

Trabalho de Graduação

Curso de Graduação em Licenciatura em Física

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES APLICADOS A
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS DE ÓXIDOS METÁLICOS FABRICADOS POR
SOLUÇÃO**

João Victor Mendes

Prof.Dr. Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro (SP)

2019

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

João Victor Mendes

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES
APLICADOS A DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS DE ÓXIDOS
METÁLICOS FABRICADOS POR SOLUÇÃO**

Rio Claro – São Paulo
2019
João Victor Mendes

JOÃO VICTOR MENDES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES
APLICADOS A DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS DE ÓXIDOS
METÁLICOS FABRICADOS POR SOLUÇÃO

Estágio Supervisionado ou Trabalho de
Graduação apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio
Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Licenciado em Física

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos (orientador)

Prof. Dr. Giovani Gozzi

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro, ____ de _____ de _____.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

M538p

Mendes, João Victor

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES APLICADOS A
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS DE ÓXIDOS METÁLICOS FABRICADOS POR
SOLUÇÃO / João Victor Mendes. -- Rio Claro, 2019

39 p. : il., tabs., fotos + 1 CD-ROM

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura - Física) - Universidade Estadual
Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Lucas Fugikawa Santos

1. Física. 2. Eletrônica do Estado Sólido. 3. Dispositivos de filme fino. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais pelo suporte e pelos sacrifícios que me permitiram chegar aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Lucas pela orientação e transmissão de conhecimento.

Agradeço ao João Paulo e ao Danilo por toda ajuda e apoio durante toda a pesquisa.

Agradeço ao professor Giovani pelos conselhos e ensinamentos tanto científico-acadêmicos quanto pessoais.

Agradeço aos técnicos do departamento de física, em especial ao André e ao Leandro por todo auxílio durante o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

Os transistores de filme fino possuem diversas aplicações tecnológicas, tais como displays LCDs, sensores químicos e biológicos. Podem possuir características diferenciadas quando comparados com outros tipos de transistores, como transparência óptica na região visível, flexibilidade, baixo custo de fabricação e alta performance. É visando o avanço tecnológico brasileiro, que motivou este trabalho. Aqui será estudado a variação de alguns parâmetros para a deposição de óxido de alumínio por solução, pela técnica de *spin coating*. O óxido de alumínio pode ser utilizado como camada isolante para transistores, ele possui maior constante dielétrica e maior rigidez dielétrica se comparado ao óxido de silício por exemplo, o qual é muito utilizado atualmente. As técnicas de deposição das camadas de óxidos metálicos, *spin coating* e spray pirólise, possuem vantagens de fabricação por solução, diminuindo o custo, a temperatura de deposição e a possibilidade de deposição em larga escala. O trabalho conta também com análise termogravimétrica e perfilometria da camada isolante e ativa, assim como absorção uv-vis, difração de raios-x da camada ativa. A camada ativa é o óxido de zinco, depositado por spray pirólise. Foram medidas mobilidades de saturação de $28,6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ nos transistores.

ABSTRACT

Thin film transistors have many technological applications, such as LCD displays, chemical and biological sensors. They may have different characteristics when compared to other types of transistors, such as optical transparency in the visible region, flexibility, low manufacturing cost and high performance. It is aiming at the Brazilian technological advance that motivated this work. Here we will study the variation of some parameters for aluminum oxide deposition by spin coating technique. Aluminum oxide can be used as an insulating layer for transistors, it has higher dielectric constant and higher dielectric strength compared to silicon oxide, which is widely used today. The deposition techniques of the metallic oxide layers, spin coating and spray pyrolysis have advantages of solution manufacturing, reducing the cost, the deposition temperature and the possibility of large scale deposition. The work also has thermogravimetric analysis and profiling of the insulating and active layer, as well as uv-vis absorption, x-ray diffraction of the active layer. The active layer is zinc oxide, deposited by pyrolysis spray. Saturation mobilities of $28.6 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ were measured in the transistors.

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área (do capacitor)

Al₂O₃ – Óxido de Alumínio / Alumina

Al(NO₃)₃*9H₂O – Nitrato de alumínio nonohidratado

C – Capacitância

°C – graus Celsius

C_{ox} – Capacitância por unidade de área

CdS – Sulfeto de Cádmio

C₃H₆O – Acetona

C₃H₇OH – Isopropanol

CO(NH₂)₂ – Ureia

D – Dreno

d – distância (entre as placas do capacitor)

E – Energia

E_f – Nível de Fermi

E_{gap} – Energia de salto / *band gap*

eV – Elétron-volt

ε₀ – Permissividade eletrostática do vácuo

F – Fonte

Φ – Frequência

g_d – Condutância

g_m – Transcondutância

h – Constante de Planck

HCl – Ácido Clorídrico

H₂O – Água

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

I_D – Corrente entre fonte e dreno do transistor

I_G – Corrente na porta do transistor

I_{on}/I_{off} – Razão entre a corrente do dispositivo ligado por desligado (também: **I_{on/off}**)

K – Kelvin

k – Constante dielétrica / Quando acompanhada de unidade de medida: kilo = 10³

k_B = 8,617 x 10⁻⁵ eV.K⁻¹ – Boltzmann Constant[refB]

L – Largura do canal do transistor

M – Molar / Quando acompanhada de unidade de medida: Mega = 10⁶

min - Minutos

mL – mililitros

mm – milímetros

μ_{eff} – Mobilidade efetiva

μ_{FE} – Mobilidade de efeito de campo

μ_{sat} – Mobilidade de saturação

μ – Quando acompanhada de unidade de medida: micro = 10⁻⁶

n - Quando acompanhada de unidade de medida: nano = 10⁻⁹

nF – nanoFarad

nm – nanômetros

v – Frequência da onda eletromagnética

P – Porta

Q_n – Densidade de carga

rpm – rotações por minuto

S – Subswing Threshold

Si – Silício

SiO – Óxido de silício

s – Segundos

T – Temperatura

Θ - Fase

V_D – Tensão entre a fonte e o dreno do dispositivo

V_G – Tensão na porta do dispositivo

V_T – Tensão de limiar (*threshold*)

W – Comprimento do canal do transistor

Z – Impedância

Z_I – Parte imaginária da impedância

Z_R – Parte real da impedância

ZnO – Óxido de Zinco

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALD – Deposição por camada atômica (*Atomic Layer Deposition*)

CVD – Deposição por vapor químico (*Chemical vapor deposition*)

DRTG – Derivada da curva da análise termogravimétrica

DRX – Difração de Raios-X

ICSD – *Inorganic Crystal Structures Database*

ITO – Óxido de Índio-Estanho

LCD – *Liquid Crystal Display*

MBE – Epitaxia de feixe molecular (*Molecular beam epitaxy*)

MESFET - *Metal -Semiconductor Field Effect Transistor*

MOSFET – *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*

SMO-TFT – *Semiconductor-Metal-Oxide Thin-film Transistor*

PLD – Deposição por laser pulsado (*Pulsed laser deposition*)

RF – Rádio frequência (*Radio Frequency*)

TBJ – Transistor Bipolar de Junção

TFT – thin film transistor

TGA – Análise termogravimétrica

UV/VIS – Espectroscopia ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Metais, semicondutores e isolantes	16
2.2 Transistores	17
2.2.1 Transistores de filme fino.....	18
2.2.2 Caracterização dos TFTs.....	19
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	21
3.1 Limpeza e tratamento dos substratos.....	21
3.2 Deposição de alumínio por evaporação.....	21
3.3 Preparação da solução para produção da camada dielétrica.....	23
3.4 Variação dos parâmetros para caracterização da camada dielétrica.....	23
3.5 <i>Spin coating</i> e combustão.....	24

3.6 Spray pirólise.	24
3.7 Espectroscopia de impedância.	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	26
5. CONCLUSÃO.	37
6. REFERÊNCIAS.	38

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros transistores foram criados em 1947 nos laboratórios da Bell Telephone por John Bardeen, William Shockley e Walter Brattain, laureados com o prêmio Nobel de 1956. Seu propósito era substituir a válvula a vácuo, a qual apesar de ser útil era muito limitada. Durante a década seguinte à sua criação os transistores foram sendo aperfeiçoados tanto em questão de qualidade quanto em questão de tamanho e custo de fabricação. O primeiro TFT foi fabricado em 1962, por Paul Weimer nos laboratórios da RCA. Weimer depositou os eletrodos de ouro a partir da técnica de evaporação a vácuo, tendo sulfeto de cádmio (CdS) como semicondutor e monóxido de silício (SiO) como dielétrico.^[1]

Os TFTs tem uma grande variedade de aplicações no mundo moderno, como displays LCD para painéis de carro, sensores biológicos^[2] e químicos^[3]. Na **figura 1** pode ser visto dois destes exemplos. Além de versatilidade estes dispositivos possuem características destacáveis, tais como alta qualidade/performance, dimensões nanométricas e as possibilidades de serem flexíveis e possuírem transparência óptica na região visível. Sendo assim, as pesquisas acadêmicas e industriais sobre TFTs contribuem de maneira significativa para o avanço tecnológico mundial.

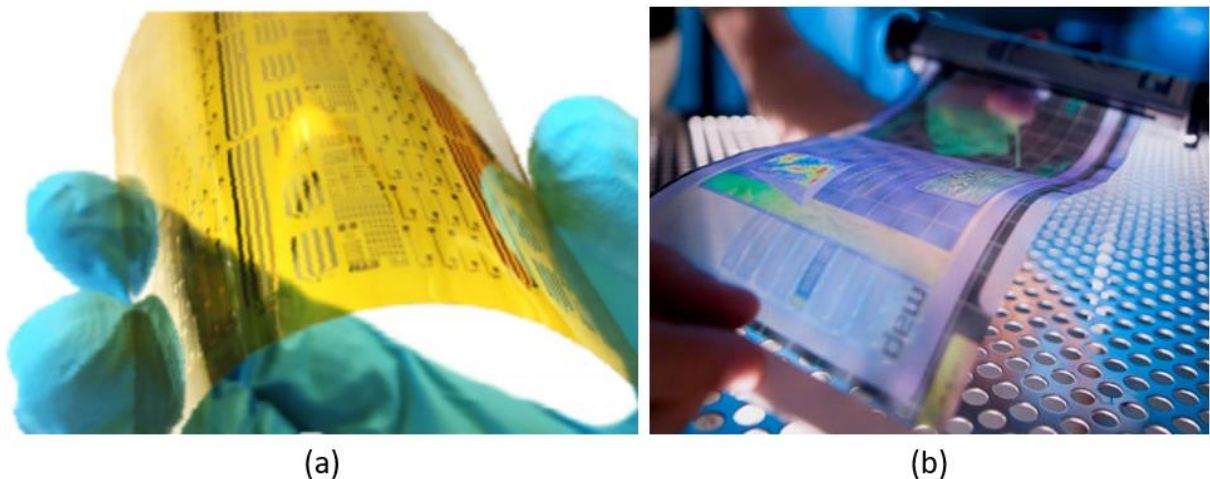


Figura 1. Exemplos de aplicações de TFTs: (a) Sensor químico flexível.^[3] (b) Display flexível.^[4]

Na fabricação de filmes finos é comumente utilizada na deposição dos eletrodos a técnica de evaporação térmica a vácuo, onde o material é fragmentado por fonte térmica (corrente elétrica passando por um material de alta resistência, geralmente tungstênio) ou pela ação de um plasma.^[5]

Semicondutores de óxidos metálicos possuem diversas vantagens em relação ao silício amorfo e à semicondutores orgânicos, como por exemplo maior mobilidade dos portadores de

carga, longa vida útil, grande porcentagem de dispositivos funcionais, menor tensão de *subthreshold swing*, baixo custo de fabricação e temperaturas de fabricação relativamente baixas. ^[1]

Há diversos meios de deposição das camadas de óxidos, dentre os mais sofisticados podemos citar a deposição por laser pulsado (PLD), epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição por vapor químico (CVD), deposição por camada atômica (ALD) e pulverização catódica (RF *Sputtering*). Também é possível a utilização de técnicas mais simples tais como o *spin coating* e a spray pirólise. Estas duas permitem a fabricação de dispositivos a baixas temperaturas, em grandes áreas e a custo reduzido, fatores de grande influência na fabricação de transistores. Além do que, são utilizados precursores moleculares para formação de óxidos metálicos, os quais também reduzem o custo de fabricação, geram transistores de alta performance e tornam o processo mais simples. ^[1]

Neste trabalho a técnica de cobertura *spin coating* é utilizada para a deposição do material dielétrico, óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual se destaca em relação ao dióxido de silício por exemplo, por possuir maior constante dielétrica e maior rigidez dielétrica.

O objetivo deste trabalho é o estudo da camada dielétrica, óxido de alumínio, a partir da fabricação e caracterização elétrica de capacitores de filmes ultrafinos, para aplicação em Transistores de Filme Fino.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. METAIS, SEMICONDUTORES E ISOLANTES

Uma estrutura cristalina a temperatura $T = 0$ K pode ter sua última banda preenchida completamente ou parcialmente. Se ela se encontra parcialmente preenchida, o material é um condutor (metal). Materiais isolantes e semicondutores tem a sua última banda (de valência) completamente preenchida, a diferença entre eles se encontra na energia (E_{gap}) necessária para esta transição eletrônica: da banda de valência para a banda de condução. A energia da banda proibida (E_{gap}) dos materiais semicondutores é geralmente inferior a 2 eV. A **figura 2** é uma esquematização da estrutura eletrônica destes três tipos de materiais. ^[6]

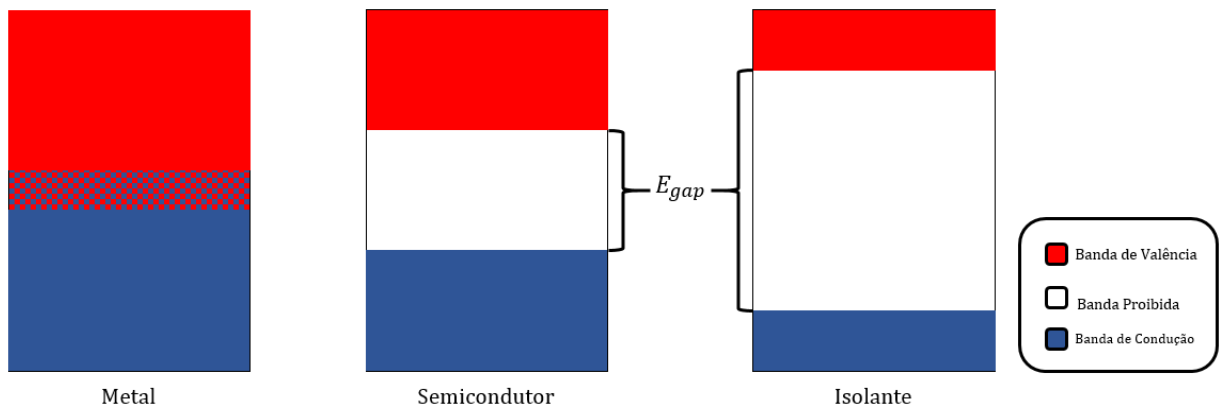


Figura 2. Representação esquemática das bandas de valência e de condução em materiais condutores (metais), semicondutores e isolantes

Quando a temperatura deixa de ser zero, nos semicondutores, há a possibilidade da excitação térmica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. A probabilidade de um elétron ser encontrado na banda de condução é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, equação 2.1, onde k_B é a constante de Boltzmann. ^[5]

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_f)}{k_B \cdot T}}} \quad (2.1)$$

Sendo assim, a probabilidade de encontrar elétrons na banda de condução é maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a energia proibida E_{gap} entre estas bandas, aumentando a condutividade do material. Há algumas outras maneiras de aumentar a condutividade do material semicondutor, como por exemplo a dopagem do material com átomos de tamanhos semelhantes porém valência diferente ou a excitação do material por fótons com energia equivalente à energia da banda proibida.

Alguns materiais, como por exemplo o óxido de zinco, utilizado neste trabalho, possui um *gap* energético de aproximadamente 3,4 eV. Apesar deste valor ser maior que o descrito anteriormente para materiais semicondutores, o óxido de zinco possui um considerável número de portadores de cargas na banda de condução, devido a defeitos em sua estrutura cristalina, tendo assim propriedades semicondutoras. A **figura 3** representa a estrutura cristalina do óxido de zinco, conhecida como wurtzita. Esta estrutura representa como os átomos de oxigênio e zinco se organizam e se repetem periodicamente no cristal.^[7]

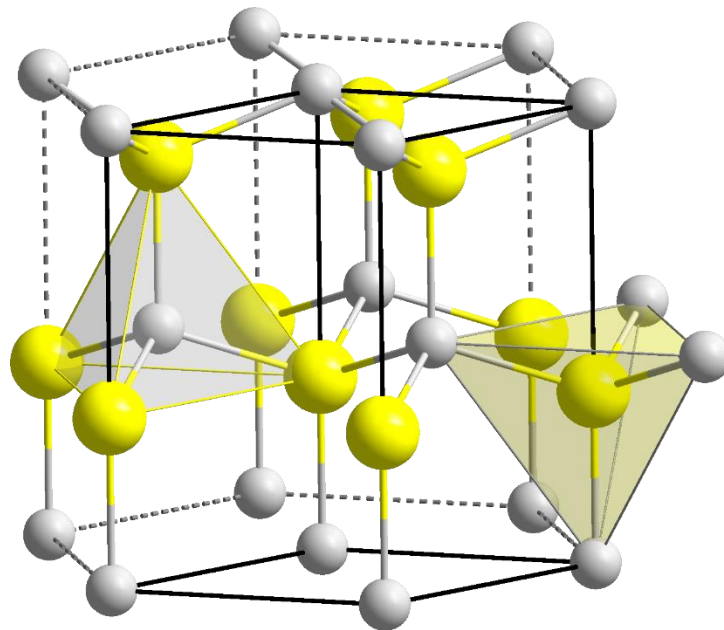


Figura 3. Estrutura cristalina do óxido de zinco, wurtzita. As esferas amarelas representam o oxigênio enquanto que as cinzas o zinco.^[15]

2.2. TRANSISTORES

Ao se tratar de transistores, temos alguns principais tipos de dispositivos, tais como: o Transistor Bipolar de Junção (TBJ), o Transistor de efeito de campo de metal e semicondutor (MESFET, *Metal Semiconductor Field Effect Transistor*), o transistor de efeito de campo com porta isolada (MOSFET, *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*). Os transistores de filme fino (TFT, *Thin-Film Transistor*) são do último tipo, podem também serem chamados de SMO-TFT (*semiconductor metal oxide thin-film transistor*).^[2]

2.2.1. TRANSISTORES DE FILME FINO

Nos transistores de efeito de campo a intensidade do sinal de saída é controlado a partir do campo gerado pela tensão de entrada, aplicada na porta **P** (ou *gate*) V_G , daí o nome “transistor de efeito de campo”. Com esta diferença de potencial aplicada, tem-se um acúmulo de carga na superfície do semiconductor **figura 4**, ou seja, entre o dreno **D** e a fonte **F**. Então, ao se aplicar uma diferença de potencial entre o dreno e a fonte, os portadores de carga se movem através do canal.^[5] Quanto maior a tensão V_G aplicada na porta maior o acúmulo de cargas no canal e portanto maior a corrente.

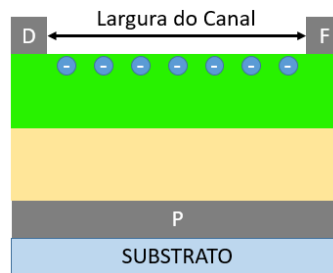


Figura 4. Representação de um transistor de filme fino com a acumulação de cargas no canal quando uma tensão V_G é aplicada na porta **P**.

A porta do dispositivo é isolada do semiconductor por um material dielétrico, os quatro tipos mais comuns de disposição dos elementos no dispositivo podem ser vistos na **Figura 5** onde o item (a) é o modelo que será fabricado neste trabalho. Cada tipo de estrutura apresenta algumas vantagens ou desvantagens, normalmente relativas com a fabricação e/ou interação entre elementos. Como os dispositivos são feitos em camadas, muitas vezes as camadas superiores podem proteger as inferiores da luz ou reações com o ar por exemplo. Os processos de fabricação podem degradar ou danificar caso sejam postas as camadas de forma inadequada, pois alguns processos envolvem altas temperaturas (recozimento, plasma etc.).^[2]

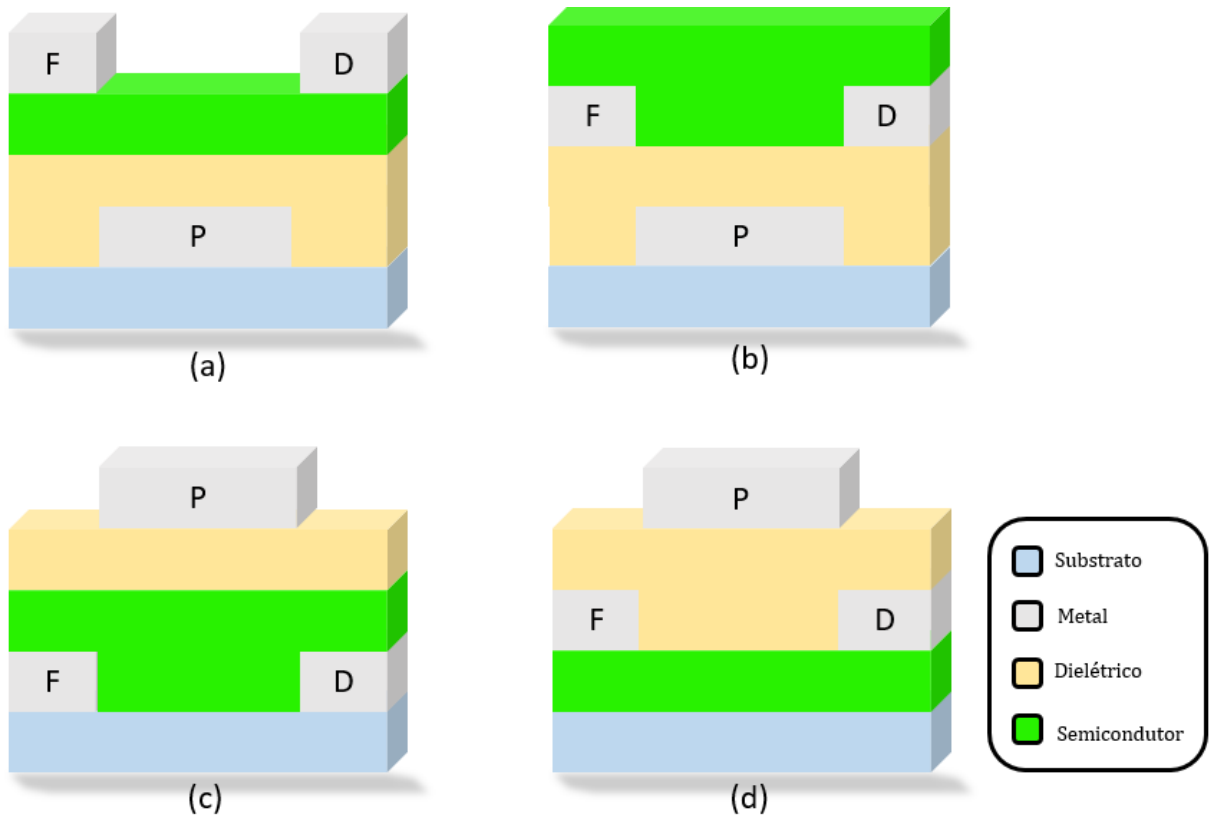


Figura 5. Disposições das camadas em um SMO-TFT: (a) *bottom-gate & top-contact*, (b) *bottom-gate & bottom-contact*, (c) *top-gate & bottom-contact* e (d) *top-gate & top-contact*. O modelo do tipo (a) é o fabricado neste trabalho.

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DE TFTs

Para a caracterização de um dispositivo deste tipo são levados em conta alguns fatores:

- **Taxa On/Off (I_{on}/I_{off}):** diferença entre a menor e a maior corrente no dreno. O valor mínimo normalmente é relacionado com limites do equipamento de medida e com a corrente de fuga, uma alta corrente I_G resulta em uma baixa taxa. Enquanto que o valor máximo é relacionado ao material semicondutor e à efetividade do campo aplicado.
- **Tensão de Limiar (*Threshold*) V_T :** Tensão mínima necessária para ligar o dispositivo. Pode ser determinada pela extrapolação da curva $I_D^{1/2} \times V_G$ para alto V_D .
- ***SubThreshold Swing* (S):** Tensão necessária para subir I_D em uma década. É calculado pelo inverso da derivada da curva de transferência ($I_D \times V_G$). Quanto menor mais rápido é o dispositivo e tem um menor consumo energético.
- **Mobilidade (μ):** A mobilidade é a eficiência dos portadores de carga do material. Impurezas e defeitos na estrutura cristalina afetam diretamente em seu valor.

A mobilidade pode ser calculada por diferentes metodologias, as três maneiras possuem suas vantagens e desvantagens. ^[8]

Mobilidade Efetiva (μ_{eff}): Calculada pela condutância do dreno g_d :

$$\mu_{eff} = \frac{L \cdot g_d}{W \cdot Q_n} \quad (2.2)$$

onde W é o comprimento do canal, L é a largura do canal, a condutância

$$g_d = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} = \text{constante} \quad (2.3)$$

e

$$Q_n = C_{ox}(V_G - V_T) \quad (2.4)$$

Q_n é a densidade de carga (C/m²) no óxido, C_{ox} representa a capacitância por unidade de área (F/m²) e foi obtido a partir da caracterização dos capacitores:

$$C_{ox} = \frac{C}{A} = \frac{k\epsilon_0}{d} \quad (2.5)$$

Para calcular a mobilidade efetiva é necessário saber V_G e V_T , porém é extremamente sensível à resistência do contato, pois é medida a baixo V_D .

Mobilidade de Efeito de Campo (μ_{FE}): Calculada pela transcondutância g_m :

$$\mu_{FE} = \frac{L \cdot g_m}{W \cdot V_{DS} \cdot C_{ox}} \quad (2.6)$$

A transcondutância g_m é definida por:

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} = \text{constante} \quad (2.7)$$

Assim como a mobilidade efetiva, a mobilidade de efeito de campo também é sensível à resistência do contato com baixo V_D , porém não é necessário conhecer V_T .

Mobilidade de Saturação (μ_{sat}): Também obtida pela transcondutância, porém com alto V_D :

$$\mu_{sat} = \frac{2 \cdot L \cdot g_m^2}{B \cdot W \cdot C_{ox}} \quad (2.8)$$

onde $B=1$.

A mobilidade de saturação não é sensível à resistência de contato e também não depende de V_T , portanto é mais fácil de ser calculada.

Nas curvas de saída temos duas regiões de maior interesse, a linear e a de saturação, a corrente I_D na região linear é descrita pela equação (2.9), quando $V_D < V_G - V_T$.^[9]

$$I_D = \frac{W}{L} C_{ox} \cdot \mu_{FE} \left[(V_G - V_T) V_D - \frac{1}{2} V_D^2 \right] \quad (2.9)$$

Enquanto que na região de saturação, a corrente I_D é descrita pela equação (2.10), se $V_D > V_G - V_T$:

$$I_D = \frac{W}{2L} C_{ox} \cdot \mu_{sat} (V_G - V_T)^2 \quad (2.10)$$

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. LIMPEZA E TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS

Inicialmente uma lâmina de microscópio de vidro lisa e transparente foi cortada nas dimensões de 26 mm x 18,5 mm. O substrato então é limpo primeiro com detergente e enxaguado em água corrente. Em seguida é enxaguado em água destilada e levado à uma câmara de ultrassom por 15 minutos e a 60 °C, imerso em uma mistura com 80% H₂O e 20% detergente alcalino. Assim que concluída essa etapa, é novamente enxaguado em água destilada. Para garantia de remoção de resíduos orgânicos, o substrato é imerso em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou de ácido clorídrico (HCl), ambas misturadas com 50% de H₂O, e levado à câmara de ultrassom por mais 15 minutos e à temperatura ambiente. Para evitar problemas decorrentes da inalação dos produtos, essa etapa é feita na capela exaustora de gases.

Posteriormente é levado à câmara de ultrassom, desta vez imerso em acetona P.A. (C₃H₆O), por mais 15 minutos e a temperatura ambiente. Concluída a etapa, é imerso em isopropanol (C₃H₇OH) e repetido o processo. Desta vez, ao final do processo, o substrato imerso em álcool é aquecido até a temperatura de ebulição do isopropanol. Então é retirado, seco com ar comprimido e levado ao equipamento de plasma a vácuo “Compact Plasma Cleaner PDC-32G” da MTI CORPORATION® em nível de radiofrequência médio por 10 minutos, para a hidrofilição da superfície e consequentemente maior aderência.

3.2. DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO POR EVAPORAÇÃO

Finalizada a limpeza dos substratos, eles são postos em uma máscara tal qual a ilustrada na **Figura 6 (a)**, cujas dimensões são 3 mm x 26 mm, e são levados à evaporadora de metais por plasma “HHV TF600 Box Coater” da Edwards®, **figura 7(b)**, para que seja feita a deposição do eletrodo inferior a baixa pressão, em atmosfera de argônio, de 100 nm alumínio.

Na parte superior, a qual é feita após deposição do material dielétrico e da camada ativa (no caso dos transistores), é depositado mais 100nm de alumínio pela evaporadora térmica

“HHV Auto306 Lab Coater” da Edwards®, **Figura 7 (a)**. A máscara utilizada para fabricação dos capacitores está representada na **Figura 6 (b)**, de dimensões 3 mm x 18,5 mm. Ela nos possibilita a fabricação de 04 (quatro) dispositivos por substrato. Já no caso dos transistores, utilizamos a máscara da **Figura 6 (c)**, cujo canal é de 5 mm x 0,1 mm e permite a fabricação de 07 (sete) dispositivos por substrato. Todas as máscaras utilizadas comportam 04 (quatro) substratos. As máscaras são utilizadas para moldar o formato dos eletrodos e manter as dimensões padronizadas.

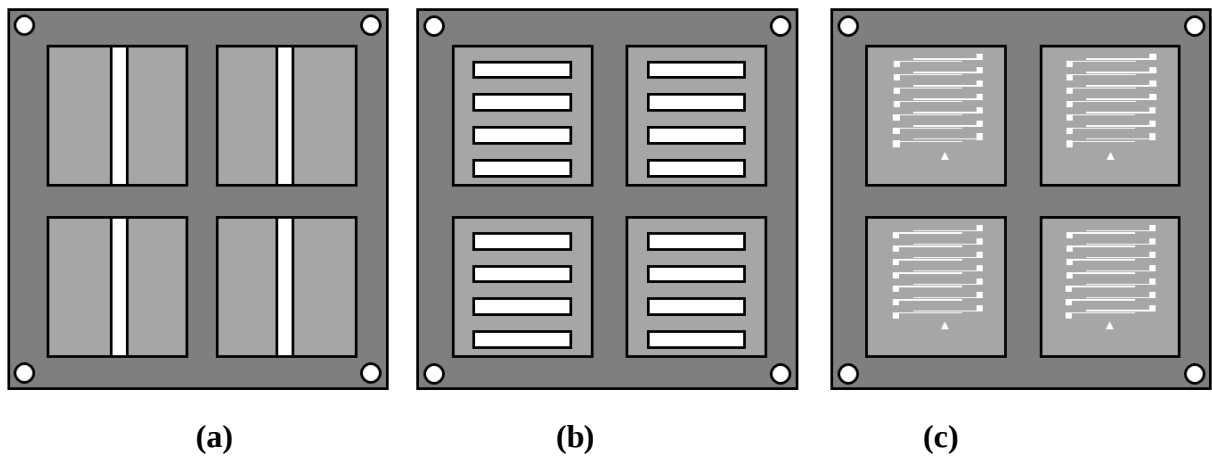


Figura 6. Modelo das máscaras utilizadas para a deposição de alumínio no substrato e nos dispositivos: (a) eletrodo inferior cujas dimensões são 3 mm x 26 mm; (b) eletrodos superiores dos capacitores cujas dimensões são 3 mm x 18,5 mm; (c) dreno e fonte dos transistores cujas dimensões são 5 mm x 0,1 mm. Autoria própria.

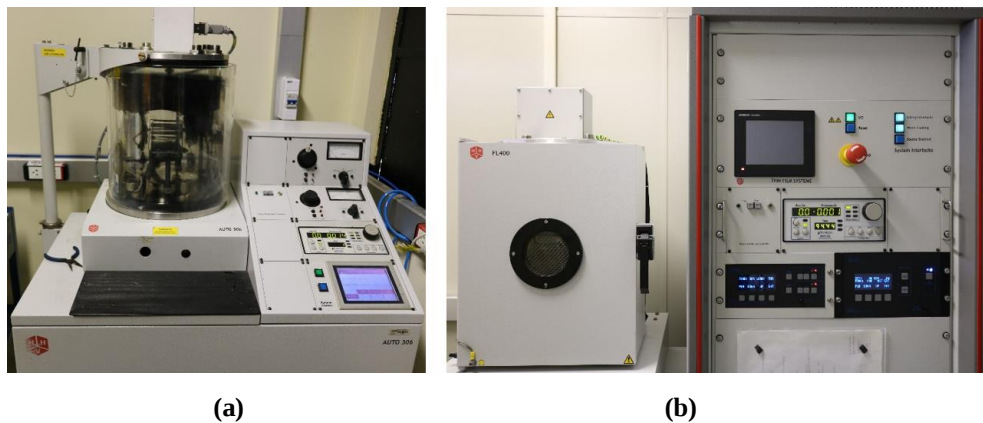


Figura 7. Equipamentos utilizados para a deposição de alumínio por evaporação a vácuo, ambas da HHV/Edwards. Fotos: autoria própria.

3.3. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA PRODUÇÃO DA CAMADA DIELÉTRICA

A fim de obter óxido de alumínio (Al_2O_3) como material dielétrico para os capacitores e transistores, foi utilizada uma solução de nitrato de alumínio nono-hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), dissolvidos em H_2O . A ureia é utilizada como estabilizante para combustão. As concentrações e proporções foram variadas, bem como outros parâmetros, e serão descritas no próximo tópico.

3.4. VARIAÇÃO DE PARÂMETROS PARA CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DIELÉTRICA

Diversos parâmetros foram variados para que a caracterização do capacitor fosse concluída e estão explicitados na **tabela 1**:

Tabela 1. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS NA FABRICAÇÃO DO DIELÉTRICO

PARÂMETRO VARIADO	VARIAÇÕES
Concentração (M)*	0,1; 0,3; 0,5 e 1
Número de camadas	1; 2 e 4
Temperatura de queima (°C)	300; 350; 400 e 500
Proporção entre os compostos**	1:0, 1:1, 1:2,5 e 1:5
Substrato	Vidro + Al, Vidro + ITO e Kapton + Al

*A concentração referida é a de nitrato de alumínio nono-hidratado. **As proporções tem como base “1” de nitrato de alumínio nono-hidratado.

Para que pudesse ser avaliado e caracterizado o efeito de cada parâmetro relativo à capacitância e impedância tomamos alguns valores como base, partindo de um estudo previamente feito, os valores base estão destacados em vermelho na **Tabela 1**.

3.5. SPIN COATING E COMBUSTÃO

Com o eletrodo inferior do dispositivo (a “porta”, no caso dos transistores) já depositado, é posto sobre o mesmo 0,1mL da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ previamente preparada, assim como descrito anteriormente.

A espessura da camada dielétrica é determinada pela solubilidade e viscosidade da solução, assim como pelo tempo e velocidade de rotação. Para realizar a deposição do material dielétrico foi utilizado o equipamento “WS-400-NPP” da Laurell Technologies Corporation®, a 2000rpm durante 35segundos. Assim que concluída a rotação, é feita a queima dos resíduos orgânicos na plataforma aquecedora “C-MAG HP 4” da IKA® por 30 minutos a cada camada, exceto a última, a qual é deixada por 60 minutos. Os equipamentos utilizados podem ser vistos na **Figura 8**. O processo está retratado esquematicamente na imagem da direita na figura 8, onde a solução é depositada no substrato e iniciada a rotação, assim que concluída, o substrato é levado à plataforma aquecedora por 30 minutos para a combustão dos resíduos orgânicos e formação do óxido de alumínio.

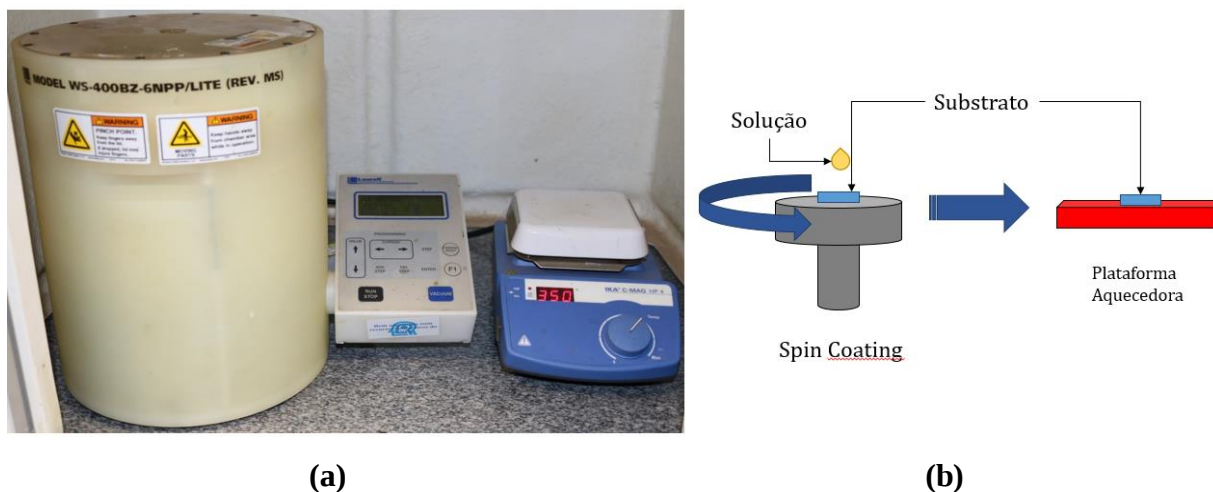


Figura 8. Equipamentos utilizados na técnica de *Spin Coating*. (a) à esquerda, WS-400-NPP da Laurell Technologies Corporation®; à direita, a plataforma aquecedora “C-MAG HP 4” da IKA®; (b) representação esquemática do processo de deposição da camada dielétrica.

3.6. SPRAY PIRÓLISE

Esta etapa é feita apenas para os transistores. Tendo já depositado no substrato a porta e o dielétrico, o dispositivo é posto em uma plataforma a $(350 \pm 5) ^\circ\text{C}$, a uma distância de 200

mm sob o spray, assim como na **Figura 9**, onde é feita a deposição da solução de acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) 0,1 M em metanol (CH_3OH). É importante ressaltar que os compostos são tóxicos, portanto deve ser feito com devida proteção e em uma câmara fechada, com exaustão dos gases.

O processo consiste em um spray de 5 segundos de duração com um intervalo de 60 segundos entre cada camada, em um total de 3 camadas, formando assim o semiconductor de tipo-n, óxido de zinco (ZnO). Apesar da máscara ter dimensões de 5 mm x 0,1 mm (**Figura 6 (c)**) a porta do transistor tem apenas 3mm de largura, portanto as dimensões reais do canal entre o dreno e a fonte serão de $W = 3 \text{ mm} \times L = 0,1 \text{ mm}$.

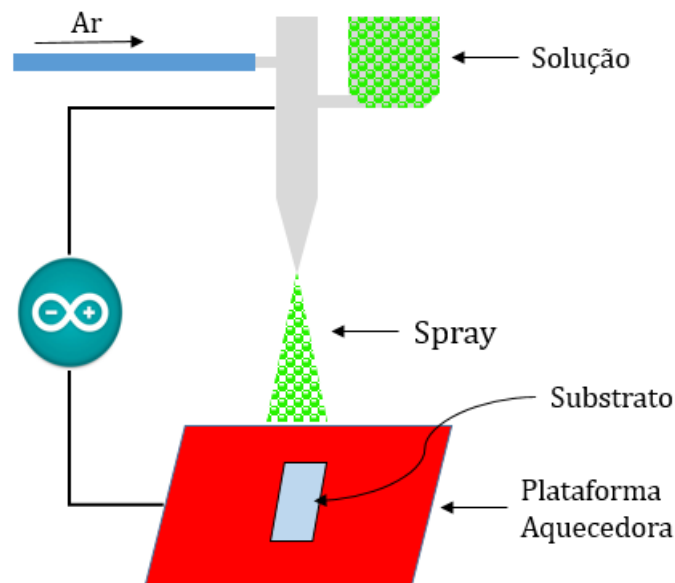


Figura 9. Esquema do equipamento utilizado para spray-pirólise; fluxo do ar, abertura do spray, plataforma aquecedora e número de ciclos são controlados por Arduino.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A caracterização dos dispositivos são feitas pela técnica experimental de espectroscopia de impedância, onde ao variar a frequência (Φ) e medir a fase (Θ), os valores de tensão (V) e de corrente (I), pode-se calcular também os valores de **impedância (Z)** e **capacitância (C)**.^[10] Pois:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (4.7.1)$$

O valor da real da impedância pode ser obtido pela expressão:

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cdot \cos(\Theta) = Z_R \quad (4.7.2)$$

Analogamente tem-se o valor imaginário:

$$\text{Im}(Z) = |Z| \cdot \sin(\theta) = Z_I \quad (4.7.3)$$

Por fim, utilizando-se os valores obtidos previamente, é calculada a capacitância real:

$$C = \frac{-Z_I}{(2 \cdot \pi \cdot \Phi \cdot Z^2)} \quad (4.7.4)$$

Durante o processo de caracterização dos capacitores a frequência foi variada de 1 MHz à 1 Hz. O equipamento “1260A Impedance Analyzer” da *Solartron® Scientific Instruments* a partir do software *Smart* fornece o valor da impedância Z e a fase Φ da medida. E a partir destes dados pode-se calcular o valor absoluto da capacitância e da impedância. O equipamento possui alta sensibilidade e seu erro está abaixo de 0,2%.

Para a caracterização dos transistores são feitos dois tipos de curvas, a primeira é a de transferência, onde é aplicada uma tensão V_D fixa no dreno, variada a tensão na porta V_G e medida a corrente. E a segunda curva é a de saída, onde a tensão na porta é fixa e a tensão no dreno variada. A fonte de tensão “Keithley 2410” da Tektronix® foi utilizada para estas medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Começaremos a análise dos resultados pela caracterização do dielétrico óxido de alumínio, os parâmetros foram variados de acordo com as informações da **tabela 1**. A capacitância C se dá pela **equação 5.1**:

$$C = \frac{k \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (5.1)$$

Vale ressaltar que a capacitância C é inversamente proporcional à espessura d da camada dielétrica. Esta relação de proporcionalidade será o norte para análise de alguns dos parâmetros.

O primeiro parâmetro analisado fora a concentração do precursor, nitrato de alumínio nonohidratado. No **figura 10** vemos que a capacitância é inversamente proporcional à concentração do mesmo, isso se deve ao fato de que maiores concentrações proporcionam filmes mais espessos.

Novamente no **figura 11** vale a relação de proporcionalidade inversa entre a capacitância e a espessura do filme. Ao aumentar o número de camadas depositadas, aumenta-se a espessura total da camada dielétrica e a capacitância diminui, como esperado.

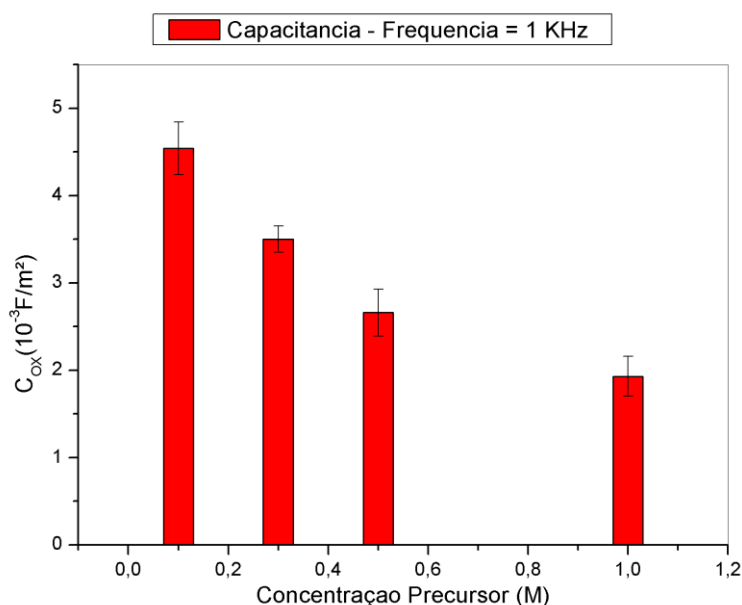


Figura 10. Variação da capacitância por unidade de área (C_{ox}) para diferentes concentrações de nitrato de alumínio nonohidratado. Medido à uma frequência de 1 kHz.

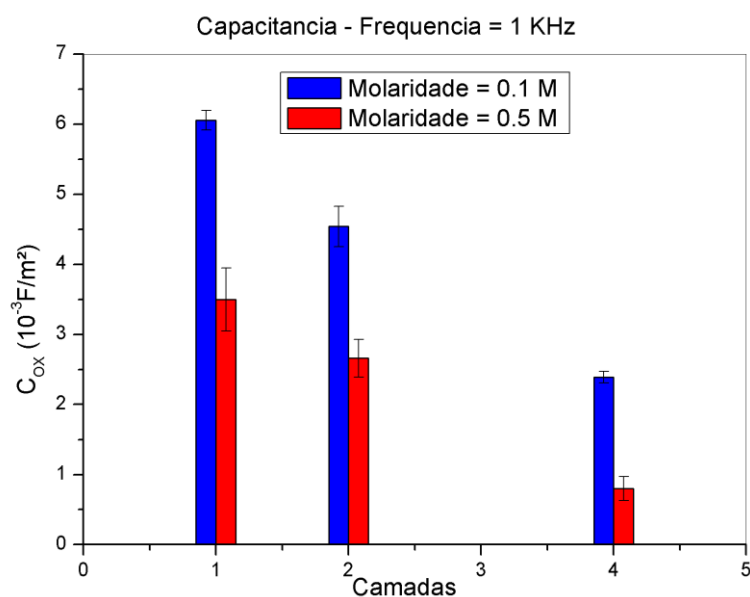


Figura 11. Variação da capacitância por unidade de área (C_{ox}) para diferentes camadas de dielétrico depositadas. Medido à uma frequência de 1 kHz.

A temperatura de queima dos resíduos orgânicos da camada dielétrica para valores de 300 °C à 400 °C pouco afeta no resultado da capacitância, **figura 12**, ao passar disso percebemos a diminuição do valor de capacitância, porém houve baixo aproveitamento dos dispositivos queimados à 500 °C, além do que, uma das vantagens do método de deposição de óxidos metálicos é a possibilidade de fabricação em baixas temperaturas.

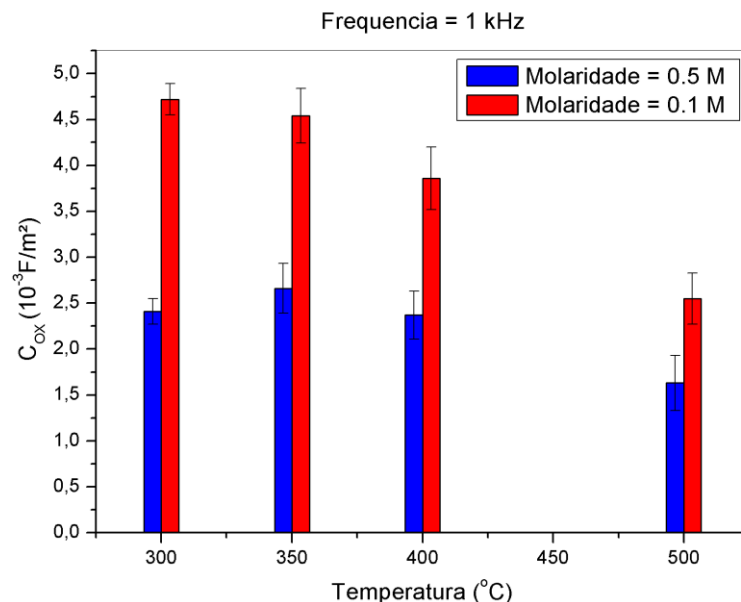


Figura 12. Variação da capacitância por unidade de área (C_{ox}) para diferentes temperaturas de queima, em duas diferentes concentrações 0,1 M e 0,5 M. Medido à uma frequência de 1 kHz.

A variação da proporção de ureia, como visto no **figura 13**, ocasiona em alteração nos valores de capacitância. Empiricamente foi constatado que com uma proporção menor que 1:2,5 os transistores não apresentavam funcionamento. Na literatura encontra-se que teoricamente é possível a formação de Al_2O_3 em diferentes proporções de ureia, mas apenas sem considerar reações secundárias. A proporção estequiométrica para a oxirredução, considerando as reações secundárias, é de 1M de nitrato de alumínio nonohidratado para 2,5 M de ureia.^[11]

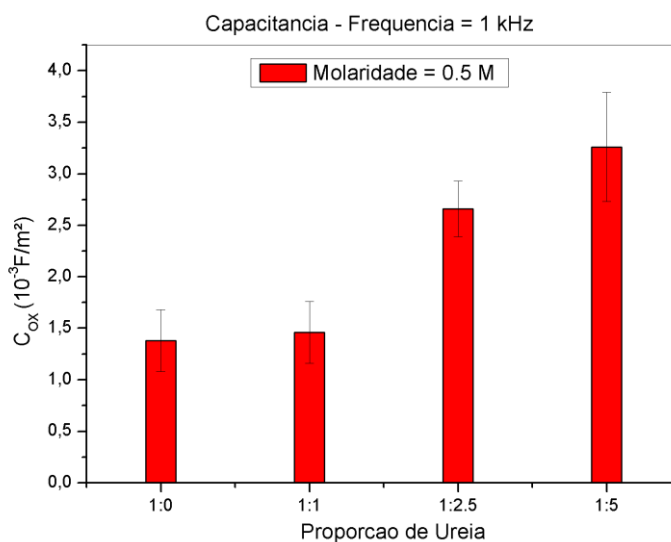


Figura 13. Gráfico da capacitância por unidade de área (C_{ox}) para diferentes proporções entre o nitrato de alumínio nonohidratado e a ureia (1:X). Medido à uma frequência de 1 kHz.

Por fim, o último parâmetro alterado para caracterização dos capacitores foi o substrato e/ou o eletrodo no qual foram depositadas as camadas superiores, **figura 14**. Dispositivos feitos com ITO como eletrodo possuem transparência óptica na região do visível e os feitos no substrato de Kapton flexibilidade.

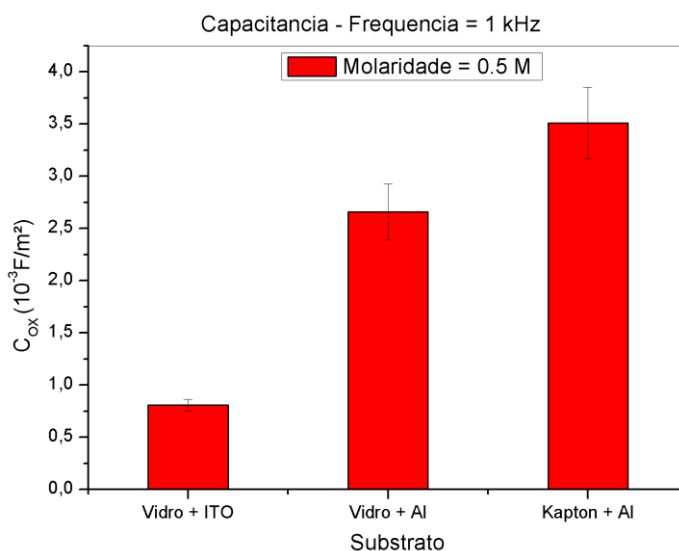


Figura 14. Capacitância por unidade de área (C_{ox}) para diferentes substratos: Vidro+ITO, Vidro+Al, Kapton+Al. Medido à uma frequência de 1KHz.

Ambas espessuras das camadas ativa e isolante, foram medidas por perfilometria. A camada isolante, com um total de duas camadas de Al_2O_3 depositados por uma solução de 0,5 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 1,25 M de Ureia em água (*spin coating*) possui uma espessura média de (60 ± 3) nm, **figura 15**, foram utilizadas três diferentes amostras. Enquanto que a camada ativa, com um total de três camadas de ZnO depositado por uma solução de 0,1M de $\text{Zn}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)_2$ (spray pirólise) possui uma espessura média de (12 ± 1) nm, **figura 16**, também foram utilizadas três diferentes amostras.

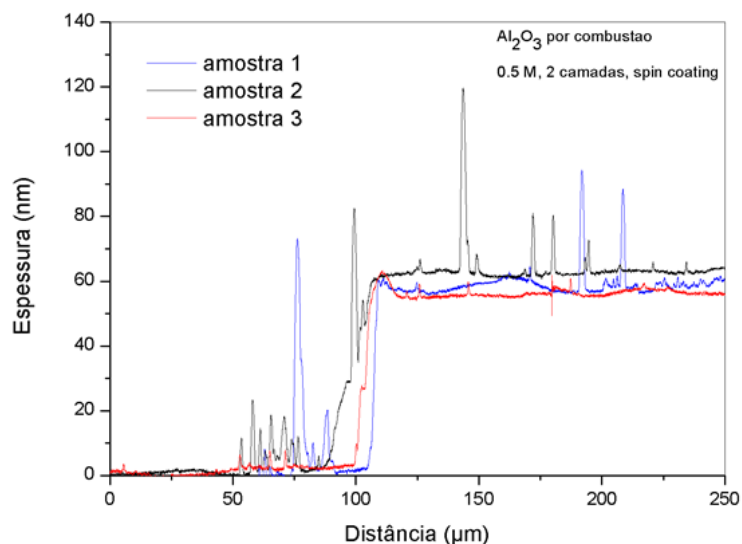


Figura 15. Análise feita por perfilometria para a determinação da espessura da camada dielétrica de filmes de Al_2O_3 produzidos com concentração de 0,5 M de nitrato de alumínio nonohidratado e 1,25 M de Ureia em H_2O .

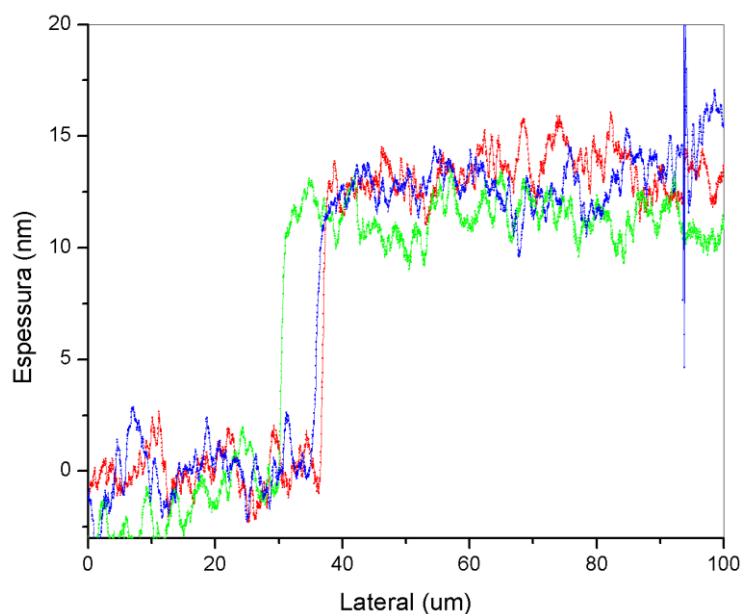


Figura 16. Análise feita por perfilometria para a determinação da espessura da camada semicondutora, na concentração de 0,1M de acetato de zinco em metanol.

A fim de ter-se uma melhor investigação dos fenômenos ocorridos durante a combustão da camada isolante e pirólise da camada ativa foram feitas análises termogravimétricas (TGA) do precursor nitrato de alumínio nonohidratado (**figura 17 (a) e (b)**), da uréia (**figura 17 (c) e (d)**) e da solução com ambos (concentração do precursor de 0,5 M e proporção 1:2,5) em H_2O após dois dias de agitação (**figura 17 (e) e (f)**). Assim como do precursor acetato de zinco dihidratado (**figura 18 (a)**) e da solução 0,1 M do precursor em metanol (**figura 18 (b) e (c)**).

Nas análises da **figura 17** as soluções foram aquecidas até 150 °C para eliminação da água da solução (gráficos da esquerda, etapa 2), restando apenas o pó. Após resfriamento, aquecidas novamente até 500 °C (gráficos da direita, etapa 2). A partir de uma análise com base na literatura, no **figura 17 (b)**, constatamos a queima dos resíduos orgânicos no ponto em 350 °C, restando apenas Al_2O_3 .^[9] O que é condizente com o balanço estequiométrico da decomposição do mesmo.^[11] No resultado da TGA, **figura 17 (d)**, tivemos dois grandes picos de queima de material orgânico, em 250 °C e 320 °C. Também condizente com a literatura.^[12] Ao aproximar de 500°C a massa é próxima a 0%.

No **figura 17 (f)** observa-se entre 200 °C e 300 °C a queima de resíduos orgânicos dos compostos da solução, pode-se observar também que estas queimas foram em temperaturas menores quando comparado aos gráficos dos compostos separados. Ao final, em $T \approx 350$ °C a perda de massa é mínima, restando apenas o óxido metálico Al_2O_3 .

Como esta análise teve uma taxa de aquecimento alta (10 °C/min), é justificável a perda de massa em pontos de temperatura mais elevados. Pela alta taxa de aquecimento, o sistema não tinha tempo suficiente para entrar em equilíbrio, porém o comportamento das análises são equivalentes às feitas em menores taxas.

Nas TGAs para o acetato de zinco dihidratado em metanol, a solução foi aquecida até 150 °C (**figura 18 (b)**) para a eliminação do metanol e então refeita(**figura 18 (c)**), para questão de comparação com o comportamento do precursor em pó (**figura 18 (a)**).

As curvas em vermelho nas figuras 17 e 18 representam a massa (em porcentagem) na análise termogravimétrica e as curvas em azul representam o DTG (derivada da análise termogravimétrica), o qual é utilizado para melhor visualizar as faixas de perda de massa.

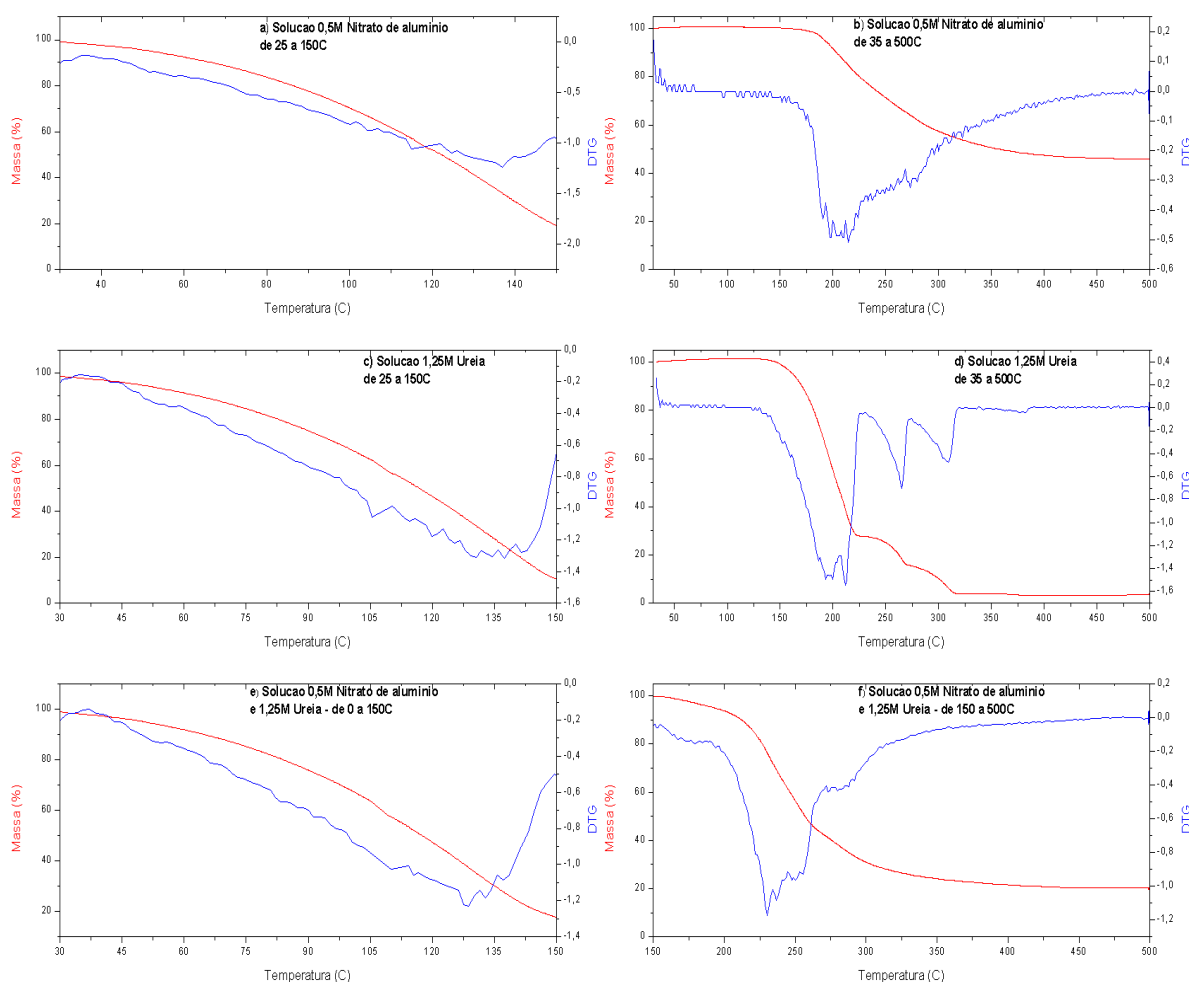


Figura 17. Análise termogravimétrica das soluções (a) e (b) do precursor, (c) e (d) da Ureia, (e) e (f) do precursor e ureia juntos. Os três gráficos da esquerda mostram a primeira etapa, a qual as soluções foram aquecidas até 150 °C e mantido nesta temperatura por 20min para eliminar a água da solução. Os três da direita foram aquecidos até 500 °C para a queima dos resíduos orgânicos.

A **tabela 2** mostra os valores finais de massa ao fim de cada etapa. Para a solução 0,5 M de nitrato de alumínio nono hidratado em água a massa final teórica, considerando a formação de óxido de alumínio, é de 48%. A massa obtida, assim como relatada na tabela 2 é de 46% em relação a massa inicial (da etapa 2). Esta pequena diferença pode ser atribuída à possíveis impurezas no precursor de pureza igual a 98%^[13].

A solução de nitrato de alumínio e ureia, também mostrada na tabela 2, apresenta uma massa final de 20%. Considerando-se a formação de óxido de alumínio, o valor teórico esperado é de 21%. Portanto os valores obtidos foram muito próximos aos esperados.

A análise termogravimétrica (TGA) foi feita sob atmosfera de ar sintético (20% O₂ e 80% N₂), por isso teve-se a formação de óxido de alumínio com e sem a ureia, porém a ureia é utilizada para casos em que não temos oxigênio suficiente para a combustão.

Tabela 2. MASSA FINAL (EM PORCENTAGEM) APÓS CADA ETAPA.

SOLUÇÃO	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)
0,5 M Nitrato de Alumínio nono hidratado	13,5	46
1,25 M Ureia	8,1	4
0,5 M de Nitrato de Alumínio nono hidratado + 1,25 M Ureia	16,7	20

Etapa 1: as soluções foram aquecidas de temperatura ambiente até 150 °C e mantido nesta temperatura por 20 minutos e então resfriadas até temperatura ambiente novamente. Etapa 2: a balança foi zerada novamente e as soluções foram aquecidas de temperatura ambiente até 500 °C.

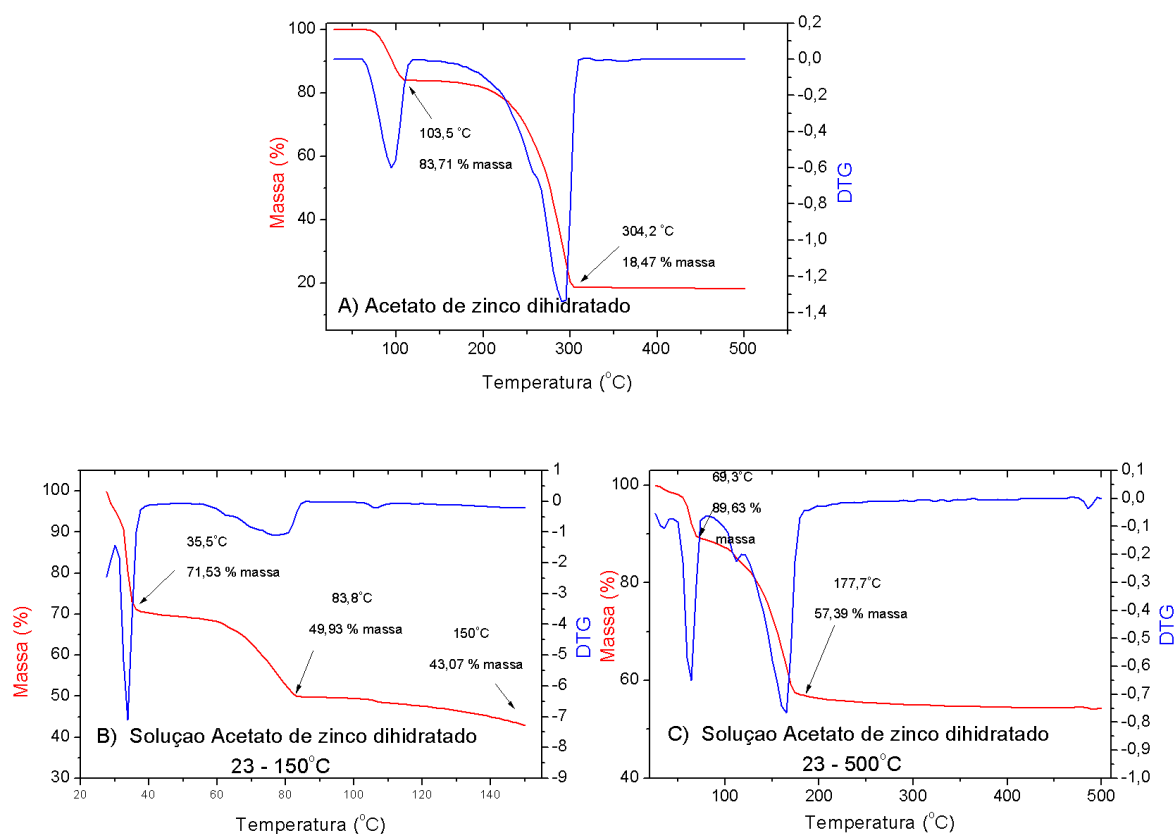


Figura 18. Análise termogravimétrica do acetato de zinco dihidratado, e da solução 0,1 M de acetato de zinco dihidratado em metanol, primeiramente de 23 à 150 °C e posteriormente de 23 à 500 °C.

O **figura 19** mostra a espectroscopia ultravioleta-visível para o óxido de zinco, material da camada ativa dos transistores. Esta análise foi feita a fim de obter a “energia de salto” da banda de valência para banda de condução (ou *band gap*) do mesmo, chegando a uma energia $E_{\text{gap}} \approx 3,3$ eV. É interessante notar que este valor é maior que a energia contida em um fóton de

luz opticamente visível. Como para ocorrer transição eletrônica no material é necessária uma energia maior que a contida em um fóton de luz, o material é portanto opticamente transparente na região visível.

Para calcular a energia de gap E_{gap} foi aplicado o modelo de Tauc^[14]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E) \quad 5.1$$

Onde α é o coeficiente de absorção da amostra, ν a frequência, h a constante de Plank, A o coeficiente de desordem e E a energia. Fazendo o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus E e extrapolando a reta obtida até o eixo horizontal, obtemos a energia de gap.

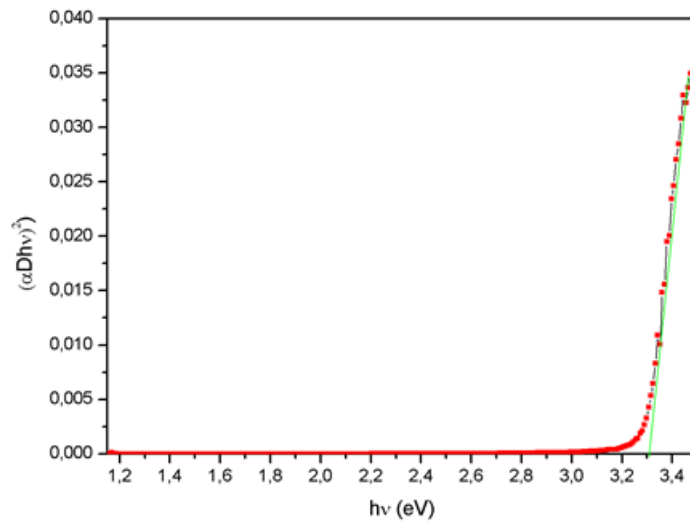


Figura 19. Análise do *band gap* do óxido de zinco por espectroscopia ultravioleta-visível (UV/VIS) chegando ao valor de energia $E_{\text{gap}} \approx 3,3\text{eV}$.

Aprofundando ainda mais a investigação sobre o material semiconductor, visando assegurar de ser óxido de zinco, foi feito também análise por difração de raios-x (DRX) e comparado com valores da literatura.^[7] A **figura 20** apresenta duas análises, para duas diferentes temperaturas de queima, 300 °C e 450 °C e em ambas os picos são coincidentes entre si e também com as informações extraídas da base de dados *Inorganic Crystal Structures Database* (ICSD).

Para a determinação do tamanho dos nanocristais (cristalitos) é utilizada a equação de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 5.2$$

Sendo τ o tamanho médio dos cristalitos, K um fator adimensional com valor igual a 0,9, associado à forma dos cristalinos, λ o comprimento de onda do raio-x utilizado incidente, β a largura a meia altura do máximo e Θ o ângulo de Bragg, obtido a partir dos picos de difração.

Para o ZnO depositado por spray-pirólise à 300 °C tivemos um resultado de $\tau = (15,2 \pm 0,5)$ nm. Enquanto que para temperatura de queima de 450 °C o valor do tamanho médio dos cristalitos é de $\tau = (17,8 \pm 0,8)$ nm.

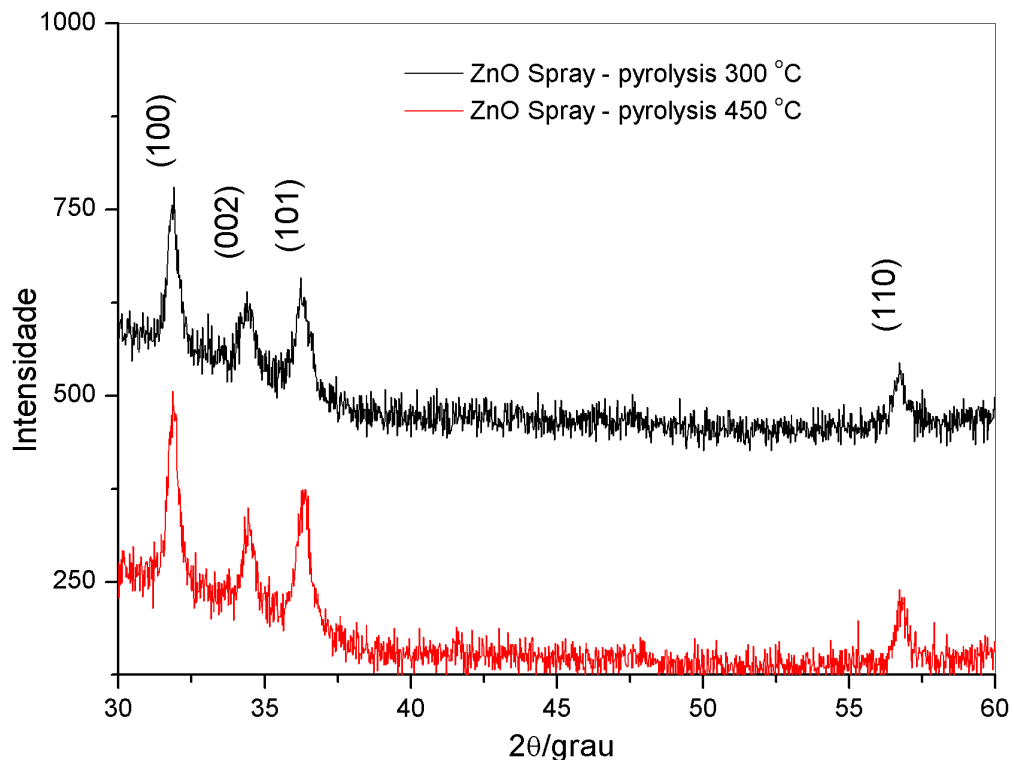


Figura 20. Análise de difração de raios-X para o semiconductor cristalino óxido de zinco, depositado por spray pirólise, em duas diferentes temperaturas 300 °C e 450 °C.

Os parâmetros para a fabricação dos transistores após caracterização dos capacitores foram: molaridade de 0,5 M de nitrato de alumínio nonohidratado; proporção de 1:2,5 de Ureia; 2 camadas; queima de resíduos orgânicos a 350 °C e em substrato de vidro. Sendo portanto $C_{ox} = 2,66 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$.

Por fim, a **figura 21** mostra **(a)** a curva de transferência e **(b)** as curvas de saída do transistor. Como destacado na própria imagem, os valores obtidos foram mobilidade na região de saturação $\mu_{sat} = (29 \pm 2) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, subthreshold swing $S = (0,72 \pm 0,05) \text{ V.dec}^{-1}$, relação de corrente ON/OFF $I_{ON/OFF} = 6,5 \times 10^2$ e tensão de limiar $V_T = 0,98 \text{ V}$. A tensão de operação para análise foi entre -1,3 V à 2,3 V. Nas curvas de saída, **figura 21 (b)**, está indicado as regiões

lineares e também a tensão da porta V_G para cada curva. A região de saturação do dispositivo é quando a curva de I_{DS} por V_{DS} passa a ser constante. A **figura 22** mostra uma fotografia de um substrato com sete transistores, fabricados para este trabalho. Os resultados obtidos são promissores já que o dispositivo apresenta alta mobilidade e baixa tensão de operação.

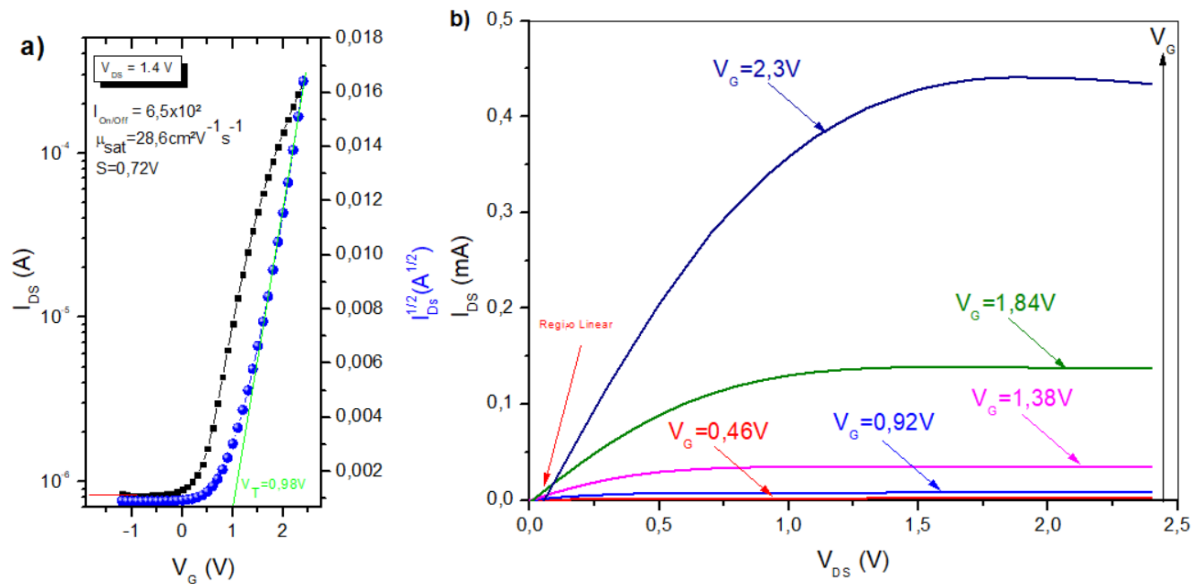


Figura 21. (a) Curva de transferência do dispositivo, a qual mostra os valores de corrente On/Off, tensão de limiar, *subthreshold swing* e mobilidade de saturação. Valores obtidos mantendo a tensão na fonte constante $V_G = 1.4$ V. **(b)** Curvas de saída do transistor para diferentes tensões na porta.

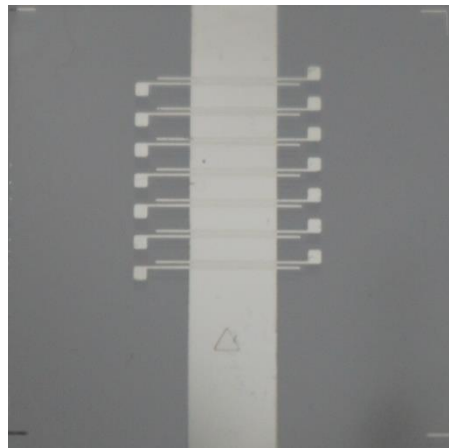


Figura 22. Fotografia de transistores de filme fino feitos com base nos parâmetros previamente apresentados.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O estudo do material dielétrico óxido de alumínio mostrou a variação da capacitância por unidade de área em relação à variação de alguns dos parâmetros de fabricação. A deposição da solução de nitrato de alumínio nonohidratado e ureia foi feita por *spin coating*. Tal método de deposição de óxidos metálicos possui vantagens econômicas e técnicas, pois reduz a temperatura de fabricação e pode ser fabricado em maiores áreas. Assim como o método de deposição da camada ativa, spray pirólise. Com a utilização do Kapton como substrato, obtivemos dispositivos flexíveis, e utilizando ITO como eletrodo temos dispositivos transparentes na região óptica visível.

Para maiores investigações dos materiais utilizados, foi feita análise termogravimétrica das soluções utilizadas na deposição da camada dielétrica e ativa, assim como perfilometria de ambas. Também foi feita análise de absorção Ultravioleta-visível e difração de raios-X no material da camada ativa, óxido de zinco.

Ao final temos a curva de transferência e as curvas de saída de um TFT feito a partir dos parâmetros mais adequados, estudados aqui. O dispositivo possui mobilidade na região de saturação igual a $28,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. A tensão de análise da curva de transferência foi de -1,3 V a 2,3 V.

Como perspectiva futura, os resultados aqui apresentados serão utilizados para o desenvolvimento de sensores químicos para detecção de metais pesados e/ou gases orgânicos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Fortunato, E., Barquinha, P., & Martins, R. (2012). Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances. *Advanced Materials*, 24(22), 2945–2986. <https://doi.org/10.1002/adma.201103228>
- [2] Zeimpekis, I., Papadimitriou, K. I., Sun, K., Hu, C., Ashburn, P., Morgan, H., & Prodromakis, T. (2017). A sub-30 mV resolution thin film transistor-based nanoribbon biosensing platform. *Sensors (Switzerland)*, 17(9). <https://doi.org/10.3390/s17092000>
- [3] Knobelspies, S., Bierer, B., Daus, A., Takabayashi, A., Salvatore, G. A., Cantarella, G., Tröster, G. (2018). Photo-induced room-temperature gas sensing with a-IGZO based thin-film

transistors fabricated on flexible plastic foil. *Sensors (Switzerland)*, 18(2). <https://doi.org/10.3390/s18020358>

[4] Sardinha, C. Como funcionam telas flexíveis. Tech Tudo. Disponível em: <<https://www.techtudo.com.br/dicas-e-tutoriais/noticia/2012/07/como-funcionam-telas-flexiveis.html>>. Acessado em: 07/08/2019.

[5] Rezende, S. *Dispositivos Eletrônicos* (2ª ed.). São Paulo: Livraria da Física, 2014.

[6] Eisberg, R. Resnick, R. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.

[7] Abrahams, S. C., & Bernstein, J. L. (1969). Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(7), 1233–1236. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003876>

[8] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.

[9] Abreu, E., Fortunato, E., Branquinho, R. (2015). *Oxide transistors produced by solution : influence of annealing parameters on properties of the insulating*. Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa.

[10] Chinaglia, D. L., Gozzi, G., Alfaro, R. A. M., & Hessel, R. (2008). *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino (Impedance spectroscopy used in a teaching lab)*. 30(4). Retrieved from www.sbfisica.org.br

[11] Branquinho, R., Salgueiro, D., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Martins, R., & Fortunato, E. (2014). Aqueous combustion synthesis of aluminum oxide thin films and application as gate dielectric in GZTO solution-based TFTs. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(22), 19592–19599. <https://doi.org/10.1021/am503872t>

[12] Rahmanian, N., Naderi, S., Supuk, E., Abbas, R., & Hassanpour, A. (2015). Urea finishing process: Prilling versus granulation. *Procedia Engineering*, 102, 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.122>

[13] Merck KGaA. Aluminum Nitrate Nonahydrate, Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=13473-90->

0&interface=CAS%20No.&N=0&mode=partialmax&lang=pt®ion=BR&focus=product&gclid=EAIaIQobChMI4ay0yNWc5gIVFwSRCh3ISAeuEAAYASAAEgIZdfD_BwE>.

Acessado em: 02/12/2019.

[14] Inagaki, C. S. et al. (2015). Utilização do compósito nanoestruturado SiO₂/TiO₂ na fotodegradação de corantes em têxteis com luz solar natural. *Química Nova*, *XY*(00), 1–7.

[15] Fu, Y. Q.; Luo, J.K.; Du, X. Y.; Flewitt, A. J.; Li, Y.; Markx, G. H.; Walton, A. J.; Milne, W. I. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *143*, 606.