fundamental entender a mobilidade dos portadores de carga para entender o conceito de resistividade e condutividade. Mobilidade expressa a dificuldade que o material oferece ao movimento de portadores de carga, e portanto, à corrente elétrica, considerando o espalhamento desses portadores por fônons, impurezas, etc. Corrente elétrica é o resultado do movimento de partículas eletricamente carregadas, como consequência de um campo elétrico aplicado. Há dois tipos de condutividade, que são: condução eletrônica, que é a corrente elétrica resultante da movimentação de elétrons e buracos, e a condução iônica, que ocorre nos materiais iônicos, e é a movimentação de íons (ENDERLEIN, 1999; SZE, 2002).

Em materiais iônicos, como a alumina, a condutividade ocorre tanto por condução eletrônica (σ_e) quanto por iônica (σ_i), e a condutividade total (σ_t) é a soma de cada uma dessas contribuições ($\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i$). A predominância de uma condutividade em relação a outra depende do material, de sua pureza e também da temperatura (ENDERLEIN, 1999; SZE, 2002). A condutividade eletrônica (σ_e), é dada pela equação 6, que é a somatória do número de elétrons (n) e buracos (p) multiplicados pela carga elétrica q e por suas respectivas mobilidades μ_e e μ_b .

$$\sigma_e = q(n\mu_e + p\mu_b) \quad (6)$$

Já a condução iônica é dependente de defeitos como vacâncias, pelas quais os íons são difundidos pelo material, e átomos intersticiais, bem como da concentração de cátions e ânions provenientes desses defeitos, da temperatura do cristal e disponibilidade de vacâncias acessíveis, a qual depende da densidade de defeitos no cristal. A condutividade iônica (σ_i) é dada pela equação de Nernst-Einstein, que relaciona esta condutividade com o coeficiente de difusão dos íons (D) no cristal (KUMAR, YASHONATH, 2006), conforme a equação 7.

$$\sigma_i = \frac{nq^2D}{kT} \quad (7)$$

onde n é o número de íons por unidade de volume, q é a carga destes íons. T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann.

Corrente x Voltagem (I x V)

Medidas de corrente elétrica em função da tensão aplicada dão uma visão a respeito do comportamento do contato elétrico utilizado sobre a amostra. Comportamentos lineares da curva IxV em conjunção com baixas resistividades de contato significam um comportamento ôhmico, ao passo que curvas não lineares em geral, significa comportamento retificador. Além disso, medidas de IxV acima da temperatura ambiente em cerâmicas, são fundamentais na determinação do mecanismo de transporte elétrico dominante (PINHEIRO, 2008). Se o contato não tem influência significativa no comportamento da curva IxV da amostra, ela pode ser usada para determinar a resistência elétrica do material. Neste trabalho a curva IxV foi útil para verificação de qual terminal possui menor resistência elétrica. O terminal *gate* possui filme fino isolante, assim, espera-se que este terminal possua maior resistência elétrica, ou seja, possua valor de corrente bem abaixo da encontrada no terminal *dreno*, que possui um canal semicondutor ligando-o ao terminal *fonte*.

4 METODOLOGIA

Nesta seção, são apresentados os métodos de obtenção das amostras, por evaporação do alumínio e seus tratamentos térmicos para a obtenção de óxido de alumínio, por *sol-gel-dip-coating*, para obtenção dos filmes finos de $\text{SnO}_2:4\text{at\%Sb}$, e obtenção de Sn metálico também por evaporação. Detalhes sobre as caracterizações e equipamentos utilizados também estão apresentados nesta seção.

4.1 Obtenção das Amostras

Filmes Finos de Óxido de Alumínio

A deposição de filmes finos de alumínio foi feita neste trabalho por um método de deposição por vapor físico (PVD) (ELSHABINI-RIAD, BARLOW, 1998), ou seja, por evaporação resistiva do metal em vácuo (SMITH, 1995). No processo de deposição sob vácuo, que em nosso caso foi sob pressão da ordem de 10^{-5} mbar, o Al é colocado em cadinho metálico refratário (tungstênio). No cadinho aplica-se corrente elétrica de alta magnitude, que aquece o sistema cadinho/alumínio por efeito Joule do cadinho, levando à fusão e à evaporação do alumínio, que condensa no substrato (ELSHABINI-RIAD, BARLOW, 1998; SMITH, 1995; FREUND, SURESH, 2003). Deve-se mencionar que no transporte de massa sob a fase de vapor, o material transita até o substrato sem muitas colisões (devido à baixa pressão), gerando um filme de boa qualidade e maior pureza (SMITH, 1995; ELSHABINI-RIAD, BARLOW, 1998). Evaporação em vácuo é um processo de baixa energia, visto que o vapor condensa no substrato com baixa energia cinética, em torno de 0,5 eV, comparado com a energia de deposição de filme por *sputtering*, no qual o vapor chega no substrato com energia de 10 a 100 eV (ELSHABINI-RIAD, BARLOW, 1998). Após a evaporação, o filme de Al é submetido à oxidação em atmosfera adequada, processo utilizado também por Jeurgens et al (2002), que mostram a ocorrência de difusão de oxigênio na rede cristalina de Al, até ser alcançada a estequiometria (Al_2O_3) quando ocorre a organização estrutural no novo material (JEURGENS et al, 2002).

A evaporação de alumínio ao invés da evaporação direta de alumina se deve à inviabilidade de se evaporar Al_2O_3 devido a seu alto ponto de ebulição comparado ao Al. Assim, a evaporação do metal é vantajosa, pois ainda que tenha temperatura de ebulição alta em pressão ambiente, de 2494°C , quando sob a baixa pressão utilizada

na câmara de evaporação, a temperatura é reduzida, de modo que é possível obter vapor do metal liquefeito. Mesmo que a pressão de vapor seja baixa (HATCH, 1984) a condição de baixa pressão da câmara torna-se suficiente para deposição de filmes finos. Para a deposição do filme fino de alumínio no substrato, foi utilizada uma evaporadora da marca Boc Edwards, modelo Auto 500. Uma pequena quantidade de alumínio em pó, cerca de 100 mg, com pureza de 99,5% foi colocada em cadinho de tungstênio no interior da evaporadora. Durante o processo de evaporação, a pressão interna foi da ordem de 2×10^{-5} mbar. Os substratos de vidro soda-lime ou quartzo foram afixados em um porta amostras, na forma de disco, que foi rotacionado durante a evaporação, proporcionando uma maior homogeneidade na deposição.

A Figura 7 mostra um esquema da câmara de evaporação com detalhe em (a) onde o pó é colocado no cadinho e por este passam-se correntes de até 7 A, que aquecem o cadinho por efeito Joule e, portanto, o material a ser evaporado. Em (b) está localizado o sensor que mede a taxa de deposição e avalia a espessura do filme depositado, através de um oscilador de quartzo cristalino, que possui frequência de oscilação determinada pela massa de material depositado em sua superfície, e quanto maior a deposição de material menor é a oscilação. Em (c), situa-se o disco que é rotacionado durante a evaporação e nele estão posicionados os substratos, com a face a ser depositada voltada para baixo. É importante mencionar que os substratos foram previamente mergulhados em detergente neutro por 24 horas, para limpeza. Filmes de alumínio com espessuras de aproximadamente 140 nm foram obtidos, a uma taxa de evaporação de 0,3 a 0,6 nm/s.

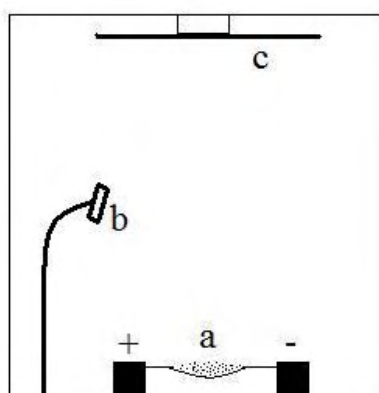


Figura 7: Diagrama esquemático da evaporadora. (a) situa o cadinho onde é colocado o material a ser evaporado, (b) é o sensor da evaporadora e (c) é o disco onde as amostras são presas.

Após a deposição foram realizados tratamentos térmicos (TT) em todos os filmes de alumínio para a oxidação destes filmes e produção de amostras de óxido de alumínio. Para amostras com TT em ar atmosférico foram utilizados os fornos da marca EDG, modelos 3P-S 1800 e FV-2, enquanto que as amostras com TT em atmosfera rica em O₂ foi utilizado o forno da marca EDGCON, modelo 5P equipado com tubo de quartzo, com pressão reduzida até 10⁻⁵ mbar e então preenchido com oxigênio até pressão ambiente. Todos os TT tiveram uma rampa de aumento de temperatura de 10°C/min até a temperatura de TT, e ao final do TT, o resfriamento da amostra ocorre com a mesma no interior do forno desligado até atingir a temperatura ambiente.

Os tratamentos térmicos nos filmes de alumínio ocorreram em temperaturas de 400, 500 e 550°C em atmosfera ambiente ou rica em O₂, com variação no tempo de TT de 2 a 24h. A temperatura máxima de 550°C se deve a limitações como a temperatura de fusão do alumínio (cerca de 660°C) (HATCH, 1984) e principalmente à temperatura de transição vítrea do substrato de vidro soda-lime (cerca de 560°C) (RAMOND et al, 2011). Assim, uma temperatura mais alta poderia induzir uma eventual transição vítrea e causar amolecimento deste substrato e perda de aderência do filme com o substrato.

A Tabela 2 define os TT utilizados para todas as amostras, considerando a temperatura, tempo e atmosfera. Estas amostras foram divididas em amostras com múltiplos TT (M1A-M5A), amostras submetidas a um único TT (U1A-U6O) e uma amostra com substrato de quartzo (QA) com um único TT. Houve também uma separação entre as amostras que apresentaram grande oxidação e as amostras que não apresentaram oxidação para o material óxido, segundo caracterizações realizadas a seguir. As letras A e O no final do nome das amostras se referem à atmosfera do TT, ar ou O₂, respectivamente.

Os filmes M1A, M2A e M3AO passaram por dois TT iguais e um terceiro TT diferenciado pelo aumento de temperatura e tempo para M1A e M2A e aumento de temperatura, tempo e troca de atmosfera de TT para a amostra M3AO, conforme a Tabela 2. As amostras M4A e M5A foram tratadas termicamente diversas vezes em ar variando somente o tempo entre cada TT, totalizando 44 horas, e temperaturas fixas de 500 e 550°C para M4A e M5A, respectivamente. Já U1A, U2A, U3A e QA sofreram TT uma única vez, a 550°C, para as amostras U e 620°C para o filme QA, em atmosfera ambiente com diferença no tempo de TT para cada uma, e as amostras

U4O, U5O e U6O também passaram por um único TT com tempos diferentes, mas em ambiente rico em O₂. Todos os tratamentos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Tratamentos térmicos para os todos os filmes de alumínio com diferentes temperaturas, tempo e atmosfera (ar e O₂). Os TT que foram essenciais para a oxidação do material e os materiais oxidados estão sombreados.

Amostra	1° TT	2° TT	3° TT
M1A	400°C 2h ar	500°C 2h ar	550° 4h ar
M2A			550° 8h ar
M3AO			550° 4h O ₂

Amostra	1° TT	2° TT	3° TT	4° TT	5° TT
M4A	500°C 4h ar	500°C 6h ar	500°C 8h ar	500°C 10h ar	500°C 16h ar
M5A	550°C 4h ar	550°C 6h ar	550°C 8h ar	550°C 10h ar	550°C 16h ar

Amostra	Único TT
U1A	550°C 16h ar
U2A	550°C 20h ar
U3A	550°C 24h ar
U4O	500°C 4h O ₂
U5O	550°C 2h O ₂
U6O	550°C 6h O ₂
QA	620°C 4h ar

Filmes Finos de SnO₂:4at%Sb

O método de deposição de filme fino por sol-gel consiste basicamente em mergulhar um substrato numa solução química, processo chamado de molhamento (*dip-coating*), que é transformada em filme quando uma fina camada depositada neste substrato é posteriormente secado em ar e submetido à calcinação em forno (ELSHABINI-RIAD, BARLOW, 1998). Podem ser feitas quantas camadas se desejar, dependendo da aplicação, e submeter a tratamentos térmicos adequados, visando controlar a espessura e a morfologia do filme fino. Este foi o método utilizado para deposição de filmes finos de SnO₂:4at%Sb, semiconductor que compôs parte do dispositivo do tipo MOSFET construído ao final deste trabalho.

A solução de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$ utilizada foi produzida via processo *sol-gel* através de dissolução de tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de pureza 98%, em água destilada. Na dopagem com Sb, foi adicionada à solução aquosa de cloreto de estanho, fluoreto de antimônio (SbF_3) previamente dissolvido em HCl. Foi feito hidrólise de Sn^{4+} e Sb^{3+} por adição de NH_4OH sob agitação magnética até atingir pH 11. O precipitado encontrado foi submetido à diálise em água destilada por 10 dias, para eliminação de íons Cl^- e NH_4^+ . O sol de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$ foi aquecido com agitação magnética a 100°C para eliminação de 70% do volume de água (dispersante) (GERALDO et al, 2007; FLORIANO, 2012).

Embora o sal SbF_3 utilizado na dopagem forneça íons Sb^{3+} , estes possuem forte tendência a serem oxidados durante o tratamento térmico (a 550°C), formando espécies de Sb^{5+} , em uma proporção aproximada de 7,5 íons Sb^{3+} para cada 100 íons de Sb^{5+} (GERALDO et al, 2010). A relação entre condutividade e dopagem do SnO_2 por Sb mostra que com o aumento da dopagem há um aumento considerável na condutividade elétrica, o que confirma a dopagem tipo-n (GERALDO et al, 2006).

O substrato de vidro soda-lime foi limpo por detergente neutro e mergulhado neste por 24 horas, e em seguida foi retirado e secado para ser mergulhado na solução de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$, para obtenção dos filmes finos pelo método “*dip-coating*”. A velocidade de imersão e emersão do substrato na solução foi de 10 cm/min (FLORIANO, 2012).

Após a deposição de cada camada, a amostra permaneceu 10 minutos em ar para secagem e gelatinização, e em seguida passou por um tratamento térmico (TT) de 10 minutos em $T=400^\circ\text{C}$ para calcinação da camada. Após retirada do forno, aguardou-se um intervalo de 10 minutos para o resfriamento do substrato antes de outra deposição. Após a última camada foi realizado um TT com temperatura e tempo maiores para a cristalização do material. Foram depositadas 10 camadas do filme semicondutor nas 3 amostras deste trabalho, com variação somente na temperatura do tratamento térmico final (TTF) ($T= 400, 450$ e 550°C), com tempo fixo de 1 hora. O TTF foi realizado com o filme no interior do forno desde a temperatura ambiente até a temperatura de tratamento térmico, com aumento de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. O processo de queda de temperatura ocorre pelo desligamento do forno após o tempo de TT, com o filme no interior do mesmo até atingir a temperatura ambiente. Um padrão de nomes será utilizado aqui, já que estes filmes semicondutores foram

utilizados para a construção dos dispositivos para medidas de corrente x voltagem, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Nomenclatura utilizada para as amostras de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$ que foram utilizados como camada semicondutora nos dispositivos

Amostra	TT (1 hora)
D1	400°C
D2	450°C
D3	550°C

Heterojunção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

A deposição de alumínio sobre o filme semicondutor SnO_2 foi feita através de máscara de sombra, e posteriormente a cada deposição, o sistema Al/SnO_2 passou por tratamento térmico para a oxidação do Al e obtenção da camada isolante, apresentando uma estrutura semelhante ao diagrama da Figura 8.

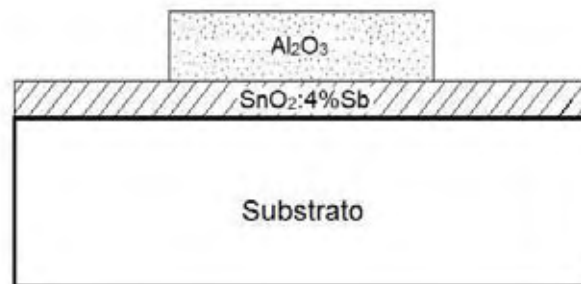


Figura 8: Diagrama de como o filme de alumina foi depositado sobre o filme de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$ após tratamento térmico.

A Tabela 4 apresenta as espessuras dos filmes de alumínio depositados sobre as amostras semicondutoras (D1, D2 e D3), e o tempo de tratamento térmico para cada camada de alumínio. Todos os TT ocorreram a 550°C em atmosfera ambiente.

Tabela 4: Tempo de TT (em horas - h) para oxidação do alumínio (espessura dada na linha superior da tabela) e obtenção da camada isolante nos dispositivos. T=550°C em ar.

	1ª camada 106nm (h)	2ª camada 126nm (h)	3ª camada 125nm (h)	4ª camada 85nm (h)
D1	16	16		
D2	16	16	24	
D3	24	24	24	16

Contato metálico – Estanho (Sn)

A deposição do metal nos filmes de semicondutor e isolante possui um papel importante como contato elétrico, pois é necessário um material com boa condutividade elétrica para fazer a conexão com outros dispositivos em um sistema eletrônico, de modo a não interferir nas propriedades intrínsecas do sistema em estudo (ENDERLEIN et al, 1999; SZE, 2002). Neste trabalho, foram depositados contatos metálicos de Sn por evaporação resistiva, como terminais fonte, *gate* e dreno nas amostras de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}/\text{Al}_2\text{O}_3$, conforme a Figura 9, com o propósito de construção de um dispositivo simples para obtenção de medidas elétricas. Deposição de Sn com pureza de 99,8% foi realizada somente nos locais desejados, através de uma máscara de sombra, por evaporação resistiva. Em seguida à deposição, foram realizados tratamentos térmicos a 150°C por 60 minutos para haver um melhor contato do metal nos filmes isolante e semicondutor, através de difusão do metal do eletrodo nos filmes abaixo do mesmo (MACIEL, 2010). A espessura dos filmes finos de Sn foram de 130 nm para a amostra D1, 120nm para a amostra D2 e de 136 nm para a amostra D3. Já os valores de espessuras para os filmes de Al_2O_3 e SnO_2 são encontrados na seção 5.4.

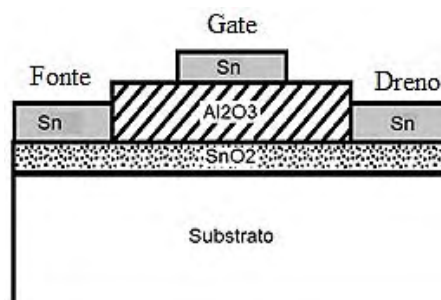


Figura 9: Dispositivo Simples de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com eletrodos metálicos de Sn.

4.2 Caracterização das Amostras

Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo D/Max – 2100PC, em temperatura ambiente com radiação CuK_α com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e filtro de Ni para eliminação de radiação CuK_β . A varredura do ângulo do detector (2θ) foi de 20 a 80° com velocidade de 1 grau por minuto e ângulo de incidência do feixe fixado em $1,5^\circ$ com a superfície do filme. Durante as medidas realizadas foram utilizadas corrente elétrica de 20 mA e um potencial de 40 KV no equipamento. Todos os dados foram tratados com o programa Peak Search.

Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

Medidas de UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050. Foram realizadas medidas da faixa de comprimento de onda de 200 a 1.000 nm , correspondente à faixa do ultravioleta próximo, passando pelo visível até o infravermelho próximo.

Espectroscopia Raman

O espectro Raman experimental foi obtido com excitação da linha 488 nm de um laser de Ar^+ , da marca Spectra-Physics, modelo Stabillite 2017 focado com ampliação de $50 \times$, com laser feixe de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro, projetado na superfície da amostra, e potência de 5 mW . A coleta do sinal Raman foi obtida através de um monocromador triplo da marca Jobin Yvon, modelo T64000, em configuração *backscattering*.

Espectroscopia no Infravermelho

Medidas de FTIR foram utilizadas para complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman. As medidas foram obtidas no modo de refletância total atenuada - ATR (*Attenuated Total Reflectance*) com radiação incidente na faixa de 350 a 4000 cm^{-1} em um equipamento Bruker modelo Vertex 70. Em geral, o funcionamento do modo ATR é basicamente uma interação de um feixe de radiação com energia na região infravermelha, que incide em um lado de um cristal denso com alto índice de refração e em contato com a amostra, sendo refletido em seu interior. No equipamento utilizado neste trabalho, usa-se o modo de refletância única.

Em regiões de absorção no espectro infravermelho, o feixe chega ao sensor do espectrômetro com alteração na intensidade e o sistema gera o espectro infravermelho de transmitância (em %) como função do número de onda.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Medidas de MEV foram realizadas na UNESP, no Instituto de Bioquímica de Botucatu, com auxílio da Prof^a Dr^a Margarida J. Saeki e do técnico Tiago S. Tardivo, em um equipamento FEI – QUANTA 2000. Foram obtidas imagens com ampliações de 1.000 à 90.000 vezes.

Microscopia Confocal

Foi realizada Microscopia Confocal utilizando equipamento Leica DCM 3D, equipado com LED.

Resistividade

A resistividade elétrica foi obtida através de medidas de resistência elétrica, utilizando um eletrômetro da marca Keithley, modelo 617, e um multímetro digital Agilent, modelo 34401A, as quais foram realizadas com o uso de garras (“jacarés”) presas às extremidades das amostras, conforme a montagem na Figura 10. Os valores de resistividade foram obtidos a partir das dimensões do filme aplicadas à 2ª Lei de Ohm.

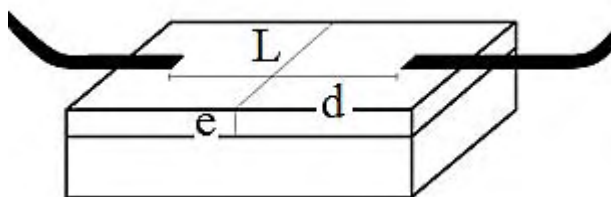


Figura 10: Esquema utilizado para medida de resistividade dos filmes finos.

Em acordo com o diagrama da Figura 10, e usando a 2ª lei de Ohm, a resistividade (ρ) foi avaliada a partir da distância entre contatos (d) e área de seção reta do filme (A), que é igual a multiplicação da largura (L) com a espessura (e) do filme, conforme a equação 8. Os valores de L e d variaram para algumas amostras, e o valor considerado da espessura foi de 140nm, valor este obtido através do sensor

da evaporadora referente às espessuras dos filmes de alumínio, e que foi assumido como valor médio para todas as amostras, oxidadas ou não.

$$\rho = \frac{R.A}{d} \quad (8)$$

Na equação 8, ρ está em unidades de Ohm.m. Os valores para condutividade (σ) do material são dados pelo inverso dos valores de resistividade, conforme a equação 9, em unidades (Ohm.m)⁻¹ ou S/m:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

Naturalmente, a definição da condutividade também é oposta ao de resistividade, expressando o movimento dos portadores de carga através do material (CALLISTER, 2012).

Corrente x Voltagem

Foram obtidos três dispositivos semicondutores, que foram utilizados nestas medidas elétricas, de forma a fornecer tensão no terminal fonte do dispositivo e medir a corrente encontrada nos terminais *gate* e dreno, conforme o diagrama da Figura 11. Os três terminais foram conectados em dois eletrômetros de forma a se obter resultados de corrente simultâneas após a tensão aplicada. Os eletrômetros utilizados são da marca Keithley de modelo 617 e 6517A.

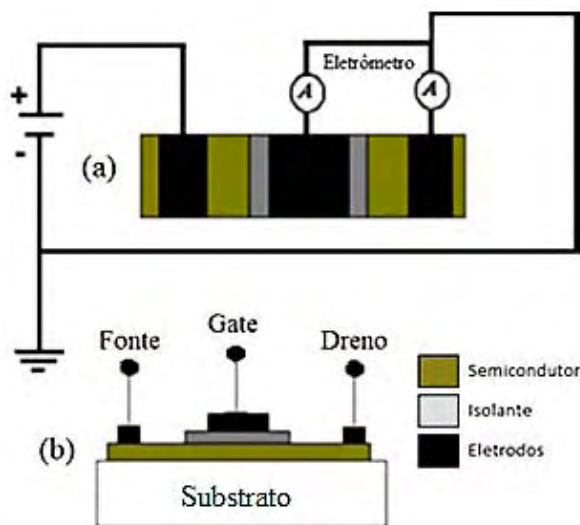


Figura 11: Montagem do circuito para medida de IxV nos dispositivos. Vista de cima (a) e lateral do sistema (b).

Foram aplicados tensão elétrica de -3 a 3 V em todos os dispositivos, com variação de 0,3 V, e a medida da corrente nos terminais foi tomada após 10 segundos da aplicação da tensão, de modo a se estabilizar a leitura. Para cálculo do valor da resistência (R) foi considerado a reta média do gráfico de I x V (regressão linear), de modo que o valor da tangente da curva é igual ao inverso de R ($Tg \theta = I/U = 1/R$), em unidades do SI.

5 RESULTADOS e DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Estrutural, Morfológica, Óptica e Elétrica dos Filmes Finos de Al_2O_3 .

Análise Estrutural

Uma primeira caracterização por difração de raios X foi realizada nos filmes de alumínio, com espessura de 140nm, após a deposição por evaporação resistiva e antes de qualquer TT. O resultado é apresentado na Figura 12. Obteve-se estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada (CFC), com picos em $38,4^\circ$, $44,5^\circ$, $65,3^\circ$ e $78,2^\circ$ correspondentes aos planos cristalográficos com índices de Miller (111), (200), (220) e (311), respectivamente, de ficha cristalográfica JCPDS-ICDD 2003 nº 89-2769 (padrão com linhas vermelhas na Figura).

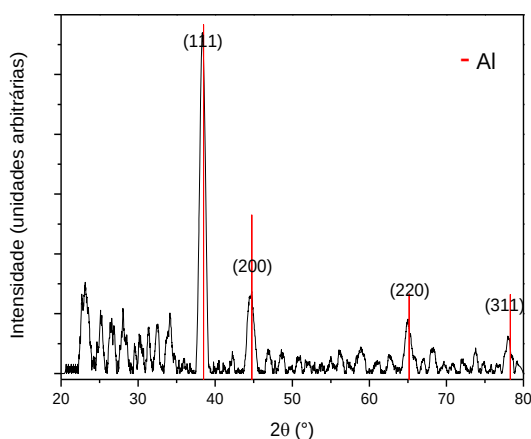


Figura 12: Difratograma do filme de alumínio após evaporação. As linhas vermelhas verticais correspondem à localização dos picos da estrutura cristalográfica do alumínio (JCPDS-ICDD 2003 nº 89-2769).

Após a realização de tratamento térmico, conforme detalhado na Tabela 2 da seção 4.1, as propriedades ópticas, estruturais e elétricas dos filmes de alumínio com diferentes níveis de oxidação foram estudadas. Na Figura 13 é apresentado o difratograma de raios X após o último TT das amostras com múltiplos TT em atmosfera ambiente (M1A, M2A, M4A e M5A) e atmosfera ambiente e rica em O_2 (M3AO). A análise desta Figura mostra que, mesmo após múltiplos TT em ar, as amostras M1A, M2A e M4A ainda apresentam estrutura cristalina CFC de alumínio, com picos de alta intensidade referentes ao alumínio, similar ao obtido antes de qualquer TT, mas com suave oxidação, aparecendo picos com baixa intensidade em $37,7^\circ$, $39,5^\circ$, $45,8^\circ$ e

66,8° relacionados aos planos (311), (222), (400) e (440), do óxido de alumínio de estrutura espinélio, com ficha nº 77-0396 do catálogo JCPDS-ICDD 2003. Já as amostras M3AO e M5A, com TT em 550°C mostraram maior oxidação após TT de 4 h em atmosfera rica em O₂ e 16 h em ar, respectivamente, desaparecendo quase completamente os picos referentes às direções cristalográficas do Al, restando somente os picos em 65,3° e 78,2° com baixa intensidade, e surgindo picos em 37,7°, 39,5°, 45,8°, 60,9° e 66,8° relacionados aos planos (311), (222), (400), (333) e (440), respectivamente, da alumina com estrutura espinélio. Em outros trabalhos, esta mesma estrutura cristalina encontrada para o óxido de alumínio é denominada de γ -Al₂O₃, uma das fases metaestáveis da alumina (THOMAS et al, 1989; JEURGENS et al, 2002; CAVA et al, 2007; YANG et al, 2010).

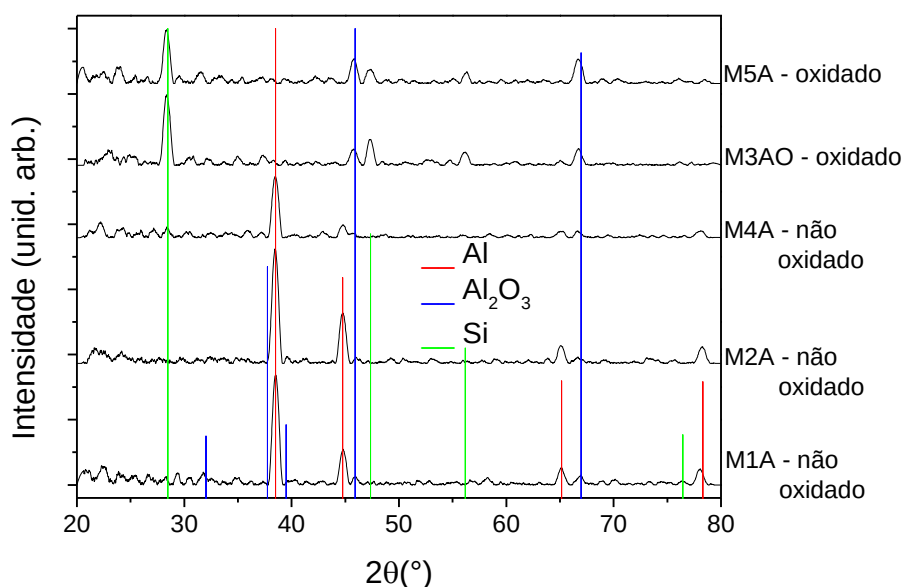


Figura 13: Difratoograma dos filmes com múltiplos tratamentos térmicos. As linhas vermelha, azul e verde representam, respectivamente, as localizações dos picos com estrutura cristalográfica do Al (ficha 89-2769), Al₂O₃ (ficha 77-0396) e Si (ficha 27-1402), todas fichas pertencentes ao catálogo JCPDS-ICDD 2003.

Na Figura 14 são dispostos os difratogramas dos filmes M4A e M5A após seus 3º, 4º e 5º TT em ar, para uma melhor análise, e nota-se que M4A, com TT a 500°C, apresentou pouca oxidação em todos os 3 últimos TT, como observado na Figura 14a. Embora uma redução considerável das intensidades dos picos de Al e surgimento de picos de Al₂O₃ desde o 3º TT ocorram, a estrutura cristalina predominante deste filme fino ainda é do alumínio. Já a amostra M5A, com TT em 550°C, Figura 14b, apresentou no 4º TT crescimento dos picos de alumina e redução de intensidade dos

picos de Al, mas somente no 5º TT, após mais 16 horas, a estrutura cristalina se torna praticamente de óxido de alumínio.

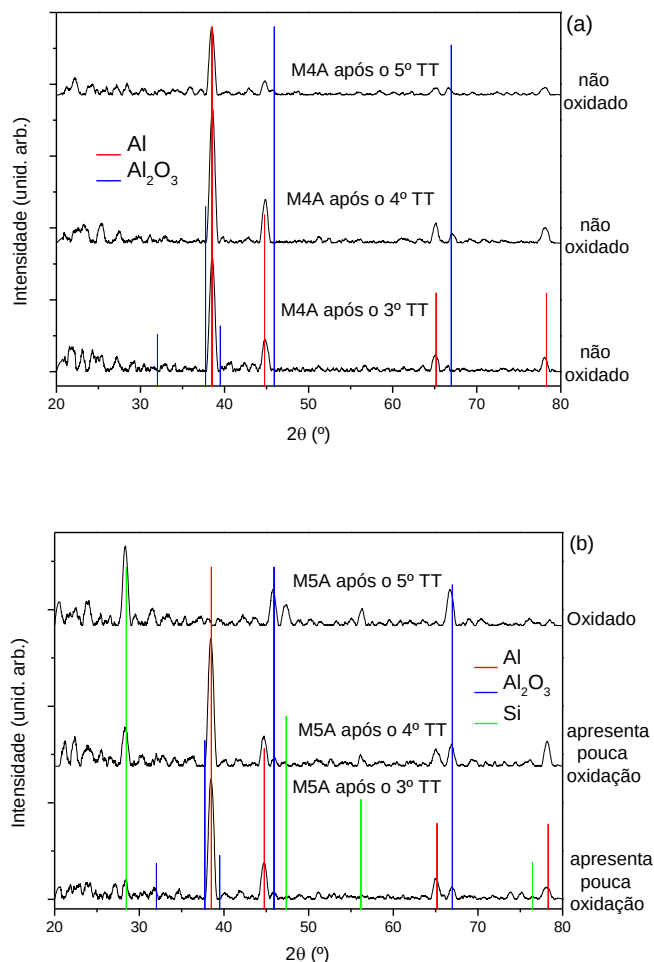


Figura 14: Difratoograma das amostras M4A (a) e M5A, ambos após o 3º, 4º e 5º TT (b).

O difratograma das Figuras 13 e 14 também mostram picos em $28,4^\circ$, $47,3^\circ$ e $56,2^\circ$, os quais são relacionados ao silício (Si) cristalino com planos (111), (220) e (311), respectivamente, da ficha JCPDS ICDD 2003 nº 27-1402. Este Si cristalino tem origem na cristalização de Si a partir da difusão de átomos do substrato de vidro soda-lime para a interface substrato/Al durante o TT. A cristalização ocorre por um processo no qual o Al induz a cristalização dos átomos de Si (HUANG et al, 2012). Esta cristalização por indução do alumínio (CIA) é um método que tem sido utilizado recentemente para obtenção de silício cristalino a partir de indução por camada fina de alumínio sob silício amorfo (NAST et al, 2001; GALL et al, 2002; QI et al, 2005; HUANG et al, 2012; WANG et al, 2013). O diagrama do possível processo de oxidação do alumínio pelo oxigênio na atmosfera e cristalização do silício por indução está

ilustrado na Figura 15 (NAST et al, 2001; HUANG et al, 2012). Além disso, é possível que após os TT, mesmo para os filmes com bons níveis de oxidação, exista alumínio não oxidado espalhado pela amostra, como é também ilustrado na Figura 15.

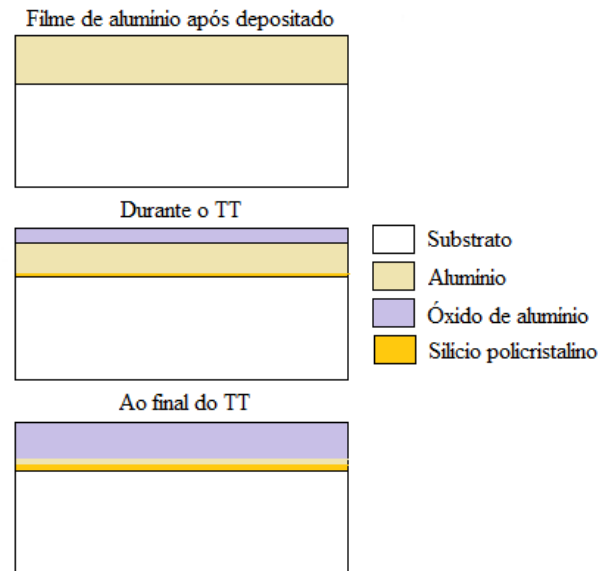


Figura 15: Diagrama esquemático do filme de alumínio após depositado (alto), durante TT (centro) e filme de Al_2O_3 com núcleos de Al remanescentes e Si após o TT (baixo).

Silício amorfo em contato com determinados metais, cristaliza bem abaixo da temperatura eutética do sistema metal/silício (NAST et al, 2001), e a temperatura eutética do sistema Al/Si é de 577°C , como mostrado na Figura 16, pouco acima da temperatura de TT utilizada neste trabalho (550°C).

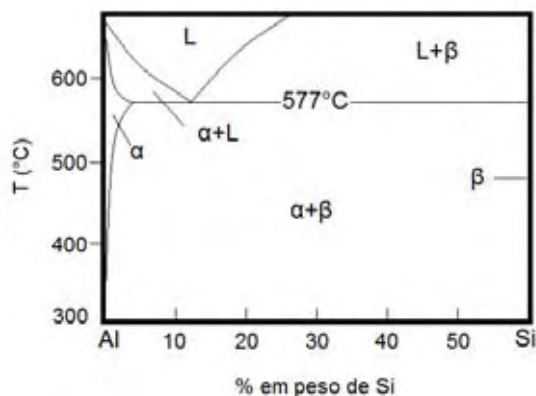


Figura 16: Diagrama de fases de Al e Si (Adaptado de Shackelford, 2008).

Todas as estruturas encontradas relacionadas ao alumínio são referentes ao Al CFC de nº 89-2769, estruturas relacionadas ao Al_2O_3 correspondem ao óxido de alumínio espinélio nº 77-0396 e as estruturas relacionadas ao Si correspondem ao Si CFC nº 27-1402, todos do catálogo JCPDS ICDD 2003.

A Figura 17 mostra o padrão de DRX para as amostras submetidas a um único TT. Filmes com único TT em atmosfera rica em O_2 (U4O, U5O e U6O) ou em ar (U1A, U2A e U3A), com tempo de tratamento térmico superior a 2 e 16 h, respectivamente, mostram ótima oxidação somente para temperatura de TT de 550°C . Pode ser observado na Figura 17 que estes filmes apresentam uma modificação quase completa no difratograma, referente à oxidação do alumínio em alumina, pois apresentam tanto a oxidação do alumínio com picos de alumina quanto a estrutura de Si cristalino e pouquíssimos picos relacionados à estrutura cristalina de Al. Uma exceção ocorre com o filme U4O que mostra baixa oxidação mesmo em atmosfera rica em O_2 devido ao TT em 500°C , de forma que apresenta os picos referentes à estrutura cristalina de alumínio e apresenta somente picos de Al_2O_3 com baixa intensidade em $45,8^\circ$ e $66,8^\circ$.

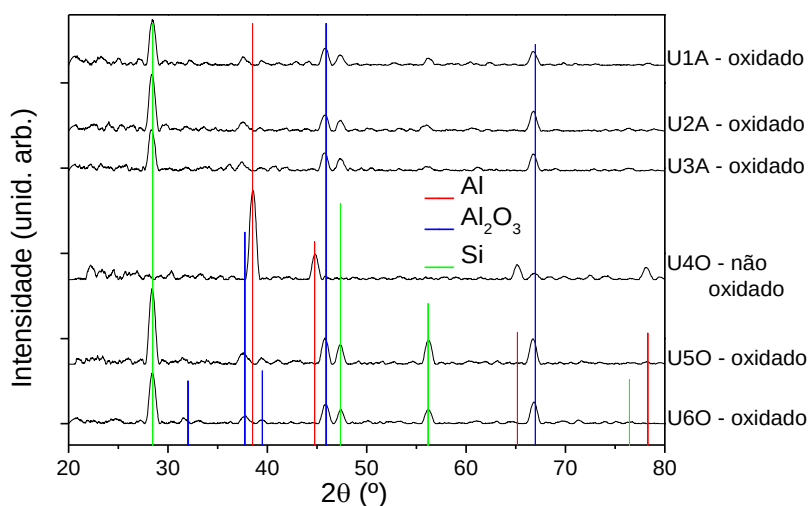


Figura 17: Difratograma das amostras com apenas um TT.

O filme QA, depositado em substrato de quartzo, com mesma espessura dos demais filmes (140nm) e com TT de 620°C por 4 horas, proporcionou um TT com aumento da temperatura, pois o quartzo possui temperatura de fusão mais elevada em comparação com a temperatura de transição vítrea do vidro soda-lime. O TT por 4 horas foi o suficiente para grande transformação do filme metálico em óxido de

alumínio, como observado na Figura 18. O aparecimento de picos de Si nesta figura também é associado ao Si cristalino encontrado de modo similar à deposição sobre vidro. Esse Si se deve à cristalização, por indução do Al, do Si difundido do substrato até a interface com o filme de Al, já que na composição do quartzo (SiO_2), o Si está presente.

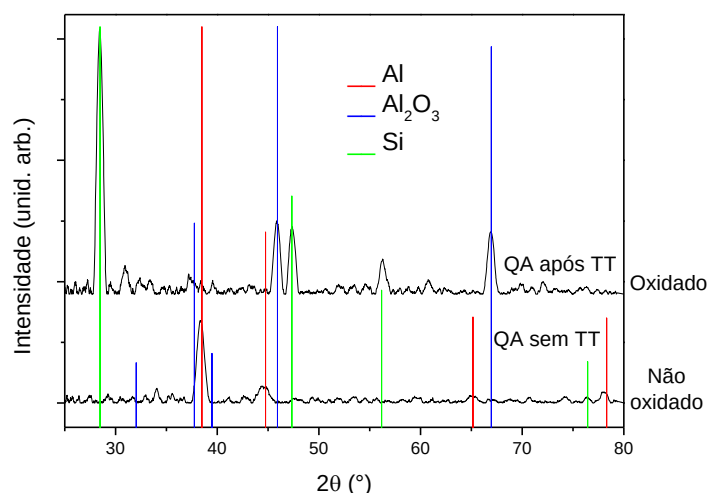


Figura 18: Difratoograma da amostra QA antes e após TT.

Levando em conta a realização de todos os tratamentos térmicos aqui reportados, é possível concluir que a atmosfera rica em oxigênio e a maior temperatura proporcionaram a oxidação completa do Al metálico. O maior gradiente de concentração de O_2 proporcionou uma diminuição do tempo de TT devido à maior concentração de átomos para serem difundidos na superfície do filme, enquanto a maior temperatura forneceu maior energia para o processo de difusão, necessário para a oxidação do alumínio. Este método de obtenção de óxido de alumínio através do Al foi utilizado por MACIEL (2010) e também por Thomas et al (1989) e Jeurgens et al (2002), que através de oxidação do Al com variações no tempo e temperatura do tratamento térmico explicaram seus resultados como a difusão do oxigênio no alumínio, criando um óxido amorfo que posteriormente é cristalizado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JEURGENS et al, 2002).

Foi observado também, após estes TT, que atmosferas distintas, ar ou rica em O_2 , não interferem significativamente na estrutura cristalina final do filme de óxido de alumínio, como observado também por Maciel et al (2011). A fase final apresentada

para as amostras de alumina, em ambas as atmosferas de tratamento térmico utilizadas, foi γ -alumina, com estrutura do espinélio.

Tamanho Médio de Cristalito

O cálculo de tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer, como explicado na seção 3.1, foi realizado com dados das posições e larguras a meia altura dos três principais picos referentes à alumina, nas amostras com uma camada de material isolante e somente nos filmes oxidados, e os valores de tamanho médio de cristalito de todas as amostras foram de 13 ± 1 nm. Esse valor diz respeito a uma média das amostras analisadas.

Ao contrário do que se esperava, os valores encontrados para tamanho do cristalito nas diferentes amostras não mostraram uma dependência notável com relação ao tempo total de TT, atmosfera (ar ou O_2) ou aumento de temperatura (caso específico da amostra QA).

Coeficiente de Textura (CT)

Os mesmos filmes que tiveram o tamanho médio de cristalito calculado, foram avaliados quanto ao coeficiente de textura, também com relação aos três principais planos da alumina com índices de Miller (311), (400) e (440). Os valores encontrados para estes planos foi de $0,9 \pm 0,2$ para o plano (311), $1,0 \pm 0,1$ para o plano (400) e $1,1 \pm 0,1$ para o plano (440). Estes valores mostram uma leve orientação preferencial nos dois últimos planos, mas considerado o erro encontrado, é possível ignorar essa texturação. Os CT estão bem distribuídos nas 3 direções avaliadas, com valores próximos de 1, que corresponde a baixa texturação na referida direção. Nenhum CT chega a valores próximo de 3 (o valor de N) que representaria alta texturação naquela direção.

Portanto, não foi verificada uma relação entre o coeficiente de textura em cada plano com diferentes atmosferas, diferentes tempos de TT dos filmes em 550°C ou diferença de temperatura, como no caso do filme QA, ou seja, é possível que o crescimento preferencial seja arbitrário entre os três planos principais da alumina em relação ao tratamento térmico.

Análise Morfológica - MEV

Imagens de MEV auxiliam na obtenção de propriedades morfológicas do material. A amostra M5A, com 2 camadas de alumina sobre substrato, mostrou que a camada isolante é um material nanoestruturado, com grãos na ordem de 54 a 90 nm. Estes valores foram obtidos da Figura 19, através de análise de grãos pequenos e grandes, com ampliação do arquivo original, e comparados com o valor da régua de comparação inserida na figura. Estes valores são bem maiores do que os valores encontrados no cálculo do tamanho médio de cristalito na equação de Scherrer, que apresentou valores em torno de 13 ± 1 nm, conforme já mencionado. Essa diferença de tamanho médio poderia ser explicada pelo fato desta amostra caracterizada por MEV, ter 2 camadas de alumina, que, significa que foi tratada termicamente duas vezes, podendo ter sofrido um crescimento de seus grãos. Por outro lado, as amostras utilizadas para o cálculo do cristalito pela equação de Scherrer tinham apenas uma camada isolante, o que explicaria a diferença nos resultados encontrados. Além disso, esses grãos podem ser compostos de vários cristalitos menores, que não são observados aqui, mas explicam o valor menor dos cristalitos comparados aos grãos.

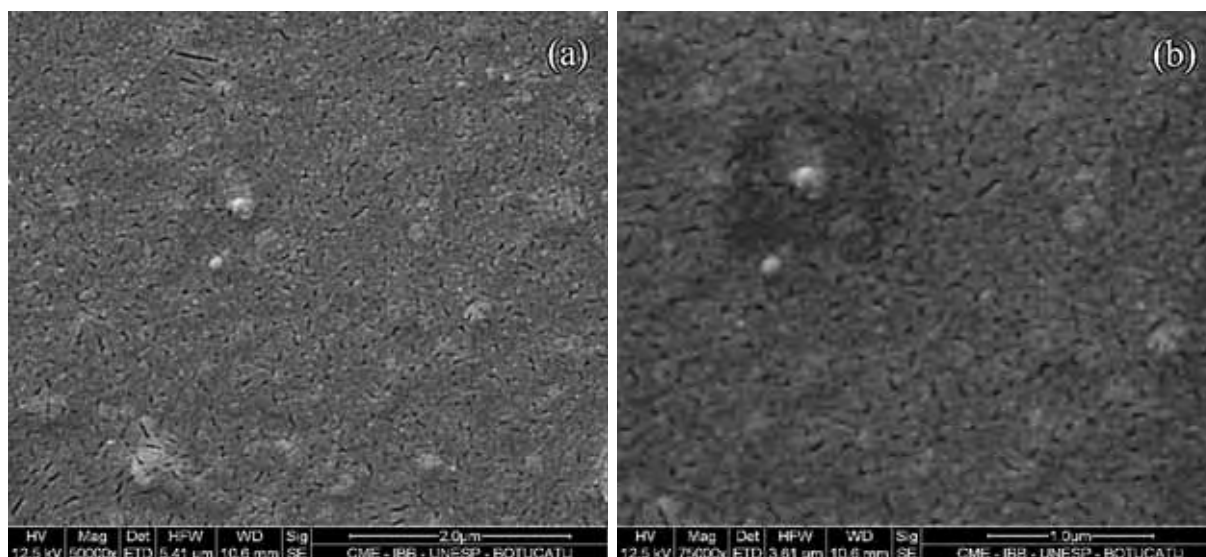


Figura 19: MEV da superfície do filme de Al_2O_3 com 2 camadas (amostra M5A). Ampliação de 50.000x (a) e 75.000x (b).

O MEV da seção transversal dessa mesma amostra também foi realizado, e é mostrado na Figura 20. A imagem não mostra claramente o filme de alumina formado sobre o substrato de vidro. No entanto, ele está situado na parte inferior da imagem,

sendo que o valor da espessura desse filme foi calculado, e possui aproximadamente 400 nm.

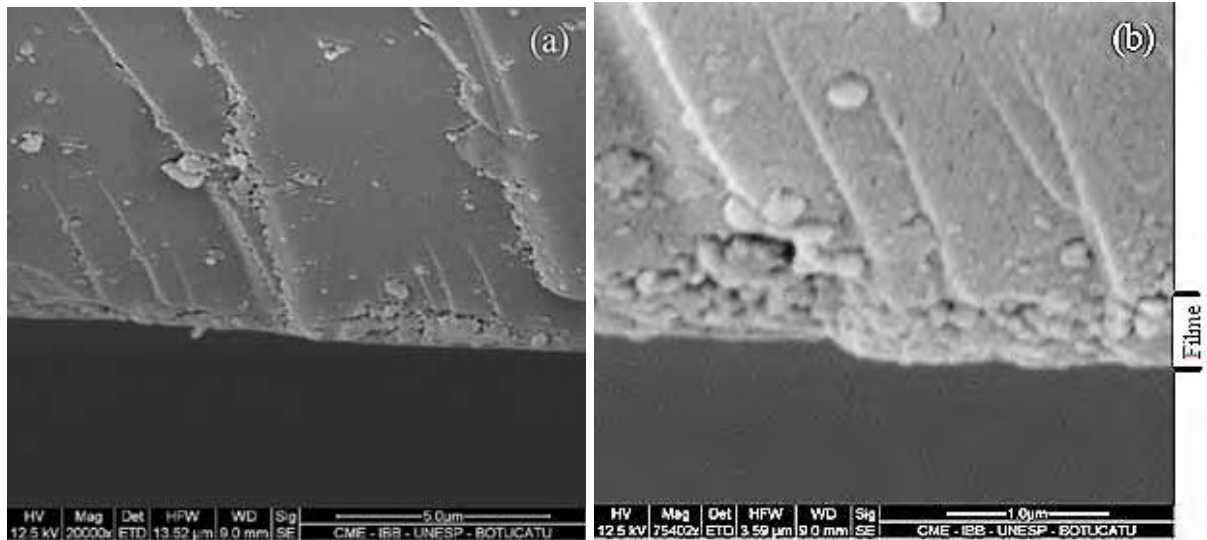


Figura 20: MEV da seção transversal do filme de Al_2O_3 com 2 camadas (amostra M5A). Ampliação de 20.000x (a) e 75.000x (b).

Considerando que o filme da Figura 20 apresenta 2 camadas de óxido de alumínio e, que a primeira camada de alumínio depositada na evaporação foi de 140 nm e a segunda de 126 nm, tem-se um aumento de 134 nm, aproximadamente, na espessura final de 400 nm do filme, como resultado dos dois processos de oxidação pelo qual passou. Além disso, o filme de Si cristalino formado abaixo do filme isolante pode também ter contribuído com o aumento na espessura deste. Além do aumento na espessura do material, devido ao oxigênio difundido no alumínio metálico, há também aumento da cristalização, o que explicaria o filme apresentar grãos maiores, comparados aos valores de tamanho médio de cristalito obtidos por equação de Scherrer, nos filmes com uma camada.

Análise Morfológica – Microscopia Confocal

A mesma amostra caracterizada por MEV (M5A) foi investigada por microscopia Confocal, e foram obtidas 2 imagens desta amostra com 2 camadas de óxido de alumínio sobre substrato. A imagem apresentada na Figura 21, obtida com ampliação de apenas 50x, mostra a superfície do filme óxido (Figura 21a) e a topografia (Figura 21b), e é possível visualizar picos e vales na superfície do material, o que demonstra certa irregularidade nesta superfície, ou seja, um material com alta rugosidade.

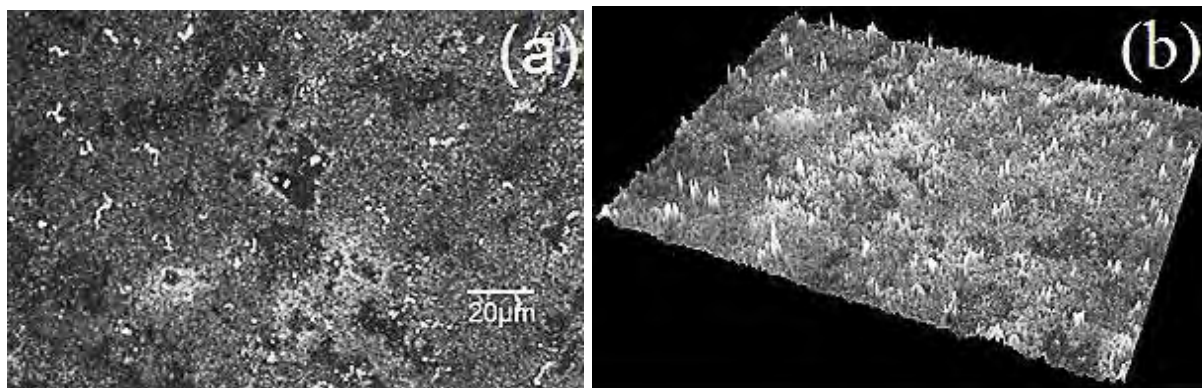


Figura 21: Microscopia Confocal com ampliação de 50x na amostra M5A com 2 camadas de alumina. Imagem superficial (a) e topográfica do mesmo filme (b).

Essa alta rugosidade encontrada aqui pode acarretar na presença de poros, que são prejudiciais ao isolamento elétrico em um filme isolante, quando estes defeitos permitem que o contato metálico entre em contato com o canal de condução, abaixo do filme isolante.

Análise Composicional - EDX

Foram realizadas medidas de EDX para mapeamento e quantificação da composição das amostras analisadas. A análise de EDX é volumétrica, com determinada profundidade, portanto, os elementos encontrados aqui pertencem aos dois filmes e ao substrato. Este último é composto de vários materiais, como SiO_2 , Na_2O , CaO , K_2O e Al_2O_3 .

Os espectros de emissão de raios X (EDX), referentes às amostras M5A e D3, estão apresentados na Figura 22 (a) e (b), respectivamente. Nesta Figura, são apresentadas as intensidades em função da energia de emissão de raios X da amostra (em keV). A energia de ionização encontrada no espectro está associada a cada elemento presente na amostra. A composição química das amostras M5A, com 2 camadas de alumina sobre substrato de vidro, e D3, com 2 camadas de alumina sobre filme de dióxido de estanho, foi encontrada a partir da Figura 22, definindo suas respectivas concentrações em % em peso.

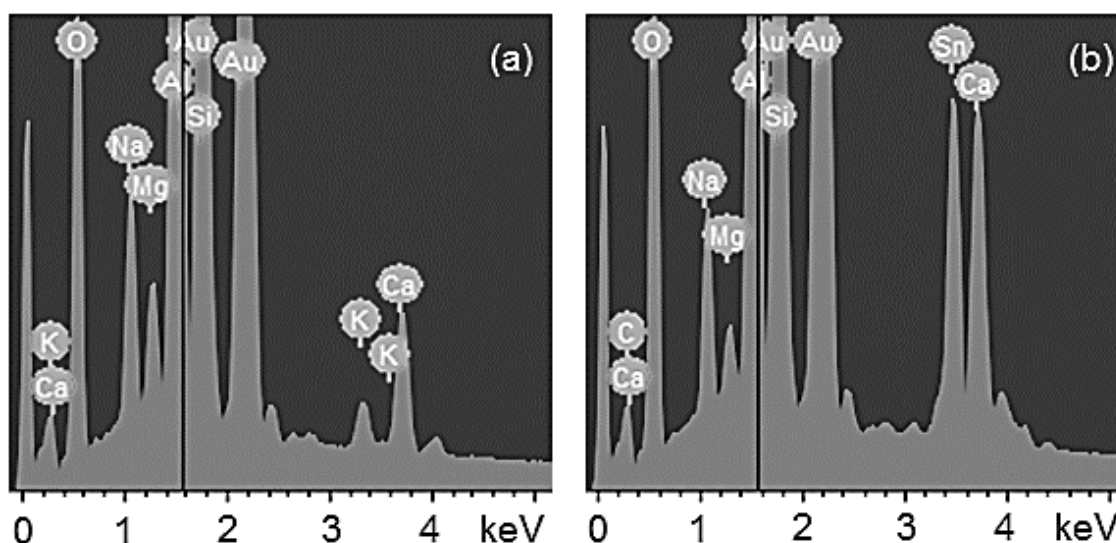


Figura 22: Espectros de emissão de raios X emitidos pelas amostras M5A (a) e D3 (b) e os elementos associados a cada energia de ionização.

O filme de Al_2O_3 sobre vidro apresentou a composição relativa, em peso, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Composição química (em p%) da amostra M5A, de Al_2O_3 sobre vidro.

Elemento	% p
O	21,89
Al	17,71
Si	18,92
Outros	41,48

Já a Tabela 6, apresenta os valores encontrados para a composição relativa, em peso, para a amostra de Al_2O_3 depositada sobre filme semicondutor de SnO_2 .

Tabela 6: Composição química (em p%) da amostra D3, de Al_2O_3 sobre SnO_2 :4at%Sb.

Elemento	% p
O	24,26
Al	13,98
Si	11,76
Sn	12,22
Outros	37,78

Os valores da Tabela 5 passam a ser melhor interpretados quando comparados com a Tabela 6, na qual a concentração de Al é maior que a de Si, provavelmente devido ao fato deste filme ser depositado sobre dióxido de estanho, enquanto na

Tabela 5 a concentração de Si é maior, muito provavelmente devido ao aparecimento do filme de Si cristalino abaixo do filme isolante. De modo geral, o Si presente em ambas as tabelas é um dos componentes do substrato de vidro, na forma de óxido de silício.

Também na Tabela 6 é encontrada uma concentração de oxigênio maior, devido à camada de dióxido de estanho sob a camada isolante, ao passo que a amostra M5A (com valores na Tabela 5) possui uma camada de silício sobre o vidro, e não um filme óxido como o SnO_2 .

O fato da Tabela 6 mostrar uma redução do elemento Si, não só é observado aqui mas também no difratograma das amostras D1, D2 e D3 (com filmes de alumina sobre o $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$) que não apresentam os picos referentes ao silício cristalino.

As Tabelas 5 e 6 apresentam outros elementos na composição química das amostras, os quais são Na, Mg, K, Ca, todos na forma de óxidos são componentes do substrato de vidro soda-lime utilizado, mas a maior parte dessa porcentagem, em peso, se deve ao elemento ouro, que possui grande massa atômica (196,97 g/mol) e foi o material utilizado, em pequena quantidade, na metalização da amostra para esta microscopia.

Caracterização Óptica - UV-Vis

Medidas de transmitância nos filmes finos de alumínio após tratamento térmico chamaram a atenção neste trabalho, devido à grande diferença que o espectro UV-Vis do filme de alumínio metálico e do filme de óxido de alumínio apresentam quando irradiados. No primeiro caso, o filme não possui transmitância devido à alta absorbância e refletância, enquanto o segundo apresenta alta transparência. Portanto, medidas de transmitância no espectro visível auxiliam a identificação e o entendimento do processo de oxidação do alumínio em alumina através de diferença de transmitância entre os filmes antes e após oxidação térmica.

A Figura 23 apresenta o gráfico de transmitância no espectro UV-Vis das amostras após múltiplos TT. De modo geral os filmes que apresentaram alto grau de oxidação nas medidas de DRX apresentaram também uma maior transmitância que os filmes metálicos. Conforme pode ser observado na Figura 23, a diferença na transmitância entre os filmes com baixa oxidação (M1A, M2A e M4A) e os filmes com alto grau de oxidação (M3AO e M5A) é bastante significativa. Dentre os filmes com baixo grau de oxidação, o filme com maior transmitância, M4A, apresentou um máximo

de 14%, em comprimentos de onda do infravermelho próximo com decréscimo ao longo do espectro visível até o ultravioleta próximo, com completa absorção em 270 nm, ocasionado pela absorção do substrato neste comprimento de onda. Os filmes com alta oxidação em alumina (M3AO e M5A) mostraram ser parcialmente transparentes em comprimentos de onda acima de 300 nm. Esses filmes apresentaram transmitância de até 65% em comprimentos de ondas de 1000 nm e diminuição até a completa absorção no ultravioleta próximo, novamente devido à absorção do substrato de vidro.

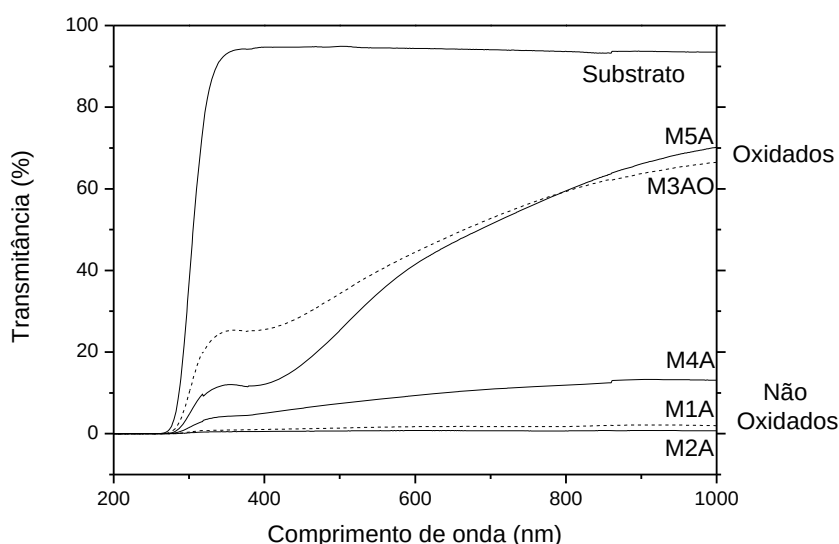


Figura 23: Transmitância no UV-Vis para os filmes com múltiplos TT.

Filmes com um único TT, que apresentaram ótima oxidação, com alteração total da estrutura cristalina para alumina, apresentaram também transmitância no espectro visível superior ao filme com pouca oxidação, U4O, que apresentou estrutura cristalina de Al mesmo após TT, como ilustrado na Figura 24.

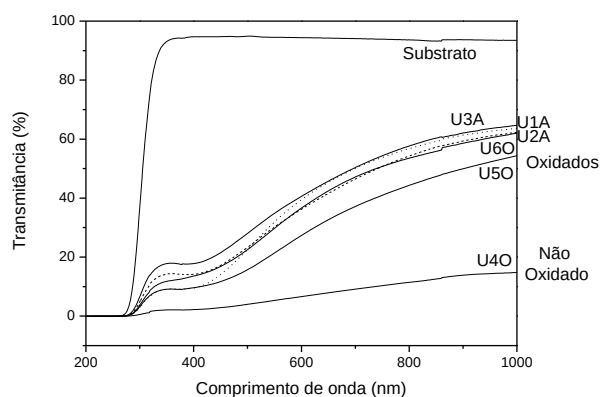


Figura 24: Transmitância no UV-Vis dos filmes com um único TT.

A transmitância encontrada para os filmes oxidados foi de até 65% para comprimentos de onda de 1000 nm com diminuição gradativa da transmitância até o comprimento de onda de 270 nm, onde há uma absorção total devido ao substrato utilizado.

A Figura 25 mostra a diferença na transmitância encontrada no espectro UV-Vis para algumas amostras com uma (1) e duas (2) camadas de alumina. A deposição da segunda camada de alumínio foi de aproximadamente 126 nm e os tratamentos térmicos mostraram boa oxidação. É possível verificar que a deposição da segunda camada do material isolante diminui consideravelmente a transmitância dos filmes M5A e U5O, mas aconteceu o inverso com a amostra U6O, na qual uma segunda camada de óxido de alumínio levou a amostra a apresentar uma transmitância maior do que com um único filme. O mais provável é que isso ocorreu devido a uma melhor oxidação durante o tratamento térmico da segunda camada.

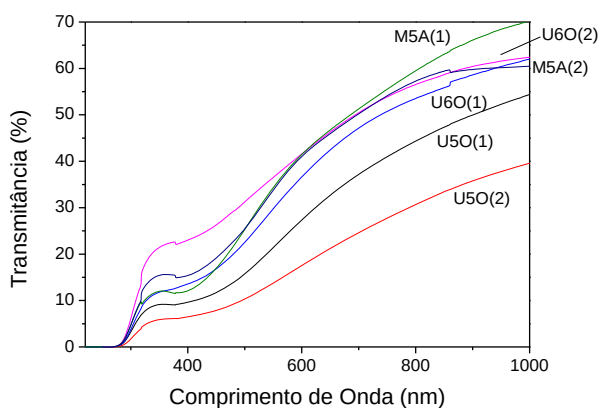


Figura 25: Comparação entre a transmitância de alguns filmes de Al_2O_3 com (1) e (2) camadas.

Caracterização Óptica - Raman

Os espectros Raman estão apresentados na Figura 26. Observa-se a presença de picos em 416, 433, 507 e 604 cm^{-1} que correspondem a vibrações características de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CAVA et al, 2007; LI et al, 2010; YANG et al, 2013). Vibrações relacionadas às frequências 507, 433 e 401 cm^{-1} correspondem à variação no comprimento das ligações Al-O em grupo isolado de AlO_6 na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A banda em 604 cm^{-1} é identificada como grupo isolado de AlO_4 e grupo condensado de AlO_6 na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ao passo que picos em 355, 298 e 284 são atribuídos às vibrações de grupos AlO_4 e AlO_6 , também na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (THOMAS et al, 1989).

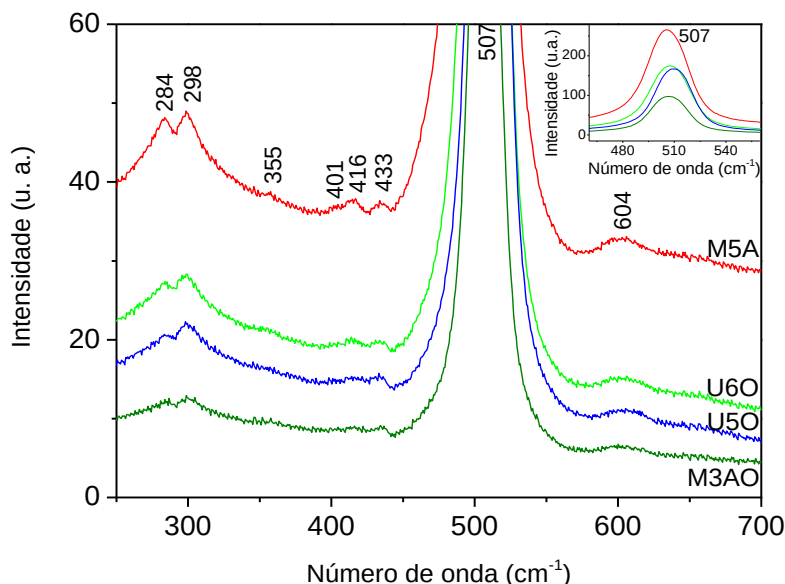


Figura 26: Espectro Raman dos filmes de alumina, todos oxidados. Detalhe: pico de maior intensidade.

O pico em 507 cm^{-1} possui forte intensidade em relação aos demais, e pode estar relacionado à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LI et al, 2010) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (THOMAS et al, 1989). No entanto, a maior probabilidade para identificação desse pico está relacionada à presença de Si cristalizado, em acordo com o que foi identificado por outras técnicas. Neste caso, o pico em torno de 507 cm^{-1} pode ser atribuído a Si nanocristalino ou defeitos intrínsecos da estrutura cristalina do Si (WANG et al, 2013), ou também pode estar associado a Si policristalino (QI et al 2005; WANG et al, 2012). O surgimento desta camada de Si ocorre durante o tratamento térmico, simultâneo à obtenção de Al_2O_3 no processo de oxidação, cristalizando na interface substrato/ Al_2O_3 (HUANG et al, 2012). Essa hipótese já foi discutida anteriormente e está em concordância com alguns picos

referentes a direções cristalográficas do Si encontrados nas medidas de DRX e uma concentração maior de Si em medidas de EDX. Os espectros Raman indicam uma possível presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém, a estrutura metaestável $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que foi encontrada nas medidas de DRX é encontrada em maior proporção, mostrando uma maior possibilidade desta estrutura cristalina compor o material obtido por esse processo à uma temperatura relativamente baixa. A Tabela 7 apresenta as posições experimentais dos picos Raman e as possíveis identificações com a literatura.

Tabela 7: Dados experimentais de Raman e dados da literatura.

Experimental	Referência	Referência	Referência	Referência	Material
284 cm^{-1}	290 cm^{-1} (*)				$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
298 cm^{-1}	315 cm^{-1} (*)				$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
355 cm^{-1}	359 cm^{-1} (*)				$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
401 cm^{-1}	400 cm^{-1} (*)				$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
416 cm^{-1}	418 cm^{-1} (#)	420 cm^{-1} (##)	419 e 418 cm^{-1} (**)		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
433 cm^{-1}	445 cm^{-1} (*)	432 cm^{-1} (**)			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
					$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
507 cm^{-1}	519 cm^{-1} (+)	500-510 e 510-519 cm^{-1} (++)	502 cm^{-1} (*)	492 cm^{-1} (**)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
					$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Si
604 cm^{-1}	619, 597 e 610 cm^{-1} (*)	600 cm^{-1} (**)			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
					$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(*) Thomas, et al 1989;

(**) Li, et al 2010;

(#) Yang, et al 2013;

(##) Cava, et al 2007;

(+) Qi, et al 2005;

(++) Wang, et al 2013.

Caracterização Óptica - FTIR

Medidas de transmitância na região do infravermelho são importantes devido à absorção dos materiais em certas frequências deste espectro, as quais são utilizadas para identificação das energias vibracionais das ligações interatômicas do material. Além disso, neste trabalho, estes resultados são úteis para reforçar os resultados obtidos por espectroscopia Raman.

Resultados obtidos por FTIR estão mostrados na Figura 27, que apresenta curvas de transmitância por número de onda da radiação incidente para os filmes de Al_2O_3 sobre substrato. Esses espectros mostraram aumento de absorção em bandas com máximos em 400, 670, 711 a 745, 882 e 1064 cm^{-1} . Essas bandas possuem a posição do máximo de absorção ligeiramente variada de um filme para outro, ocorrendo maior variação para a banda de absorção localizada entre os números de onda de 711 a 745 cm^{-1} . Observa-se também uma pequena diferença na intensidade da transmitância entre os filmes por todo o espectro estudado.

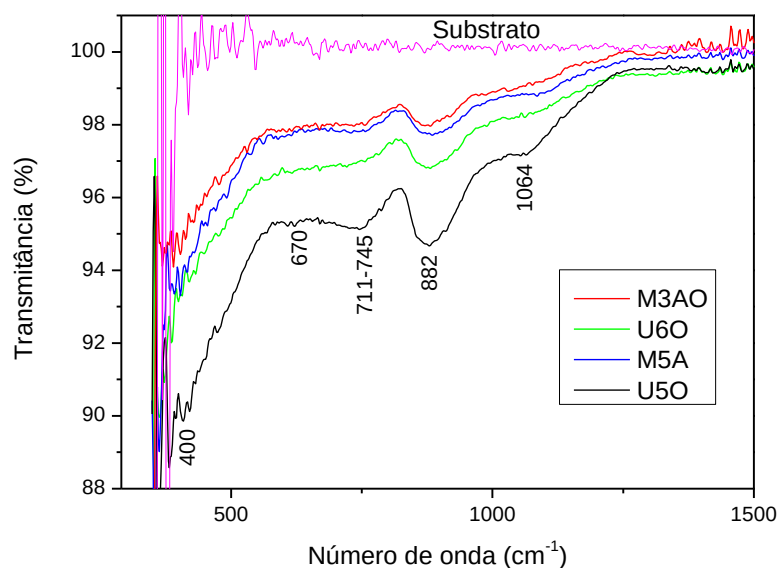


Figura 27: Transmitância obtida por FTIR das amostras de Al_2O_3 . Todas são amostras oxidadas.

Uma banda de baixa intensidade de absorção, localizada em 1064 cm^{-1} , pode ser observada na Figura 27, a qual pode ser associada ao modo de flexão da ligação Al–OH (HASSANZADEH et al, 2008; YANG et al, 2010) e modo de vibração simétrico das ligações Al–O–H, similar ao encontrado na boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) (LU et al, 2009). Bandas de absorção em 670 e $711\text{--}745\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas ao modo de vibração do Al–O, onde o Al tem 4 e 6 coordenações (HASSANZADEH et al, 2008; YANG et al, 2010; PADMAJA et al, 2006; KATAMREDDY et al, 2006; THOMAS et al, 1989). A faixa de 400 a 1000 cm^{-1} é geralmente associada com vibrações de estiramento da ligação Al–O (YANG et al, 2010), e nesta faixa estão localizadas as bandas de absorção mais intensas (400 e 882 cm^{-1}) que representam as vibrações de estiramento da ligação Al–O no AlO_6 (YANG et al, 2010; THOMAS et al, 1989). Esta análise mostra a presença de alumínio em sítios tetraédrico e octaédrico na alumina, com pouca presença de hidróxido de alumínio, uma vez que possui sua participação reduzida devido a tratamentos térmicos acima de 400°C , com a redução das moléculas de OH da estrutura da alumina (HASSANZADEH et al, 2008; LU et al, 2009). A Tabela 8 apresenta comparação de dados experimentais de FTIR da alumina com a literatura.

Tabela 8: Dados experimentais de FTIR da alumina e dados da literatura.

Experimental	Referência	Referência	Referência	Referência	Material
400 cm^{-1}	414 cm^{-1} (*)	433 cm^{-1} (#)			Al_2O_3
670 cm^{-1}	690 cm^{-1} (**)	635 cm^{-1} (#)			Al_2O_3
711-745 cm^{-1}	737 cm^{-1} (*)	730-760 cm^{-1} (+)	710 cm^{-1} (++)	742 cm^{-1} (#)	Al_2O_3
882 cm^{-1}	898 cm^{-1} (*)	840 cm^{-1} (#)			Al_2O_3
1064 cm^{-1}	1070 cm^{-1} (**)	1065 e 1073 cm^{-1} (##)	1069 cm^{-1} (*)		AlO(OH)

(*) YANG, et. al. 2010

(**) HASSANZADEH, et. al. 2008

#) THOMAS, et. al. 1989

(##) LU, et. al. 2009

(+) PADMAJA, et. al. 2006

(++) KATAMREDDY, et. al. 2006.

Os espectros obtidos por FTIR indicaram presença de Al_2O_3 na composição do filme, em bom acordo e de modo complementar aos resultados encontrados na espectroscopia Raman e DRX.

Caracterização Elétrica - Resistividade

Valores de resistividade elétrica, a temperatura ambiente, dos filmes finos de Al, com oxidação ou não, são apresentadas na Figura 28. Na figura são considerados o tempo total de TT, atmosfera e quantidade de TT das amostras. Os resultados mostram um grande aumento na resistividade dos filmes oxidados, variando até 6 ordens de grandeza comparadas aos filmes de Al metálico. Esse aumento ocorre devido à oxidação do material condutor e transformação em um material isolante, que resulta em um material com isolamento elétrico maior.

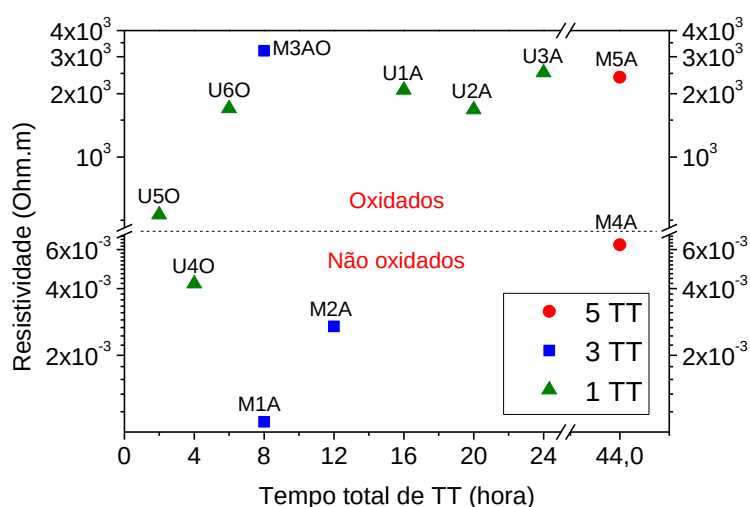


Figura 28: Resistividade dos filmes em função do tempo total e número de TT.

Na figura 28, observa-se que a temperatura de 550°C é o principal parâmetro para transformação de Al em Al_2O_3 , com tempo de TT acima de 16h em ar e 2h em atmosfera rica em O_2 . O aumento é significativo, de até 6 ordens de grandeza, em comparação aos filmes de Al não oxidados, em bom acordo com medidas de DRX, UV-Vis, Raman e FTIR. Por outro lado, temperatura de TT de 500°C não mostrou aumento na resistividade mesmo após 44 h de TT em ar ou 4h em atmosfera rica em O_2 , em bom acordo com a baixa oxidação e baixa transmitância apresentada pelas amostras M4A e U4O nos difratogramas e no espectro UV-Vis, respectivamente.

Valores de resistividade encontrados na literatura mostram que isolantes possuem resistividade da ordem de 10^9 a 10^{17} Ohm.m, enquanto semicondutores possuem valores entre 10^{-3} a 10^6 Ohm.m (CALLISTER, 2012). Os valores obtidos neste trabalho, para os filmes oxidados, mostram um grande aumento da resistividade, mas ainda apresentam valores bem inferiores de resistividade quando comparados a materiais isolantes típicos. Os valores de resistividade das amostras mais oxidadas são comparáveis aos semicondutores com condutividade intrínseca.

Esses resultados auxiliam na verificação do estado de oxidação do material, de forma a complementar os resultados obtidos anteriormente em DRX, UV-Vis, Raman e FTIR, e mostram que os mesmos materiais oxidados apresentam resistividade maior em relação aos não oxidados.

5.2 Caracterização Estrutural, Morfológica e Óptica dos filmes finos de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$

Análise Estrutural

O filme fino de dióxido de estanho foi caracterizado através de difração de raios X para identificação de sua estrutura cristalina e estimativa do tamanho médio de cristalito, ambos importantes na investigação das propriedades elétricas deste semicondutor e também, para entendimento do dispositivo simples, construído a partir da junção com Al_2O_3 . Resultados de DRX nas amostras de SnO_2 são mostrados na Figura 29.

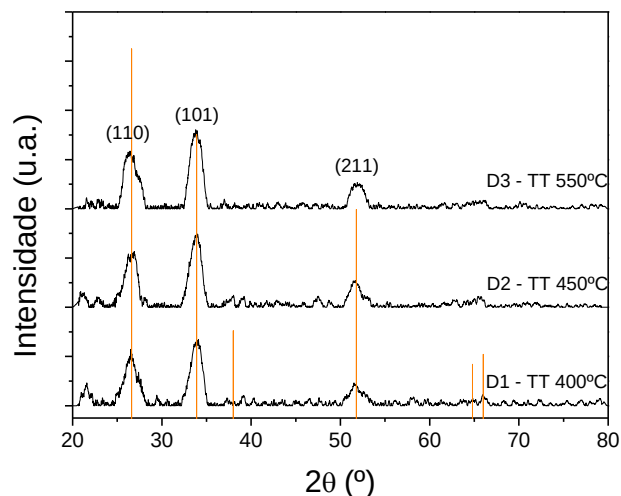


Figura 29: Difratoograma dos filmes finos de SnO₂:4at%Sb com diferentes temperaturas de tratamento térmico final. A linha vermelha representa as localizações dos picos com estrutura cristalográfica do SnO₂ referentes à ficha 77-0447 do catálogo ICDD-PDS 2003.

O difratograma deste filme semiconductor apresenta três picos principais, referentes aos planos cristalográficos (110), (101) e (211) da estrutura tetragonal do SnO₂ de tipo rutilo (Figura 3, apresentada na seção 2.1), com referência à ficha cristalográfica 77-0447 do catálogo ICDD-PDS 2003.

O tamanho médio de cristalito dos filmes de SnO₂, foi calculado a partir dos difratogramas apresentados na Figura 29, somente para os 3 planos cristalográficos principais, e o valor médio encontrado foi de $5,1 \pm 0,4$ nm. Não foi observada diferença significativa entre o tamanho médio dos grãos das três amostras e uma relação entre esses tamanhos e o tratamento térmico utilizado.

Foi calculado também, a partir dos difratogramas, o coeficiente de textura destas amostras, e apresentou de modo geral um crescimento levemente preferencial, ou seja, uma texturação no plano cristalográfico (101), com valor de CT de $1,5 \pm 0,1$, enquanto o plano (110) apresentou CT de $0,8 \pm 0,1$ e o plano (211), de $0,7 \pm 0,1$.

Análise Morfológica

Neste trabalho, imagens de MEV foram utilizadas para avaliar a espessura dos filmes de SnO₂:4at%Sb após deposição de 10 camadas pelo método *sol-gel-dip-coating* e dois tratamentos térmicos de 24 horas para a oxidação dos filmes de Al metálico que foram depositados posteriormente nessa amostra. A Figura 30, que

apresenta imagens da amostra D3 (com 2 camadas de alumina sobre SnO_2), apresenta somente o local onde está situado o filme semicondutor. A espessura encontrada para este filme foi de aproximadamente 850nm. A imagem, na qual é avaliada a espessura do filme, não é muito clara quanto à divisão entre o filme e o substrato, com isso gera uma imprecisão quanto ao valor encontrado.

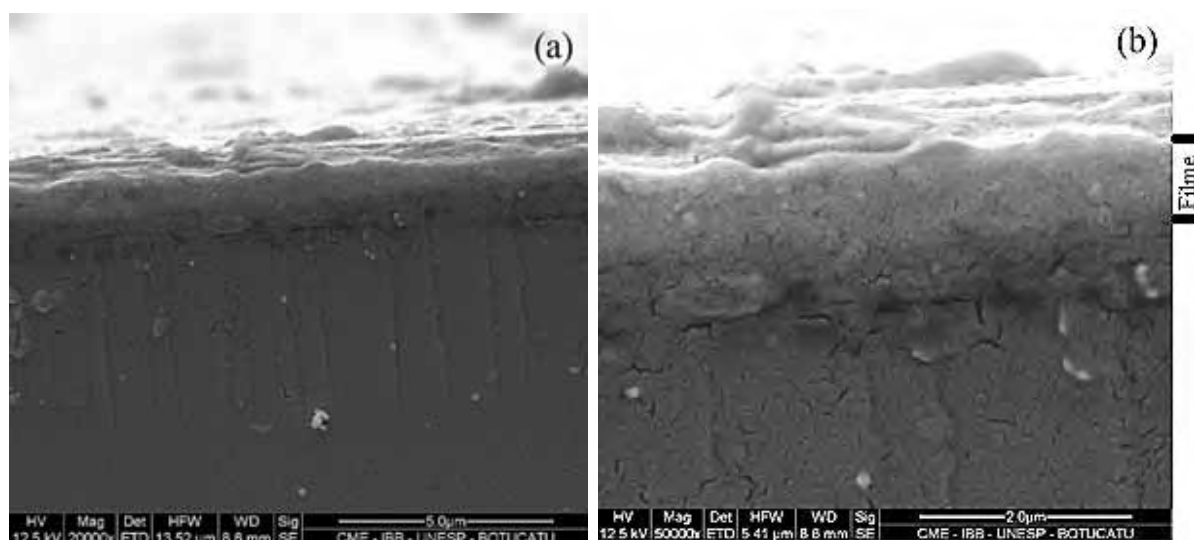


Figura 30: MEV da seção transversal do filme de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$. Ampliação de 20.000x (a) e 50.000x (b).

Esta espessura é aproximadamente 4 vezes maior que a espessura encontrada no trabalho de FLORIANO (2012), no qual foi utilizado o mesmo *sol-gel* e número de camadas que o utilizado neste trabalho, e a diferença de espessura pode ter ocorrido devido ao maior tempo de tratamento térmico sobre a amostra (2 TT de 24 horas à 550°C cada, para oxidação das camadas de alumínio na superfície).

Caracterização Óptica - UV-Vis

Na Figura 31 são apresentados os espectros de transmitância dos filmes finos de $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$. Os filmes de dióxido de estanho apresentaram transmitância muito próximas e acima de 80% no comprimento acima de 310nm. É observado que os filmes absorvem totalmente a energia eletromagnética em comprimento de onda pouco maior que o comprimento de onda de absorção pelo substrato de vidro, o que caracteriza a absorção desta energia pelo filme semicondutor para excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, já que o *bandgap* do SnO_2 é em torno de 345 nm.

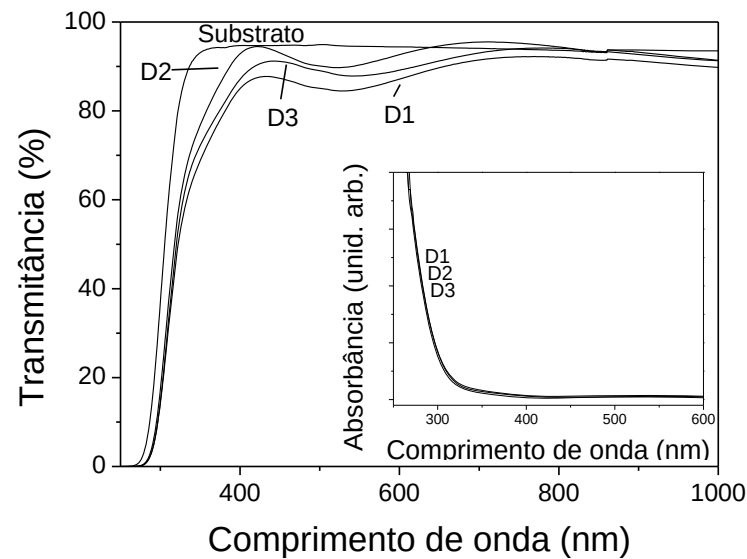


Figura 31: Gráfico de Transmitância no UV-Vis dos filmes de SnO₂:4at%Sb. Detalhe: Absorbância no mesmo espectro.

Cálculo do Valor de *Bandgap* Óptico

De posse dos dados de transmitância e absorbância no UV-Vis é possível calcular o valor aproximado do *bandgap* óptico do material. Após a inversão do gráfico de transmitância para absorbância, e uma conversão apropriada do eixo das ordenadas e abcissa, os valores de *bandgap* direto e indireto podem ser estimados pela extrapolação da região linear das curvas $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ e $(\alpha h\nu)^{1/2} \times h\nu$, respectivamente, para o valor de $y=0$ (BABU, 2009).

Devido à complexidade da estrutura eletrônica de SnO₂, é difícil determinar precisamente a natureza de transição de *bandgap* (TERRIER et al, 1997; FLORIANO et al, 2010), por este motivo foi calculado seu *bandgap* considerando transição direta e indireta. Considerando o gap do SnO₂ como indireto, a extrapolação da reta até o eixo de energia ($y=0$) resultou em um *bandgap* de energia de 3,8 eV. Já o valor obtido para uma transição de *gap* direta no SnO₂ foi de 4,4 eV, ambos ilustrados na Figura 32. Considerando que os valores encontrados na literatura para SnO₂ puro estão próximos à 3,6 eV (KOLOLUOMA et al, 2000; GERALDO et al, 2007), assumiremos que a transição de energia da banda de valência para a banda de condução em SnO₂ pode ocorrer por transição indireta. De qualquer forma, é importante mencionar que a determinação do *bandgap* através de dados de absorção óptica apresenta restrições para uso neste material (FLORIANO, 2012).

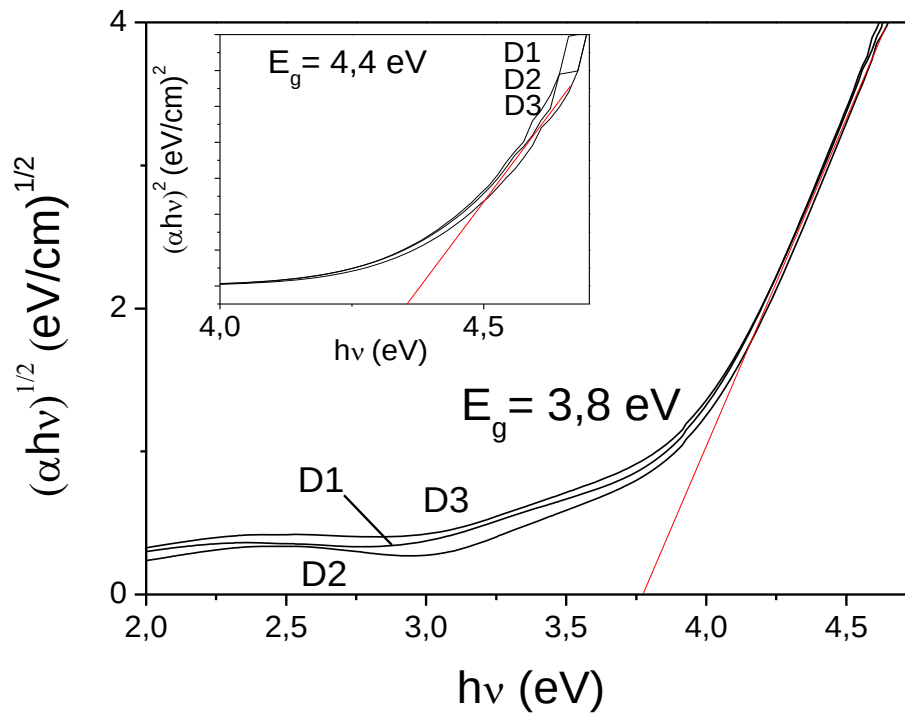


Figura 32: Gráfico para determinação do *gap* óptico indireto do $\text{SnO}_2\text{:4at\%Sb}$. Detalhe: Gráfico para determinação do *bandgap* direto.

5.3 Caracterização Estrutural e Morfológica da Heteroestrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

Análise Estrutural

Os estudos já apresentados aqui, dos tratamentos térmicos nos filmes de alumina sobre substrato de vidro soda-líme foram utilizados como ponto de partida para a realização dos tratamentos térmicos e oxidação da camada isolante nas amostras da heteroestrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

Após a deposição de uma segunda camada de alumínio, com tratamento térmico após cada uma, foi realizado difração de raios X nas amostras D1, D2 e D3, ilustradas na Figura 33, para determinação de suas estruturas.

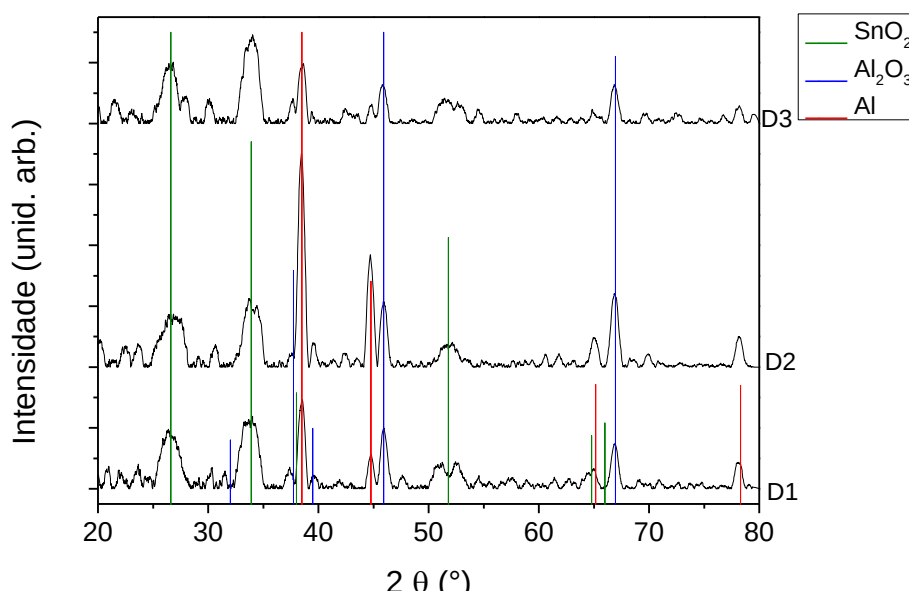


Figura 33: DRX da segunda camada de alumina sobre SnO_2 . As linhas vermelha, azul e verde representam, respectivamente, as localizações dos picos com estrutura cristalográfica do Al (ficha 89-2769), Al_2O_3 (ficha 77-0396) e SnO_2 (ficha 77-0447), todas fichas pertencentes ao catálogo JCPDS-ICDD 2003

O aparecimento de picos referentes ao SnO_2 é natural, uma vez que esta heteroestrutura é formada por filmes de alumínio oxidado sobre um filme de dióxido de estanho. É interessante notar que são observados picos com média intensidade, referentes à estrutura de alumínio, mostrando que o filme isolante não foi completamente oxidado. Quanto à estrutura da alumina, observa-se os picos relacionados, que são bem definidos.

É importante se notar que os picos referentes ao silício cristalino não são observados nesses filmes, devido à deposição do óxido de alumínio sobre o filme de dióxido de estanho, em bom acordo com os resultados de EDX para a amostra D3, que apresenta uma menor concentração do elemento Si, devido à ausência do Si cristalino na interface. Isso mostra a veracidade da hipótese da cristalização induzida de Si na interface do filme de alumina com o substrato de vidro.

O difratograma das amostras, D2 e D3, com 3 filmes de óxido de alumínio sobre o filme semicondutor é mostrado na Figura 34.

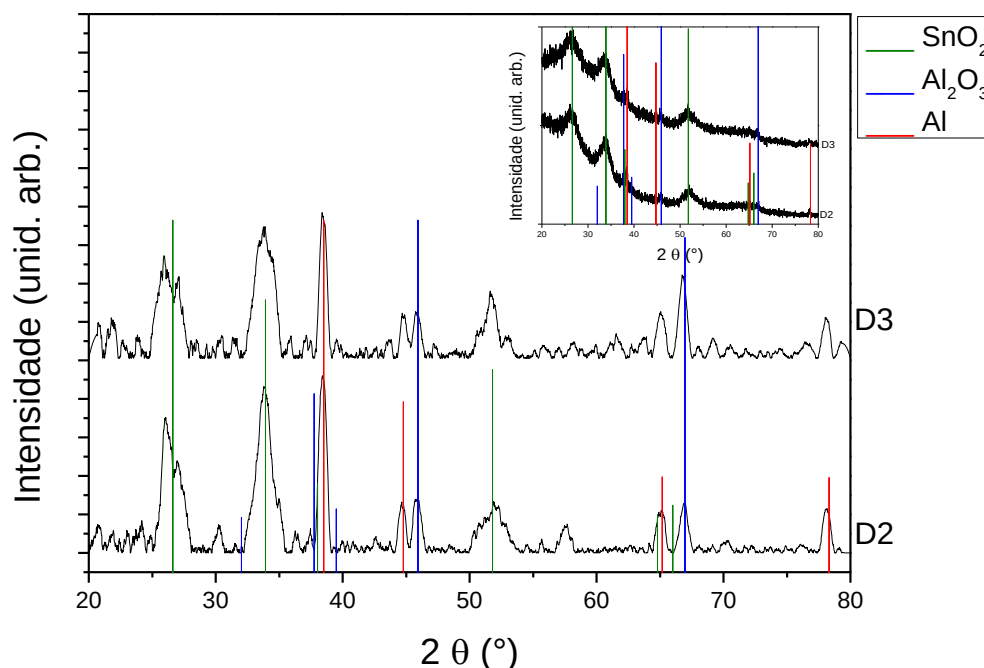


Figura 34: DRX da terceira camada de alumina sobre filme fino de SnO₂ (amostras D2 e D3). Detalhe: difratograma experimental, sem tratamento dos dados.

No difratograma da Figura 34 são facilmente observados os picos relacionados à estrutura cristalina de SnO₂, mas os picos referentes ao Al e Al₂O₃ possuem menores intensidades mas com o predomínio de Al sobre Al₂O₃, o que mostra uma baixa oxidação em ambos os materiais, mesmo após 24 horas em $T = 550^{\circ}\text{C}$.

Todos os difratogramas deste trabalho foram tratados, de forma a retirar a linha de base da curva experimental, mas este processo não interferiu significativamente na análise, como pode ser visto na Figura 34, na qual os picos no gráfico não tratado são os mesmos do gráfico tratado.

Análise Morfológica – Microscopia Confocal

Através desta caracterização, é possível obter informações sobre a rugosidade e estimar a espessura do filme de alumina sobre o filme semicondutor. A imagem obtida para a primeira camada de alumina na amostra D3 é apresentada na Figura 35.

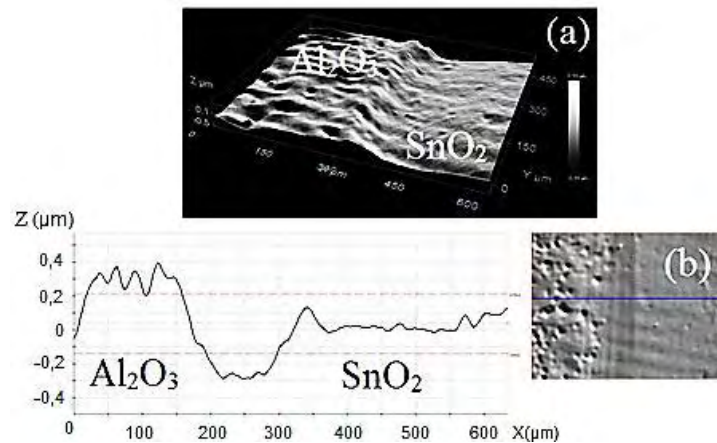


Figura 35: Microscopia Confocal, com ampliação de 20x, do filme de alumina com 1 camada sobre SnO_2 (Imagem topográfica da amostra D3).

Na Figura 35 é possível verificar a alta rugosidade no filme isolante, algo indesejado para o objetivo deste trabalho, pois, os buracos na superfície devido à falta de material isolante serão preenchidos pelo contato metálico, quando este é depositado. É possível fazer também uma estimativa de espessura da camada isolante através da diferença de altura do filme isolante em relação ao filme semicondutor na imagem topográfica, e o valor aproximado encontrado é de 300nm.

A Figura 36 mostra a imagem da amostra D1, com 2 camadas de alumina sobre SnO_2 , na qual o filme de alumina aparenta estar mais homogêneo, com menos rugosidade mas ainda com buracos isolados, e com espessura aproximada de 880 nm. Por outro lado, a espessura encontrada por MEV, para 2 camadas de alumina sobre substrato de vidro soda-lime (Figura 20), foi de aproximadamente 400 nm. Essa diferença se deve provavelmente à deposição sobre diferentes superfícies, que podem possuir diferentes orientações e também devido à diferença de resolução dos equipamentos.

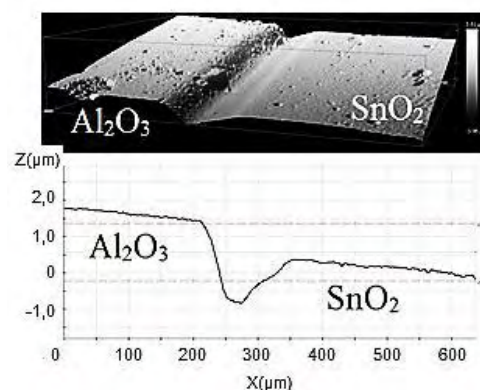


Figura 36: Microscopia Confocal, com ampliação de 20x, do filme de alumina com 2 camadas sobre SnO_2 (amostra D1).

Como apresentado na figura 36, o filme de óxido de alumínio apresenta alta rugosidade, o que pode levar à formação de poros, o que não é conveniente para um bom isolamento elétrico. O trabalho apresentado por Maciel (et al, 2011) mostra que a deposição de uma única camada de alumina não apresentou isolamento adequado no *gate* de transistor, devido, provavelmente, à presença de poros. No entanto, a deposição de um total de 4 camadas se mostrou eficiente no isolamento, devido à sobreposição dos poros pelas camadas subsequentes de alumina.

Análise Morfológica - MEV

A caracterização da superfície do filme isolante sobre SnO_2 , por MEV, imagens na Figura 37, mostram com clareza os grãos na superfície do material. Estes grãos são maiores (75 a 95 nm) que os encontrados na superfície dos filmes de óxido de alumínio sobre substrato de vidro soda-lime (50 a 90 nm), conforme apresentado na Figura 20, na seção 5.1. Apesar dos valores médios do tamanho de grão serem próximos, os grãos menores que são visíveis na Figura 37 (75 nm) apresentaram maiores tamanhos quando comparados aos grãos menores da superfície da alumina sobre substrato de vidro soda-lime (50 nm) na Figura 20.

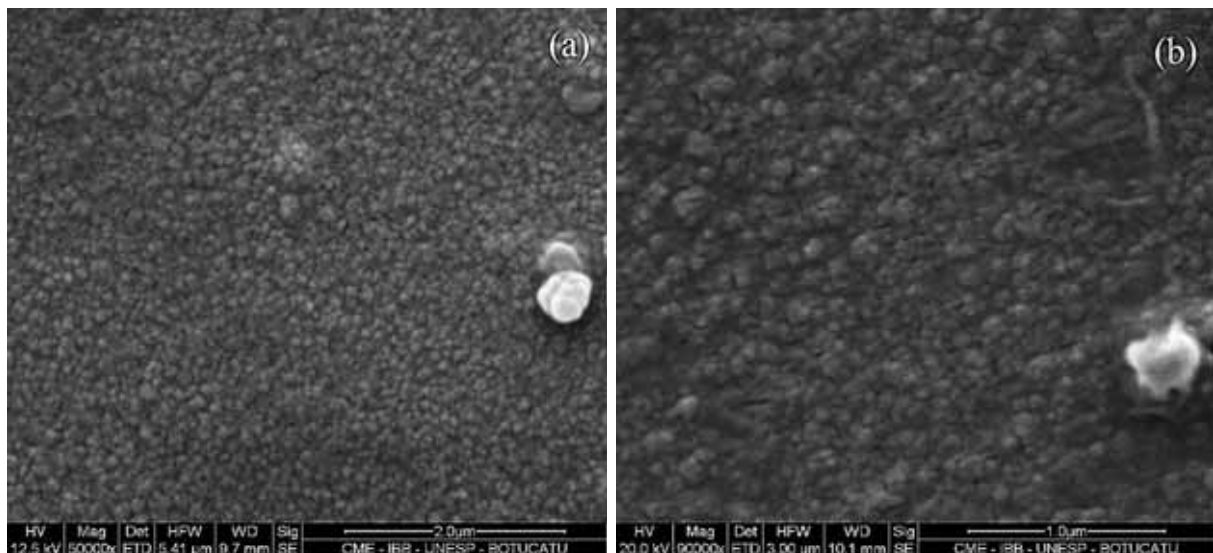


Figura 37: MEV da amostra D3 com 2 camadas de Al_2O_3 sobre filme de SnO_2 . Ampliação de 50.000x (a) e 90.000x (b).

Ainda na caracterização por MEV da amostra D3, nesta etapa com apenas 2 camadas de Al_2O_3 sobre $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$, foram obtidas imagens também da seção

transversal da amostra, de modo a se verificar a lateral dos filmes, conforme a Figura 38.

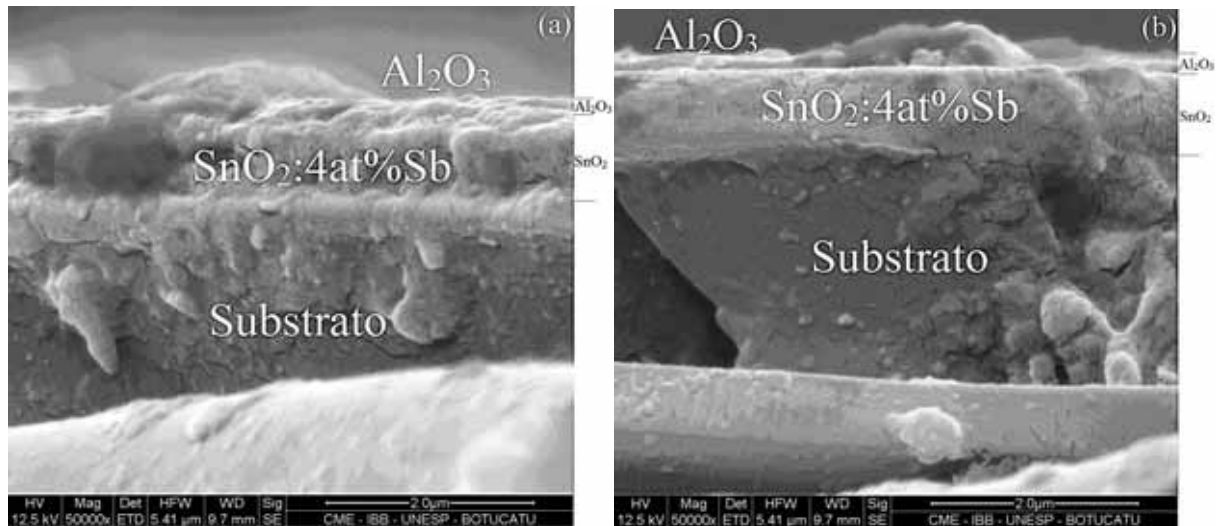


Figura 38: Micrografias da seção transversal do filme de alumina sobre dióxido de estanho, com ampliação de 50.000x, em locais distintos da amostra (a) e (b).

Embora as Figuras 38 a e b mostrem imagens de boa qualidade, não ficou tão claro a diferença entre os filmes de SnO_2 e Al_2O_3 , e somente na Figura 38b que é notado uma diferença entre os filmes, na qual o filme na superfície é de Al_2O_3 e o filme mais espesso abaixo é de SnO_2 . Utilizando a Figura 38b foram calculadas as espessuras dos dois filmes: o filme de Al_2O_3 possui espessura de aproximadamente 140 a 160 nm, enquanto o filme de semicondutor possui espessura de 764 a 800 nm, um valor pouco menor do que o encontrado na Figura 31, a qual analisa a mesma amostra, mas apresenta somente o filme semicondutor, com aproximadamente 850 nm, que está em outra região da amostra, enquanto que na Figura 38 é mostrada a heterojunção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

Uma hipótese para esta microscopia apresentar o filme isolante, com 2 camadas e com menor espessura, e o filme semicondutor maior, se deve aos dois tratamentos térmicos de 24 horas à 550°C pelos quais passou o filme, desta forma, pode ter ocorrido um processo de interdifusão entre os 2 materiais, de forma que houve uma homogeneização da interface da heterojunção, diminuindo a espessura do filme isolante e aumentando a mesma do filme semicondutor. Esta hipótese é melhor discutida no seção 5.4.

5.4 Caracterização Elétrica do Dispositivo $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}$

Medidas de Corrente-Voltagem (IxV)

O método utilizado para obtenção dessas medidas foi explicado na seção 3.4. O resultado mostra a corrente pelos canais fonte-*gate* (F-G) e fonte-dreno (F-D) nos dispositivos finais com 2, 3 e 4 camadas isolantes (D1, D2 e D3, respectivamente) e está ilustrado na Figura 39.

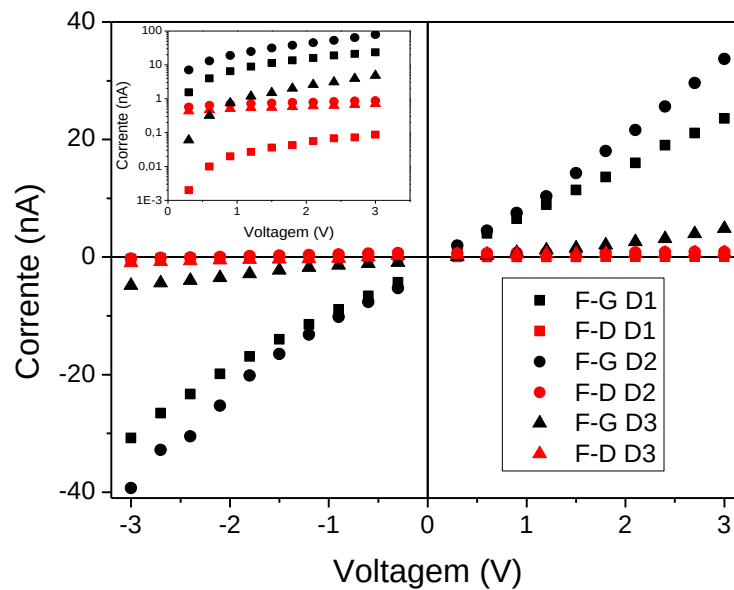


Figura 39: Gráfico da corrente x voltagem nos terminais fonte-*gate* (F-G) e fonte-dreno (F-D) dos 3 dispositivos. Detalhe: log do eixo y (corrente) da parte positiva, para melhor visualização.

Os resultados não são o esperado para este trabalho, pois deveria haver uma corrente elétrica menor no canal F-G e uma corrente de maior magnitude no canal F-D, mas o encontrado foi uma maior corrente no terminal *gate*, que apresentou baixo isolamento elétrico por parte do filme de Al_2O_3 , de modo que a corrente no terminal dreno (F-D) foi bem menor.

Foi calculada uma relação entre as resistências dos dois canais, $R_{\text{F-G}}/R_{\text{F-D}}$, para mostrar uma relação do aumento do número de camadas isolantes com o aumento na resistência elétrica no terminal *gate* em relação ao terminal dreno. A resistência elétrica é obtida através da inclinação (regressão linear) das curvas da Figura 39. A relação da inclinação das curvas, seus respectivos valores de resistência elétrica e a relação entre as resistências estão na Tabela 9.

Tabela 9: Valores da tangente da inclinação da curva no gráfico $I \times V$, da resistência calculada a partir desta inclinação e a relação entre as resistências na mesma amostra.

Amostra	Tg θ (F-G)	Tg θ (F-D)	R_{F-G} (G Ω)	R_{F-D} (G Ω)	R_{F-G}/R_{F-D}
D1	$8,87 \times 10^{-9}$	$0,074 \times 10^{-9}$	0,1127	13,51	$8,34 \times 10^{-3}$
D2	$11,85 \times 10^{-9}$	$0,20 \times 10^{-9}$	0,0844	5,0	$1,69 \times 10^{-2}$
D3	$1,60 \times 10^{-9}$	$0,28 \times 10^{-9}$	0,625	3,57	$1,75 \times 10^{-1}$

A tg θ possui valor muito baixo devido o baixo valor encontrado para corrente, a qual apresenta unidades em nA. O valor encontrado para a relação R_{F-G}/R_{F-D} é apresentado na Figura 40 em relação ao número de camadas isolantes de cada dispositivo. É possível observar a grande diferença que o aumento de camadas de Al_2O_3 apresenta para o aumento da resistência do canal fonte-*gate* em relação ao canal fonte-dreno.

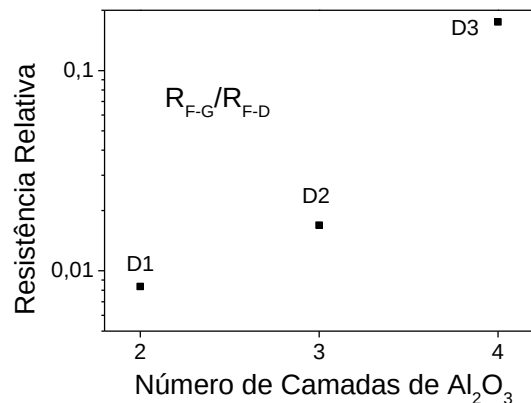


Figura 40: Relação entre a resistividade relativa e o número de camadas de alumina em cada dispositivo.

O número de camadas isolantes aumenta o isolamento elétrico no terminal *gate* do dispositivo, de modo que a resistência relativa da amostra D3, com 4 camadas isolantes, aumentou 20 vezes em relação à amostra D1, com 2 camadas de alumina, e 10 vezes em relação à amostra D2, com 3 camadas.

Embora tenhamos obtido um aumento na resistência elétrica no terminal *gate*, o esperado seria que a relação R_{F-G}/R_{F-D} apresentasse um valor maior que o valor obtido por MACIEL (et al, 2011), com o mesmo sistema Al_2O_3/SnO_2 , mas que apresentou um dispositivo com 4 camadas isolantes e uma resistência 250 vezes maior no canal fonte-*gate* do que no canal de condução fonte-dreno, mostrando o bom isolamento obtido no terminal *gate*.

Uma hipótese para a falta de isolamento do óxido de alumínio no terminal *gate* do dispositivo, diz respeito às 4 camadas obtidas não apresentarem oxidação completa e apresentarem poros abertos, que permitem a passagem de corrente elétrica através de Al_2O_3 (terminal *gate*), por meio do material metálico não oxidado e por meio dos poros, que podem ligar o contato metálico ao canal de condução. Um número maior de camadas de alumina deveria aumentar o isolamento no *gate*, através da diminuição de poros, de forma a diminuir a corrente elétrica neste terminal e aumentar a corrente no terminal dreno. No entanto, isso não foi observado, o que sugere a oxidação incompleta e a presença dos poros interligados.

Além da falta de oxidação e presença de poros, que causam o isolamento ruim no terminal *gate* e maior corrente elétrica neste terminal, o problema encontrado pode estar associado também ao elevado tempo de tratamento térmico para a obtenção de cada camada de filme de óxido de alumínio (acima de 16 horas em 550°C). Em comparação ao tempo apresentado por MACIEL (et al, 2011), de apenas 1 hora em temperatura de 500°C , para obtenção de espessuras próximas e pelo mesmo processo de evaporação e tratamento térmico, o trabalho presente apresenta tempo de TT elevados. Isso pode causar a difusão de íons de alumínio da camada isolante para o canal semicondutor e de íons de estanho no caminho inverso, de modo que os íons Al^{3+} se ligam aos íons O^{2-} no filme de SnO_2 e criam núcleos de óxido de alumínio no canal de condução, de modo a formar barreiras isolantes entre os terminais fonte e dreno, o que explicaria a baixa corrente elétrica entre estes terminais, e os íons Sn^{4+} formariam núcleos semicondutores na camada isolante, o que explicaria a corrente muito maior no canal fonte-*gate*. Uma ilustração desta hipótese é mostrada na Figura 41.

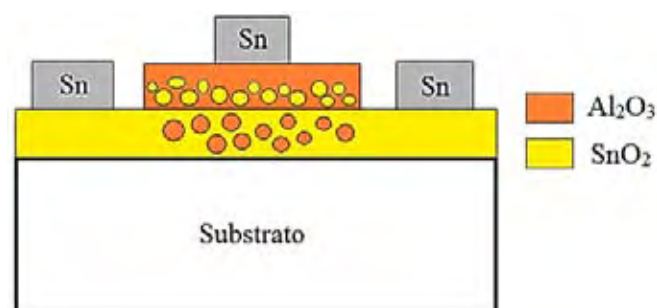


Figura 41: Hipótese da criação de núcleos de alumina no canal de condução e núcleos de SnO_2 na camada isolante, formando barreiras isolante no canal de condução e semicondutora na camada isolante.

Aparentemente, esta hipótese é a que melhor explica a inversão da resistência elétrica no dispositivo, e uma forma para não haver essa inversão, seria depositar filmes de alumínio mais finos, o que reduziria bastante o tempo de tratamento térmico para a oxidação e obtenção do filme óxido, que reduziria essa troca entre materiais isolante e semicondutor por interdifusão. Deste modo, seria possível a obtenção do dispositivo com suas características de isolamento normais pelo *gate*, o que permitiria um estudo mais aprofundado das suas propriedades elétricas em função da temperatura e da influência de luz incidente no dispositivo, já que se trata de um FET transparente.

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram a influência dos parâmetros do tratamento térmico (TT), como temperatura, tempo e atmosfera de O_2 , no processo de oxidação de filmes finos de alumínio, depositados sobre substrato de vidro soda-lime, via evaporação resistiva. A temperatura e tempo em que ocorreu a oxidação desejada foi de 550°C , acima de 2 horas em atmosfera rica O_2 , e acima de 16 horas em ar. A diferença entre os tempos necessários para a oxidação demonstram a relevância do maior gradiente de concentração de oxigênio.

Por consequência da oxidação, observada nos resultados de DRX, houve grandes alterações na transmitância no espectro UV-Vis e na resistividade elétrica dos filmes. Resultados de Raman e FTIR mostraram presença de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, também encontrada nos difratogramas.

Evidências de uma possível camada de silício cristalino, cristalizada entre o filme de alumina e o substrato, também foram encontradas, devido à difusão dos átomos de Si do substrato de vidro ou quartzo para a interface com o Al, durante o processo de oxidação do alumínio. Resultados de EDX corroboram com essa afirmação, pois nestes filmes há uma maior concentração de Si em relação ao Al, enquanto nos filmes com deposição de alumina sobre SnO_2 , a proporção de Al é maior.

Resultados de Microscopia Confocal da heteroestrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ mostraram o alto grau de porosidade na superfície do filme de alumina. Imagens de MEV da seção transversal da heteroestrutura mostraram uma menor espessura do filme de alumina comparado à espessura do filme de SnO_2 , sugerindo um processo de difusão entre as camadas dos dois materiais, de modo a uniformizar a interface entre elas.

Nos dispositivos simples montados, o terminal *gate* apresentou baixo isolamento elétrico, que pode ser explicado pela presença de alumínio não oxidado e porosidade na superfície do filme de alumina, e principalmente um processo de difusão entre as camadas isolante e semicondutora, de forma que são criados núcleos isolantes no canal de condução, que diminuem a passagem de corrente elétrica no terminal dreno. Embora a alumina seja um material qualificado para utilização como material dielétrico isolante no terminal *gate* em transistores, o resultado obtido neste trabalho não foi plenamente satisfatório quanto ao isolamento elétrico. A razão mais provável para isso deve ser o elevado tempo de TT, provocando outras modificações no filme, além da desejada oxidação. Assim, numa possível continuidade desta linha de pesquisa, deve-se propor tratamentos que sejam mais curtos.

De modo geral, este trabalho contribuiu para um avanço no conhecimento do processo de oxidação do alumínio. Assim, este estudo pode contribuir de maneira positiva em trabalhos futuros, tanto quanto aos fatores que influenciaram o tratamento térmico para a oxidação dos filmes de alumínio quanto aos fatores que causaram a falta de isolamento no *gate* do dispositivo. De modo que, em futuro breve, este processo possa efetivamente contribuir para a confecção de transistores transparentes com controle eficiente do canal de condução e baixa corrente de fuga.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

BORATTO, M. H.; SCALVI, L. V. A. Deposição de Al_2O_3 através de evaporação resistiva de Al e caracterização de propriedades visando utilização em heterojunção com SnO_2 . In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013, Natal - RN. (CD-ROM) p. 2556-2567.

SCALVI, L. V. A.; FLORIANO, E. A.; MACHADO, D. H. O.; BUENO, C. F.; BORATTO, M. H. Heterojunções baseadas em filmes finos de SnO_2 obtidos via sol-gel, acoplados a camadas de materiais depositadas via evaporação resistiva. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013, Natal - RN. (CD-ROM). p. 2590-2601.

BORATTO, M. H.; SCALVI, L. V. A. Deposition of Al_2O_3 through resistive evaporation and thermal oxidation of Al to be applied as a transparent FET insulating layer. Artigo publicado pela revista *Ceramics International*, v. 40, p. 3785-3791, 2014. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.041>).

BORATTO, M. H.; SCALVI, L. V. A. “ Al_2O_3 obtained through resistive evaporation for use as insulating layer in transparent Field Effect Transistor”. Resumo expandido publicado no Abstract Book 6th International Conference on Electroceramics, 2013.

BORATTO, M. H.; SCALVI, L. V. A.; MACHADO, D. H. O. “ Al_2O_3 obtained through resistive evaporation for use as insulating layer in transparente Field Effect Transistor”. Artigo submetido à revista *Advanced Materials Research*.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-GABAL, M. Importance of integrated circuit (IC) packaging in semiconductor companies design flow, **GCC Conference and Exhibition**, p.355-356, 2011.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**, 4. ed, Pacific Grove: Thomson, 2002.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

ASWAD, M. A. **Residual Stress and Fracture in High Temperature Ceramics**. Manchester: University of Manchester, 2012, Thesis - Doctor of Philosophy, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester, Manchester, 2012.

BABU, G. A. Crystal Structure and Characterization of a Novel Organic Optical Crystal: 4-Chloro 3-nitrobenzophenone. **Crystal Research and Technology**. v. 44, n. 5, p. 561-566, 2009.

BARDEEN, J.; BRATTAIN, W. H. The Transistor, A Semi-conductor Triode. **Physical Review**. v.74, p.230-231, 1948.

CALLISTER, Jr. W. D.; RETHWISCH D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAVA, S. et al. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v.103, p. 394-399, 2007.

CHIANG, J-C; HWU, J-G; Low temperature (< 400°C) Al₂O₃ ultrathin gate dielectrics prepared by shadow evaporation of aluminum followed by nitric acid oxidation. **Applied Physics Letters**. v.90, p.102902, 2007.

CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy Techniques for Materials Science**. Cambridge: WP, 2002.

CULLITY, B. D.; STOCK, R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall; 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto alegre: EDIPUCRS, 2007.

DOREMUS, R. H. Diffusion in Alumina, **Journal of Applied Physics**, v.100, p.101301, 2006.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**, 29.tir, Rio de Janeiro: Elsevier, 1979

ELSHABINI-RIAD, A.; BARLOW, F. D. **Thin Film Technology Handbook**, New York: McGraw-Hill, 1998.

FAMDON, J., **Aluminum**, New York: Benchmark Books, 2001.

FELLERS T. J.; DAVIDSON M. W.; 2012. Disponível em:
<<http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/confocal/confocalintro.html>>
Acessado em 20 de janeiro de 2014.

FLORIANO, E. A. et al, Evaluation of Bulk and Surfaces Absorption Edge Energy of Sol-Gel-Dip-Coating SnO₂ Thin Films. **Materials Research**. v.13(4), p.437-443, 2010.

FLORIANO, E. A. **Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes finos de SnO₂ com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO₂**. Bauru: UNESP, 2012, Tese – Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

FREUND, L. B.; SURESH, S. **Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.

GALL, S. et al, Aluminium-induced crystallization of amorphous silicon, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.299-302, p.741-745, 2002.

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; V. 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. et al; Structural Characterization of Nanocrystalline Sb-Doped SnO₂ Xerogels by Multiedge X-ray Absorption Spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry C**, v. 114, p. 19206-19213, 2010.

GLEITER, H. Nanostructured materials: Basic concepts and Microstructure. **Acta Materialia**, v.48, p.1-29, 2000.

HA, H. J. et al, Flexible low-voltage pentacene memory thin-film transistors with combustion-processable Al₂O₃ gate dielectric and Au nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.46, p.235102, 2013.

HASSANZADEH-TABRIZI, S.A.; TAHERI-NASSAJ, E.; SARPOOLAKY, H. Synthesis of an alumina – YAG nanopowder via sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.456, p.282-285, 2008.

HATCH, J. E. (Ed) **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**. Ed. American Society for Metals, 1984.

HUANG, Y. et al, Crystalline silicon growth in the aluminium-induced glass texturing process, **Journal of Crystal Growth**, v.361, p.121-128, 2012.

JEURGENS, L. P. H. et al. Structure and morphology of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. **Thin Solid Films**, v.418, p.89-101, 2002.

JORGE Jr., A. M.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica de Varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais**. UFSCar, 2003.

KAHNG, D.; ATALLA, M. M. Silicon-silicon dioxide field induced surface devices. **Solid-State Device Research Conference**. 1960.

KATAMREDDY, R. et al. ALD and Characterization of Aluminum Oxide Deposited on Si (100) using Tris (diethylamino) Aluminum and Water Vapor, **Journal of The Electrochemical Society**, v.153, p.C701-C706, 2006.

KIM, S. et al, Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric. **Applied Physics Letters**, v.94, p.062107, 2009.

KINGON, A. I.; MARIA, J.; STREIFFER, S. K. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. **Nature**, v.406, p.1032-1038, 2000.

KITAOKA, S.; MATSUDAIRA, T.; WADA, M. Mass-transfer mechanism of alumina ceramics under oxygen potential gradients at high temperatures. **Materials Transactions**, v.50, n.5, p.1023-1031, 2009.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**, 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KOCH, C. C.; et al, **Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications**. Cambridge University Press, 2007.

KOLOLUOMA, T.; RANTALA, J. T. Effect of argon plasma treatment on conductivity of sol-gel fabricated Sb-doped SnO₂ thin films. **Electronics Letters**, v. 36, p. 172-173, 2000.

KROEMER, H. Theory of a Wide-Gap Emitter for Transistors, **Proceedings of the Institute of Radio Engineers**. v.45, p.1535-1537, 1957.

KUMAR, P. P., YASHONATH, S. Ionic conduction in the solid state, **Journal of Chemical Sciences**, v.118, n.1, p.135-154, 2006.

LI, P.G.; LEI, M.; TANG W.H. Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure. **Materials Letters**, v.64, p.161-163, 2010.

LIN, C. C.; HWU, J-G. Nitric acid compensated aluminum oxide dielectrics with improved negative bias reliability and positive bias temperature response. **Journal of Applied Physics**, v.113, p.054103, 2013.

LIN, H. C.; YE, P. D.; WILK, G. D. Leakage current and breakdown electric-field studies on ultrathin atomic-layer-deposited Al₂O₃ on GaAs, **Applied physics letters**, v.87, p.182904, 2005.

LIN, H. C.; YE, P. D.; WILK, G. D. Current-transport properties of atomic-layer-deposited ultrathin Al_2O_3 on GaAs. **Solid-State Electronics**, v.50, p.1012-1015, 2006.

LU, C. L. et al. Crystalline nanotubes of $\gamma\text{-AlOOH}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance, **Nanotechnology**, v.20, p.215604, 2009.

MACIEL JR., J. L. B. **Investigação de propriedades de filmes finos de SnO_2 e Al_2O_3 para aplicação em dispositivos**. Bauru: 2010, Dissertação – Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2010.

MACIEL, J. L. B. et al. Growth of Al_2O_3 thin films by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO_2 , and electrical properties of the heterojunction $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, **Journal of Materials Science**, v.46, p.6627-6632, 2011.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. LABMAT, Curso de Microscopia Eletrônica de Varredura: Universidade Federal de Santa Catarina.

MELLO, H. A.; BIASI, R. S., **Introdução à física dos semicondutores**, São Paulo: Edgar Blucher, 1975.

MOHOLKAR, A. V. et al; Properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films on glass substrates of different thickness, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 1981- 1988, 2007.

NAST, O., et al, Aluminium-induced crystallization of silicon on glass for thin-film solar cells, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.65, p. 385, 2001.

PADMAJA, P. et al. Structural aspects and porosity features of nano-size high surface area alumina-silica mixed oxide catalyst generated through hybrid sol-gel route, **Materials Chemistry and Physics**, v.95, p.56-64, 2006.

PANKOVE, J. I. **Optical Processes in Semiconductors**. New York: Dover Publications, 1975.

PERKIN ELMER, ATR Accessories: An overview, Technical note, 2004. Disponível em: <http://shop.perkinelmer.com/Content/technicalinfo/tch_atraccessories.pdf> Acessado em 02 de agosto de 2013.

PINHEIRO, M. A. L., **Mecanismos de transporte elétrico excitados termicamente em SnO_2 dopado com Ce**. Bauru, 2008, Dissertação – Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

QI, G. J. et al, Experimental study of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon thin films. **Surface & Coatings Technology**, v.198 p.300, 2005.

RAI, T.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR S. T. Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO_2 . **Computational Materials Science**; V. 37(1-2). P. 15-19. 2006.

RAMOND, L. et al. Sintering of soda-lime microspheres using spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, n.9, p.2926-2932, 2011.

RAVARO, L. P. et al. Nanoparticle characterization of Er-doped SnO₂ pellets obtained with different pH of colloidal suspension, **Journal of Applied Physics**, v. 114, 2013.

ROBERTSON, J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. **Reports on Progress in Physics**, v. 69, p.327-396, 2006.

SANTOS, J. C. dos. **Deposição e Caracterização de Filmes Finos de GaAs e de Al₂O₃ para utilização em transistores**. Bauru: UNESP, 2009, Dissertação – Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

SERIN, T. et al. Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 352(3), p. 209-215, 2006.

SHACKELFORD J. F. **Ciência dos materiais**, v.1, 6.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. (Eds); **Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**, New York: Springer, 2008.

SHOCKLEY, W. The Theory of P-N Junction in Semiconductors and P-N Junction Transistors. **Bell System Technical Journal**. v.28, p.344-366, 1949.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH, D. L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**, 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1995.

SZE, S. M., **Semiconductor Devices: Physics and Technology**. 2.ed, John Wiley & Sons, 2002.

SZE, S. M., NG, K. K., **Physics of Semiconductor Devices**. 3.ed, Wiley 2007.

TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J.A. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method, **Thin Solid Films**, v.295, p.95-100, 1997.

THOMAS, P.V.; RAMAKRISHNAN, V.; VAIDYAN, V.K. Oxidation studies of aluminum thin films by Raman spectroscopy, **Thin Solid Films**, v.170, p.35-40, 1989.

TOTTEN, G. E., MACKENZIE, D. S.; **Handbook of Aluminum: Alloy Production and Materials Manufacturing**. v.2, Decker, 2003.

TU, K. N.; MAYER, J. W.; FELDMAN, L. C. **Electronic thin film science for electrical engineers and materials scientists**, New York: Macmillan, 1992.

WANG, W. et. al. In situ micro-Raman spectroscopic study of laser-induced crystallization of amorphous silicon thin films on aluminum-doped zinc oxide substrate. **Journal of Materials Science: Materials Electronics**. v.23, p.1300-1305, 2012.

WANG, T. et al, Polycrystalline silicon thin films by aluminum induced crystallization of amorphous silicon, **Applied Surface Science**, v.264, p.11-16, 2013.

WOO, C. H. et al, Transparent and flexible oxide thin-film-transistors using an aluminum oxide gate insulator grown at low temperature by atomic layer deposition, **Metals and Materials International**, v.18, n.6, p.1055-1060, 2012.

XUAN, Y. et al. Capacitance-voltage studies on enhancement-mode InGaAs metal-oxide-semiconductor field-effect transistor using atomic-layer-deposited Al₂O₃ gate dielectric. **Applied Physics Letters**, v.88, p.263518, 2006.

YANG, G-J; LI, C.-X.; LI, C.-J. Characterization of nonmelted particles and molten splats in plasma-sprayed Al₂O₃ coatings by a combination of scanning electron microscopy, x-ray diffraction analysis, and confocal raman analysis. **Journal of Thermal Spray Technology**, v.22(2-3), p.131-137, 2013.

YANG, H.; LIU, M.; OUYANG, J. Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al₂O₃ from Kaolin, **Applied Clay Science**, v.47, p.438-443, 2010.