



ANGÉLICA DENARDI DE BARROS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE TiO_x E ZnO PARA DISPOSITIVOS
ISFET E SAW**

CAMPINAS

2013

i



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO**

ANGÉLICA DENARDI DE BARROS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE TiO_x E ZnO PARA DISPOSITIVOS
ISFET E SAW**

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora em Engenharia Elétrica, na área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA ANGÉLICA DENARDI DE BARROS
E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ ALEXANDRE DINIZ

CAMPINAS

2013

iii

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B278d Barros, Angélica Denardi de, 1982-
Desenvolvimento de filmes finos de TiO_x e ZnO para dispositivos ISFET e SAW / Angélica Denardi de Barros. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: José Alexandre Diniz.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Biosensores. 2. Ondas acústicas superficiais. 3. Transistores de efeito de campo. 4. Dióxido de titânio. 5. óxido de zinco. I. Diniz, Alexandre José, 1964-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Development of thin titanium oxide and zinc oxide films for ISFET and SAW devices

Palavras-chave em inglês:

Biosensor
Surface acoustic waves
Field-effect transistors
Titanium dioxide
Zinc oxide

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutora em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

José Alexandre Diniz [Orientador]
Roberto Ricardo Panepucci
Leonardo Bresghello Zoccal
Leandro Tiago Manera
Ioshiaki Doi

Data de defesa: 25-02-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

Candidata: Angélica Denardi de Barros

Data da Defesa: 25 de fevereiro de 2013

Título da Tese: "Desenvolvimento de Filmes Finos de TiO_x e ZnO para dispositivos ISFET e SAW"

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Presidente):

José Alexandre Diniz

Dr. Roberto Ricardo Panepucci:

Roberto Ricardo Panepucci

Prof. Dr. Leonardo Breseghello Zoccal:

Leonardo Breseghello Zoccal

Prof. Dr. Leandro Tiago Manera:

Leandro Tiago Manera

Prof. Dr. Ioshiaki Doi:

Ioshiaki Doi

*Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e
Vitória, que sempre estiveram prontos para me
escutar, apoiar e aconselhar, e às minhas irmãs,
Olívia, Maiara e Luana pelos momentos de di-
versão e longas conversas científicas!.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sem o qual nada é possível.

Ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela orientação, pelo apoio na realização deste trabalho e pela amizade;

Ao Dr. Paulo Ventura dos Santos do Paul Drude Institute da Alemanha-Berlim, pela orientação, pelo apoio na realização deste trabalho e pela amizade;

Aos técnicos Mara, Marco, Godoy e Regina, pelos momentos de suporte em laboratório e amizade fora dele;

Aos meus amigos de sala, pela amizade, pelos momentos de descontração e pelas discussões científicas de grande valia durante todo o trabalho;

Aos técnicos Celso e Antonio pela colaboração na deposição dos filmes;

A todos os funcionários do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica (DSIF/UNICAMP), Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP), Paul Drude Institute (PDI-Alemanha), Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP) e Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD) por possibilitar a realização deste trabalho;

A CAPES, ao INCT-NAMITEC/CNPq/FAPESP e ao DAAD, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é a obtenção e caracterização de filmes finos de óxido de titânio (TiO_x) e de óxido de zinco (ZnO) para aplicações em sensores baseados em transistores de efeito de campo elétrico sensíveis a íons (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*- ISFET) e de ondas acústicas de superfície (*Surface Acoustic Waves* – SAW), respectivamente. Desta forma, dois diferentes tipos de sensores foram obtidos.

O primeiro é o sensor químico ISFET, cujos óxidos de porta foram os filmes de TiO_x . Os filmes de Ti foram depositados sobre substrato de Si através do método de evaporação por feixe de elétrons, e, através do método de pulverização catódica (*sputtering*). Em seguida foram oxidados em forno térmico de processamento rápido (RTP). A caracterização estrutural ocorreu através de elipsometria, de microscopia de força atômica, de espectroscopia Raman, de difração de raios-X e de espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda, constatando a estrutura cristalina tetragonal referente à forma rutilo do TiO_2 . A caracterização elétrica da melhor amostra através da curva C-V demonstrou constante dielétrica igual a 8, densidade de estados na interface da ordem de $10^{-10} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ e densidade de corrente da ordem de 10^{-4}A/cm^2 . O MOSFET apresentou tensão Early da ordem de kV, e, resistência de saída da ordem de $\text{M}\Omega$. Este dispositivo possui tensão de limiar igual a 0,30V, corrente de fuga da ordem de 10^{-8}A e transcondutância igual a $12 \mu\text{S}$. O ISFET apresentou sensibilidade em corrente de $63 \mu\text{A/pH}$ e sensibilidade em tensão equivalente a 64mV/pH , valor que encontra-se próximo do esperado de 59mV/pH (limite de Nernst).

O segundo sensor é baseado em ondas acústicas de superfície. Esta tese se dedicou na integração deste sensor sobre substrato de Si, que não sendo piezométrico impossibilita a geração de ondas acústicas. Como alternativa, o ZnO , que é piezométrico, foi depositado sobre um filme fino de SiO_2 sobre Si, tornando viável a confecção de dispositivos do tipo SAW e permitindo o estudo do transporte de cargas aprisionadas nos mínimos e máximos do potencial piezométrico gerado pelo óxido de zinco sobre o Si. O filme de ZnO depositado por *sputtering* foi analisado por difração de raios-X apresentando orientação cristalina hexagonal na direção (0002). A onda acústica foi analisada através dos parâmetros de espalhamento de rede e por interferometria. Na interface SiO_2/Si , onde ocorre o transporte acústico, o campo piezométrico vale $0,56 \text{kV/cm}$. O valor da velocidade de propagação da onda acústica é igual a 4243m/s (obtida por simulação, considerando a frequência de ressonância dos IDTs igual a 750MHz , e o comprimento de onda acústico igual a $5,6 \mu\text{m}$). O transporte de pares elétrons-lacunas gerados por laser foi detectado na região de coleção de cargas da junção lateral p-i-n para distâncias superiores a $50 \mu\text{m}$ e para valores de P_{RF} entre -10dBm e 0dBm . Isto resultou na eficiência de coleção de pares em até 12% (laser sobre a junção), e de 3,5% com o laser $50 \mu\text{m}$ distante da junção.

O desenvolvimento destes sensores sobre substrato de Si permitirá a integração com circuitos de condicionamento de sinais fabricados em tecnologia CMOS.

Palavras-chave: 1. Biosensores. 2. Ondas acústicas superficiais. 3. Transistores de efeito de campo. 4. Dióxido de titânio. 5. Óxido de zinco.

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain and characterize thin titanium oxide (TiO_x) films and zinc oxide (ZnO) films for applications in sensors based on ion sensitive field effect transistors (ISFET) and surface acoustic waves (SAW), respectively. In this way, two different types of sensors were obtained.

The first is the chemical sensor ISFET, with TiO_x as gate oxides. Ti films were deposited on Si substrate by electron beam evaporation and *sputtering*. Then, the Ti films were oxidized in rapid thermal processing oven (RTP). The Structural characterization occurred through ellipsometry, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and x-ray absorption near edge spectroscopy, denoting the tetragonal crystal structure of the rutile form of TiO_2 . Electrical characterization of the best sample through the C-V curve showed dielectric constant equal to 8, interface states density in the order of $10^{-10} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ and current density of the order of $10^{-4} / \text{cm}^2$. The MOSFET presented Early voltage in the order of kV, and output resistance in order of $\text{M}\Omega$. This device has threshold voltage equal to 0.30V, leakage current on the order of 10^{-8}A and transconductance equal to $12 \mu\text{S}$. The ISFET presented current sensitivity equal to $63 \mu\text{A}/\text{pH}$ and voltage sensitivity equivalent to $64 \text{mV}/\text{pH}$, which is close to the expected $59 \text{mV}/\text{pH}$ determined by the Nernst limit.

The second sensor is based on surface acoustic waves. This thesis was devoted to the integration of this sensor on the Si substrate, which is not piezoelectric and therefore doesn't allow the generation of acoustic waves. Alternatively, the ZnO which is piezoelectric, when deposited on a thin film of SiO_2 on Si, make possible the manufacture of SAW devices and allows the study of carriers transport trapped in the minimum and maximum of the piezoelectric potential generated by the zinc oxide on Si. The ZnO film deposited by *sputtering* was analyzed by x-ray diffraction showing hexagonal crystalline orientation in the direction (0002). The acoustic wave was analyzed through the network analyzer (scattering parameters) and the interferometer. In SiO_2/Si interface, where transport occurs, the piezoelectric field is 0, $56 \text{kV}/\text{cm}$. the value of the acoustic wave propagation speed is equal to $4243 \text{m}/\text{s}$ (obtained by simulation, considering the IDTs resonance frequency equal to 750MHz and the acoustic wavelength equal to $5.6 \mu\text{m}$). The carrier transport of electrons-holes generated by the incidence of a laser was detected in the collection region of the lateral p-i-n junction for distances exceeding $50 \mu\text{m}$ and P_{RF} values between -10dBm and 0dBm . This resulted in a collection efficiency up to 12% (laser on the junction), and 3.5% when the laser was $50 \mu\text{m}$ away from the junction.

The development of these sensors on Si substrate will allow integration with signal conditioning circuits manufactured in CMOS technology.

Keywords: 1. Biosensor. 2. Surface acoustic waves. 3. Field-effect transistors. 4. Titanium dioxide . 5. Zinc oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Representação esquemática de um ISFET[1].	4
Figura 2-1 - Esquema de um MOSFET.....	11
Figura 2-2 - A) Esquema de um dispositivo FET para a detecção de DNA [2] e B) esquema de um transistor para a detecção de impulsos elétricos provenientes de neurônios [3].	16
Figura 2-3- A) Representação esquemática de uma onda acústica de superfície e B) representação esquemática de um transdutor interdigitado do tipo <i>single-finger</i>	19
Figura 2-4 - Exemplo de uma sensor de onda acústica onde (1) representa a amostra líquida, (2) o substrato, composto de um cristal piezoeletrico, (3) são os transdutores interdigitados, (4) a onda acústica de superfície do tipo shear, (5) representam os anticorpos[14].	21
Figura 3-1 – Etapas do processo de construção e caracterização dos capacitores MOS.....	24
Figura 3-2 – Etapas I.A, I.B e I.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação iônica para ajuste de V_T	28
Figura 3-3 – Etapas II.A à II.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação de fonte e dreno.	30
Figura 3-4 – Etapas III.A à III.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Abertura de fonte, dreno e porta.	31
Figura 3-5 – Etapas IV.A à IV.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição do óxido de porta.	32
Figura 3-6 – Etapas V.A à V.G do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Definição dos contatos.	33
Figura 3-76 – Etapa VI.A do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição de alumínio nas costas da lâmina.	34
Figura 3-8 – Processo de fabricação de dispositivo para detecção de transporte de cargas por ondas acústicas de superfície: Etapa I - Brasil.	39
Figura 3-9 – Processo de fabricação de dispositivo para detecção de transporte de cargas por ondas acústicas de superfície: Etapa II - Alemanha.	40
Figura 3-10 – Amostras dos dispositivos para a detecção de transporte acústico de cargas A) depois de serem serradas, B) imagem feita por microscópio óptico após serrada e C) amostra montada pronta para ser medida.	41

Figura 4-1 - Gráfico do deslocamento Raman das amostras de Ti a) depositadas por <i>sputtering</i> e b) evaporadas com posterior RTP.	47
Figura 4-2 - Gráfico da difração de raios-X das amostras de Ti a) depositadas por <i>sputtering</i> e b) evaporadas com posterior RTP.	49
Figura 4-3- Gráfico da absorção de raios-X próximo da borda da amostra de Ti evaporada com posterior RTP.	51
Figura 4-4 - Gráfico de AFM das amostras a) SP_600, b) SP_960, c) EB_600 e d) EB_960.	52
Figura 4-5 - Gráfico da difração de raios-X a) da amostras de ZnO e b) curva de rocking do pico (0002) do ZnO em $\theta=17,16^\circ$	53
Figura 4-6 – Representação esquemática da amostra utilizada para a obtenção dos parâmetros-S.	55
Figura 4-7 – Gráfico dos Parâmetros-S da amostra de ZnO/SiO ₂ /Si.	56
Figura 4-8 - Interferômetro usado para medir a amplitude do deslocamento da superfície induzido pela onda acústica[5].	57
Figura 4-9 – Resultado da análise de Interferometriacaracterização elétrica caracterização elétrica dos filmes de TiO _x	57
Figura 4-10 – Curvas C-V das estruturas MOS.	60
Figura 4-11 – Curvas JG-V das estruturas MOS.	60
Figura 4-12 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP_20_600_T.	63
Figura 4-13 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP20600/SiO ₂ _T.	63
Figura 4-14 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP_20_960_T.	63
Figura 4-15 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP20960/SiO ₂ _T.	63
Figura 4-16 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB_10_600_T.	63
Figura 4-17 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB10600/SiO ₂ _T.	63
Figura 4-18 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB_10_960_T.	64
Figura 4-19 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB10960/SiO ₂ _T.	64
Figura 4-20 – Curva I _{DS} -V _{DS} da amostra SP_20_600_T.	65
Figura 4-21 – Curva I _{DS} -V _{DS} da amostra SP20600/SiO ₂ _T.	65
Figura 4-22 – Curva I _{DS} -V _{DS} da amostra SP_20_960_T.	65
Figura 4-23 – Curva I _{DS} -V _{DS} da amostra SP20960/SiO ₂ _T.	65
Figura 4-24 – Curva I _{DS} -V _{DS} da amostra EB_10_960_T.	66

Figura 4-25 – Curva I_{DS} - V_{DS} da amostra EB10960/ SiO_2 _T.....	66
Figura 4-26 – Curvas G_m/I_{DS} x V_{GS} das amostras SP_20_600_T e SP20600/ SiO_2 _T.	68
Figura 4-27 – Curvas G_m/I_{DS} x V_{GS} das amostras SP_20_960_T e SP20960/ SiO_2 _T.	68
Figura 4-28 – A) Arranjos de 78 ISFETs com filme de TiO_x como elemento sensor ao íon H^+	69
Figura 4-29 – Curva I_{DS} - V_{DS} do ISFET SP_20_960_I para A) solução de pH 4 B), solução de pH 7 e C) solução de pH 10.	69
Figura 4-30 – A) Curva I_D - V_{DS} do ISFET SP_20_960_I para $V_G=5V$ aplicados nas soluções de pH 4, 7 e 10; e B) Curva I_D -pH do ISFET SP_20_960_I para $V_{DS}=1,5V$	70
Figura 4-31 – A) Curva I_D - V_{GS} do ISFET SP_20_960_I nas soluções de pH 4, 7 e 10; e B) Curva V_T -pH do ISFET SP_20_960_I.....	71
Figura 4-32 – a) Esquema do dispositivo utilizado para detectar o transporte acústico eletricamente onde o contato n é destacado em verde e o contato p em vermelho b) esquema da modulação das bandas de condução e de valência pelo potencial piezométrico da SAW e c) layout do dispositivo construído.....	72
Figura 4-33 – A) Curva de Corrente em função da Tensão em função da temperatura e B) Curva da corrente de escuro em função da Temperatura para tensão igual a -1V.....	74
Figura 4-34 – Esquema do dispositivo e da região iluminada pelo laser para execução da medida.	75
Figura 4-35 – a) Gráfico da Corrente em função da Tensão aplicada na junção p-i-n para diferentes intensidades luminosas e b) Corrente em função da intensidade luminosa para a junção polarizada em -1V.	75
Figura 4-36 – A) Curva de S11 em função da Frequência e B) Curva da corrente em função da Frequência.	77
Figura 4-37 – Simulação do campo piezométrico F_x e do potencial piezométrico Φ_{SAW} em função da profundidade z no Si.....	78
Figura 4-38 – Esquema do dispositivo e da região iluminada pelo laser para execução da medida.	79
Figura 4-39 – Gráfico da Corrente em função da PRF aplicada aos IDTs em 100K.	81
Figura 4-40 – Gráfico da Corrente em função da PRF aplicada aos IDTs em 300K.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Indicadores químicos de saúde [1].....	10
Tabela 3-1– Nomenclatura adotada para as amostras com estruturas TiO_x/Si e SiO_2/Si	26
Tabela 3-2 – Parâmetros de deposição dos filmes de alumínio através do sistema <i>sputtering</i>	26
Tabela 3-3 – Processo de oxidação úmida.....	29
Tabela 3-4– Processo de recozimento.	30
Tabela 3-5 – Parâmetros de deposição dos filmes de titânio através da evaporadora <i>e-beam</i>	32
Tabela 3-6 – Nomenclatura dos filmes utilizada na caracterização estrutural.	35
Tabela 3-7 – Nomenclatura dos dispositivos e suas respectivas amostras.	36
Tabela 3-8 – Processo de oxidação úmida.....	37
Tabela 3-9 – Parâmetros de deposição dos filmes de óxido de zinco através do sistema <i>sputtering</i>	38
Tabela 4-1 – Espessura e índice de refração dos filmes de TiO_x	44
Tabela 4-2 – Análise dos dados das imagens de AFM.	51
Tabela 4-3 – Dados das amostras SP_20_600_C.	59
Tabela 4-4 – Dados das amostras SP_20_960_C.	59
Tabela 4-5 – Dados das amostras Si_960_C.	59
Tabela 4-6 – Dados das amostras com 2min de recozimento extraídos das curvas C-V.	62
Tabela 4-7 – Dados das amostras com 2min de recozimento extraídos através da análise do MOSFET.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica);
BioFET	Biological Field Effect Transistor;
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;
CCS	Centro de Componentes Semicondutores;
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposição química em fase vapor);
DAAD	Deutscher Akademischer Austauschdienst (Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico);
DRX	Difração de Raios-X;
DSIF	Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica;
EnFET	Enzyme Field Effect Transistor;
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure;
FET	Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo);
IDT	Interdigital Transducer (Transdutor Interdigitado);
ISFET	Ion Sensitive Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo Sensível à Íon);
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;
LPD	Laboratório de Pesquisa em Dispositivos;
MOS	Metal-Óxido-Semicondutor;
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor);
PDI	Paul Drude Institute;
pH	Potencial hidrogênionico;
PVD	Physical Vapor Deposition (Deposição física em fase vapor);
QCM	Quartz Cristal Microbalance (Micro balanças de Cristal de Quartzo);
RF	Radiofrequência;
RTO	Rapid Thermal Oxidation (Oxidação Térmica Rápida);
RTP	Rapid Thermal Process (Processo Térmico Rápido);
SAW	Surface Acoustic Waves (Ondas acústicas de superfície);
SH SAW	Shear Surface Acoustic Waves;
SPR	Surface Plasmon Resonance (Ressonância de Plasmons de Superfície);

XAFS	X-Ray Absorption Fine Structure (Raios X de Estrutura Fina);
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure (Espectro de Absorção de Raios-X Próximo da Borda);
V_{DS}	Tensão de dreno;
I_G	Corrente de porta;
I_{DS}	Corrente de dreno;
V_{GS}	Tensão de porta;
V_A	Tensão de Early;
g_m	Transcondutância;
g_M	Transcondutância máxima;
V_T	Tensão de limiar;
sub- V_T	Tensão de sub-limiar;
J_G	Densidade de corrente de porta;
μ	Mobilidade;
μ_M	Mobilidade máxima no canal;
η	Índice de refração;
λ	Comprimento de onda;
S	Inclinação da curva $\log I_D \times V_{GS}$;
T	Tempo ótimo de sinterização;
L	Comprimento do canal;
L_{eff}	Comprimento do canal efetivo;
W	Largura do canal;
Q_o/q	Densidade de carga efetiva no óxido;
ϵ_{ox}	Constante dielétrica ou permissividade elétrica do óxido;
ϵ_o	Permissividade elétrica do espaço livre;
ϵ_{si}	Permissividade elétrica no silício;
R_S	Resistência série;
V_{FB}	Tensão de banda plana;
t_{ox}	Espessura medida por elipsometria;
E_C	Energia do limite inferior da banda de condução;
E_{FS}	Energia do nível de Fermi no semiconductor tipo-p;
E_{FM}	Energia do nível de Fermi no metal;
E_V	Energia do limite superior da banda de valência;

E_i	Energia do nível de Fermi no semiconductor intrínseco;
$E_G=E_C-E_V$	Magnitude da energia da banda proibida;
E_{VAC}	Energia de referência no nível de vácuo;
χ_S	Afinidade eletrônica do semiconductor;
χ_{OX}	Afinidade eletrônica do óxido;
Ψ_S	Potencial de superfície do semiconductor;
$\Psi_f=(E_i-E_{FS})/q$	Potencial de Fermi;
W_d	Largura da região de depleção;
C_{Max}	Capacitância máxima;
C_{Min}	Capacitância mínima;
C_{sd}	Capacitância da região de depleção;
C_{ma}	Capacitância medida na região de acumulação;
C_C	Capacitância corrigida;
EOT	Espessura equivalente ao óxido de silício;
C_{ox}	Capacitância no óxido;
pH	Potencial hidrogênionico;
I_{off}	Corrente de fuga;
P_{RF}	Potencia de radiofrequência;
Sub- V_T	Região de Sub-Limiar
α_{H^+}	Atividade de Íons Hidrogênio
H^+	Concentração dos Íons
χ^{sol}	Potencial de Dipolo de Superfície do Solvente
Ψ	Potencial da Interface Óxido-Solução
Φ_M	Função Trabalho do Metal
Φ_S	Função Trabalho do Semiconductor
q	Carga Elementar
Q_{SS}	Cargas na Superfície do Semiconductor
Q_{Ox}	Cargas na Interface Óxido-Semiconductor
Q_B	Cargas na Região de Depleção do Semiconductor
ϕ_f	Nível de Fermi
E_{REF}	Potencial Constante do Eletrodo de Referência,
α	Parâmetro de Sensibilidade Adimensional

β_{int}	Capacidade Intrínseca de Buffer,
T	Temperatura;
k	Constante de Boltzmann;
λ_{SAW}	Comprimento de Onda da Onda Acústica de Superfície;
$\hbar\omega_L$	Energia do Fóton;
P_l	Intensidade da Luz Incidente;
R	Refletividade;
I_L	Intensidade Luminosa;
η	Eficiência de Coleção Interna de Fótons
S_{11}	Reflexão;
S_{21}	Transmissão;
μ_e	Mobilidade dos Elétrons no Silício
μ_h	Mobilidade das Lacunas no Silício
F_X	Campo Piezelétrico;
Φ_{SAW}	Potencial Piezelétrico ;
P_{SAW}	Potencial Acústico Efetivo;
ω_0	Comprimento da Abertura do IDT;
$S_{11}^{(res)}$	Coefficiente de Reflexão de RF na Ressonância;
$S_{11}^{(non-res)}$	Coefficiente de Reflexão de RF fora da Ressonância;
V_P	Tensão Aplicada ao Contato p;
V_N	Tensão Aplicada ao Contato n;
V_{PN}	Tensão Aplicada entre os Contatos p e n;
I_{PN}	Corrente entre os contatos p e n;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	1
1.2 MOTIVAÇÃO	3
1.3 APRESENTAÇÃO	6
2 SENSORES	9
2.1 INTRODUÇÃO	9
2.2 ISFETS	11
2.2.1 Introdução	11
2.2.2 Estado da arte	14
2.3 SENSORES ACÚSTICOS	17
2.3.1 Introdução	17
2.3.2 Estado da arte	19
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS UTILIZANDO OS FILMES DE TiO_x	23
3.1.1 Obtenção dos capacitores MOS e dos filmes de TiO_x	23
3.1.2 Obtenção dos transistores metal-óxido-semicondutor de efeito de campo (MOSFETs) e dos transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs)	28
3.1.3 Descrição esquemática dos filmes de TiO_x, capacitores MOSFETs e ISFETs	35
3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PARA INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE AMBIPOLAR SOBRE S_1 ATRAVÉS DE SAW	37
4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	43
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE TiO_x	43
4.1.1 Resultados de elipsometria	43
4.1.2 Espectroscopia Raman	45
4.1.3 Difração de raios-X	47
4.1.4 Espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda	49
4.1.5 Microscopia de força atômica	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE ZNO	53
4.2.1 Difração de raios-X	53
4.2.2 Reflexão de rádio frequência (RF)	54

4.2.3 Interferometria	56
4.2.4 Caracterização elétrica dos filmes de TiO_x	58
4.2.5 Caracterização elétrica dos transistores MOSFETs	61
4.2.6 Caracterização elétrica dos transistores ISFETs	68
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS PARA O TRANSPORTE ACÚSTICO DE CARGAS	72
4.3.1 Descrição geral da montagem experimental	72
4.3.2 Caracterização elétrica da junção p-i-n.....	73
4.3.3 Caracterização elétrica dos IDTs	76
4.3.4 Detecção do transporte de cargas	79
4.3.5 Dependência do transporte de cargas com relação à potência acústica	80
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	83
6 REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo procura mostrar de forma sucinta ao leitor o objetivo desta tese (1.1 Objetivo), fornecer o embasamento teórico que motivou o estudo (1.2 Motivação) e apresentar como este trabalho foi organizado (1.3 Apresentação).

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a obtenção e caracterização de filmes finos de óxido de titânio (TiO_x) e de óxido de zinco (ZnO) para aplicações em sensores baseados em efeito de campo elétrico, como, transistor de efeito de campo sensível à íons (do inglês *Ion Sensitive Field Effect Transistor* - ISFET) e de ondas acústicas de superfície (do inglês *Surface Acoustic Waves* – SAW), respectivamente. Dentro deste objetivo, dois diferentes tipos de sensores foram obtidos. O primeiro deles, é o sensor químico baseado em um dispositivo de efeito de campo denominado ISFET. Para a obtenção do ISFET, foram testados em dispositivos MOS diferentes filmes finos de óxido de titânio (TiO_x) como óxido de porta. Estes filmes de TiO_x foram obtidos por duas vias. A primeira consistiu da deposição de titânio através do método de evaporação por feixe de elétrons sobre substrato de silício, seguida de oxidação em forno térmico de processamento rápido (RTP). A segunda via consistiu da deposição de titânio através do método *sputtering* sobre substrato de silício, seguida de oxidação em forno térmico de processamento rápido. Os filmes foram caracterizados estruturalmente através de elipsometria (espessura e índice de refração), espectroscopia Raman (ligações químicas), microscopia de força atômica (rugosidade de superfície) e difração de raios-X (estrutura cristalina).

Para caracterização elétrica foram fabricados capacitores e transistores de efeito de campo com estrutura de porta metal-óxido-semicondutor (do inglês *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor* - MOSFET), tendo como dielétrico de porta tanto os filmes de TiO_x , como os filmes compostos de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_x$. Dos capacitores foram obtidas as medidas capacitância versus tensão (curva CxV), para a extração dos valores de espessura, constante dielétrica e densidade de carga efetiva. Do gráfico da corrente versus tensão (IxV), foi obtida a corrente de fuga pelo dielétrico. Dos transistores foi obtida: da curva $I_{DS} \times V_{DS}$ considerando diferentes valores de tensão de

porta (V_{GS}) a tensão de *Early* (V_A), da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ a curva $g_m \times V_{GS}$, através da qual foi possível obter o valor de transcondutância máxima (g_m) e da curva $\log I_{DS} \times V_{GS}$ na região de sub-limiar (sub- V_T) a corrente de fuga, denominada I_{off} . Os ISFETs foram caracterizados com o auxílio de um pseudo eletrodo de referência[1] e soluções de pH 4, pH7 e pH10. Para cada solução foram medidas curvas $I_{DS} \times V_{DS}$, das quais pode ser extraída a sensibilidade em corrente em função do pH, e as curvas $I_{DS} \times V_{GS}$, das quais pode ser extraída a sensibilidade em tensão em função do pH.

O segundo sensor estudado é um dispositivo baseado em ondas acústicas de superfície. Mais especificamente, esta tese se dedicou a estudar a integração deste tipo de dispositivo sobre substrato de silício, para futuras aplicações em sensores de massa e dispositivos fotônicos de transporte de carga. A grande dificuldade na integração deste tipo de dispositivo reside no fato do silício não ser um material piezelétrico, o que não possibilita a geração de ondas acústicas neste material. Como alternativa, o óxido de zinco, que é um material piezelétrico, foi depositado sobre um filme fino de óxido de silício (obtido através da oxidação térmica do substrato de silício). Esta configuração tornou viável a confecção de dispositivos do tipo SAW sobre silício possibilitando estudar a geração de ondas acústicas sobre este material que não é piezelétrico, assim como o transporte acústico de carga sobre o mesmo.

Com o intuito de provar o transporte acústico de cargas no silício, foram construídos detectores de fótons baseados no transporte acústico de cargas.

A operação do detector de fótons é baseada na medida do número de elétrons e de lacunas gerados em uma camada semicondutora por um pulso de luz, distante da região de detecção de cargas de uma junção do tipo p-i-n. Pares elétrons-lacunas gerados opticamente são capturados nas regiões positivas e negativas do potencial piezelétrico, respectivamente. O potencial piezelétrico é inerente à onda acústica e possibilita o transporte de cargas, que se movem com a velocidade acústica. Os portadores de carga são então, transportados para a região de detecção de carga, uma junção p-i-n[2], onde os mesmos são registrados por um circuito externo.

A caracterização da geração de ondas acústicas através de transdutores interdigitados utilizando ZnO como material piezelétrico depositado sobre Si foi feita através da obtenção dos parâmetros de espelhamento de rede, denominados parâmetros S. A junção p-i-n foi caracterizada através da obtenção da curva corrente versus tensão ($I \times V$) em função da temperatura, na ausência e na presença de luz. O transporte de cargas foi confirmado através de curvas de corrente versus a

potência de RF aplicada ($I_{P_{RF}}$) aos transdutores interdigitados (do inglês *interdigital transducer* – IDT), e através da variação desta corrente em função da distância entre o ponto de geração de pares elétrons-lacuna e sua detecção na junção p-i-n.

Esta etapa da pesquisa foi desenvolvida no Paul Drude Institut (PDI) em Berlim, na Alemanha, sob a supervisão do Dr. Paulo Ventura dos Santos dentro do programa conjunto entre a CAPES, Cnpq e DAAD de doutorado sanduíche.

1.2 MOTIVAÇÃO

A motivação para a obtenção dos filmes de TiO_x é a utilização futura dos mesmos como dielétricos de porta de transistores ISFET (Figura 1.1) com aplicação na área médica[3]. Isto é possível porque o TiO_x é um material biocompatível, o que permite a imobilização de agentes biológicos neste material para a confecção de biosensores. Neste contexto, filmes finos de TiO_x obtidos através da evaporação de Ti por evaporação por feixe de elétrons seguida de oxidação térmica rápida já foram estudados com sucesso [4]. Por isso, estes filmes foram reproduzidos nesta tese e comparados com filme de TiO_x obtidos por uma nova via. Neste caso, filmes finos de Ti foram depositados por *sputtering* e oxidados através da oxidação térmica rápida. Os óxido descritos foram aplicados em dispositivos baseados no efeito de campo, com destaque na construção do ISFET. A grande diferença entre um ISFET e um MOSFET convencional está na ausência do eletrodo sobre o óxido de porta do dispositivo, conforme mostra a Figura 1-1. No caso de um ISFET é a solução (de material químico ou biológico), que ao entrar em contato com o óxido de porta, funciona como o eletrodo, induzindo o canal no semiconductor e possibilitando a condução de corrente elétrica entre fonte e dreno. Por isso, a escolha do óxido de porta é de grande importância, uma vez que o mesmo deve apresentar estabilidade química ao entrar em contato com a substância que se deseja quantificar (analito) na solução que será medida. No caso do ISFET, o parâmetro que é medido é o potencial hidrogeniônico (pH) da solução, e sua importância está relacionada ao fato de que muitos processos bioquímicos dependem do seu valor ou resultam na liberação ou no consumo de prótons promovendo a alteração do pH[5], [6].

O pH indica a acidez ou a alcalinidade de uma solução e é definido como o cologaritmo decimal da atividade de íons hidrogênio (α_{H^+}) [6]:

$$pH = -\log_{10}[\alpha_{H^+}] \quad (1.1)$$

Quando as soluções são diluídas (menores do que 0,1M), o valor do coeficiente de atividade se aproxima de 1, portanto, os valores das atividades se aproximam dos valores das concentrações e a equação acima pode ser descrita em função concentração dos íons H^+ :

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (1.2)$$

Desta forma, o dielétrico de porta escolhido para a aplicação como sensor de pH deve realizar medidas em meios ácidos e básicos e, ser capaz de formar pontes de hidrogênio. Esta capacidade está associada aos átomos que possuem maior eletronegatividade como o flúor, oxigênio e o nitrogênio. A medida da variação do pH tem grande importância na área médica, uma vez que o pH do sangue e dos tecidos de um indivíduo saudável é normalmente mantido dentro de uma estreita faixa de valores (que varia em torno de 7,4), de modo que, pequenas variações destes valores levam ao diagnóstico de doenças[5].

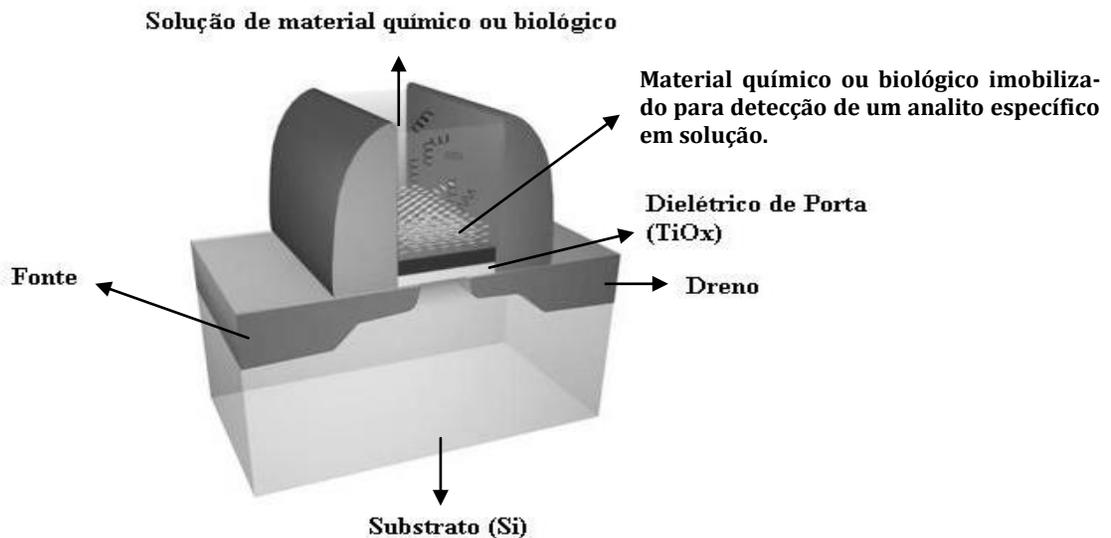


Figura 1-1 Representação esquemática de um ISFET[1].

Dentro deste contexto, a grande vantagem em ter o óxido de titânio como óxido de porta reside no fato do mesmo apresentar compatibilidade com substâncias biológicas. Estudos aplicando o óxido de titânio em recobrimento de próteses [7] e como matrizes para cultura de células [8], [9] foram muito bem sucedidos, o que atribui ao mesmo grande potencial para futuras aplicações como biossensor (quando a superfície do óxido deve ser modificada através da adsorção de um agente biológico responsável pela detecção de uma substância específica) [10–13].

Assim sendo, esta tese se propõe a apresentar os resultados da caracterização de filmes finos de TiO_x obtidos de forma inédita, através da deposição de filmes finos de Ti seguida de oxidação térmica rápida. Este estudo é importante, pois as propriedades físico-químicas do TiO_2 são fortemente dependentes do método empregado na obtenção do óxido e das condições de seu processamento, que influenciam a estrutura cristalina, a área superficial, a porosidade, a largura de banda e a densidade de hidroxilas superficiais. A densidade de hidroxilas superficiais do filme fino é de grande importância para a aplicação do TiO_2 como sensor de pH, pois este sensor deve realizar medidas em meios ácidos e básicos e, além disso, ser capaz de formar pontes de hidrogênio. Esta capacidade está associada aos átomos que possuem maior eletronegatividade como o flúor, oxigênio e o nitrogênio. Esta característica possibilita a utilização do TiO_2 como óxido de porta no dispositivo ISFET e abre a oportunidade de uma nova linha de pesquisa, aplicando o dispositivo obtido na área de biossensores (quando a superfície do óxido de porta é modificada para a detecção de um agente biológico específico).

Nesta tese, também será estudada a integração da tecnologia de ondas acústicas de superfície com dispositivos sobre substratos de silício. As aplicações em sensores se baseiam no fato de que qualquer alteração nas características do caminho da propagação (causadas, por exemplo, pela adsorção de uma substância) afeta a velocidade e/ou amplitude da onda [14]. Estas alterações podem ser monitoradas através da medida da frequência ou das características de fase do dispositivo e podem então ser correlacionadas às alterações físicas (sensores de pressão, temperatura, torque e etc.) ou químicas (biossensor)[14–18] do material. Entretanto, nesta tese, nenhuma aplicação como biossensor será demonstrada, apesar de a tecnologia estudada possibilitar a transferência do conhecimento adquirido para a construção deste tipo de sensor. Mais especificamente, apresentaremos o processo de transporte acústico de elétrons e lacunas fotogerados em silício através da construção de detectores de fótons. Nestes detectores, os portadores de carga fotogerados no semicondutor são separados espacialmente através de campos de ondas acústicas de super-

ficie e transportados para pequenas áreas de detecção de cargas, onde serão coletados em regiões dopadas (junção p-i-n) e medidos eletricamente por um circuito externo. Para tanto, foram depositados filmes piezelétricos de ZnO sobre substratos de silício com propriedades bem definidas e necessárias para a geração e propagação de ondas do tipo SAW utilizando transdutores interdigitais. Os dispositivos foram então utilizados para investigar o transporte por ondas acústicas de elétrons e lacunas fotogerados sobre o silício. O grande interesse em integrar dispositivos acústicos à tecnologia do silício reside na possibilidade de produzir dispositivos fotônicos em larga escala, utilizando uma tecnologia de produção já difundida e que atualmente domina o mercado. Isto possibilitaria a redução do custo destes dispositivos, aumentaria as opções de aplicação de dispositivos fotônicos e conseqüentemente expandiria este campo de pesquisa. Além disso, o transporte acústico de cargas oferece novas funcionalidades para dispositivos fotônicos e foi empregado na construção de detectores de fótons. Em um estágio posterior, as áreas de coleção podem ser substituídas por transistores de um único elétron, tal como recentemente proposto para estruturas sobre substratos de GaAs[19].

Esta etapa da pesquisa foi desenvolvida no Paul Drude Institut (PDI) em Berlim, na Alemanha, no formato de doutorado sanduíche financiado pelo programa da CAPES-Cnpq-DAAD, sob a supervisão do Dr. Paulo Ventura dos Santos. O desenvolvimento deste projeto propiciou o início da colaboração entre o CCS e o PDI, além de agregar o conhecimento de uma linha de pesquisa ainda recente no Brasil, que poderá futuramente ser aplicado no desenvolvimento de sensores de ondas acústicas voltados à biomedicina, como será embasado nesta tese.

1.3 APRESENTAÇÃO

Esta tese foi dividida em seis capítulos. Segue abaixo uma breve descrição da cada um deles.

- **Capítulo 1 – Introdução:** descreve os fatores que levaram à escolha do tema desta tese e apresenta de forma sucinta o que será apresentado nos capítulos seguintes e como será apresentado;

- **Capítulo 2 – Sensores:** procura esclarecer a teoria envolvida neste trabalho além de destacar qual o estado da arte do tema desta tese;

- **Capítulo 3 - Procedimento Experimental:** apresenta de forma detalhada as etapas de fabricação dos filmes de TiO_x obtidos, tanto pela deposição do Ti pela evaporadora por feixe de elétrons quanto pelo *sputtering*, ambas as deposições seguidas de oxidação térmica rápida. Descreve de forma detalhada todo o processo para aquisição das amostras utilizadas na caracterização estrutural dos filmes de TiO_x , assim como o processo para a obtenção de todos os dispositivos estudados: o capacitor MOS, o transistor nMOSFET, o ISFET. Também descreve de forma detalhada o dispositivo para o estudo do transporte de pares elétron-lacuna;

- **Capítulo 4 – Caracterização Estrutural:** apresenta os resultados e discussões da caracterização estrutural dos filmes de TiO_x através de elipsometria (espessura e índice de refração), espectroscopia Raman (ligações químicas), microscopia de força atômica (rugosidade de superfície) e difração de raios-X (estrutura cristalina), além da caracterização estrutural do filme piezelétrico de ZnO através da difração de raios-X (estrutura cristalina), determinação dos parâmetros S (transmissão e reflexão da onda acústica e determinação da frequência de ressonância de forma experimental) e interferometria.

- **Capítulo 5 – Caracterização Elétrica:** Para caracterização elétrica dos dispositivos MOS são apresentados os resultados das medidas capacitância-tensão (espessura, constante dielétrica e densidade de carga efetiva), corrente-tensão (corrente de fuga pelo dielétrico) e apresenta a caracterização elétrica dos transistores MOSFET tendo como dielétrico de porta os filmes de TiO_x . Apresenta também a sensibilidade em corrente e tensão do ISFET construído. Finalmente, o transporte acústico de cargas é demonstrado em função da potência de RF aplicada nos IDTs, da distância do local de geração dos pares elétron-lacuna e do potencial aplicado à junção p-i-n.

- **Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas:** apresenta as conclusões dos resultados da caracterização estrutural dos filmes e da caracterização elétrica dos dispositivos obtidos, e finalmente, apresenta as perspectivas deste trabalho;

- Referências bibliográficas

2 SENSORES

2.1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe na área médica uma necessidade crescente do desenvolvimento de biossensores para a análise diagnóstica de modo rápido e confiável[20].

Estes biossensores possuem a característica de converter uma informação química em um sinal elétrico através de medidas de concentrações, de pressões parciais e de atividades de átomos, moléculas ou íons biologicamente relevantes. Neste contexto, o termo biossensor está associado ao fato de que a informação química que o sensor detecta é um sinal resultante de um processo bioquímico. Como cada reação possui um processo químico peculiar, todo biossensor necessita do desenvolvimento de sensor dedicado. Em outras palavras, um sensor químico é um dispositivo que contém dois componentes básicos, geralmente ligados em série, sendo um deles um sistema de reconhecimento químico (denominado receptor) e o outro um transdutor físico-químico. Quando o receptor utiliza um mecanismo de reconhecimento bioquímico, tem-se um biossensor[10], [20], [21].

Desta forma, têm sido desenvolvidos biossensores para a detecção de glicose, colesterol, lactato, uréia, creatinina, ácido úrico, hemoglobina, entre outros[22–25]. Este desenvolvimento ocorre impulsionado pelo avanço de técnicas advindas da interação de pesquisas em diversas áreas do conhecimento, entre elas: física, química, engenharia e biologia. Alguns fatores que impulsionaram o avanço dos sensores em biomedicina são[5]:

- O aumento do conhecimento de bases bioquímicas da biologia no que diz respeito à caracterização do normal e do patológico;
- Rápidos avanços na biotecnologia e na engenharia genética;
- A diminuição dos custos de dispositivos sofisticados devido à tecnologia dos microprocessadores;
- Redução na dimensão dos sensores devido ao advento à tecnologia de microfabricação do silício e de fibras ópticas;
- O avanço no desenvolvimento de sensores em todas as áreas;
- O avanço dos biomateriais;

- A pressão na redução de custos nos cuidados médicos através de tratamento eficiente e menor permanência em hospitais.

Assim sendo, todos estes avanços têm levado ao desenvolvimento de sensores que beneficiaram não só a área médica, mas também a indústria automotiva e aeroespacial, as áreas de processamento químico e bioquímico e de monitoramento ambiental[5].

Os sensores podem ser separados de forma geral em duas categorias: sensores físicos e sensores químicos. Parâmetros físicos de importância em biomedicina incluem pressão, volume, fluxo, potencial elétrico e temperatura, dentro dos quais, pressão, temperatura e fluxo são os de maior relevância clínica. Sensores químicos envolvem geralmente a determinação da concentração de espécies químicas contidas em um volume de gás, líquido ou tecido. As espécies podem variar de tamanho, desde um íon H⁺ até um patógeno vivo. Quando a espécie é complexa, uma interação com outro agente biológico é necessária para reconhecer a mesma e desta forma a dificuldade na confecção do sensor aumenta[20], [26]. A Tabela 2-1 apresenta de forma didática o nível de dificuldade apresentada na confecção do dispositivo em função da espécie a ser detectada.

Tabela 2-1 - Indicadores químicos de saúde [1].

Dimensão/Dificuldade	Espécie
Pequena/Simples	pH
↓	Eletrólitos (íons)
↓	Gases no sangue
↓	Drogas e neurotransmissores
↓	Hormônios
↓	Proteínas (anticorpos e enzimas)
↓	Vírus
↓	Bactérias
↓	Parasitas
Grande/Complexa	Tumores

Quando uma espécie complexa é utilizada pelo sensor na detecção de um agente biológico, o sensor é denominado biossensor.

A grande utilidade em monitorar compostos no corpo humano motivou grande esforço no desenvolvimento de uma variedade de biossensores (amperométricos, potenciométricos, ópticos, piezelétricos, calorimétricos entre outros) baseados em diferentes princípios de detecção[27].

Dentro desta grande variedade de sensores, esta tese se dedica à etapa inicial do estudo de dois deles: os transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs) e os sensores piezelétricos baseados em ondas acústicas de superfície (SAW).

2.2 ISFETS

2.2.1 Introdução

Propusemos-nos a estudar o transistor de efeito de campo sensível a íons fabricado por Bergveld[28], [29]. Em 1970, Piet Bergveld mostrou que FETs poderiam ser configurados como sensores, e até como biossensores, baseados no efeito de campo que espécies eletricamente carregadas podiam gerar na superfície da porta do transistor [28], [29]. Este foi o primeiro sensor químico com pequenas dimensões e baseado em dispositivos semicondutores. Atualmente, a IUPAC(*International Union of Pure and Applied Chemistry*)[30] classifica sensores do tipo ISFET como sensores de efeito de campo ou de carga iônica em função do princípio de detecção dos analitos, pois alterações que ocorrem no meio reacional (superfície sensível do eletrodo em teste) em função da geração de prótons, resultam em uma diferença de potencial entre o eletrodo em teste e o eletrodo de referência[30].

O funcionamento do ISFET está baseado no transistor de efeito de campo e sua estrutura e seu funcionamento são similares àqueles que descrevem os transistores de efeito de campo metal óxido semiconductor (MOSFET).

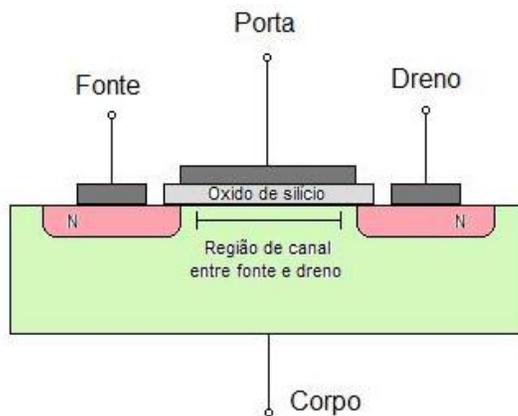


Figura 2-1 - Esquema de um MOSFET.

O funcionamento do transistor MOSFET de canal n (Figura 2-1) pode ser descrito da seguinte forma: com os terminais do corpo (substrato tipo-p) e da fonte aterrados, aplica-se uma diferença de potencial entre a porta e a fonte (tensão V_{GS}) positiva e suficiente para induzir na superfície do semicondutor (embaixo do óxido de porta) um canal n. Este canal n é denominado região de inversão de portadores, pois os portadores majoritários do substrato de Si – tipo p são as lacunas, e o canal induzido e invertido de portadores entre fonte e dreno é formado por elétrons. Este canal n induzido pelo campo elétrico aplicado à porta do transistor (através da tensão V_{GS}) liga os terminais de fonte e de dreno. A tensão V_{GS} que precisa ser aplicada para formar o canal é chamada de tensão de limiar de condução (V_T) e é descrita pela seguinte equação[31]:

$$V_T = \frac{\Phi_M - \Phi_S}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{Ox} + Q_B}{C_{Ox}} + 2\phi_f \quad (2.1)$$

Onde Φ_M é a função trabalho do metal, Φ_S é a função trabalho do semicondutor, q é a carga elementar, Q_{SS} remete ao acúmulo de cargas na superfície do semicondutor, Q_{Ox} ao acúmulo de cargas na interface óxido-semicondutor, Q_B ao acúmulo de cargas na região de depleção do semicondutor e, finalmente $2\phi_f$ é o nível de Fermi.

Quando se aplica uma diferença de potencial entre o dreno e a fonte com V_{GS} maior do que V_T , verifica-se a ocorrência de uma corrente (I_D) no canal formada predominantemente por elétrons. Estes elétrons movem-se por deriva da fonte para o dreno, enquanto que a corrente (I_D) é dirigida, por convenção, do dreno para a fonte. Esta corrente é determinada pela tensão aplicada no dreno (V_D) e pela resistência do canal. A resistência do canal, por sua vez, depende: da concentração de impurezas no semicondutor, do comprimento do canal e da área efetiva da seção reta do canal que pode ser controlada pelo tamanho das regiões de depleção das junções p-n formadas nas interfaces fonte/substrato e dreno/substrato, uma vez que nestas não existem elétrons de condução. Como a espessura da região de depleção depende da tensão reversa na junção, a corrente do dreno I_D varia com a tensão V_{GS} entre a porta e a fonte.

A diferença entre o ISFET e o MOSFET é que o eletrodo sobre o óxido de porta do MOSFET é substituído por uma membrana sensível aos íons, um eletrodo de referência e uma solução caracterizada por um pH (Figura 1-1).

O funcionamento de um ISFET tem sido descrito frequentemente pelo modelo de ligação de sítios (*site-binding model*)[32–34]. Este modelo é baseado nos fundamentos da termodinâmica

para a descrição de reações de equilíbrio de grupos em uma superfície e na teoria de Gouy-Chapman-Stern referente à distribuição de íons na interface de um eletrólito sólido [32–34]. A carga de uma superfície sólida é gerada pela ionização de grupos desta superfície devido às equações de equilíbrio ácido-base com os íons H^+ do eletrólito. A superfície de qualquer óxido metálico sempre contém grupos hidroxilas. Estes grupos podem doar ou aceitar prótons da solução, fazendo com que o grupo da superfície se torne negativamente ou positivamente carregado.

Estas reações químicas na superfície podem ser descritas como[35]:



para um material A qualquer que possa ser oxidado, onde $H_{Solução}^+$ representa os prótons da solução. Deste modo, quando em contato com altos valores de pH, um sítio hidroxila, originalmente neutro, doa um próton para a solução deixando um sítio negativo na superfície do óxido, ou seja, AOH é desprotonado para AO^- . Esta carga negativa na superfície do filme acaba atraindo lacunas para o canal e no caso de um ISFET de canal n, irá resultar na diminuição da condutância no canal, (Equação 2.2). Para baixos valores de pH (Equação 2.3) um sítio hidroxila, originalmente neutro (AOH), pode se ligar a um próton da solução tornando-se sítio positivo(AOH_2^+) e portanto aumentando a condutância no canal [33], [35].

Desta forma, quando o mesmo processo de fabricação utilizado na confecção do MOSFET é utilizado na confecção do ISFET, fazem parte da determinação da tensão de limiar as mesmas constantes físicas. Entretanto, em adição a isso, mais duas contribuições se manifestam: o potencial constante do eletrodo de referência, E_{REF} , e o potencial interfacial $\Psi + \chi^{sol}$ referente a interface óxido/solução. Desta forma, a expressão para a tensão de limiar do ISFET é escrita da seguinte maneira [31]:

$$V_T = E_{REF} - \Psi + \chi^{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_B}{C_{ox}} + 2\Phi_f \quad (2.4)$$

Neste caso, χ^{sol} é o potencial de dipolo de superfície do solvente que possui valor constante e, Ψ é um parâmetro químico que depende do pH da solução, denominado potencial da interface óxido-solução. A variação Ψ em função do pH é dada por [31]:

$$\frac{\delta\Psi}{\delta\text{pH}} = -2.3 \frac{kT}{q} \alpha \quad (2.5)$$

Onde α é escrito como [31]:

$$\alpha = \frac{1}{(2.3kTC_{\text{dif}}/q^2\beta_{\text{int}})+1} \quad (2.6)$$

α é um parâmetro de sensibilidade adimensional, que varia entre 0 e 1, e depende da capacidade intrínseca de *buffer*, β_{int} , que caracteriza a habilidade da superfície do óxido em entregar ou aceitar prótons da solução e da capacitância da dupla camada, C_{dif} , que é determinada pela concentração de íons da solução. Como a variação de Ψ é diretamente proporcional à variação do pH da solução e os demais parâmetros da Equação 2.4 são constantes, também a tensão de limiar irá variar de acordo com o pH da solução [32–35].

2.2.2 Estado da arte

Os ISFETs representam a estrutura básica que é utilizada em sensores biológicos de efeito de campo, denominados BioFETs [20], [36]. Os BioFETs podem ser facilmente construídos através da modificação do material de porta ou acoplamento de diferentes elementos biológicos de reconhecimento. Nesses sensores, uma variação de carga é quem vai indicar o fenômeno de reconhecimento de uma biomolécula. Quando modificado para funcionar como um BioFET, o ISFET reúne além das características já conhecidas em suas aplicações como sensor de pH a possibilidade de se obter um biossensor específico. Desta forma os sensores de efeito de campo de estado sólido tornaram-se uma excelente opção para monitorar processos na indústria de biotecnologia, de alimentos, em farmacêuticas e em indústrias de cosméticos [3], [20], [31], [36].

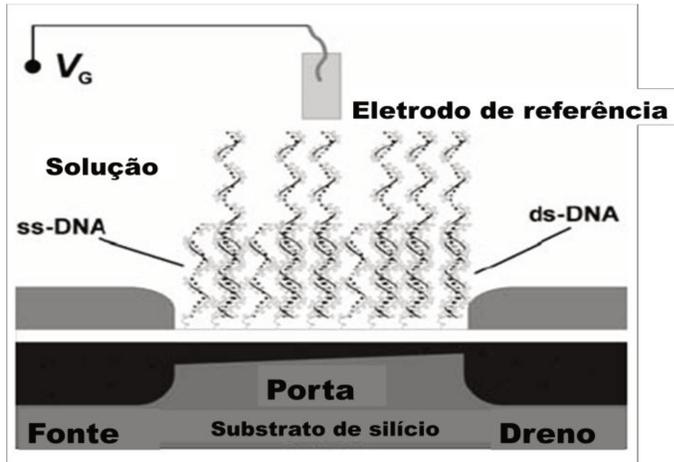
O BioFET mais comum e cujo sistema de reconhecimento é melhor compreendido é o denominado EnFET. A maioria dos EnFETs são ISFETs sensíveis à variação de pH que tiveram sua membrana sensível, ou óxido de porta, modificados pela imobilização de uma ou mais camadas de enzimas (receptores). Neste caso, reações enzimáticas irão produzir ou consumir íons hidrogênio e estas reações podem ser detectadas. EnFETs para a detecção de glicose, ureia, penicilina, pesticidas, creatinina, entre outros já foram reportados na literatura [37–41]. Em muitos casos, emprega-se também a combinação ISFET/EnFET, onde a porta do ISFET possui apenas o óxido sensível ao pH, sem enzimas imobilizadas, e age como eletrodo de referência, favorecendo a miniaturização do sensor [31]. Apesar de apresentar uma série aplicações promissoras, muitos aspectos dos EnFETs ainda devem ser melhorados, como: o tempo de resposta nas medidas e o tempo de recuperação para reutilização, sua reprodutibilidade no método de fabricação que geralmente depende e varia com o método de imobilização das enzimas e a possibilidade de integração de todo o processo na indústria do silício [42].

A possibilidade de detecção de hibridização de DNA utilizando dispositivos de efeitos de campo, também gerou muitas investigações nesta área. Neste caso, as proteínas, que possuem uma carga molecular característica, quando adsorvidas na membrana sensível, geram um potencial na porta e proporcionam a possibilidade de detecção de biomoléculas. No caso de FETs que detectam DNA, a resposta do sensor é interpretada considerando que, no momento da ligação da fita simples do DNA que está imobilizada no sensor com a sua molécula complementar em solução, a carga efetiva associada à molécula imobilizada muda, alterando assim o potencial aplicado na porta do FET (Figura 2-2 - A). Como resultados a tensão de limiar e a corrente de dreno do FET também vão mudar [3], [43–46].

Transistores celulares (Figura 2-2 - B) atualmente também despertam grande interesse. São aqueles capazes de monitorar a comunicação elétrica em redes neuronais, a transmissão de canais iônicos, ou ainda serem utilizados como biosensores para o teste de agentes farmacêuticos, substâncias tóxicas ou poluentes. O método de monitoração neste caso pode se basear em parâmetros relacionados ao metabolismo celular, como a variação da taxa de acidificação extracelular, a concentração de íons, o consumo de oxigênio ou produção de CO₂ e outros produtos metabólicos causados pelo estímulo de agentes externos como a adição de drogas ou agentes tóxicos no meio. Uma vez que as células respondem a estímulos externos através da ativação de cami-

nhos específicos, é possível medir e interpretar de forma concomitante e não invasiva a resposta de diferentes agentes em células vivas [47], [48].

A)



B)



Figura 2-2 - A) Esquema de um dispositivo FET para a detecção de DNA [2] e B) esquema de um transistor para a detecção de impulsos elétricos provenientes de neurônios [3].

De outra forma, os transistores celulares também foram utilizados para medir os potenciais extracelulares específicos causados pelas chamadas células eletrogênicas, ou seja, músculos e neurônios. Células eletrogênicas são aquelas que podem gerar potenciais de ação de forma espontânea ou desencadeada. O potencial de ação de células eletrogênicas pode atingir até 50mV [49], [50],[22], [51].

Estes potenciais podem ser medidos pelos FET quando as células são acopladas ao óxido de porta e apresentam uma boa adesão ao mesmo. Como exemplo, pode-se citar a atividade dos neurônios que gera um deslocamento iônico e um fluxo de corrente através da membrana celular. Quando uma célula é colocada diretamente sobre a porta de um ISFET, este deslocamento iônico e o fluxo de corrente levam a uma queda de tensão no pequeno espaço entre a porta do ISFET e a membrana celular, que vai ser detectado através da corrente de dreno. Assim como as células neuronais, células musculares cardíacas também são exemplos de sistemas elétricos ativos que podem ser monitorados. Como exemplo, é possível monitorar em tempo real e de forma não invasiva a frequência natural de batimento destas células sob o efeito de estimulantes ou relaxantes cardíacos [47], [50], [52], [53].

A possibilidade de modificações da porta dos FETs, como as sugeridas acima para os EnFETs, e as possíveis utilizações dos ISFETs, tanto na monitoração do metabolismo celular ou como eletrodos de referência, possibilitam a criação de verdadeiros laboratórios em um chip uti-

lizando os FETs em diferentes funções. Quando unidos em matrizes, onde cada porta é diferenciada em sua membrana sensível, os FETs abrem portas para o estudo de sistemas complexos uma vez que podem permitir a detecção simultânea, em tempo real e de modo não invasivo utilizando uma amostra de pequeno volume do analito [50], [52], [54–57].

2.3 SENSORES ACÚSTICOS

2.3.1 Introdução

Sensores acústicos são relativamente novos em aplicações em biomedicina. Há apenas 50 anos eles foram aplicados em análises químicas. Entretanto, dispositivos baseados em ondas acústicas já são utilizados há mais de 60 anos, especialmente na indústria de telecomunicações onde elementos piezelétricos podem ser encontrados em todo tipo de dispositivos como radares, computadores, telefones móveis e etc.[15].

Dispositivos baseados em ondas acústicas utilizam normalmente materiais piezelétricos para gerá-las. A piezeletricidade, que foi descoberta pelos irmãos Curie em 1880, ocorre em cristais que possuem um ou mais eixos polares ou ausência de um centro de simetria. O efeito piezelétrico refere-se à produção de cargas elétricas pela imposição de stress mecânico. Em outras palavras, o efeito piezelétrico acontece quando uma pressão é aplicada a um material dielétrico deformando sua rede cristalina, o que em contrapartida causa uma mudança na distribuição das cargas nos átomos e ligações, resultando numa polarização elétrica do cristal. Nesse caso, se contatos metálicos forem depositados nos extremos do filme de um material piezelétrico, uma corrente irá fluir no circuito externo enquanto o stress é aplicado. Quando o stress é retirado, então o fluxo de corrente existirá na direção oposta [58].

O efeito piezelétrico reverso acontece quando o cristal é tensionado por um campo elétrico, normalmente através de um potencial alternado aplicado ao mesmo através de eletrodos.

Nesse caso, ao aplicar um potencial ao cristal com propriedades piezelétricas obtêm-se como resposta uma tensão mecânica na rede cristalina, uma vez que os átomos irão se rearranjar de acordo com a atração ou repulsão do centro de carga. A aplicação de um potencial alternado irá fazer com que a rede deslocada armazene energia eletrostática em suas ligações, a qual pode

propagar no material. Os átomos que foram deslocados de sua posição original irão causar uma força nos planos atômicos adjacentes e acabarão transferindo sua energia na forma de onda. Ou seja, em resposta ao deslocamento eletrônico da rede cristalina, haverá oscilações mecânicas. Ondas acústicas de superfície (*Surface Acoustic Waves* – SAW [59], [60]) são ondas mecânicas que se propagam confinadas à superfície de um material (Figura 2-3–A).

Estas oscilações são estáveis, apenas próximo da frequência de ressonância. Na frequência de ressonância esse armazenamento e reflexão da energia cria uma onda estacionária no material, denominada ressonância acústica [59], [60].

A ressonância é definida como um aumento na absorção de energia oscilatória pelo sistema, quando a frequência das oscilações casa com a frequência natural de vibração do sistema. Em geral, um objeto ressonante possuirá mais do que uma frequência de ressonância. Quando o estímulo é aplicado o sistema irá selecionar sua frequência de ressonância enquanto filtra todas as outras frequências. Todas as frequências nas quais o sistema está em ressonância são chamadas de séries harmônicas e a frequência fundamental corresponde a mais baixa frequência de ressonância da série harmônica [59], [60].

Desta forma, sensores acústicos piezelétricos fazem uso do acoplamento oscilatório entre o potencial aplicado e a consequente polarização elétrica da rede cristalina que permite a geração elétrica de ondas acústicas no cristal.

Os materiais mais utilizados em dispositivos de SAW atualmente são o quartzo cristalino (SiO_2), o tantalato de lítio (LiTaO_3) e o niobato de lítio (LiNbO_3) [14].

Cristais piezelétricos de ZnO também têm sido muito utilizados. Estes filmes consistem em policristais hexagonais com estrutura colunar e eixo hexagonal *c* preferencialmente orientado na direção do crescimento do mesmo. Esta orientação é uma condição necessária para que o filme seja piezelétrico, permitindo assim a geração de ondas acústicas sobre o silício utilizando transdutores interdigitais. Os filmes possuem alto coeficiente de acoplamento eletromecânico, excelente adesão em diferentes substratos, estabilidade térmica e alta resistividade eletrônica [61][62]. Eles podem ser depositados em diferentes substratos (como SiO_2 , GaAs e recentemente em substratos de silício) utilizando a técnica de pulverização catódica (*sputtering*).

A geração das ondas acústicas em materiais piezelétricos se dá através do uso de transdutores interdigitais depositados, Figura 2-3–B, na superfície do material [63].

A)

B)

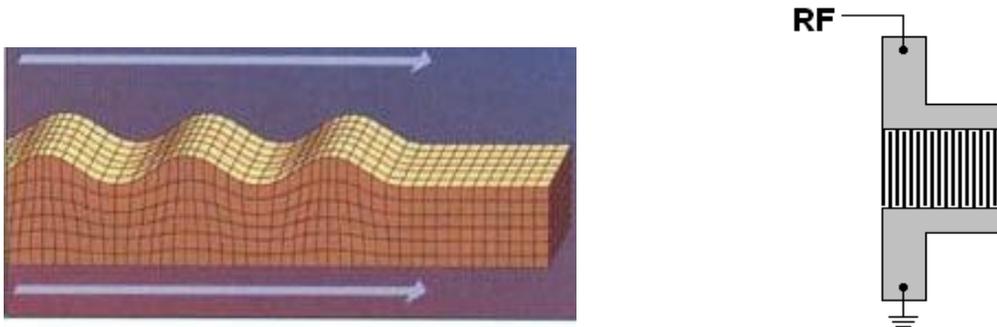


Figura 2-3- A) Representação esquemática de uma onda acústica de superfície e B) representação esquemática de um transdutor interdigitado do tipo *single-finger*.

A distância das linhas periódicas de metal dos transdutores interdigitais define o comprimento de onda da onda acústica de superfície (λ_{SAW}). No transdutor interdigital na configuração *single-finger*, utilizada no dispositivo desta tese, cada período contém dois dedos, com comprimento e separação igual a $\lambda_{SAW}/4$. A aplicação de um campo de radiofrequência (RF) ao transdutor com frequência em ressonância com a vibração acústica excita um feixe coerente, que se propaga na superfície. O comprimento dos dedos do transdutor interdigital determina, exceto por efeitos de difração, a largura do feixe acústico e também a impedância do transdutor interdigital, a qual geralmente é ajustada para casar com a impedância de saída da fonte de rádio frequência. As principais técnicas utilizadas para detectar os feixes de ondas acústicas de superfície são a análise da reflexão do sinal de radiofrequência aplicado ao transdutor como também técnicas ópticas para o mapeamento do campo acústico usando reflexão ou transmissão óptica e interferometria[63].

2.3.2 Estado da arte

SAWs têm aplicações em processamento eletrônico de sinais[64], sensores[14] e moduladores acusto-ópticos[65]. Nos dois primeiros casos, a aplicação de um campo elétrico oscilante a um transdutor cria uma onda mecânica que propaga através da superfície até ser reconvertida em campo elétrico utilizando um segundo transdutor. Nestas configurações, os transdutores podem ser desenhados para ter uma resposta em frequência bem definida, podendo assim ser utilizados como filtros eletrônicos de alta frequência com características espectrais bem definidas. No terceiro caso, como uma SAW, ao propagar sobre um material gera também a modulação do índice

de refração, outra aplicação pode ser no controle de feixes de luz em dispositivos de óptica integrada [66].

Uma desvantagem do uso de sensores do tipo SAW é que uma vez que a sensibilidade do sensor é proporcional às alterações que venham a ocorrer no caminho de propagação da onda, todos os sensores irão funcionar de forma eficiente em ambientes gasosos ou no vácuo, mas apenas alguns deles operam de forma eficiente quando em contato com líquidos. Isso acontece porque sensores de ondas acústicas geralmente dispersam a energia contida na superfície através dos materiais que estão em contato com esta superfície. Isso minimiza a densidade de energia exatamente onde a detecção acontece: na superfície. Portanto, isto faz destes sensores pouco apropriados para o uso em meio líquido, pois quando um sensor de ondas acústicas de superfície entra em contato com um meio líquido, as ondas acústicas são atenuadas [67].

Para a aplicação específicas em meios líquidos, condição comum quando se trata de biossensores, ondas com modos de propagação específicos são geradas na superfície do material piezoeletrico. São as chamadas ondas acústicas de superfície horizontais do tipo shear (SH SAW). São ondas horizontalmente polarizadas que perdem pouca energia para o corpo do cristal. Outra onda acústica comumente utilizada em biossensores é a chamada Love. Este tipo de onda é uma onda horizontalmente polarizada do tipo shear que propaga confinada entre camadas de materiais que possuem velocidade de onda acústica menores. Desta forma, o modo de propagação da onda SH SAW que permanece confinado pode também ser guiado pela camada de materiais. Nesta configuração a perda de energia para o substrato, ou para o líquido acima da superfície é minimizada e a aplicação em biossensores é otimizada[14]. Uma representação deste tipo de sensor está esquematizada na Figura 2-4.

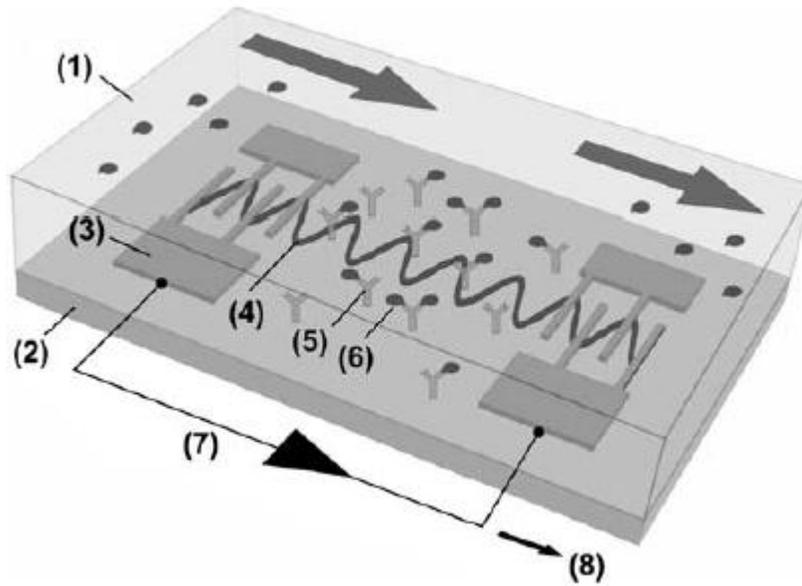


Figura 2-4 - Exemplo de uma sensor de onda acústica onde (1) representa a amostra líquida, (2) o substrato, composto de um cristal piezelétrico, (3) são os transdutores interdigitados, (4) a onda acústica de superfície do tipo shear, (5) representam os anticorpos[14].

Sensores do tipo SAW têm sido recentemente comparados com tecnologias atualmente bastante utilizadas como a Ressonância de Plasmons de Superfície (*Surface Plasmon Resonance* - SPR) e Micro balanças de Cristal de Quartzo (*Quartz Cristal Microbalance* – QCM) [68]. Quando comparado com a técnica de SPR, medidas realizadas com sensores do tipo SAW permitem além da detecção da alteração de massa devido a ligações químicas, detecção da alteração da densidade, viscosidade e de fenômenos acústicos de acoplamento. Já a técnica de QCM apresenta limitação na sua sensibilidade, uma vez que para aumentar a sensibilidade em massa é necessário o aumento da frequência de operação da balança, ou seja, a redução da espessura do dispositivo. Desta forma, como é necessário pressionar a QCM contra o líquido a ser analisado, não é viável confeccionar tais balanças utilizando substratos muito finos e, portanto, frágeis. Isto não representa um empecilho para sensores do tipo SAW, que não dependem da espessura do material do substrato para ter sua sensibilidade aumentada, e portanto, podem operar em uma larga escala de frequências que varia de 100MHz até GHz[14] [26].

SAWs podem também ser geradas eletricamente em semicondutores piezelétricos como o arseneto de gálio (GaAs) [69], o óxido de zinco (ZnO) [69] e o nitreto de alumínio (AlN) [70], [71]. Uma vantagem destes materiais é que neles as ondas acústicas podem também ser utilizadas para controlar e transportar portadores eletrônicos de carga [72], [73]. O transporte acústico em

semicondutores tem sido utilizado para novas funcionalidades como *switches* ópticos [63], [74], [75] e aplicado em dispositivos de comunicação quântica, onde a onda acústica pode ser utilizada para transporte e manipulação de spins [76], [77] e para a geração e detecção [19], [78] de fótons únicos.

Sobre o silício, entretanto, que é o material padrão para circuitos eletrônicos, ondas acústicas de superfície não podem ser produzidas diretamente usando transdutores interdigitais, pois o material não é piezelétrico. Uma maneira de se incorporar dispositivos acústicos à tecnologia do silício consiste em recobrir o material com um filme piezelétrico. Desta forma, o desenvolvimento de materiais e tecnologia para a integração de dispositivos acústicos com circuitos eletrônicos, assim como com fibras ópticas, fontes de luz e detectores ópticos em um chip de silício, representa um passo muito importante para a ampliação das aplicações e comercialização em larga escala destes dispositivos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos, de forma breve, os métodos e equipamentos utilizados nas etapas do processo de fabricação dos capacitores MOS, dos MOSFETs e dos ISFETs, assim como as etapas do processo de fabricação dos dispositivos baseados em SAW. Por fim, as amostras obtidas são nomeadas para a análise dos dispositivos nos capítulos seguintes.

3.1 OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS UTILIZANDO OS FILMES DE TiO_x

3.1.1 Obtenção dos capacitores MOS e dos filmes de TiO_x

As etapas de obtenção dos capacitores MOS utilizados na caracterização elétrica dos dielétricos de porta (filmes finos de TiO_x) e na caracterização estrutural dos dielétricos serão descritas a seguir. Detalhes desta descrição estão explícitos na Figura 3-1, que contém uma representação esquemática das etapas do processo.

As lâminas de Si utilizadas são do tipo p, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$. A primeira etapa do processo (Figura 3-1 Etapa I) consiste da limpeza dos substratos de Si, utilizando o seguinte procedimento[79]:

- 1) H_2SO_4/H_2O_2 (4:1) em $80^\circ C$ por 10min (“solução piranha”): a lâmina é submersa na solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e água oxigenada (H_2O_2) na proporção de 4:1. Neste passo, as impurezas orgânicas presentes na superfície da lâmina são removidas;
- 2) HF/H_2O (1:10) em temperatura ambiente por 10s: esta solução promove a retirada do óxido de silício (SiO_2) nativo presente na superfície do silício;
- 3) $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1:1:5) em $80^\circ C$ por 10min: as lâminas são submersas numa solução de hidróxido de amônia concentrada (NH_4OH), H_2O_2 e água na proporção de 1:1:5, para a remoção de compostos orgânico e de alguns metais (Cu, Ag, Zn, Cd) que podem estar adsorvidos sobre a superfície do substrato;

4) HCl/H₂O₂/H₂O (1:1:5) em 80°C por 10min: esta solução de ácido clorídrico (HCl), H₂O₂ e água, nas proporção de 1:1:5, promove a retirada de qualquer metal remanescente na lâmina e neutraliza possíveis cargas negativas (OH⁻) provenientes das etapas anteriores de limpeza.

A água utilizada é deionizada ($\rho = 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Entre cada etapa da limpeza, a lâmina é submersa em água corrente por 3 minutos. Ao final, as lâminas são secas com um jato de nitrogênio ultra-puro (99,999%).

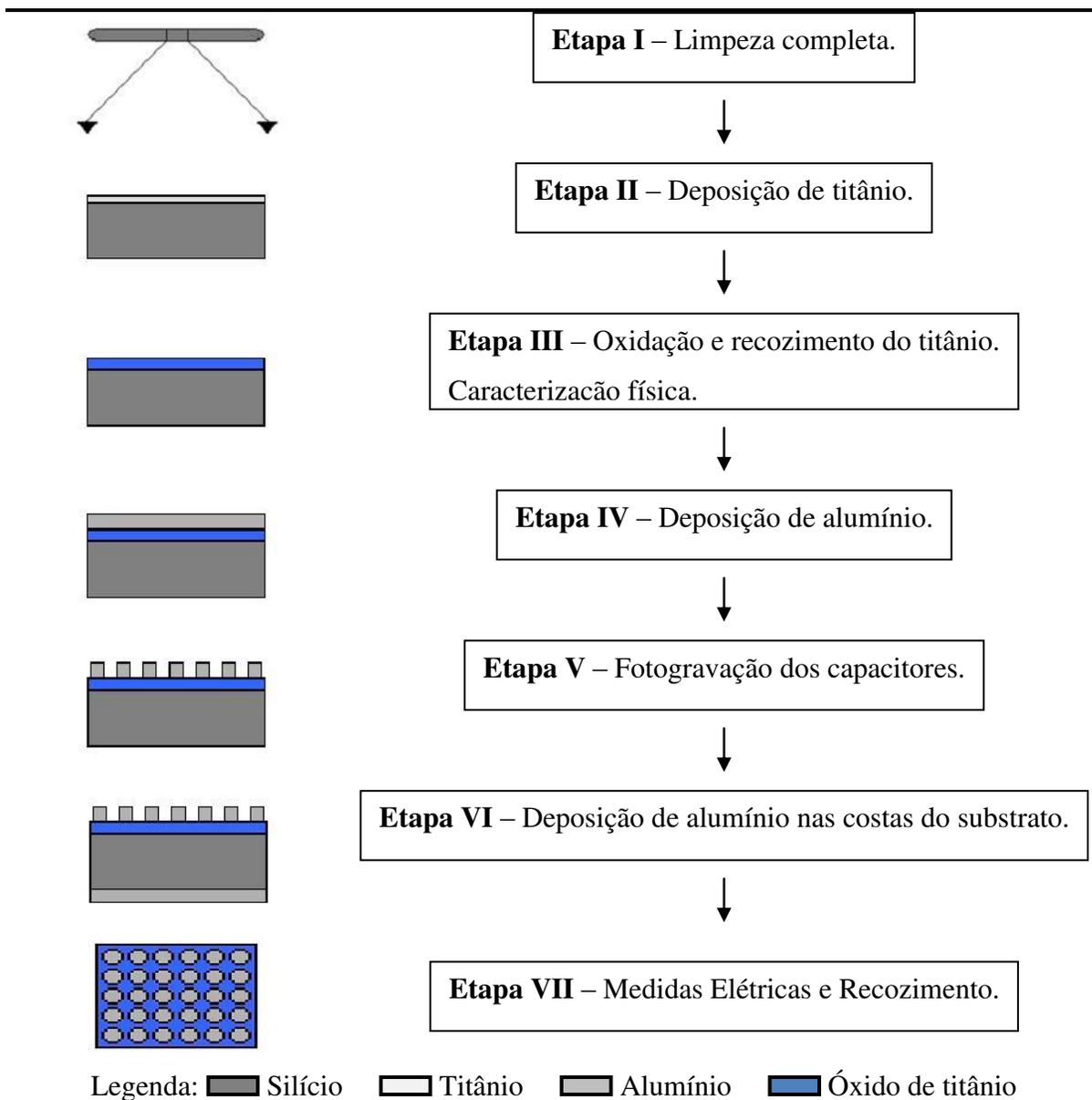


Figura 3-1 – Etapas do processo de construção e caracterização dos capacitores MOS.

A segunda etapa (Figura 3-1 Etapa II) consiste na deposição do filme fino de titânio (Ti) através do método de pulverização catódica (*sputtering*). Antes da deposição, como uma forma de garantir a ausência do filme nativo de SiO₂ (resultante da interação com o oxigênio do ar) sobre o substrato de Si, a lâmina foi submersa na solução de HF e água deionizada descrita no item 2 da limpeza completa. Imediatamente após esta etapa, as lâminas são inseridas no *sputtering*. Foram depositadas e estudadas quatro diferentes espessuras de filmes de Ti, cujas amostras são denominadas em função do tempo de deposição dos filmes que variou de 5, 10, 15 ou 20s.

Após a deposição do Ti, os filmes foram submetidos à denominada limpeza orgânica[79] que visa remover os compostos orgânicos resultantes de etapas anteriores. A limpeza orgânica consiste em submergir a lâmina em acetona durante 10 minutos em temperatura de 80°C, em seguida, submergir a lâmina durante mais 10 minutos em álcool isopropílico em temperatura de 80°C. Ao final as lâminas são secas com um jato de nitrogênio ultra-puro.

Na terceira etapa (Figura 3-1 Etapa III) os filmes finos foram submetidos ao recozimento térmico rápido (*Rapid Thermal Processing* - RTP). No forno de RTP, é executada a oxidação térmica rápida (*Rapid Thermal Oxidation* - RTO). As amostras são colocadas dentro de uma câmara com fluxo controlado de gases (oxigênio e/ou nitrogênio) que possibilita através de fontes de energia radiante o aquecimento das mesmas a altas temperaturas (até 1200°C). As amostras contendo os filmes finos de Ti são aquecidas até as temperaturas de 600°C (melhores resultados anteriormente obtidos [4]) ou de 960°C (temperatura padrão utilizada na oxidação do Si na indústria da microeletrônica) utilizando uma rampa de 50°C/s e permanecem nestas temperaturas (patamar de processo) por 40s durante o processo de RTO. Junto das lâminas com o filme de Ti são colocadas lâminas controle de Si, previamente limpas através da limpeza completa. A nomenclatura para as amostras obtidas é mostrada na Tabela 3-1. Após esta etapa do processo, amostras de cada estrutura TiO_x/Si e SiO₂/Si são reservadas para a caracterização física das mesmas. As demais amostras seguem através da quarta etapa.

Tabela 3-1– Nomenclatura adotada para as amostras com estruturas TiO_x/Si e SiO₂/Si.

Amostra	Dielétrico
SP_5_600 SP_5_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida com patamares de processo em 600 ou em 960°C dos filmes de Ti depositados através do método de pulverização catódica por 5s.
SP_10_600 SP_10_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida com patamares de processo em 600 ou em 960°C dos filmes de Ti depositados através do método de pulverização catódica por 10s.
SP_15_600 SP_15_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida com patamares de processo em 600 ou em 960°C dos filmes de Ti depositados através do método de pulverização catódica por 15s.
SP_20_600 SP_20_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida com patamares de processo em 600 ou em 960°C dos filmes de Ti depositados através do método de pulverização catódica por 20s.
Si_600 Si_960	SiO ₂ obtidos a partir da oxidação térmica rápida com patamares de processo em 600 ou em 960°C das lâminas de silício controle.

A quarta etapa (Figura 3-1 Etapa IV) consiste na deposição de alumínio (Al) sobre a lâmina através de um sistema de pulverização catódica. Na Tabela 3-2 estão descritas as condições de deposição do Al sobre os filmes TiO_x ou SiO₂ (Figura 3-1 Etapa VI) para a obtenção dos eletrodos superiores (Etapa IV) e sobre as costas dos substratos de Si para a obtenção dos eletrodos inferiores (Etapa VI) dos capacitores MOS, respectivamente.

Tabela 3-2 – Parâmetros de deposição dos filmes de alumínio através do sistema *sputtering*.

	Pressão (mbar)	Tempo de pré- <i>sputtering</i> (min)	Presão de base (mbar)	Potência (watts)	Tempo de deposição (min)	Espessura estimada (nm)
Sobre a lâmina	1 x 10 ⁻²	2	4 x 10 ⁻⁶	400	3	300
Costas do substrato	1 x 10 ⁻²	1	5,6 x 10 ⁻⁶	400	3	300

A quinta etapa (Figura 3-1 Etapa V) consiste na fotogração para a definição dos eletrodos superiores dos capacitores. A fotogração, também chamada fotolitografia é o processo de transferência de padrões de uma máscara para uma fina camada de um polímero fotossensível (fotoresiste ou resina fotossensível) que recobre a superfície onde serão gravados os padrões. O processo ocorre da seguinte forma: inicialmente o fotoresiste é depositado sobre a lâmina através de um *spinner* por centrifugação (com velocidade de rotação e tempo de deposição específicos para cada fotoresiste). Em seguida o fotoresiste passa por uma pré-cura (*pré-bake*), que é um processo de densificação e aderência da resina ao substrato, com temperatura e tempo de pré-cura

específicos para cada fotoresiste. A densificação e a aderência ocorrem através da evaporação do solvente, que é proveniente da solução da resina. Em seguida a lâmina é levada a uma fotoalinhadora, que permite alinhar os padrões da máscara e do substrato. Foi realizada a fotogração por contato. Depois de alinhados, a máscara e o substrato são iluminados com uma lâmpada de luz ultravioleta (UV), que sensibiliza a fotoresina. O próximo passo consiste em revelar o padrão removendo as regiões que não são fotosensibilizadas com um solvente específico. Após a exposição segue ainda mais um processo de cura (*hard-bake*), que promove a densificação do fotoresiste garantindo que ele não saia durante a etapa seguinte, que é a etapa de corrosão do Al.

Para a fotogração dos eletrodos de alumínio com diâmetro de $100\mu\text{m}$ é utilizada a fotoresiste 5214 depositado sobre a lâmina pelo *spinner* com velocidade de rotação igual a 4000 rpm por 40s. Para a pré-cura a lâmina é levada ao *hot-plate* por 4min a 90°C . Depois de alinhadas máscara e substrato, a lâmina é exposta por 40s à lâmpada. O revelador utilizado para revelar o padrão é o AZ300, onde a lâmina é submersa por 10s. A cura se dá em *hot-plate* à 118°C por 10min.

Em seguida o alumínio é corroído em temperatura ambiente utilizando-se uma solução mista de H_3PO_4 e HNO_3 concentrados na proporção de 95:5. As lâminas são imersas e deixadas na solução até que todo o alumínio seja removido. Todas as etapas de fotogração são conferidas com auxílio de um microscópio óptico.

Uma vez fotogravados os capacitores, a sexta etapa (Figura 3-1 Etapa VI) consiste na deposição de Al nas costas do mesmo através do método *sputtering* utilizando as variáveis de deposição demonstradas na Tabela 3-2.

Após esta etapa, os capacitores são caracterizados eletricamente, inicialmente sem recozimento, e posteriormente com recozimento total de 2, 5 e 10min em forno convencional com ambiente de gás verde (fluxo 1 l/min de gás hidrogênio 8% e gás nitrogênio 92%) em 430°C . As medidas elétricas são realizadas sobre as lâminas com o auxílio de uma estação de provas, onde pontas de prova realizam o contato entre a amostra e os equipamentos de medidas, sendo eles: o capacitômetro Keithley 590 onde são medidas as curvas de capacitância versus tensão utilizando o método de medidas em alta frequência e o analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS para as medidas de corrente em função da tensão.

3.1.2 Obtenção dos transistores metal-óxido-semicondutor de efeito de campo (MOSFETs) e dos transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs)

Para a fabricação dos MOSFETs utilizou-se as máscaras do “Chip didático – CCS”. O processo consiste basicamente em 4 níveis de fotogração.

A fabricação dos ISFETs foi realizada utilizando as máscaras desenvolvidas durante o mestrado do aluno Alexandre Kisner sob orientação do Prof. Dr. Lauro T. Kubota e sob orientação do Prof. Dr. José Alexandre Diniz. O processo consiste basicamente de 7 níveis de fotogração que foram reordenados de forma a adaptá-los à construção dos ISFETs contendo TiO_x na porta.

Os processos de confecção dos MOSFETs e ISFETs são descritos esquematicamente e estão apresentados nas Figura 3-2 à Figura 3-7. Ambos os processos são similares e, portanto são descritos utilizando os mesmos esquemas, apesar de terem sido utilizadas máscaras diferentes, como será mostrado no momento oportuno.

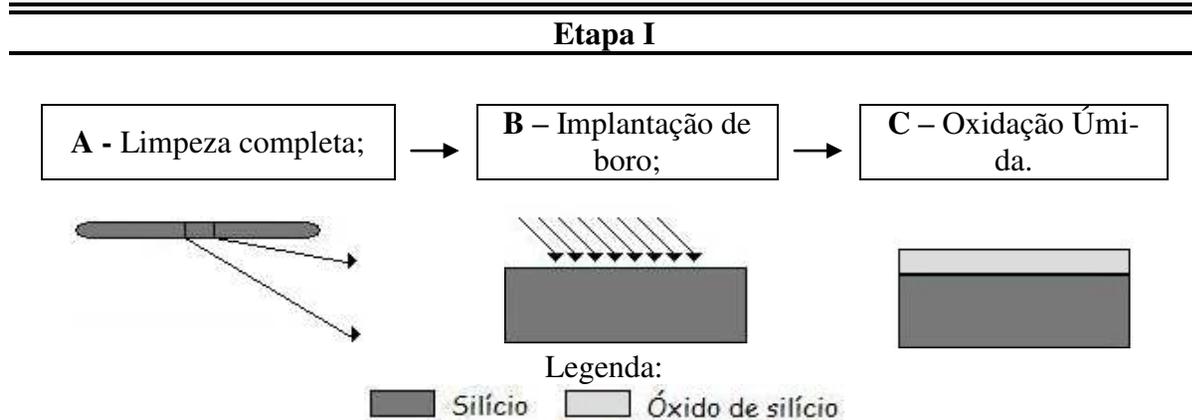


Figura 3-2 – Etapas I.A, I.B e I.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação iônica para ajuste de V_T .

Desta forma, a primeira etapa do processo descrita na Figura 3-2-A, Figura 3-2-B e Figura 3-2-C consiste na caracterização, limpeza das lâminas, implantação iônica para ajuste de V_T e na oxidação úmida para a formação do óxido de campo. São utilizadas lâminas de Si tipo p com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$.

Primeiro, as lâminas são submetidas à limpeza completa (Figura 3-2-A), seguindo as etapas apresentadas na Figura 3-1. A segunda etapa é a implantação de $^{11}B^+$ para o ajuste de V_T

(Figura 3-2-B), tensão de limiar de condução entre fonte e dreno aplicada na porta do transistor MOS (Figura 2-1). Nos MOSFETs, seguindo o padrão do CCS (curso de fabricação MOS) para dielétrico de porta de SiO₂ com espessura de 50nm, o ¹¹B⁺ é implantado com uma dose de 4x10¹³cm⁻² e energia de 65keV. Este ajuste tem como objetivo obter um V_T de 0,8V para uma concentração de dopantes na superfície do substrato de 5x10¹⁶cm⁻³. Mas, no caso deste trabalho, as espessuras dos dielétricos de porta são menores que o padrão de 50nm. E como a espessura do dielétrico é diretamente proporcional à tensão V_T, são esperados valores de V_T menores que 0,8 V. Nos ISFETs, o ajuste de V_T seguiu estas mesmas condições.

Após a implantação, as lâminas são novamente submetidas à limpeza completa antes do processo de oxidação térmica em um forno convencional (Figura 3-2-C). Este processo permite a formação do óxido de campo (SiO₂), que posteriormente deverá isolar os dispositivos entre si. Por se tratar de um óxido espesso, o processo de oxidação utilizado é o de oxidação úmida (em ambiente de oxigênio com vapor d'água) cujas etapas estão descritas na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 – Processo de oxidação úmida.

Ambiente	Tempo (min)
N ₂	5
N ₂	30
O ₂	10
O ₂ + H ₂ O	180
N ₂	10
N ₂	5

Forno de oxidação, T = 1000 °C

A etapa seguinte (Figura 3-3) se inicia com a fotogração para a definição das regiões de dreno e de fonte (Figura 3-3.A). A máscara utilizada é a S/D. O fotoresiste utilizado é o 1518, depositado sobre a lâmina pelo *spinner* com velocidade de rotação igual a 7000rpm por 40s. Para a pré-cura a lâmina é levada ao *hot-plate* por 1min a 90°C. Depois de alinhadas máscara e substrato, a lâmina é exposta por 10s à lâmpada UV. O revelador utilizado para revelar o padrão é o AZ300, onde a lâmina é submersa por 10s. A cura se dá em *hot-plate* à 118 °C por 30 min.

Uma vez transferido o padrão para o fotoresiste, o SiO₂ é corroído por aproximadamente 5min, utilizando-se uma solução tampão constituída de HF e NH₄F (Figura 3-3.B). Após esta corrosão, as lâminas são limpas com acetona e álcool isopropílico para a retirada do fotoresiste, e em seguida submetidas à limpeza orgânica (Figura 3-3.C), já descrita anteriormente, para a remo-

ção de resíduos de compostos orgânicos, tais como o próprio fotoresiste. Com isto, as regiões são abertas no SiO₂ para a implantação de fonte e dreno. Então, é implantado ³¹P⁺ com uma energia de 80keV e dose de 7x10¹⁵cm⁻² tanto para a fabricação do MOSFET, quanto para a do ISFET (Figura 3-3.D). Terminada a implantação, as lâminas são limpas (limpeza completa) e são novamente recozidas e oxidadas (Figura 3-3.E) de acordo com a receita contida na Tabela 3-4.

Tabela 3-4– Processo de recozimento.

Ambiente	Tempo (min)
N ₂	5
N ₂	30
O ₂	10
O ₂ + H ₂ O	100
O ₂	10
N ₂	10
N ₂	5

Forno de oxidação, T = 1000 °C

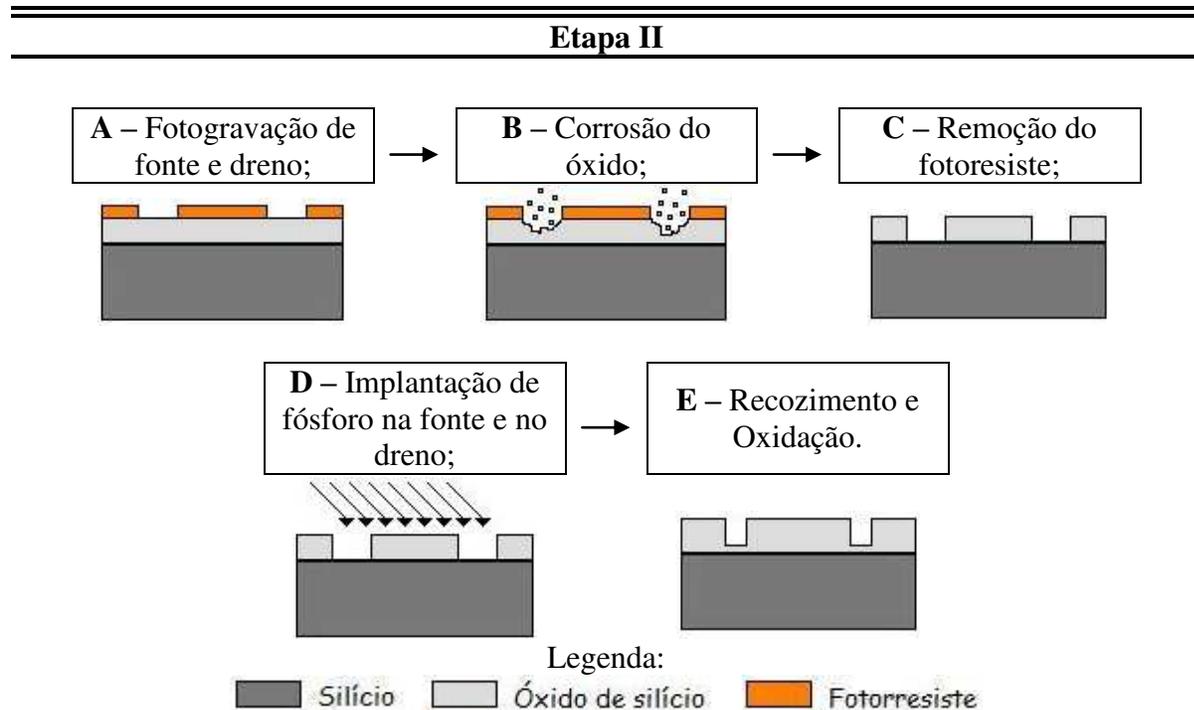


Figura 3-3 – Etapas II.A à II.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação de fonte e dreno.

Na terceira etapa (Figura 3-4) é utilizada a máscara G/C para a abertura das regiões de fonte, de dreno e de porta no SiO₂, uma vez que se formou novamente uma camada de SiO₂ sobre as regiões implantadas de fonte e de dreno, após as etapas anteriores de recozimento e oxidação.

Para isto, aplica-se mais uma vez o 1518 (Figura 3-4.A), o SiO₂ formado é corroído utilizando a solução tampão de HF e NH₄F (Figura 3-4.B) e, por fim, a lâmina passa por uma limpeza orgânica (Figura 3-4.C).

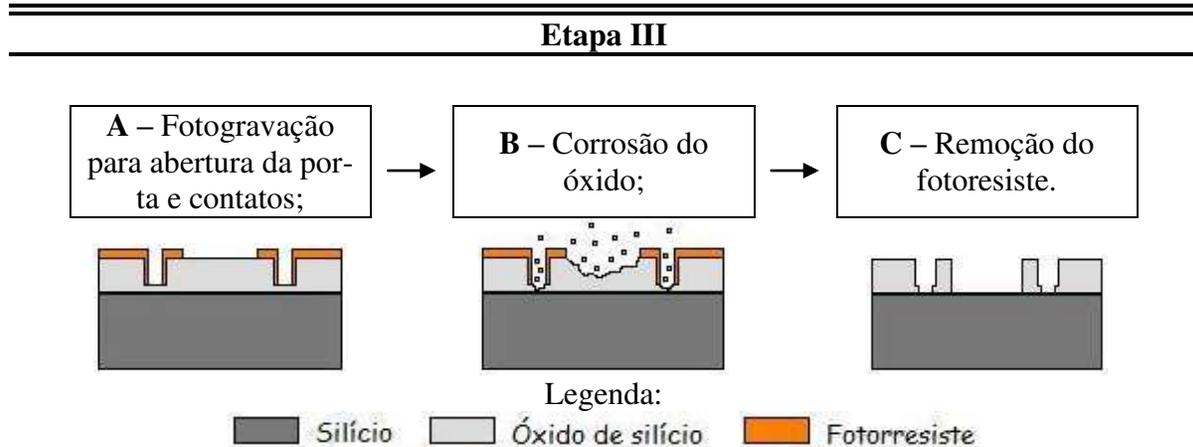


Figura 3-4 – Etapas III.A à III.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Abertura de fonte, dreno e porta.

Uma vez definida região da porta do transistor, a quarta etapa (Figura 3-5) refere-se à deposição e oxidação do dielétrico de porta. Uma das características do TiO₂ remete a grande dificuldade de ser corroído. Desta forma, optou-se por depositar o Ti através do método litográfico denominado de *Lift-off*. Neste processo, executa-se primeiro a litografia, deixando a região onde se deseja formar a estrutura filme metálico/substrato aberta (sem fotoresiste), por isso o fotoresiste deve ter um padrão negativo. No caso deste trabalho, a região da porta deve ficar aberta. Depois deposita-se o filme metálico de Ti sobre toda a lâmina (sobre as áreas com e sem fotoresiste). Para finalizar o processo *lift-off* (Figura 3-5.C), a lâmina é imersa em acetona, que retira o fotoresiste sob o filme metálico, que por sua vez também é removido somente nas áreas que estavam cobertas com fotoresiste. Para que isso ocorra, o filme metálico não pode ser mais espesso que o filme formado pelo fotoresiste. Nas áreas sem fotoresiste, como no caso da região de porta, o filme metálico permanece sobre o substrato, formando a estrutura metal/substrato. Neste passo, é utilizado o fotoresiste 5214 e a máscara A/A. O fotoresiste 5214 é depositado sobre a lâmina através do *spinner* com velocidade de rotação igual a 5000 rpm por 40s. Para a pré-cura, a lâmina permanece por 4min a 90°C em um *hot-plate*. Em seguida, a lâmina é exposta por 1s à lâmpada UV (ajuste da fotoalinhadora). A cura se dá novamente na placa quente em 110°C por 1min e 45s. Após isso a lâmina é mais uma vez alinhada com a máscara, e a mesma é exposta por 55s. A revelação é realizada com o AZ300 por 10s.

O próximo passo consiste em depositar os filmes finos de Ti. Nesta etapa o filme de Ti que forma o dielétrico de porta foi depositado por duas diferentes vias. A primeira delas foi através do método de evaporação por feixe de elétrons, realizada nas dependências do Instituto de Física Gleb Wataghin no Laboratório LPD. Neste caso foram depositados 10nm de Ti através da evaporadora *e-beam*, como descrito na Tabela 3-5. A escolha deste método de deposição deve-se aos resultados do trabalho anteriormente desenvolvido em dissertação de mestrado[4].

Tabela 3-5 – Parâmetros de deposição dos filmes de titânio através da evaporadora *e-beam*.

Espessura (nm)	Corrente do feixe (mA)	Taxa de deposição (Å/s)	Pressão de deposição (mbar)
10	40	1,1	5×10^{-8}

Os filmes finos de Ti depositados pelo método *sputtering* e oxidados através da oxidação térmica rápida que apresentaram a mesma espessura física que aquela obtida pelos filmes de Ti depositados pelo método de evaporação por feixe de elétrons, foram escolhidos para serem reproduzidos nos MOSFETs e ISFETs. Neste caso, foram reproduzidos os filmes de Ti depositados por 20s pelo método *sputtering*.

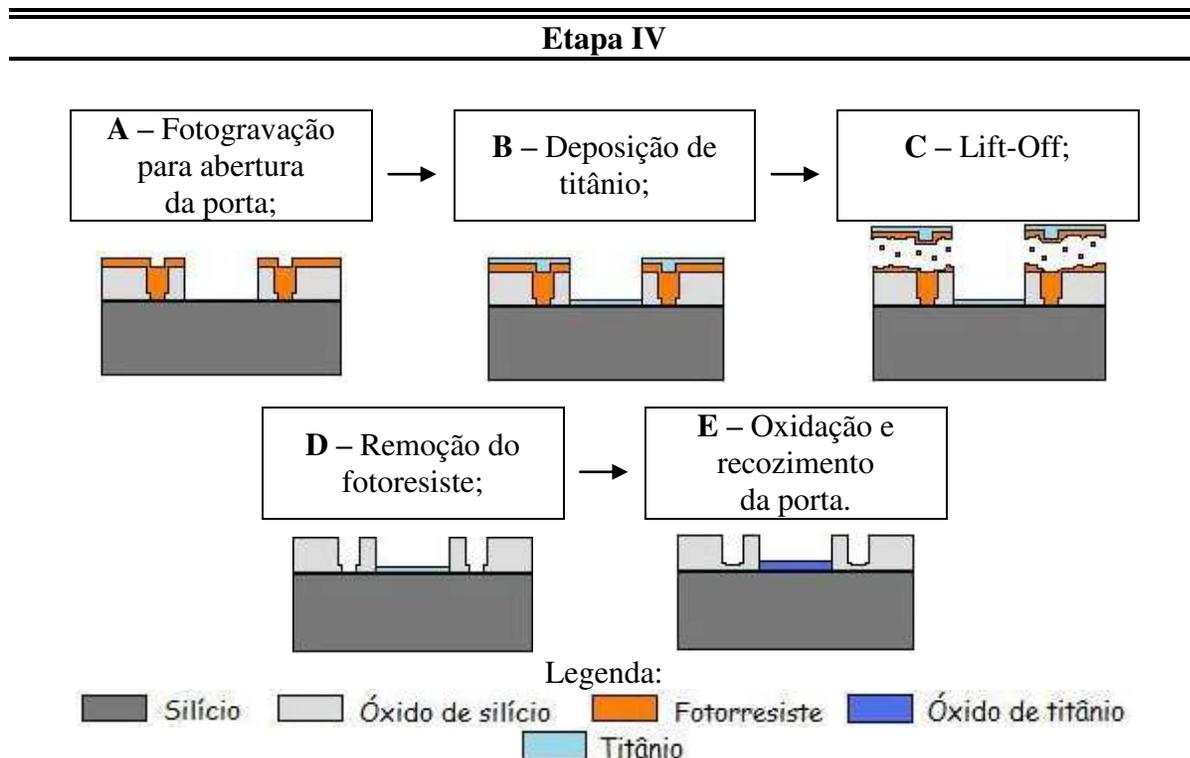


Figura 3-5 – Etapas IV.A à IV.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição do óxido de porta.

Logo que retirados da evaporadora, as lâminas são imersas em acetona e permanecem nesta solução até que o fotoresiste seja dissolvido por baixo do filme de Ti depositado (Figura 3-5-C). Desta forma, o Ti permanece na lâmina apenas nos locais onde havia sido retirado o fotoresiste, ou seja, na porta. Após este processo as lâminas são submetidas mais uma vez à limpeza orgânica (Figura 3-5-D) antes de serem oxidadas e recozidas no forno RTP com uma rampa de 50°C/s em temperatura de 960°C (Figura 3-5-E).

A quinta etapa (Figura 3-6) é a etapa de metalização e definição de contatos. Ela se inicia com uma fotogração para a abertura de contatos (Figura 3-6-A). Nesta etapa, é utilizado mais uma vez o fotoresiste 5214.. Após a fotogração, a lâmina está preparada para ser imersa na solução tampão de HF e NH₄F por 1min a fim de garantir que todo o SiO₂ da fonte e do dreno sejam removidos (Figura 3-6-B). Após a corrosão o fotoresiste é removido através da limpeza orgânica (Figura 3-6-C).

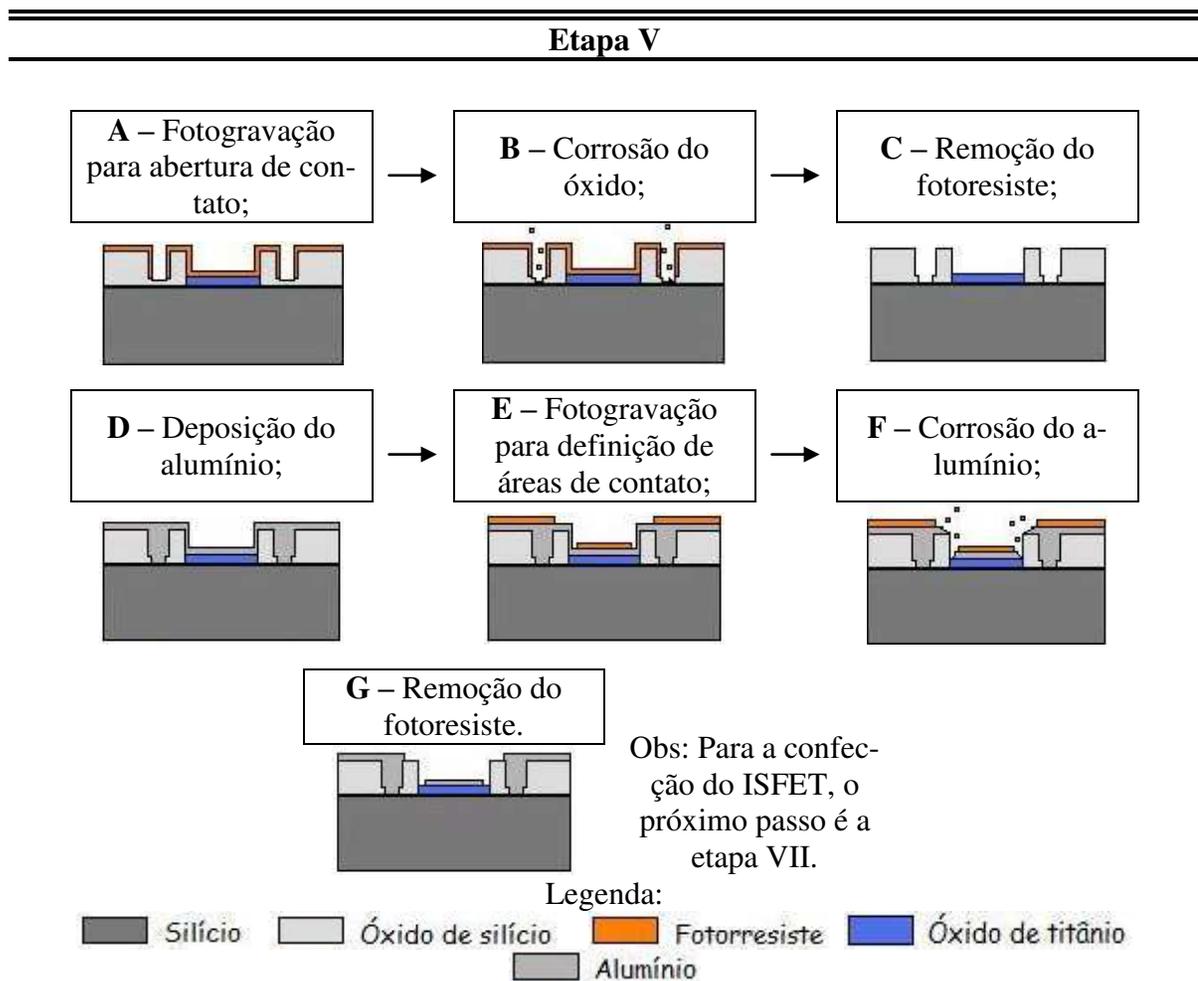


Figura 3-6 – Etapas V.A à V.G do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Definição dos contatos.

Em seguida, como mostra a Figura 3-6-D, é realizada a metalização e o Al é depositado pelo sistema *sputtering*, assim como já descrito anteriormente, seguindo os mesmos parâmetros mencionados para a parte de cima da lâmina (já relatados durante a fabricação dos capacitores).

Para definir o padrão de contatos do transistor (Figura 3-6-E), é utilizado o fotoresiste 1518 e a mesma receita descrita anteriormente para se obter os eletrodos de contato dos capacitores (Figura 3-6-F e Figura 3-6-G). A partir desta etapa, para finalizar o processo de construção do transistor, é depositado Al nas costas do substrato, como mostra a Figura 3-7-A referente à sexta etapa. Após estas etapas, os MOSFETs estão prontos para serem caracterizados eletricamente, com recozimento total de 2min em forno convencional com ambiente de gás verde (fluxo 1l/min de gás hidrogênio 8% e gás nitrogênio 92%) em 430°C. Os recozimentos consistem da última etapa do processo.

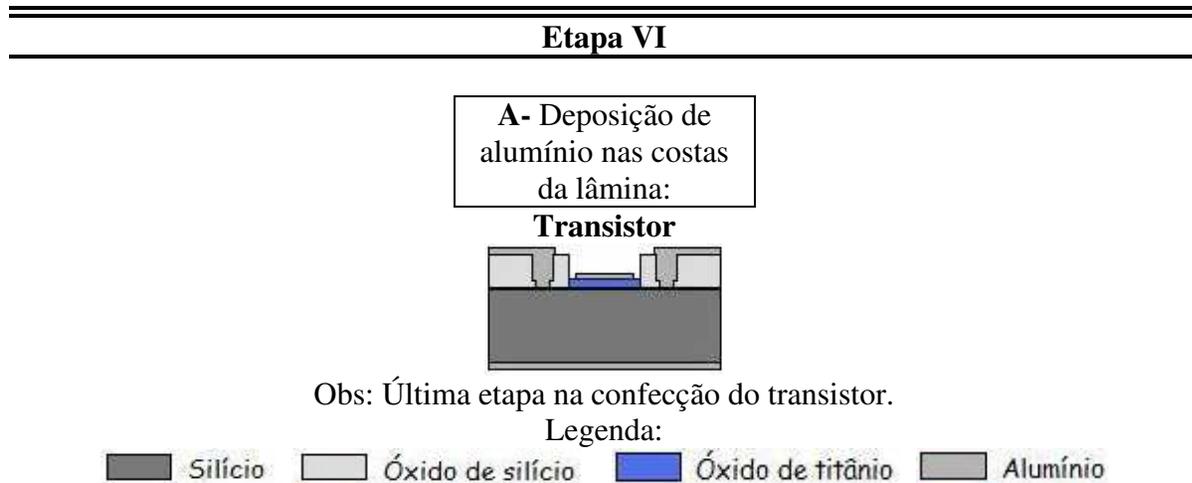


Figura 3-76 – Etapa VI.A do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição de alumínio nas costas da lâmina.

Para a obtenção do ISFET é necessária uma etapa extra, devido à adaptação da máscara ao projeto, onde ocorre a remoção do Al da porta antes da etapa de metalização das costas do substrato. Após a remoção do Al da porta, as lâminas são limpas (limpeza orgânica) para a deposição do alumínio sobre as costas do substrato como já foi descrito anteriormente (Tabela 3-2) e como mostra a Figura 3-7-A.

Desta forma, as estruturas de teste dos ISFETs já podem ser testadas com relação às suas respostas elétricas. A partir da resposta obtida através destas estruturas de teste, determina-se quando foi executado recozimento suficiente na amostra (de forma a reduzir resistências de con-

tato e correntes de fuga) de forma que o dispositivo está pronto para ser testado como sensor de pH.

Além disso, a fim de ser testado como sensor de pH, os contatos dos ISFETs devem ser isolados para que ao expor a porta a uma solução, não haja contato da solução com os eletrodos de dreno e fonte. Desta forma, partimos para a sétima etapa que consiste na isolação dos contatos utilizando o fotoresiste 4620, a fim de passivar os eletrodos. O fotoresiste 4620 é depositado sobre a lâmina através do *spinner* com velocidade de rotação igual a 5000rpm por 40s. Durante a pré-cura, a lâmina permanece por 20min a 90°C em um *hot-plate*. Após isso a lâmina é alinhada com a máscara, e a mesma é exposta por 25s. A revelação é realizada com o AZ300 por 4,5min. Como o fotoresiste não deve sair durante os testes com diferentes valores de pH, a cura desta resina é realizada a 120°C por pelo menos 30min.

Uma vez prontos, os ISFETs e os MOSFETs são caracterizados eletricamente com recozimento total de 2min em forno convencional com ambiente de gás verde (fluxo 1 l/min de gás hidrogênio 8% e gás nitrogênio 92%) em 430°C. Os recozimentos consistem da última etapa do processo.

3.1.3 Descrição esquemática dos filmes de TiO_x, capacitores MOSFETs e ISFETs

Abaixo, na Tabela 3-6 estão descritos de forma esquemática e resumida os nomes das amostras dos filmes utilizados na análise estrutural.

Tabela 3-6 – Nomenclatura dos filmes utilizada na caracterização estrutural.

Amostra	Nomenclatura	Dielétrico
Filmes para caracterização física.	SP_5_600 SP_5_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 5s utilizando o método <i>sputtering</i> .
	SP_10_600 SP_10_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 10s utilizando o método <i>sputtering</i> .
	SP_15_600 SP_15_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 15s utilizando o método <i>sputtering</i> .
	SP_20_600 SP_20_960	TiO _x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 20s utilizando o método <i>sputtering</i> .

A Tabela 3-7 apresenta os dispositivos obtidos, os nomes das amostras e relaciona uma breve descrição do dielétrico que compõe cada dispositivo.

Tabela 3-7 – Nomenclatura dos dispositivos e suas respectivas amostras.

Dispositivo	Amostra	Dielétrico
Capacitores	SP_20_600_C SP_20_960_C	TiO_x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 20s utilizando o método <i>sputtering</i> .
	EB_10_600_C EB_10_960_C	TiO_x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti com 10nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	Si_600_C Si_960_C	SiO₂ obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C das lâminas de silício controle.
Transistores de Efeito de Campo	SP_20_600_T SP_20_960_T	TiO_x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 20s utilizando o método <i>sputtering</i> .
	EB_10_600_T EB_10_960_T	TiO_x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti com 10nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	SP20600/SiO ₂ _T SP20960/SiO ₂ _T	TiO_x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 20s utilizando o método <i>sputtering</i> sobre um filme fino de SiO ₂ na interface TiO _x /Si.
	EB10600/SiO ₂ _T EB10960/SiO ₂ _T	TiO_x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti com 10nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> sobre um filme fino de SiO ₂ na interface TiO _x /Si.
Transistores de Efeito de Campo Sensíveis a Íons	SP_20_960_I	TiO_x obtidos a partir da oxidação térmica rápida a 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados por 20s utilizando o método <i>sputtering</i> .

3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PARA INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE AMBI-POLAR SOBRE Si ATRAVÉS DE SAW

O estudo do transporte ambipolar de cargas no Si através de ondas acústicas superficiais é parte do projeto de pesquisa desenvolvido durante o doutorado sanduíche no instituto Paul Drude em Berlim. A primeira etapa da fabricação destes dispositivos se deu no Centro de Componentes Semicondutores no Brasil, onde a junção p-i-n lateral utilizada na detecção dos portadores de carga foi produzida.

As amostras estudadas na Alemanha foram fabricadas utilizando lâminas de Si tipo n com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade igual a $5k\Omega$.

A primeira etapa do processo, assim como descrito na Figura 3-8-A, consiste na limpeza completa das lâminas. Em seguida as lâminas são oxidadas (oxidação térmica úmida) com o intuito de formar um óxido de sacrifício. Este óxido possui a finalidade de definir as regiões de dopagem tipo p, e é eliminado após a implantação de íons de boro. As etapas utilizadas na obtenção deste óxido estão descritas na Tabela 3-8. O óxido formado possui 200nm de espessura e, após a oxidação, é realizada a fotografação para a definição da região p utilizando o fotoresiste 1518. Uma vez transferido o padrão para o fotoresiste, o SiO_2 é corroído por aproximadamente 5min, utilizando-se a solução tampão constituída de HF e NH_4F (Figura 3-8-B). Após a corrosão, as lâminas são limpas com acetona e álcool isopropílico para a retirada do fotoresiste, e em seguida submetidas à limpeza orgânica (Figura 3-8-C).

Tabela 3-8 – Processo de oxidação úmida.

Ambiente	Tempo (min)
N_2	5
N_2	30
O_2	10
$N_2 + H_2O$	100
N_2	10
N_2	5

Forno de oxidação, $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$

Assim que o padrão é definido, ocorre a implantação de $^{11}\text{B}^+$ para formar a região p utilizando uma dose de $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ e energia de 50keV. Em seguida foi realizada a limpeza RCA e o óxido de Si removido.

Com o intuito de definir a região n da junção p-i-n a amostra é oxidada novamente utilizando a mesma receita acima descrita e em seguida a região n é definida através da fotolitografia com o fotoresiste 1518. As regiões do óxido expostas após a fotogração são em seguida corroídas com a solução tampão de HF e NH_4F . Para remover o fotoresiste é feita a limpeza orgânica e a amostra esta pronta para a implantação de fósforo. Desta forma, uma vez definida a região n da junção p-i-n através da fotolitografia, foi implantado $^{31}\text{P}^+$ com uma energia de 80keV e dose de $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Mais uma vez, após a implantação é realizada a limpeza RCA e o óxido de Si removido. Para que os dopantes implantados ocupem posições ativas na rede cristalina do Si, a oxidação úmida é novamente repetida e em seguida o óxido formado é removido.

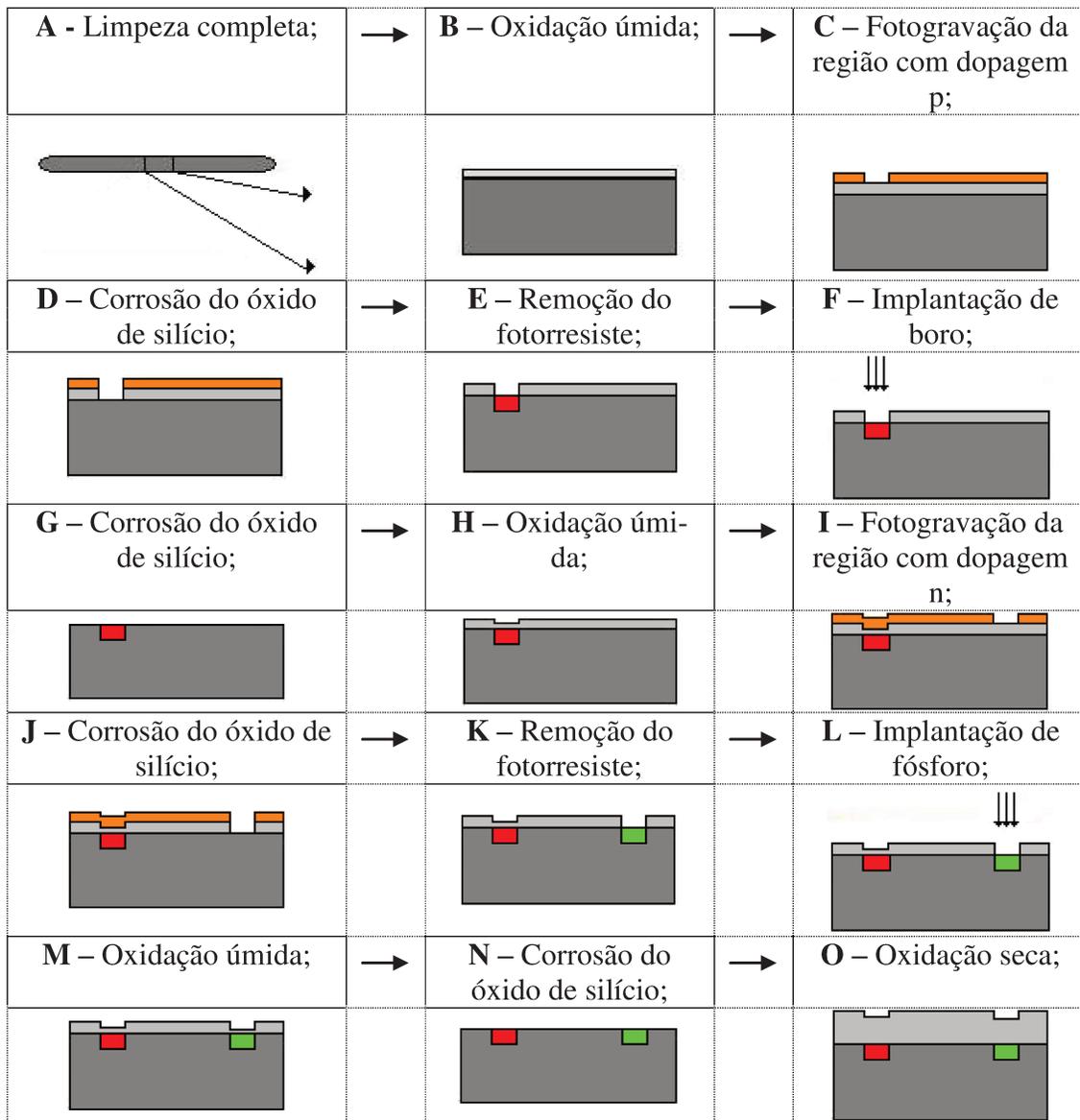
Uma vez formada a junção p-i-n, as amostras foram oxidadas por uma última vez. Desta vez, a oxidação realizada foi a oxidação seca com o intuito de crescer um óxido de boa qualidade sobre a lâmina de Si, ou seja, com poucos defeitos na interface Si/SiO₂. Conseqüentemente o número de armadilhas da interface que podem prejudicar o transporte por ondas acústicas na superfície diminui. Além disso, o óxido de SiO₂ obtido também tem como intuito atuar como isolante entre o substrato e as guias de metal que fazem parte do projeto original do dispositivo.

A próxima etapa, denominada etapa II (Figura 3-9 de A a N), foi realizada na Alemanha. O primeiro passo consistiu na limpeza das amostras e preparação para a fotogração dos padrões das guias metálicas através do método *lift-off*. Nesta fotogração é utilizado o fotoresiste AR-N-7520-18. Então, são depositados pelo método *sputtering* 5nm de Ti e posteriormente 50nm de ouro e o padrão é definido na amostra através do processo de *lift-off*. A amostra foi limpa para então realizar a deposição de 500nm de óxido de zinco pelo processo *sputtering* (Tabela 3-9).

Tabela 3-9 – Parâmetros de deposição dos filmes de óxido de zinco através do sistema *sputtering*.

	Gases	Fluxo (sccm)	Temperatura (°C)	Potência (watts)	Tempo de deposição (min)	Espessura estimada (nm)
Soft etching	Ar:N ₂	20:20	ambiente	30	5	-
Deposição	Ar:O ₂	30:06	250	100	129	500

Etapa I



Legenda:

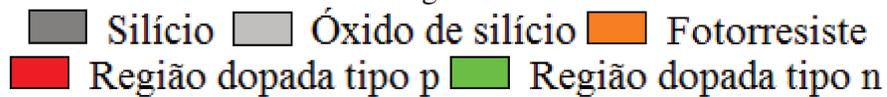


Figura 3-8 – Processo de fabricação de dispositivo para detecção de transporte de cargas por ondas acústicas de superfície: Etapa I - Brasil.

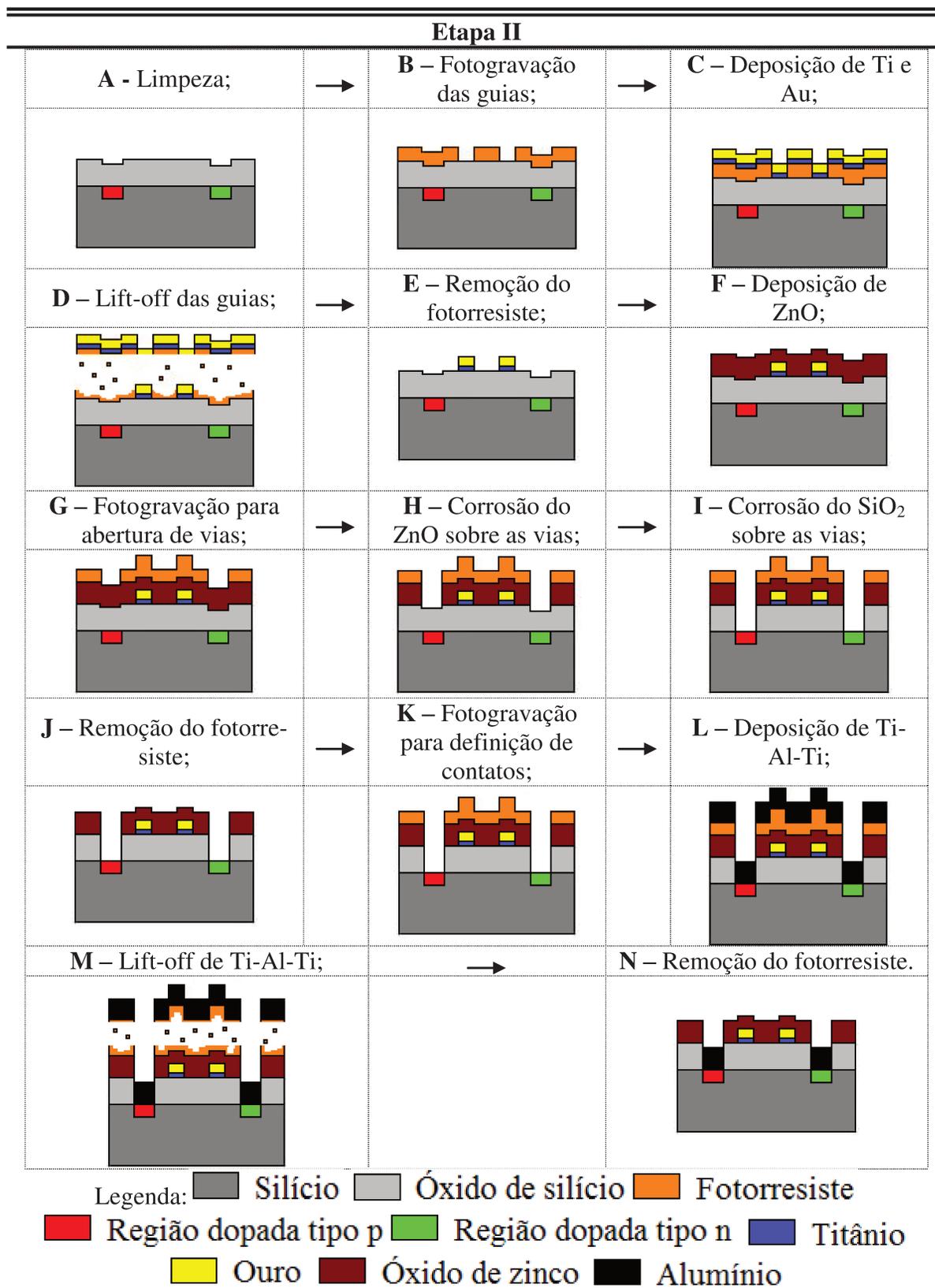


Figura 3-9 – Processo de fabricação de dispositivo para detecção de transporte de cargas por ondas acústicas de superfície: Etapa II - Alemanha.

Após a deposição de ZnO, são abertas as vias através dos óxidos SiO₂ e ZnO para que haja contato entre as trilhas de Al metálico com a junção p-i-n. Por isso, primeiramente é fotografado o padrão das vias utilizando o fotoresiste AZ 4240. Inicialmente o ZnO é corroído através de corrosão úmida em solução de HCl:H₂O (1:200) por 30s. Após a corrosão a amostra é limpa para que o processo de fotogração de abertura de vias seja repetido novamente, mas agora para a corrosão do SiO₂. Neste caso o SiO₂ é corroído utilizando plasma de CF₄ por 10min.

Ao finalizar a corrosão a amostra é limpa e preparada para a fotogração das trilhas/contatos e dos transdutores interdigitados utilizando o fotoresiste AZ 4240 através do método *lift-off*. Desta forma, após a definição do padrão, são depositadas 3 camadas de metais sendo elas constituídas de: 10nm de Ti, seguidos de 40nm de Al e finalmente 10nm de Ti. Após esta etapa as amostras foram limpas e não necessitavam de mais nenhuma etapa de litografia.

Para que as medidas fossem realizadas, os dispositivos foram serrados (Figura 3-10-A), separados (Figura 3-10-B) e montados individualmente sobre um chip de 8 pinos (Figura 3-10-C). Cada dispositivo foi colado sobre a base de cobre do chip utilizando cola prata. Os contatos com os pinos foram feitos através de fios de ouro.

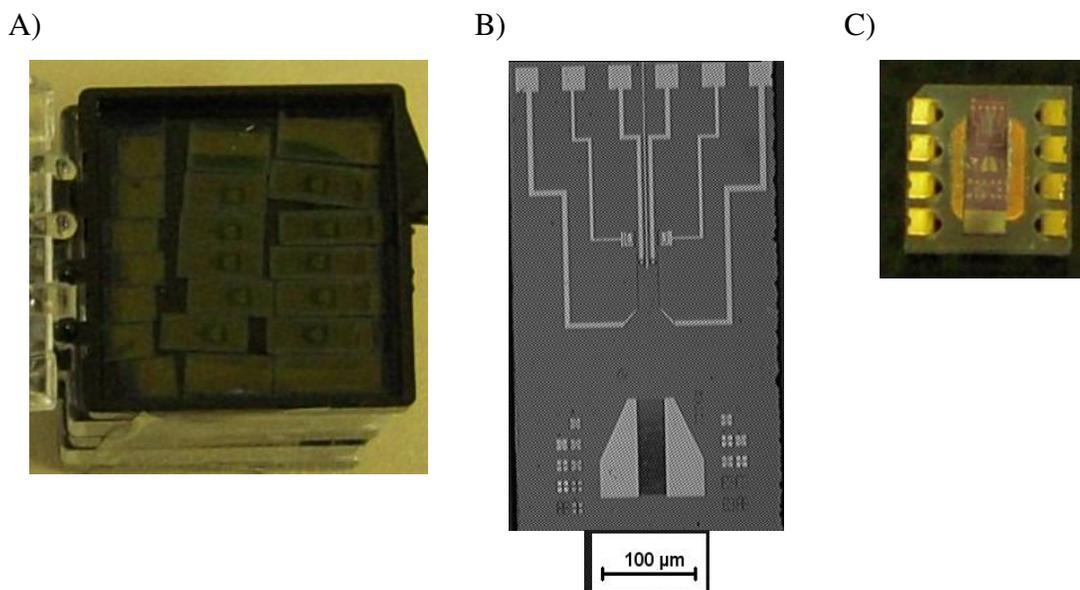


Figura 3-10 – Amostras dos dispositivos para a detecção de transporte acústico de cargas A) depois de serem serradas, B) imagem feita por microscópio óptico após serrada e C) amostra montada pronta para ser medida.

4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste capítulo são apresentadas as caracterizações físicas dos filmes de óxido de titânio (TiO_x) obtidos através da deposição de Ti pelo método *sputtering* e subsequente oxidação térmica rápida. As amostras que possuem estes filmes, como já mencionado anteriormente, possuem em sua denominação as iniciais SP. Como um meio de comparar os filmes obtidos através do método *sputtering* durante o doutorado com aqueles obtidos durante o mestrado através de evaporação por feixe de elétrons e subsequente oxidação térmica rápida, novas amostras foram feitas. Neste caso, as amostras obtidas através da evaporação por feixe de elétrons possuem as letras EB no início de sua denominação. A caracterização física se deu através da elipsometria (espessura e índice de refração), espectroscopia RAMAN (ligações químicas), difração de raios-X (estrutura cristalina) e microscopia de força atômica (AFM – rugosidade da superfície do filme).

Também são apresentadas as caracterizações físicas dos filmes de óxido de zinco depositados no Instituto Paul Drude (PDI). O PDI já domina a deposição por *sputtering* de filmes piezoelétricos sobre substratos como arseneto de gálio, porém, não possuía até o momento desta pesquisa, trabalhado com a deposição destes filmes sobre um substrato de silício termicamente oxidado. O filme de óxido de zinco foi analisado através de difração de raios-X, interferometria e os parâmetros de rede foram determinados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE TIOX

4.1.1 Resultados de elipsometria

A partir do elipsômetro determinou-se a espessura dos filmes obtidos. Para isto, foi utilizado o equipamento Rudolph modelo Auto-EL NIR 2 [80], que possui uma fonte de laser de He-Ne de comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm e ângulo de incidência igual a 70° . Através dos parâmetros Ψ e Δ , fornecidos pelo equipamento, é possível determinar a espessura e o índice de refração (η) do filme estudado.

O procedimento para utilização do elipsômetro segue os seguintes passos:

- Para verificar a calibração do equipamento, mede-se uma amostra padrão de óxido de silício, com espessura de 113 nm e com índice de refração $\eta = 1,462$. Para que o processo seja inicializado, é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador/analizador com a amostra e a introdução de parâmetros de entrada;
- Depois de verificado estes parâmetros, o equipamento pode ser utilizado para medidas.

Desta forma, a partir das medidas elipsométricas foram extraídos a espessura e o índice de refração dos filmes de TiO_x sobre substrato de Si. Neste caso, estes dados foram extraídos com o auxílio do *software* DAFBM que processa as informações sobre Ψ e Δ , fornecidas pelo aparelho, de modo a convergir para valores exatos de espessura e índice de refração. Os resultados obtidos para as espessuras dos filmes de TiO_x , que foram obtidos após a oxidação (RTO) nas temperaturas 600 e 960°C dos filmes de Ti depositados pelo método *sputtering* por 5, 10, 15 e 20s, estão descritos na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Espessura e índice de refração dos filmes de TiO_x .

Características do filme de TiO_x após oxidação térmica rápida:				
Tempo de deposição	Temperatura T=600°C		Temperatura T=960°C	
	Espessura (Å)	Índice de refração	Espessura (Å)	Índice de refração
Ti (s)				
5	32	2,18	74	1,56
10	50	2,16	79	1,78
15	88	2,34	101	2,22
20	215	2,53	205	2,45

A partir da Tabela 4-1 foi possível obter informações iniciais dos filmes de óxido de titânio. Assim como esperado, os valores das espessuras dos óxidos TiO_x aumentam com o aumento da temperatura do patamar do processo RTO. Quando consideradas as temperaturas de RTO, verifica-se que para os filmes de Ti depositados por 5 e 10s, e em seguida oxidados à 960°C, a espessura final obtida é igual à aproximadamente o dobro das espessuras obtidas quando a temperatura de oxidação foi de 600°C. Isso refletiu diretamente nos valores de índice de refração destes filmes. De acordo com a literatura[81], [82], [83] o índice de refração varia com a espessura do filme e com a temperatura de oxidação e de recozimento. Entretanto, todos atribuem o aumento

do índice de refração à cristalinidade e ao aumento da densidade do filme. Quanto mais denso o filme, maior será o índice de refração. M. Jerman e colaboradores [83] reportaram para filmes de TiO_2 , depositados por evaporadora *e-beam* e tratados termicamente em forno convencional entre 240 e 850°C, índices de refração entre 2,3 e 2,5. A. Verma e colaboradores [79] apresentaram valores de índice de refração que variam de 1,9 a 2,5 para filmes de TiO_2 obtidos pela técnica de sol-gel. Já M.M. Abdel-Aziz e colaboradores [78] complementam ainda que o índice de refração varie com o comprimento de onda, desta forma, para $\lambda = 632,8$ nm valores de n aproximadamente iguais a 2,3 são atribuídos ao Ti_2O_3 e valores de n por volta de 2,2 são atribuídos ao TiO_2 . Desta forma, considerando estas referências, é provável que os filmes obtidos em 960°C cujo índice de refração é muito menor do que 2,2 podem possuir em sua composição uma grande quantidade de Si, ou ainda, pode ter se formado na interface entre o filme de TiO_2 e o substrato um filme fino de óxido de silício.

Os demais filmes, ainda de acordo com a referência [81], [82], [83] podem ser compostos majoritariamente de TiO_2 .

Em função dos valores dos índices de refração (2,53 e 2,45) e da espessura física final (21,5 e 20,5nm) obtidos através da oxidação térmica das amostras nas temperaturas de 600°C e 960°C, respectivamente, foram escolhidos para as demais análises estruturais e elétricas apenas os filmes depositados por *sputtering* por 20s. Estes filmes foram selecionados porque suas espessuras físicas se assemelham às espessuras físicas finais dos melhores filmes de TiO_x evaporados pela evaporadora *e-beam* com posterior oxidação térmica rápida, de acordo com os resultados da dissertação de mestrado[4]. Os filmes são comparados nas análises seguintes.

4.1.2 Espectroscopia Raman

Quando a radiação passa por um meio transparente, as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. O comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas diferem do feixe incidente, e os deslocamentos do comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. A teoria do espalhamento Raman mostra que o fenômeno resulta no mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas que estão presentes na absorção no infravermelho. Há, no entanto, dife-

renças suficientes nos tipos de grupos que são ativos no infravermelho e no Raman, tornando as técnicas complementares. Para a análise de espécies inorgânica, a técnica Raman é frequentemente superior porque as energias vibracionais de ligações metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700 cm^{-1} , uma região no infravermelho que é difícil de ser estudada experimentalmente. Para a realização das medidas foi utilizado o equipamento modelo NTEGRA Spectra, localizado no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), cujo comprimento de onda do laser é igual a 488nm. O procedimento para utilização do equipamento foi o seguinte:

- Executava-se a medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (resistividade, dopagem e orientação) à da lâmina utilizada para processar as amostras. Essa análise do corpo do substrato de silício é definida como medida de referência (*background*).
- Após este primeiro passo, eram feitas as medidas das lâminas contendo os filmes.

Os espectros obtidos para os filmes de Ti depositados pelo método *sputtering* (Figura 4-1 - A) e por evaporação por feixe de elétrons (Figura 4-1 - B) e oxidados pelo processo RTO serão mostrados a seguir.

A análise Raman da Figura 4-1 indica que os filmes apresentam em sua composição deslocamentos Raman referentes ao TiO_2 , mais especificamente relacionados com a estrutura cristalina rutilo. Em todos os espectros foram identificados a presença dos deslocamentos Raman em 430 cm^{-1} , 612 cm^{-1} e em 826 cm^{-1} , que já foram relatados na literatura como relacionados à estrutura cristalina rutilo[84]. Entretanto, do mesmo modo, foi encontrado um pico de deslocamento Raman em 650 cm^{-1} que está relacionado à estrutura cristalina anatase[85], [86]. Desta forma, este resultado indica que mesmo variando a temperatura, não foi possível isolar apenas uma estrutura cristalina do TiO_2 .

Um resumo dos picos obtidos (para o filme de Ti depositado pela evaporadora de feixe de elétrons) pode ser visto na dissertação de mestrado em comparação com os outros trabalhos apresentados na literatura[4]. Os mesmos filmes de TiO_x do mestrado foram reproduzidos durante o doutorado, e os resultados comparados com aqueles obtidos através da deposição dos filmes de Ti pelo método *sputtering* com posterior oxidação térmica rápida. As análises demonstram que os filmes obtidos possuem estrutura cristalina muito similar, pois apresentam os mesmo picos.

Do ponto de vista da microeletrônica, não é interessante a obtenção de um filme com estrutura cristalina, uma vez que isso pode acarretar no aumento do valor da corrente de fuga dos dispositivos[87].

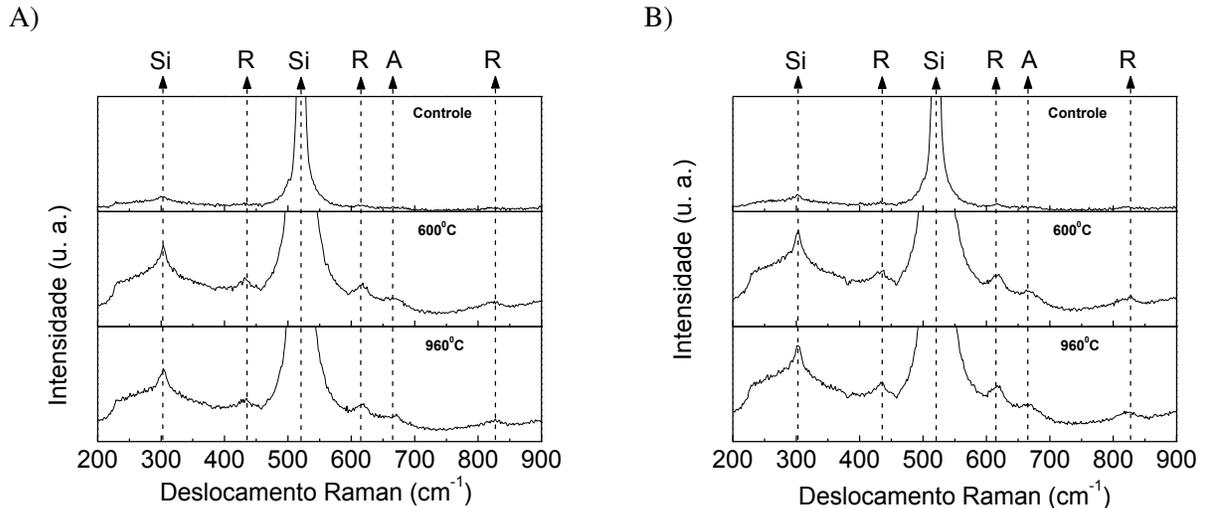


Figura 4-1 - Gráfico do deslocamento Raman das amostras de Ti a) depositadas por *sputtering* e b) evaporadas com posterior RTP.

4.1.3 Difração de raios-X

Quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um cristal ordenado em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. Nesse caso ocorre interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva quanto destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe. Existem pelo menos duas condições necessárias para a difração de raios-X, são: 1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e 2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo regular.

Assim, quando o feixe de raios-X atravessa o material e um número significativo de partículas está orientado de forma a cumprir a condição de Bragg para a reflexão para todos os espaçamentos interplanares possíveis, obtêm-se um padrão de difração. O padrão, obtido pela varre-

dures automática do mesmo modo que um espectro de emissão ou de absorção apresenta picos de intensidade relacionados à orientação dos planos do cristal.

O TiO_2 pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brucita[88]. As duas primeiras, anatase e rutilo, apresentam estrutura cristalina tetraédrica enquanto a última, brucita, possui estrutura cristalina ortorrômbica. Todas elas podem ser obtidas em laboratório uma vez que estão intimamente relacionadas com a temperatura na qual o filme de TiO_2 é confeccionado. A forma anatase é geralmente obtida quando os filmes são formados a temperaturas abaixo de 500°C , enquanto que a fase rutilo ocorre acima de 800°C , sendo que entre 500 e 800°C estas fases podem coexistir. De forma mais específica, a estrutura rutilo pode ser obtida do tratamento térmico das estruturas anatase e brucita. Na natureza a forma mais comumente encontrada é a rutilo[89], [90].

A identificação dos picos dos difratogramas dos filmes foi feita por comparação com espectros divulgados na literatura onde estão explicitas as posições dos picos de difração de cada material.

Os espectros obtidos e para os filmes de Ti depositados pelo método *sputtering* (Figura 4-2 - A) e por evaporação por feixe de elétrons (Figura 4-2 - B) e oxidados pelo processo RTO serão mostrados a seguir.

Independente do método de obtenção do filme de TiO_x , para iguais temperaturas de processamento, os mesmos picos de difração de raios-X foram identificados. Como mostram as Figura 4-2 - A e Figura 4-2 - B, quando os filmes de Ti são oxidados à 600°C , os mesmos apresentam apenas o pico em 2θ igual a $39,5^\circ$. O mesmo refere-se à existência da estrutura cristalina rutilo nos filmes oxidados. Este mesmo pico também é encontrado nos espectros dos filmes tratados termicamente à 960°C . Isto indica que independente do método utilizado, o filme obtido sempre tem em sua maioria a estrutura cristalina do óxido de titânio na forma tetragonal denominada rutilo. Em todos os filmes também é encontrado o pico referente ao substrato de Si em 2θ igual a 33° [91].

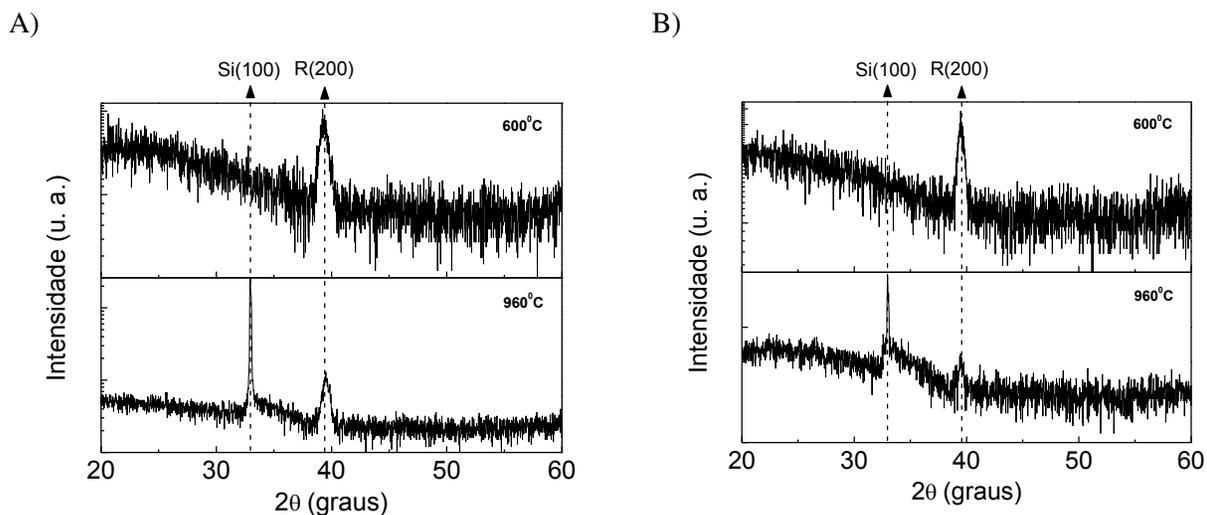


Figura 4-2 - Gráfico da difração de raios-X das amostras de Ti a) depositadas por *sputtering* e b) evaporadas com posterior RTP.

4.1.4 Espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda

Como uma forma de complementar o estudo da difração de raios-X, houve a oportunidade de medir o espectro de absorção de raios-X próximo da borda (*X-ray Absorption Near Edge Structure* - XANES) das amostras obtidas através da RTO dos filmes de Ti depositados através da evaporadora por feixe de elétrons. Os filmes de TiO_x foram medidos na borda K do titânio no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) utilizando a linha de raios-X de estrutura fina (*X-Ray Absorption Fine Structure* - XAFS).

O fenômeno de absorção de raios-X ocorre quando um fóton de raios-X, com uma dada energia, interage com os átomos (que compõe um determinado material) excitando um elétron de um nível ligado para um estado desocupado, produzindo desta forma o efeito fotoelétrico [92].

Para determinadas energias, a absorção pode aumentar intensamente, originando a denominada borda de absorção. A borda de absorção ocorre quando a energia do fóton incidente é suficiente para causar a excitação do elétron descrita acima. Assim, as energias da radiação absorvida nas bordas, correspondem às energias de ligação dos elétrons nas camadas K, L, M e etc. do elemento absorvedor [93]. O espectro de absorção é dividido em três regiões em função da energia da radiação absorvida: a região de pré-borda, a região da borda de absorção e a região de pós-borda.

A região da pré-borda se refere às transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados, tais transições têm baixas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A região na borda de absorção é caracterizada pelo aumento intenso da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor. Na região da pós-borda tem-se a parte do espectro compreendida até a faixa de 50eV acima da borda de absorção, chamada XANES, e a faixa que vai de 50 a 1000eV acima da borda de absorção, chamada EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

A espectroscopia de absorção de raios X é uma ferramenta importante para estudos estruturais porque a energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada átomo e, portanto, atribui às técnicas XANES e EXAFS seletividade atômica, desde que se disponha de uma fonte de raios X sintonizável em energia, como a fonte de luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron [94].

Nesta tese é apresentado o espectro XANES que fornece a identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com espectros de referência. Isso é possível porque o espectro XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local [94].

A Figura 4-3 mostra a intensidade do espectro de absorção de raios-x próximo da borda (medidos na borda K do titânio) em função da energia de absorção para as amostras EB oxidadas à 600°C e à 960°C, assim como os espectros dos padrões de titânio metálico e do óxido de titânio com estrutura cristalina rutilo[91]. Realizando a comparação com os controles, é possível verificar que houve a oxidação dos filmes metálicos de titânio e, além disso, corrobora as informações obtidas através da difração de raios-X, mostrando que os filmes obtidos apresentam a estrutura cristalina rutilo, independente da temperatura de oxidação térmica rápida.

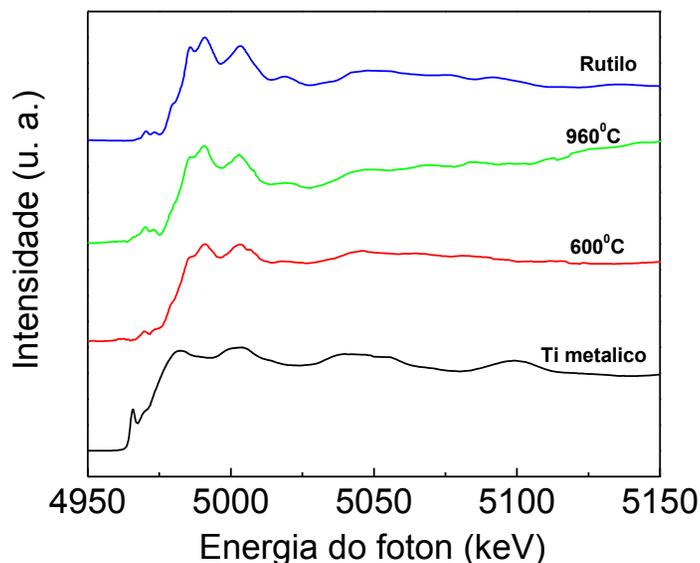


Figura 4-3- Gráfico da absorção de raios-X próximo da borda da amostra de Ti evaporada com posterior RTP.

4.1.5 Microscopia de força atômica

Para a aquisição das imagens AFM foi utilizado o equipamento modelo NTEGRA Spectra operando no modo não contato. Foram adquiridas imagens com área de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de amostras de Ti como depositadas e oxidadas em forno RTP nas temperaturas 600 e 960°C (totalizando quatro imagens). Com o auxílio do *software* de manipulação e processamento de imagens *Image Analysis 2.1.2*, foi possível obter as imagens tridimensionais e os valores da rugosidade RMS (*Root Mean Square Roughness*).

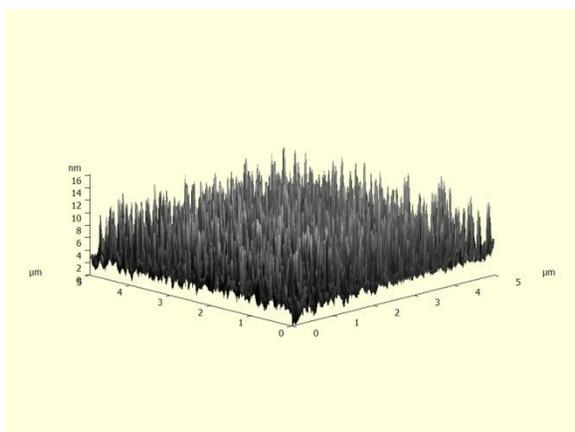
As imagens obtidas através do *software NOVA 1.0.26* são apresentadas na Figura 4-4 e os dados extraídos destas imagens estão contidos na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 – Análise dos dados das imagens de AFM.

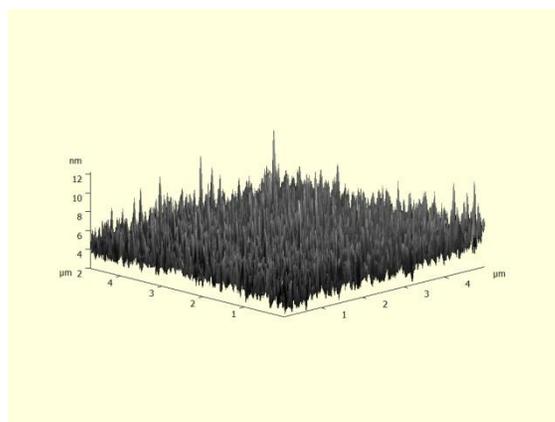
Temperatura RTO (°C)	RMS (nm)
SP_600	1,34
SP_960	1,40
EB_600	1,84
EB_960	2,16

De acordo com a literatura, o aumento da rugosidade está relacionado com o aumento da temperatura de processamento (RTO)[82]. Os dados de RMS obtidos neste trabalho para temperaturas de 600 e 960°C resultam na obtenção de um filme pouco rugoso, ou seja, filmes cuja rugosidade é menor do que 2nm. Uma interface pouco rugosa é interessante na construção de dispositivos eletrônicos, já que os dielétricos de porta devem ter espessuras físicas menores que 100nm. Através da Tabela 4-2, pode-se perceber que o comportamento da variação de RMS é reflexo do processo de tratamento térmico, ou seja, com o aumento de temperatura, maior é a rugosidade do filme.

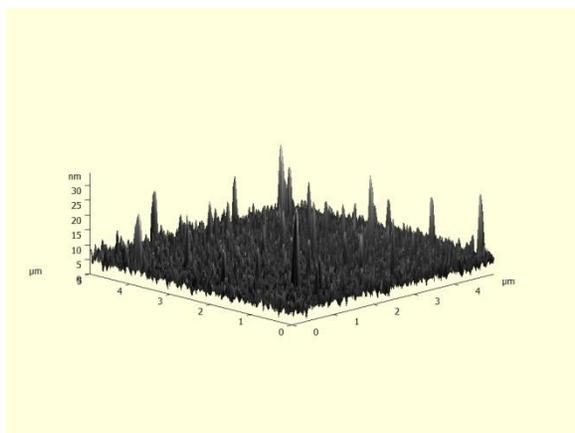
A)



C)



B)



D)

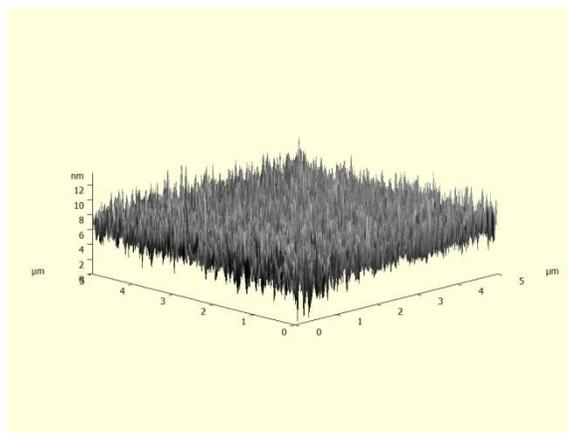


Figura 4-4 - Gráfico de AFM das amostras a) SP_600, b) SP_960, c) EB_600 e d) EB_960.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE ZnO

4.2.1 Difração de raios-X

Dois métodos de difração de raios-X foram utilizados no Paul Drude Institute para a análise dos filmes de ZnO depositados por *sputtering*. O primeiro deles, o método de θ - 2θ , foi realizado no intervalo entre 15° e 40° , Figura 4-5.A. Este método foi utilizado para identificar a orientação preferencial do filme de ZnO estabelecendo quais planos estão presentes. Esta técnica é comumente utilizada na caracterização deste filme e por isso o espectro analisado é restrito na procura dos picos de orientação (0002) que ocorrem em $\theta=17,16^\circ$ e $\theta=34,56^\circ$ [95][96][97]. A existência destes picos revela a estrutura cristalina hexagonal, condição necessária para que óxido de zinco seja piezelétrico e gere ondas acústicas. O segundo método, denominado curva de rocking (ω), fixa θ e 2θ em um plano específico, enquanto a amostra balança em torno do eixo de incidência. Nesta tese o plano estudado foi aquele reconhecido em $\theta=17,16^\circ$ característico do ZnO (0002). O resultado desta medida é apresentado na Figura 4-5.B. A largura máxima à meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) do pico resultante indica a qualidade da orientação do filme.

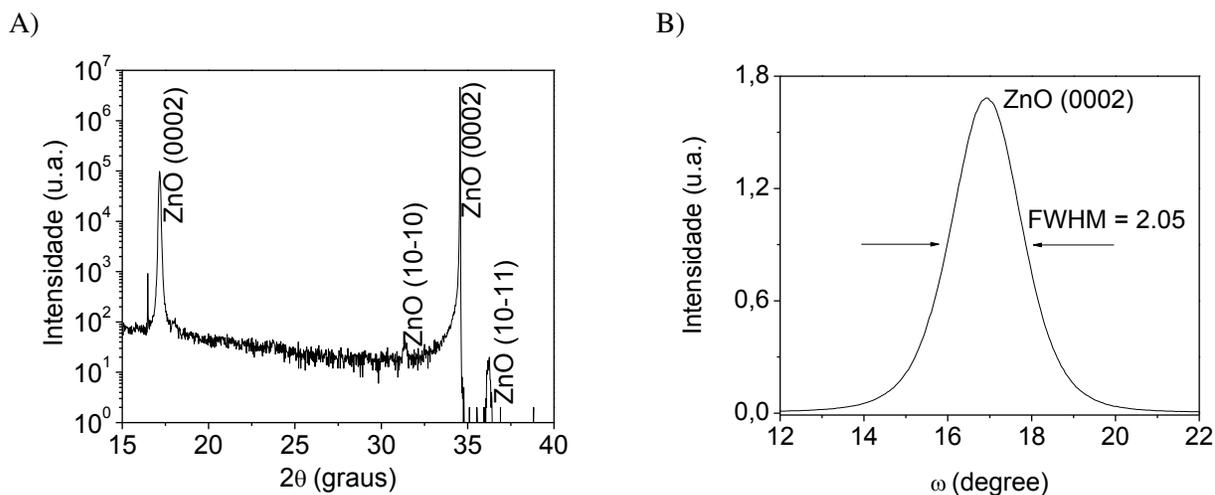


Figura 4-5 - Gráfico da difração de raios-X a) da amostras de ZnO e b) curva de rocking do pico (0002) do ZnO em $\theta=17,16^\circ$.

Nesta tese, o valor obtido é FWHM igual à $2,07^\circ$ e está de acordo com os valores de filmes de ZnO depositados sobre óxido de silício através de outros métodos de deposição. Isto indica que o crescimento dos cristais se dá preferencialmente na orientação do eixo c, perpendicular ao substrato[95][96][97].

4.2.2 Reflexão de rádio frequência (RF)

Para analisar o desempenho dos transdutores interdigitados é necessário estudar suas características de refletância de RF. Esta refletância diminui nas regiões de ressonância do transdutor, onde parte do sinal de RF é transformado em sinal acústico.

Para realizar esta medida, amostras com a estrutura ZnO/SiO₂/Si (que não possuíam a junção p-i-n, mas apenas o filme fino de SiO₂ obtido através da oxidação térmica seca sobre os mesmos substratos de Si utilizados na confecção dos dispositivos, e sobre o SiO₂, o filme de ZnO de 500nm depositado por *sputtering*) foram construídas. Sobre elas foi depositado Al e gravado o padrão dos IDTs como mostra a Figura 4-6.

Estas medidas são normalmente realizadas utilizando-se um analisador de redes e são denominadas “Parâmetros de Espalhamento” ou Parâmetros-S (*S-Parameters, Scattering Parameters*). Elas podem quantificar as partes refletidas e transmitidas de um sinal. Os Parâmetros-S podem ser descritos utilizando a teoria de linhas de transmissão e álgebra matricial [98]. Para um analisador de redes de duas portas, a matriz é dada por:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad (4.2.2.1)$$

Onde a_1 e a_2 são ondas incidentes nas portas 1 e 2, respectivamente. b_1 e b_2 são as ondas de saída das portas 1 e 2 respectivamente. Neste caso, S_{11} é o parâmetro-S que fornece informações sobre a parte da onda incidente que foi refletida e S_{21} sobre a parte da onda incidente que foi transmitida. S_{11} e S_{21} estão representados nos eixos verticais da Figura 4-7, denominados Reflexão e Transmissão, respectivamente.

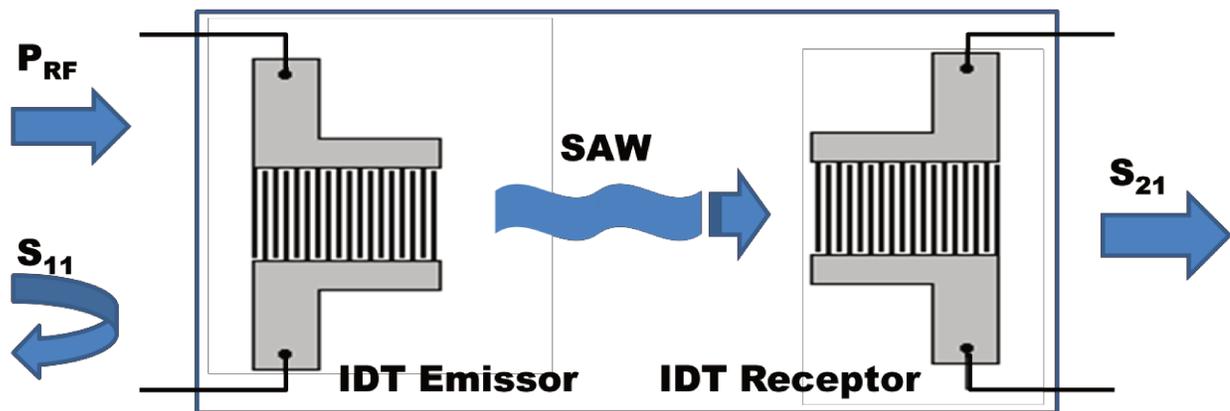


Figura 4-6 – Representação esquemática da amostra utilizada para a obtenção dos parâmetros-S.

A partir da Figura 4-7, pode-se comprovar o funcionamento tanto dos filmes de ZnO piezelétricos, quanto dos transdutores interdigitados quando aplicada potência de radiofrequência (P_{RF}) igual a 0dBm no transdutor emissor. Na curva de Reflexão (S_{11}) versus Frequência é possível observar que ocorre uma alteração mínima na intensidade do sinal até que em 750MHz, o sinal sofre uma queda abrupta. Este valor de frequência é determinado através do projeto dos transdutores interdigitados e depende da distância entre os dedos, assim como da espessura do material piezelétrico e de suas propriedades. O comprimento dos dedos do transdutor interdigitado também determina, exceto por efeitos de difração, a largura do feixe acústico e a impedância do transdutor interdigitado, a qual geralmente é ajustada para casar com a impedância de saída da fonte de rádio frequência. Assim, quando a frequência de ressonância do transdutor interdigitado é atingida, a energia do sinal de RF aplicada no transdutor emissor é transformada em energia acústica, resultando em uma onda que propaga no filme piezelétrico. Por isso, ocorre a queda no sinal de Reflexão medido no transdutor emissor. Em outras palavras, isto implica em afirmar que o sinal foi transmitido pelo filme piezelétrico, e, é possível verificar nesta mesma frequência, no gráfico de Transmissão (S_{21}) versus Frequência, um aumento no sinal. No caso da medida de Transmissão, o transdutor interdigitado receptor converteu a energia acústica que propagou pelo filme piezelétrico em sinal de RF. A Figura 4-7 comprova a geração de ondas acústicas de superfície utilizando os filmes de ZnO sobre SiO_2 em substrato de Si. Isso permite a fabricação do dispositivo proposto.

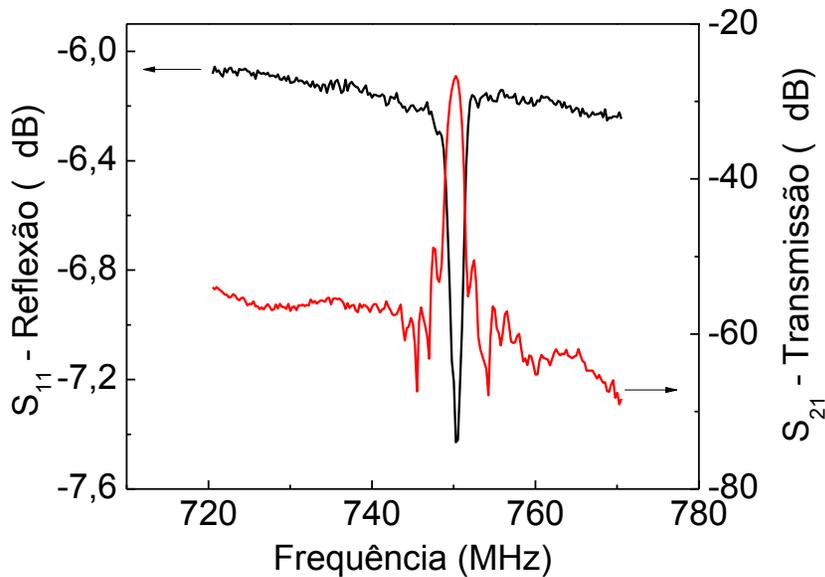


Figura 4-7 – Gráfico dos Parâmetros-S da amostra de ZnO/SiO₂/Si.

4.2.3 Interferometria

Para a detecção acústica de fótons é necessário que o campo da SAW seja intenso o suficiente para assegurar um eficiente transporte de portadores desde o ponto de geração até a região onde serão detectados. Defeitos presentes na região de propagação da SAW assim como reflexões acústicas produzidas pela borda da amostra ou pelos contatos metálicos podem distorcer o feixe acústico e, conseqüentemente, reduzir a eficiência do transporte acústico. Para investigar esses efeitos na distribuição do campo acústico no dispositivo foi realizada uma medida utilizando um interferômetro. O interferômetro mede um padrão de interferência. Para realizar esta medida um feixe incidente é dividido em dois feixes idênticos por um espelho parcial. Cada um destes feixes idênticos viaja por um caminho diferente até serem novamente recombinados em um detector. Caso haja uma diferença no caminho percorrido pelos feixes inicialmente idênticos, o detector irá verificar uma diferença de fase entre os feixes, que quando somados produzirão interferência destrutiva. Esta diferença no caminho percorrido pelo feixe, no caso estudado, é produzida pelo deslocamento vertical causado na superfície do filme pela SAW. O interferômetro produz um sinal proporcional à média da amplitude da componente vertical do deslocamento acústico como ilustrado na Figura 4-8 [63].

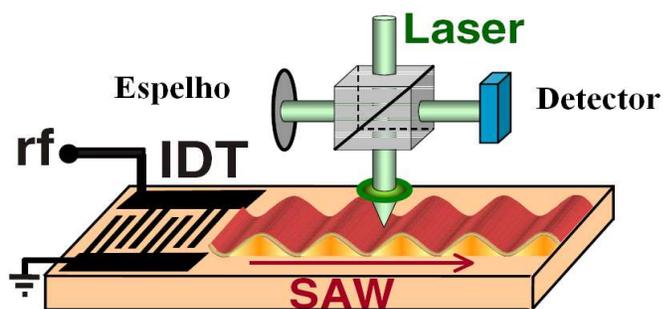


Figura 4-8 - Interferômetro usado para medir a amplitude do deslocamento da superfície induzido pela onda acústica[5].

O resultado da medida é apresentado na Figura 4-9. Foi analisada pelo interferômetro a área do dispositivo na qual os eventos de formação dos pares elétron-lacuna e de detecção dos mesmos na junção p-i-n devem acontecer. Esta área é apresentada no gráfico nos eixos x e y. A variação periódica da amplitude da onda acústica na superfície estudada é apresentada no gráfico com o auxílio da escala u_z (em unidades arbitrárias). De acordo com o resultado, o deslocamento do feixe acústico é detectado de maneira regular em todo o espaço analisado. Além disso, é possível verificar que na região que compreende a geração do feixe (localizada em x maior do que $400\mu\text{m}$) até a região de detecção dos portadores de carga (o que deve acontecer na junção p-i-n, localizada em x igual a $-100\mu\text{m}$) não ocorrem reflexões acústicas produzidas pelas regiões de borda da amostra, o que poderia reduzir a eficiência do transporte acústico.

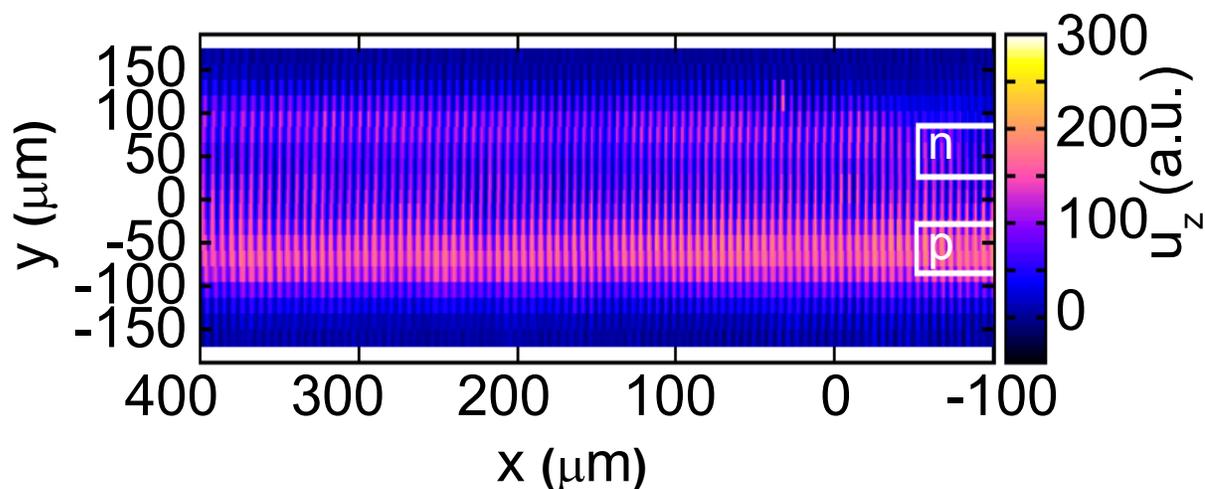


Figura 4-9 – Resultado da análise de Interferometriacaracterização elétrica caracterização elétrica dos filmes de TiO_x

4.2.4 Caracterização elétrica dos filmes de TiO_x

A caracterização elétrica dos capacitores e transistores foi feita através do analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS e um capacitômetro Keithley 590.

As curvas capacitância-voltagem (C-V) em alta frequência (1 MHz) foram obtidas dos capacitores MOS, medindo-se simultaneamente a capacitância e a condutância. Além disso, as alterações na capacitância máxima provenientes da resistência série (R_S) do capacitor foram corrigidas pelo *software* dedicado. Com os dados da curva C-V medida (corrigida pelo valor de R_S), obteve-se a curva C-V simulada em alta frequência e os valores de EOT (*Equivalent Oxide Thickness*), V_{FB} (tensão de banda plana) e Q_o/q (densidade de carga efetiva) com o auxílio do programa CVC, desenvolvido pelo Professor *John R. Hauser* da NCSU (*North Carolina State University*)[99], [100], [101]. Para que estas simulações sejam confiáveis, o erro entre os valores medidos e simulados devem ser menores que 10%.

A Tabela 4-3, a Tabela 4-4 e a Tabela 4-5 apresentam os valores do índice de refração (η) e da espessura física (T_{ox}), extraídos pelo elipsômetro, da constante dielétrica (k), da espessura elétrica (EOT), da tensão de banda plana (V_{FB}), da capacitância de banda plana (C_{FB}) e a da densidade de carga efetiva (Q_o/q) obtidas através do processamento dos dados da medida C-V pelo programa CVC, em função do tempo de sinterização/recozimento para os capacitores obtidos utilizando os filmes de Ti depositados por *sputtering* e tratados termicamente a 600°C (denominado SP_20_600_C), a 960°C (SP_20_960_C) e o controle (Si_960_C), respectivamente. O controle a temperatura de 600°C não pode ser medido, provavelmente porque a temperatura de oxidação foi insuficiente para formar um óxido espesso o bastante para ser medido.

Além desses dados, as tabelas apresentam a corrente de fuga, extraída dos gráficos de densidade de corrente-tensão (J_G -V) em V_G igual a -2V, correspondente à região de acumulação.

Tabela 4-3 – Dados das amostras SP_20_600_C.

Tempo de recozimento (min)	T_{ox} (Å)	EOT (Å)	K	N	V_{FB} (V)	C_{FB} (pF)	J_G (A/cm ²)	Q_o/q (/cm ²)
Sem Recozimento		48,2	16,6		-0,8	69,7	0,99	-5,9E+11
2	205	29,5	27,1	2,5	-0,9	96,4	0,98	-4,1E+11
5		44,8	17,8		-0,9	67,2	0,16	-1,1E+12
10		48,5	16,5		-0,7	74,2	0,45	-1,17E+12

Tabela 4-4 – Dados das amostras SP_20_960_C.

Tempo de recozimento (min)	T_{ox} (Å)	EOT (Å)	K	N	V_{FB} (V)	C_{FB} (pF)	J_G (A/cm ²)	Q_o/q (/cm ²)
Sem Recozimento		65,9	12,7		-1,6	65,1	0,023	2,1E+12
2	215	131,4	6,4	2,45	-1,0	36,9	0,005	2,3E+11
10		95,0	8,8		-1,1	48,8	0,023	3,3E+11

Tabela 4-5 – Dados das amostras Si_960_C.

Tempo de recozimento (min)	T_{ox} (Å)	K	N	V_{FB} (V)	C_{FB} (pF)	J_G (A/cm ²)	Q_o/q (/cm ²)
Sem Recozimento				-1,6	69,3	3,5E-05	2,8E+12
2	67	3,9	1,462	-1,0	47,2	2,7E-04	1,4E+11
5				-1,0	53,1	4,8E-04	1,1E+11
10				-1,0	61,6	4,2E-04	-3,2E+11

Nas Tabelas 5-1, 5-2 e 5-3 foram selecionadas em negrito os melhores resultados, ou seja, maior valor de k , valor de V_{FB} mais próximo do ideal de -0,9V para estrutura MOS formada com eletrodo de Al e substrato de Si tipo-p[102][103], mais baixa densidade de corrente de fuga J_G para tensão na porta $V_G=-1V$, com o capacitor na região de acumulação e mais baixa densidade de carga efetiva Q_o/q extraídos das curvas C-V e I-V, que são apresentadas na Figura 4-10 e na Figura 4-11. Todos os melhores resultados foram obtidos para tempo de sinterização de 2 minutos para as amostras com TiO_x .

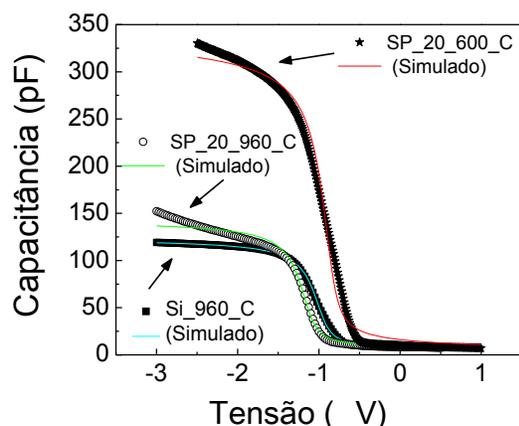


Figura 4-10 – Curvas C-V das estruturas MOS.

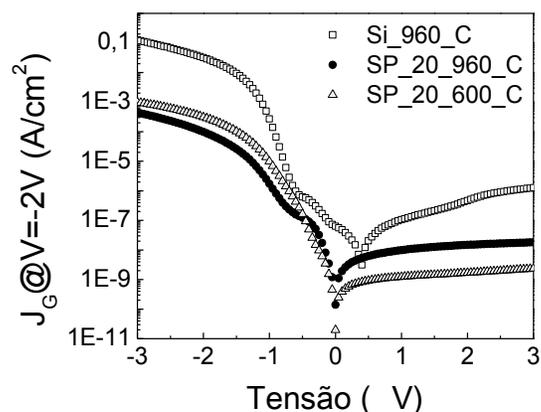


Figura 4-11 – Curvas JG-V das estruturas MOS.

Os valores de EOT para as amostras SP_20_600_C e SP_20_960_C foram 29,5 e 131,4 Å, respectivamente. Consequentemente, estas amostras apresentaram valores de k igual a 27,1 para SP_20_600_C e 6,4 para SP_20_960_C. Isto ocorre por causa das diferentes temperaturas de oxidação. O menor valor de k para a amostra SP_20_960_C pode estar relacionado à formação de uma camada muito espessa de SiO₂ entre o filme de TiO_x e o substrato de Si[87], [104]. Mesmo assim, apesar da amostra SP_20_600_C apresentar um valor de k maior do que a amostra SP_20_960_C, podemos inferir que também ocorreu a formação de um óxido de silício menos espesso na interface TiO_x/Si, pois espera-se que o óxido de titânio apresente valores de k próximos à 80 [91]. Desta forma, apesar do filme SP_20_960_C apresentar constante dielétrica duas vezes maior do que a do controle Si_960_C, as curvas C-V destas duas estruturas são muito similares. Isto pode ter ocorrido em função da existência do óxido de silício na interface.

O fato de ter uma camada de SiO₂ maior na interface entre o substrato e o dielétrico (TiO_x), faz com que o dispositivo SP_20_960_C apresente uma densidade de corrente de fuga duas ordens de grandeza menor do que o dispositivo SP_20_600_C, sendo que o controle Si_960_C apresenta a maior corrente de fuga.

Desta forma, apesar dos dispositivos SP_20_600_C e SP_20_960_C apresentarem a formação da estrutura cristalina rutilo, confirmada pelos dados da DRX e do Raman (estrutura Cristalina esta que pode facilitar a passagem da corrente através dos contornos dos grãos e proporcionar ao dispositivo uma maior densidade de corrente de fuga), a corrente de fuga medida é menor do que o filme controle de óxido de silício.

Todos os dispositivos apresentaram densidade de carga na interface na mesma ordem de grandeza, mas o dispositivo SP_20_600_C apresentou densidade de carga negativa. Este é mais um indício da ausência de SiO₂ na interface TiO_x/Si. De acordo com a literatura, óxidos metálicos como o TiO₂ quando em contato direto com o Si, tendem a apresentar ligações não feitas e por isso os defeitos na interface aumentam, e conseqüentemente ocorre a piora do desempenho do dispositivo[104]. Este óxidos metálicos também provocam estresse nesta interface, o que degrada a corrente de fuga e a mobilidade dos elétrons no canal[104].

De uma forma geral, o óxido de titânio, assim como outros óxidos que possuem alta constante dielétrica (*high-k*) apresentam altos valores de corrente de fuga, alta densidade de estados na interface ($10^{12} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), podem formar filmes policristalinos, cujos contornos de grão favorecem a passagem de corrente de fuga e dependendo de seu tamanho podem resultar em variações nos valores das constantes dielétricas ao longo do filme, e baixa estabilidade termodinâmica sobre o substrato de silício[104], [105].

Além disso, por causa do grande número de ligações incompletas, acredita-se que em altas temperaturas, os óxidos metálicos podem formar fases separadas de dióxido de silício, óxido metálico e até silicetos que podem causar defeitos na interface causando a degradação da mobilidade dos portadores no canal do transistor MOSFET[87], [104].

Desta forma, com o intuito de melhorar esta interface, foram construídos transistores MOSFET onde os filmes acima foram reproduzidos na presença e na ausência de uma camada de óxido de silício obtido através de oxidação térmica seca, na interface entre o TiO_x e o substrato de Si. É esperado que esse filme de dióxido de silício, além de melhorar a interface, proporcione a diminuição da corrente de fuga, uma vez que o óxido de titânio possui um baixo offset na banda de condução.

4.2.5 Caracterização elétrica dos transistores MOSFETs

Nesta etapa foram construídos dispositivos do tipo MOSFET com os óxidos de porta de interesse. Desta forma, os óxidos de porta estudados foram: SP_20_600_T, SP_20_960_T, EB_10_600_T e EB_10_960_T. Além destes, também foram construídos dispositivos MOSFETs com os óxidos citados, mas com uma camada de 2nm de SiO₂ na interface entre o óxido de titâ-

nio e substrato de silício, resultando nas amostras SP20600/SiO₂_T, SP20960/SiO₂_T, EB10600/SiO₂_T e EB10960/SiO₂_T. Todas as amostras TiOx/Si e TiOx/SiO₂/Si, cujo processo para obtenção do TiOx é o mesmo (exemplo: SP_20_600_T e SP20600/SiO₂_T), foram construídas no mesmo substrato de Si facilitando a comparação.

Os transistores estudados foram transistores nMOSFETs com dimensões de L = 200 μm e W = 200 μm e com 2min de recozimento.

Em um primeiro momento, as curvas capacitância-tensão (C-V) dos nMOSFETs em alta frequência (1 MHz), sem e com o aterramento da fonte/dreno, foram obtidas e os mesmos parâmetros da caracterização elétrica dos capacitores MOS foram extraídos. Com o aterramento da fonte/dreno, as curvas C-V dos nMOSFETs obtidas apresentam comportamento similar à curva C-V em baixa frequência extraída de um capacitor MOS. Assim, estas curvas serão simuladas como se fossem curvas extraídas em baixa frequência de um capacitor MOS. Nas Figuras a seguir, as curvas C-V dos nMOSFETs com aterramento de fonte/dreno serão denominadas como curvas C-V de baixa frequência, devido ao comportamento similar citado acima. As Figuras 5-3 à 5-10 exibem as curvas medidas e simuladas de baixa e alta frequência das amostras estudadas. De acordo com as curvas de C-V de baixa frequência pode-se perceber que os óxidos obtidos, exceto àqueles das amostras EB_10_600_T (Figura 4-16) e EB10600/SiO₂_T(Figura 4-17), apresentam poucos estados na interface. A medida de baixa frequência dá uma ideia do número de estados na interface com o Si. O sinal alternado de baixa frequência possibilita que haja tempo de resposta dos estados de interface, assim a capacitância mínima não atinge o seu valor mínimo. Desta forma, quando existem poucos estados na interface, a capacitância no final da medida possui o mesmo valor que a capacitância máxima no início da medida.

Tabela 4-6 – Dados das amostras com 2min de recozimento extraídos das curvas C-V.

Amostra	Tox (Å)	EOT (Å)	K	N	V_{FB} (V)	C_{FB} (pF)	V_T (V)	Qo/q (/cm⁻²)
SP_20_600_T	215	90	9	2,53	-1,22	103	0,24	4,9E+11
SP20600/SiO₂_T	315	86	19	-	-0,97	105	0,44	-1,0E+11
SP_20_960_T	205	99	8	2,45	-0,98	94	0,30	-7,3E+10
SP20960/SiO₂_T	305	96	16,4	-	-1,18	98	0,18	3,6E+11
EB_10_960_T	268	47	22	2,36	-0,86	79	-0,07	-4,3E+11
EB10960/SiO₂_T	368	94	19,2	-	-1,55	76	-0,59	1,3E+12

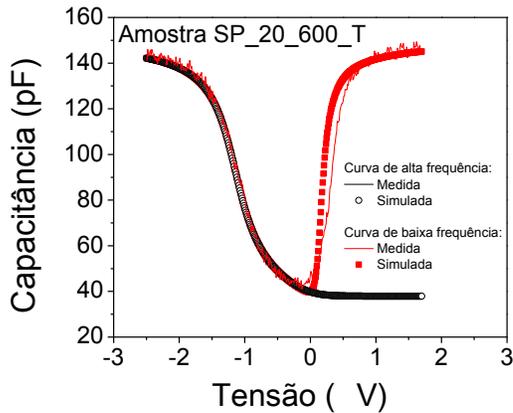


Figura 4-12 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP_20_600_T.

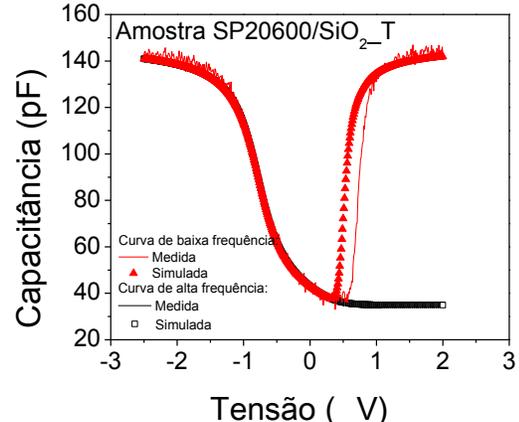


Figura 4-13 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP20600/SiO₂_T.

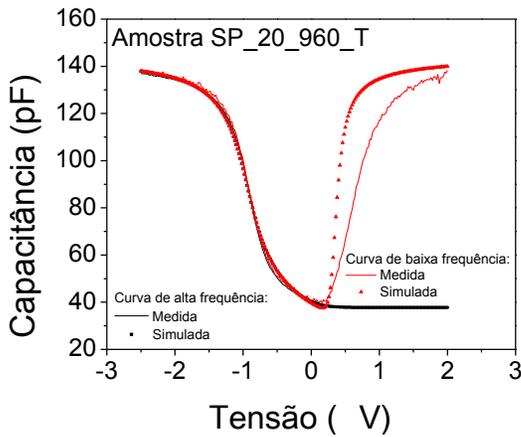


Figura 4-14 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP_20_960_T.

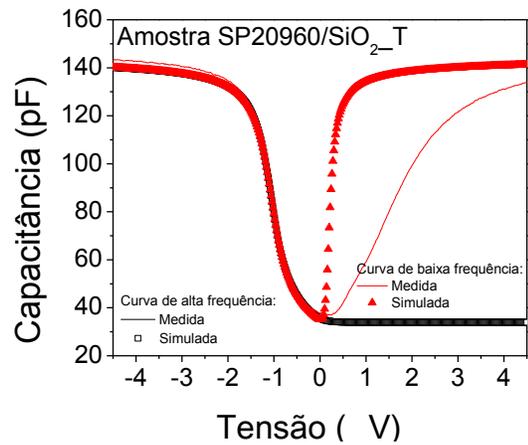


Figura 4-15 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra SP20960/SiO₂_T.

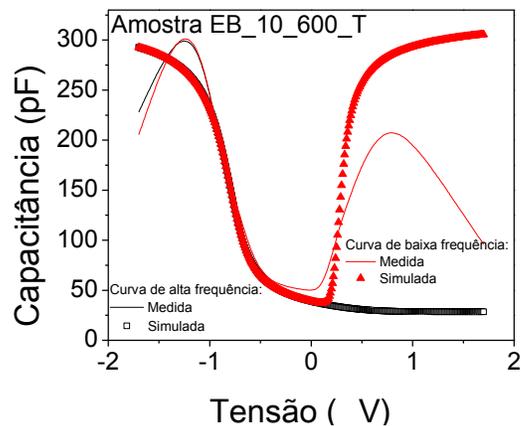


Figura 4-16 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB_10_600_T.

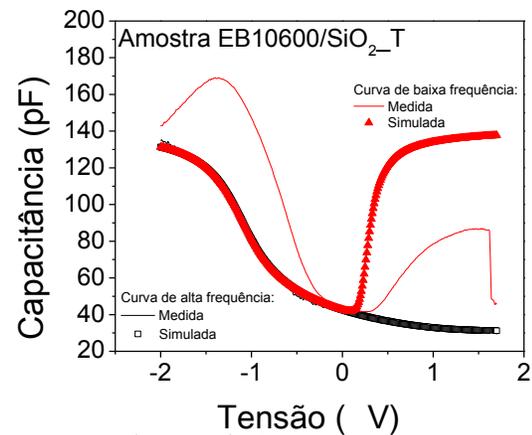


Figura 4-17 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB10600/SiO₂_T.

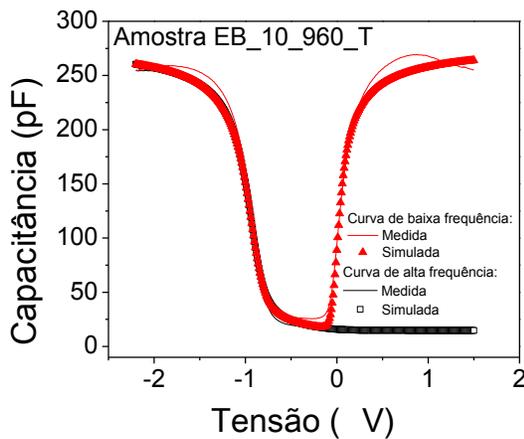


Figura 4-18 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB_10_960_T.

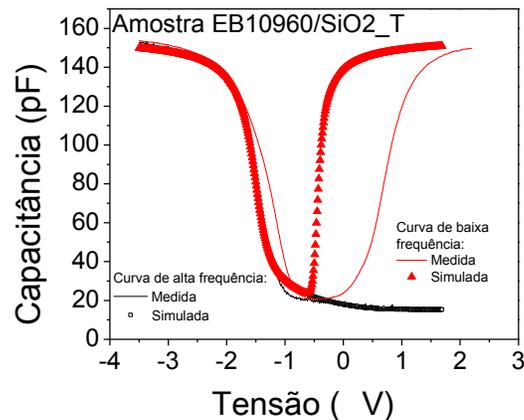


Figura 4-19 – Curva C-V de alta e baixa frequência da amostra EB10960/SiO₂_T.

As amostras EB_10_600_T e EB10600/SiO₂_T, apresentaram muitos estados na interface, além de uma alta corrente de fuga, representada no gráfico pela inclinação da curva C-V na região de acumulação. Por causa disso, as amostras não apresentaram resposta quando testadas como transistores MOS. Portanto, as próximas análises não consideram estas amostras. Este resultado ter sido obtido por causa da baixa temperatura de RTP, que não foi suficiente para oxidar por completo o filme de Ti depositado.

As demais amostras tiveram suas curvas C-V em alta frequência analisadas para a simulação dos parâmetros contidos na Tabela 4-6. Cada resultado apresentado é uma média de pelo menos 5 medidas realizadas.

Os dados contidos na Tabela 4-6, extraídos das curvas C-V dos nMOSFETs, mostram que, no caso das amostras cujo titânio foi depositado pelo método *sputtering*, apesar de todo o procedimento para a obtenção dos transistores ser bastante similar ao procedimento de obtenção dos capacitores, suas características não foram totalmente reproduzidas, conforme os resultados extraídos das curvas C-V de capacitores MOS apresentados nas Tabelas 5-1 e 5-2. Esta variação pode ser devido à influência das regiões de fonte e dreno que entram por baixo da porta dos transistores nMOSFET, o que pode causar corrente de fuga pelo dielétrico e pode introduzir uma capacitância série adicional à capacitância da porta, resultando na capacitância total menor e portanto constante dielétrica menor. Desta forma, para um mesmo tempo de recozimento, a V_{FB} e a C_{FB} variaram, assim como variou a espessura dos filmes obtidos para a amostra SP_20_600_T. Consequentemente o valor de k também não foi o mesmo. As amostras SP20600/SiO₂_T e SP20960/SiO₂_T apresentaram valores de k para os filmes de óxido de titânio maiores do que os

obtidos para as amostras SP_20_600_T e SP_20_960_T. Entretanto, a ordem de grandeza da densidade de carga dos filmes se manteve a mesma. Independente da presença do filme de SiO₂ na interface, os filmes medidos apresentaram densidade de carga negativa, o que está relacionado com variações de dipolo na interface [106]. O maior valor de k obtido foi para o filme EB_10_600_T. As características deste filme estão de acordo com aquelas obtidas para o mesmo durante a dissertação de mestrado [4], inclusive no que diz respeito ao valor de V_T negativo. Tanto a amostra EB_10_960_T, quanto a amostra EB10960/SiO₂_T apresentaram V_T negativos, o que fica claro nas curvas de Corrente x Tensão (I_D - V_{DS}) levantadas para elas e apresentadas da Figura 4-20 à Figura 4-25. Em função disso, não foi possível extrair os valores de V_T através das curvas de $G_M/I_{DS}@V_{DS}=0,1V$ em função de V_G .

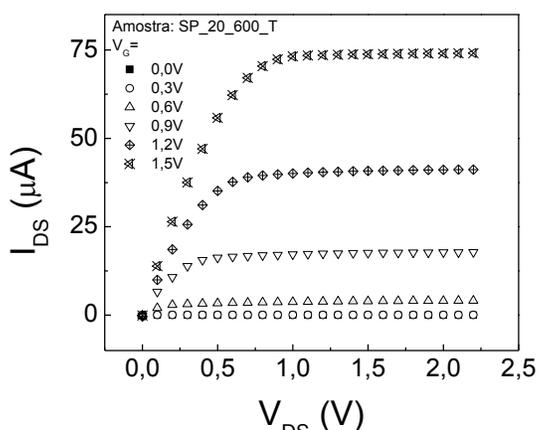


Figura 4-20 – Curva I_{DS} - V_{DS} da amostra SP_20_600_T.

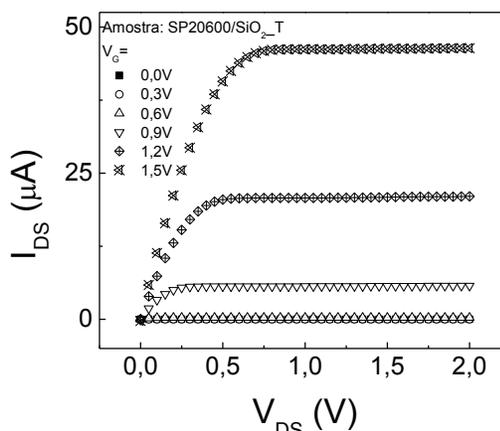


Figura 4-21 – Curva I_{DS} - V_{DS} da amostra SP20600/SiO₂_T.

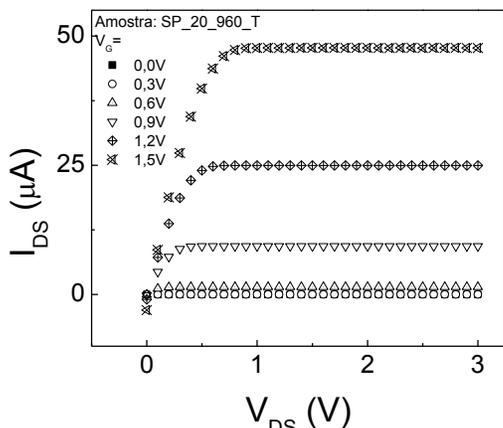


Figura 4-22 – Curva I_{DS} - V_{DS} da amostra SP_20_960_T.

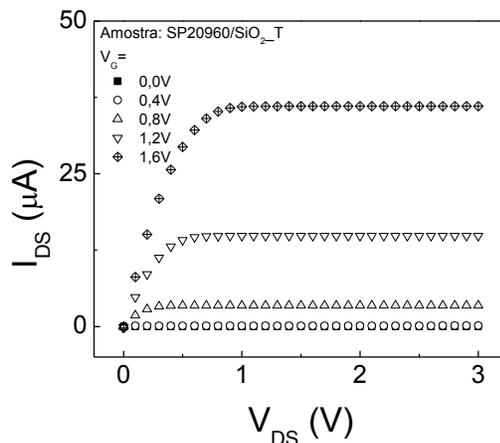


Figura 4-23 – Curva I_{DS} - V_{DS} da amostra SP20960/SiO₂_T.

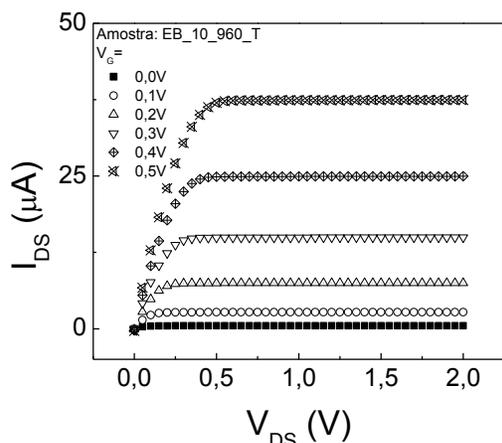


Figura 4-24 – Curva I_{DS} - V_{DS} da amostra EB_10_960_T.

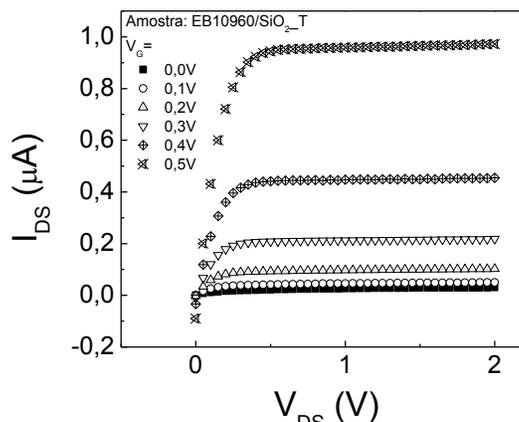


Figura 4-25 – Curva I_{DS} - V_{DS} da amostra EB10960/SiO₂_T.

A caracterização elétrica dos transistores foi feita através do analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS.

As Figuras 5-11 à 5-16 apresenta os resultados obtidos das curvas de corrente x tensão (I_D - V_{DS}) dos transistores SP_20_600_T (Figura 4-20), SP_20_960_T (Figura 4-22), EB_10_960_T (Figura 4-24), SP20600/SiO₂_T (Figura 4-21), SP20960/SiO₂_T (Figura 4-23) e EB10960/SiO₂_T (Figura 4-25). A Tabela 4-7 apresenta os valores das tensões de *Early* (V_A) e resistência de saída (R_{OUT}) obtidos através das curvas de I_{DS} x V_{DS} e os valores da corrente de fuga do transistor (I_{off}) obtidas através do gráfico de $\log(I_{DS}) \times V_{GS}$ e a transcondutância máxima obtida através do gráfico de $G_m \times V_{GS}$. Estes resultados representam a média dos valores levantados para pelo menos 5 dispositivos medidos.

Tabela 4-7 – Dados das amostras com 2min de recozimento extraídos através da análise do MOSFET.

Amostra	Curva $I_{DS} \times V_{DS}$		\log	$G_m \times V_{GS}$
	V_A (V)	R_{out} (M Ω)	I_{off} (A)	G_{max} (μ S)
SP_20_600_T	-959	19	1,3E-10	13,61
SP20600/SiO ₂ _T	-1892	16	1,1E-12	16,23
SP_20_960_T	-3190	111	2,5E-08	12,54
SP20960/SiO ₂ _T	-1203	26	1,2E-10	8,25
EB_10_960_T	-2014	49	8,4E-09	14,13
EB10960/SiO ₂ _T	-1426	17	5,0E-11	14,92

Através das curvas de $I_{DS} \times V_{DS}$ (Figura 4-20 à Figura 4-25), para valores de tensão de porta (V_{GS}) variando entre 0 e 1,6V, com passo de 0,1 à 0,3V, foram extraídas as tensões de *Early*. Em todos os casos, os valores de V_A obtidos são da ordem de kV, sendo que os maiores valores são aqueles obtidos para os filmes de Ti oxidados à 960°C. A resistência de saída encontrada para estes dispositivos é da ordem de M Ω .

Através das curvas $I_{DS} \times V_{GS}$ foram obtidas as curvas $G_m \times V_{GS}$, onde G_m é a transcondutância dada pela derivada da relação entre a corrente que passa pelo canal (I_{DS}) e a tensão de porta (V_{GS}), ou seja, $G_m = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}$. Através destas curvas foi possível obter os valores de transcondutância máxima (G_{max}) dos transistores em questão. A transcondutância é diretamente proporcional a mobilidade de portadores no canal. Com uma tensão entre os terminais de dreno e fonte de $V_{DS} = 0,1$ V (região triodo), foram determinados os valores da transcondutância máxima que variaram de 8 μ S para a amostra SP20960/SiO₂_T à 16 μ S para a amostra SP20600/SiO₂_T, aproximadamente.

Pode-se normalizar os valores de G_m dividindo-os por I_{DS} , obtendo a razão G_m/I_{DS} , que é conhecida como ganho intrínseco do transistor. Para avaliar o desempenho dos transistores deve-se extrair a curva da razão $G_m/I_{DS} \times V_{GS}$. Quanto maior esta razão, maior será o ganho de tensão do dispositivo em malha aberta. As curvas da Figura 4-26 e Figura 4-27 mostram que os valores máximos das razões G_m/I_{DS} são, aproximadamente 20V⁻¹, para todas as amostras calculadas (observação: não foi possível realizar este cálculo para as amostras EB_10_960_T e EB10960/SiO₂_T). Portanto, as amostras obtidas apresentam desempenho similar. Vale salientar que as razões G_m/I_{DS} obtidas em [4] foram menores do que este valor de 20V⁻¹, indicando melhoria no processo de fabricação dos transistores e da obtenção dos filmes.

A razão G_m/I_{DS} é inversamente proporcional à $V_{GS} - V_T$, onde V_T é a tensão de limiar de condução do transistor MOS. Assim, no valor máximo da razão G_m/I_{DS} da curva $G_m/I_{DS} \times V_{GS}$, V_{GS} torna-se igual a V_T , como mostram as curvas da Figura 4-26 e da Figura 4-27. Os valores de V_T são de 0,24V, 0,44V, 0,18V e 0,30V, para as amostras SP_20_600_T, SP20600/SiO₂_T, SP_20_960_T e SP20960/SiO₂_T, respectivamente.

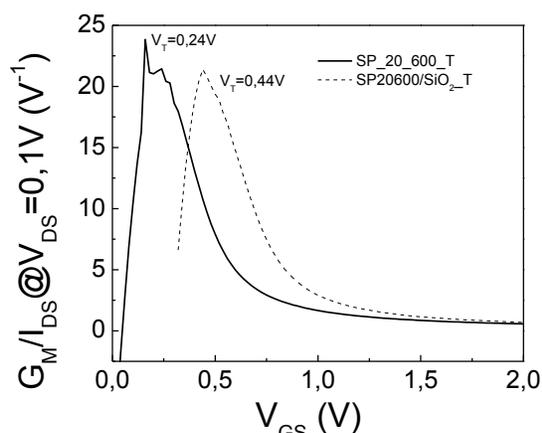


Figura 4-26 – Curvas $G_m/I_{DS} \times V_{GS}$ das amostras SP_20_600_T e SP20600/SiO₂_T.

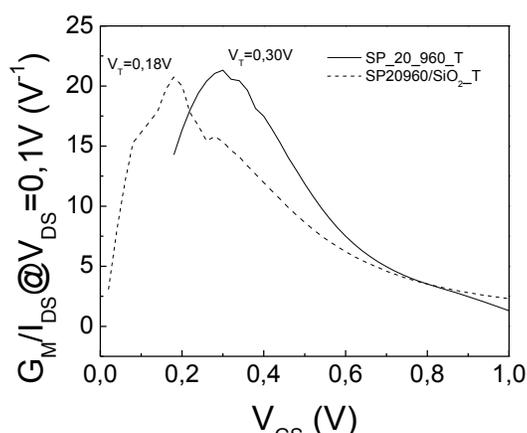


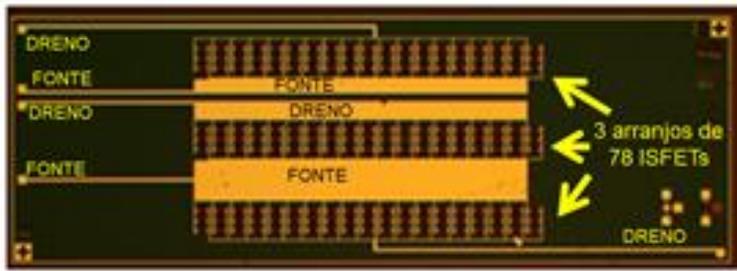
Figura 4-27 – Curvas $G_m/I_{DS} \times V_{GS}$ das amostras SP_20_960_T e SP20960/SiO₂_T.

Os resultados demonstram novamente que os processos utilizados resultam em filmes de TiO_x de alta qualidade, apesar dos problemas inerentes ao fato do mesmo ser um óxido metálico de alto k (alta corrente de fuga se recozidos por muito tempo, densidade de carga negativa devido aos dipolos de interface, possibilidade de formação de silicetos e o baixo valor de offset da banda de condução)[100], [101]. Apesar disso, o fato de ser um óxido metálico permite a formação de hidroxilas na superfície destes filmes. A densidade de hidroxilas superficiais do filme fino é de grande importância para a aplicação do TiO₂ como sensor de pH, pois este sensor deve realizar medidas em meios ácidos e básicos e, além disso, ser capaz de formar pontes de hidrogênio. Esta capacidade está associada aos átomos que possuem maior eletronegatividade como o flúor, oxigênio e o nitrogênio[107]. A aplicação do filme SP_20_960_I como sensor de pH será mostrada na próxima seção.

4.2.6 Caracterização elétrica dos transistores ISFETs

Para testar a sensibilidade dos filmes à variação de pH preparadas três soluções, com valores de pH de 4, 7 e 10. O dispositivo testado foi o SP_20_960_I (Figura 4-28).

A)



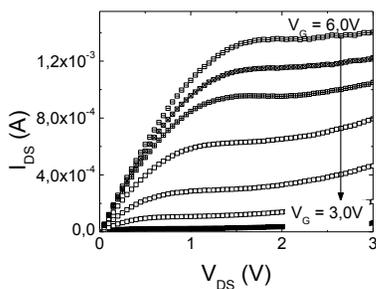
B)



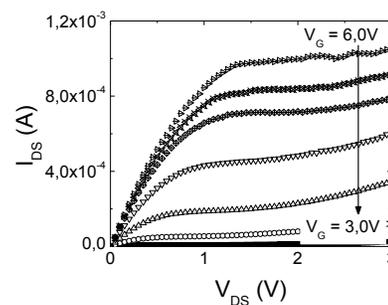
Figura 4-28 – A) Arranjos de 78 ISFETs com filme de TiOx como elemento sensor ao íon H⁺ - amostra ISFET SP_20_960_I e B) Detalhe de um transistor ISFET (50x50µm) com filme de TiOx como elemento sensor ao íon H⁺.

Sobre a superfície do dispositivo foi colocada uma gota de 0.5µL de cada solução. Assim, obtinha-se uma estrutura MOS do tipo gota da solução (eletrodo)/dielétrico de óxido de titânio/substrato de Si. Um pseudo-eletrodo de referência[1], ou seja, ponta de prova de tungstênio recoberta de ouro, com diâmetro de 40 µm, foi aproximada do filme até entrar em contato com a gota, que funciona como o eletrodo superior do capacitor MOS. O contato do corpo foi feito pelo substrato de Si pressionado sobre a base metálica da estação de provas. Foi então realizada uma medida de corrente x tensão (I_D - V_{DS}) para cada gota das soluções de pH 4, 7 e 10, variando a tensão aplicada ao pseudo eletrodo de referência de 3,0 à 6,0V de 0,5 em 0,5V(Figura 4-29 – A à C).

A)



B)



C)

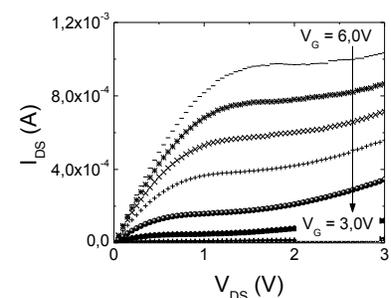


Figura 4-29 – Curva I_{DS} - V_{DS} do ISFET SP_20_960_I para A) solução de pH 4 B), solução de pH 7 e C) solução de pH 10.

A partir das curvas da Figura 4-29 foi confeccionada a Figura 4-30, que apresenta as curvas de I_{DS} - V_{DS} para tensão V_G de 5V (de forma a garantir que o canal esteja sendo formado) aplicada ao pseudo eletrodo de referência.

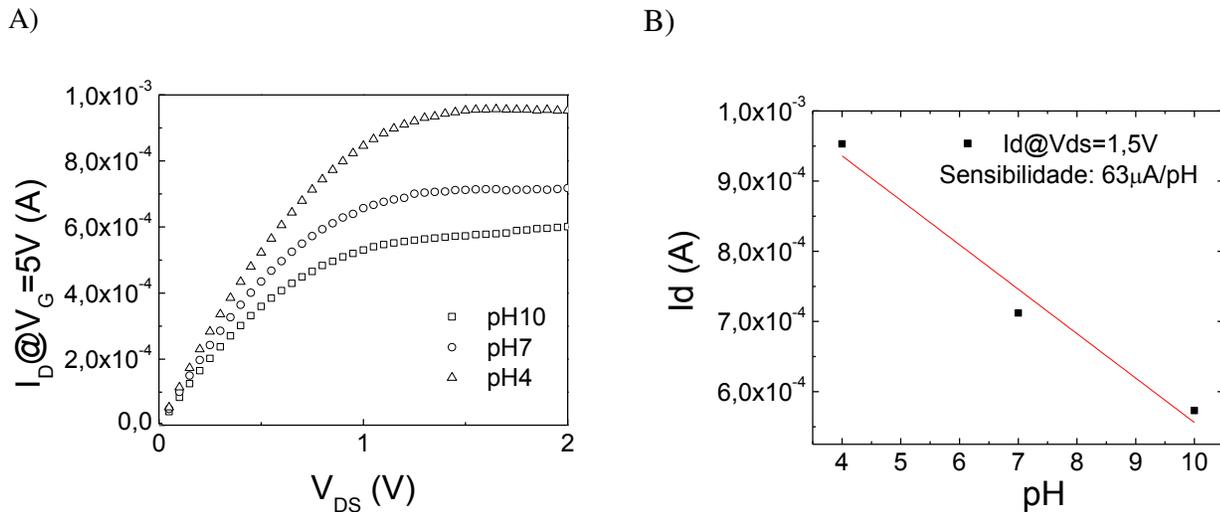


Figura 4-30 – A) Curva I_D - V_{DS} do ISFET SP_20_960_I para $V_G=5V$ aplicados nas soluções de pH 4, 7 e 10; e B) Curva I_D -pH do ISFET SP_20_960_I para $V_{DS}=1,5V$.

A partir da Figura 4-30-A é possível notar que para um valor fixo de potencial aplicado no pseudo eletrodo de referência, que neste caso é de V_G igual a 5V, a variação de corrente apresentada depende apenas do valor do pH da solução. Neste caso, quanto maior o valor de pH, menor é a corrente. Isto ocorre porque quando em contato com altos valores de pH, um site hidroxila, originalmente neutro, doa um próton para a solução deixando um site negativo na superfície do óxido, ou seja, AOH é desprotonado para AO^- . Esta carga negativa na superfície do filme acaba atraindo lacunas para o canal e no caso de um ISFET de canal n, irá resultar na diminuição da condutância no canal. Para baixos valores de pH um site hidroxila, originalmente neutro (AOH), pode se ligar a um próton da solução tornando-se site positivo (AOH_2^+) e portanto aumentando a condutância no canal[33], [35].

Neste caso, se fixarmos V_{DS} igual a 1,5V (condição em que já ocorreu o estrangulamento do canal), e montarmos um gráfico dos valores de corrente I_{DS} em função do pH, podemos calcular a sensibilidade em corrente do dispositivo, como mostra a Figura 4-30-B. Neste caso a sensibilidade obtida foi de $63 \mu A/pH$. Esta sensibilidade em corrente é maior do que as apresentadas

para ISFETs com dielétricos de nitreto de silício ($1,33\mu\text{A}/\text{pH}$) e de nitreto de alumínio ($28\mu\text{A}/\text{pH}$)[108].

Uma outra forma de avaliar o dispositivo consiste em obter a sensibilidade em tensão. Neste caso foi levantada a curva $I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}$ para cada gota de solução estudada como mostra a Figura 4-31.

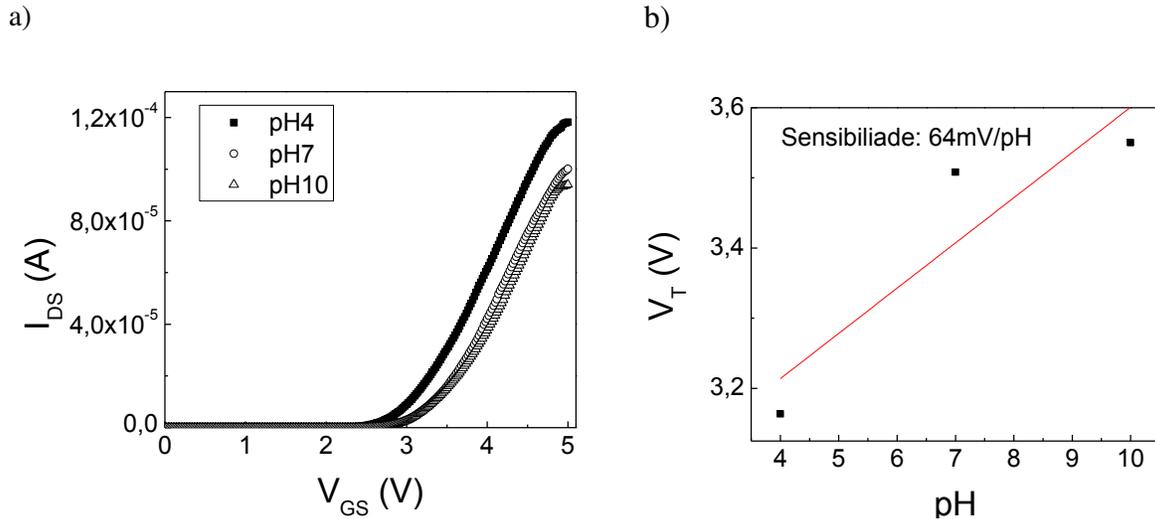


Figura 4-31 – A) Curva $I_{\text{D}}-V_{\text{GS}}$ do ISFET SP_20_960_I nas soluções de pH 4, 7 e 10; e B) Curva $V_{\text{T}}-\text{pH}$ do ISFET SP_20_960_I.

A partir das curvas $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ levantadas para cada valor de pH da solução (Figura 4-31), o *software* do equipamento de medidas extraiu o valor de V_{T} do dispositivo. Ao fazer o gráfico destes valores de V_{T} em função do pH, se obtêm uma sensibilidade equivalente a $64 \text{ mV}/\text{pH}$. Esta sensibilidade em tensão é maior do que as apresentadas para ISFETs com dielétricos de nitreto de silício ($50 \text{ mV}/\text{pH}$) e de nitreto de alumínio ($20 \text{ mV}/\text{pH}$)[108]. Além disso, este valor encontra-se próximo do esperado e encontrado na literatura de $56 \text{ mV}/\text{pH}$ [107] [31].

Assim como esta amostra, todos os filmes de TiO_x obtidos nesta tese foram depositados em dispositivos ISFET. Portanto, como um trabalho futuro, estes filmes serão medidos e analisados em função do óxido de porta.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS PARA O TRANSPORTE ACÚSTICO DE CARGAS

4.3.1 Descrição geral da montagem experimental

A operação do detector de fótons proposto é baseada na medida do número de elétrons e de lacunas gerados em uma camada semicondutora por um pulso de luz. Uma onda acústica produz um trem periódico de potencial piezelétrico, que se move com a velocidade acústica. Pares elétrons-lacunas gerados opticamente são capturados nas regiões positivas e negativas de potencial piezelétrico (Figura 4-32 – A e B), respectivamente, e transportados por ele. Os portadores de carga são transportados para a região de detecção de carga, uma junção p-i-n, onde os mesmos são mensurados por um circuito externo. Na ausência de perdas, o número de elétrons e lacunas detectados pela junção é igual ao número de fótons absorvidos. Nesse esquema, como a geração dos pares se dá longe da área de detecção dos mesmos, a área de absorção de fótons, onde os elétrons e lacunas são criados pela incidência de um feixe de luz, pode ser fabricada suficientemente grande de tal maneira a alcançar uma alta eficiência na coleção de fótons, e, o tamanho reduzido da área de detecção assegura a sensibilidade nas medidas das cargas fotogeradas. Este arranjo permite aprimorar, de forma independente, os processos de coleção de fótons e de detecção de carga.

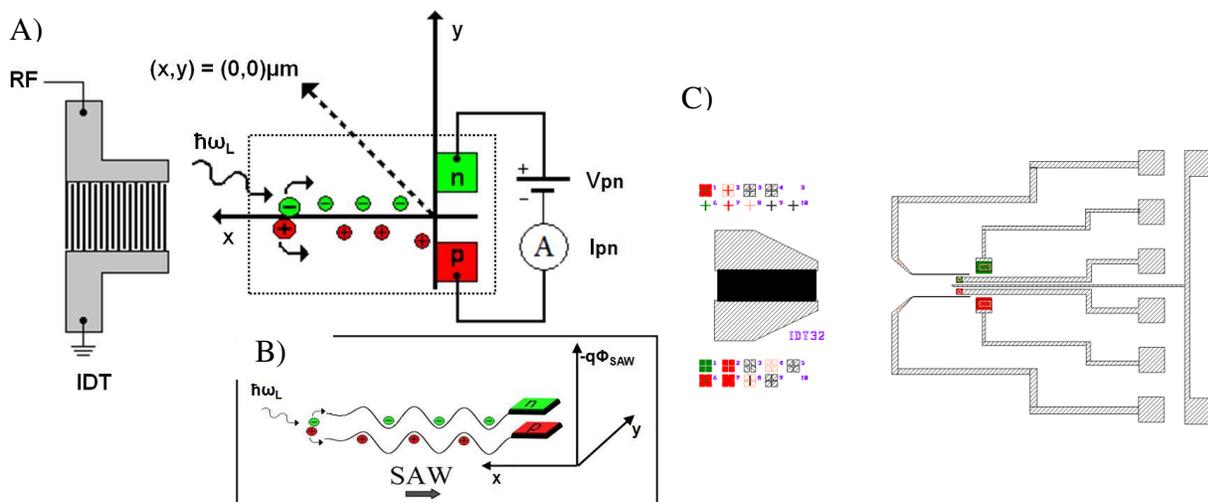


Figura 4-32 – a) Esquema do dispositivo utilizado para detectar o transporte acústico elétrico onde o contato n é destacado em verde e o contato p em vermelho b) esquema da modulação das bandas de condução e de valência pelo potencial piezelétrico da SAW e c) layout do dispositivo construído.

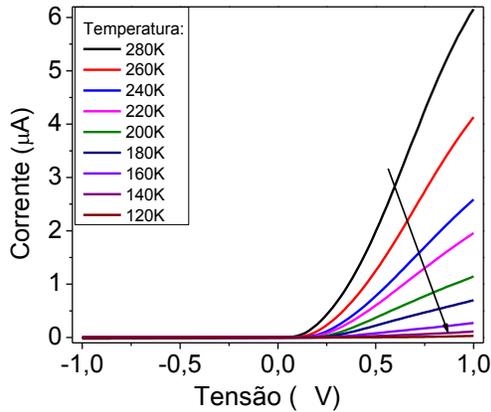
Para que a caracterização elétrica fosse executada, foi utilizando o esquema indicado na Figura 4-32 – A. A onda acústica do tipo II (Figura 4-32-B) é gerada através da aplicação de um sinal senoidal na faixa de RF (fornecido por um gerador de sinais senoidais) nos transdutores interdigitados e tem a propriedade de separar espacialmente os portadores de carga[19]. Os elétrons e lacunas são produzidos pela absorção de um feixe de laser de comprimento de onda igual a 805nm (comprimento de onda utilizado em telecomunicações) e intensidade controlada, incidindo sobre o feixe acústico (posição esta demonstrada no esquema da Figura 4-32 – A) e transportados para os contatos n (representado em verde) e p (representado em vermelho) pela onda acústica. O transporte de portadores é detectado na junção p-i-n polarizada negativamente. As tensões foram aplicadas aos contatos (V_n e V_p) utilizando fontes de tensão Keithley Série 2600. Desta forma, foi investigada a dependência das correntes coletadas nos contatos em função: das tensões aplicadas aos contatos, da intensidade acústica P_{RF} e das condições de iluminação I_L (intensidade e comprimento de onda).

4.3.2 Caracterização elétrica da junção p-i-n

A junção p-i-n foi inicialmente caracterizada em função da temperatura. Foram medidas curvas de Corrente em função da Tensão aplicada na junção p-i-n, que foi variada de -1,0V até 1,0V. Para controlar a temperatura a amostra foi montada dentro de um criostato resfriado por nitrogênio e mantida no escuro. As curvas de Corrente versus Tensão foram então levantadas para vários valores de temperatura, apresentadas na Figura 4-33. Como esperado, o valor da corrente diminui com a diminuição da temperatura. De uma maneira mais específica, a corrente quando aplicado o potencial igual a -1V foi estudada e apresentada na Figura 4-33-B. O interesse em estudar o que acontece com a corrente nesta situação, quando se aplica um potencial negativo na junção, reside no fato de que a pouca eficiência em converter o potencial elétrico em potencial acústico implica que parte deste potencial elétrico esteja sendo convertido em calor. Caso os transdutores interdigitados aqueçam a amostra de maneira significativa, a corrente total medida na junção durante os experimentos de transporte de carga pode ter uma contribuição da alteração da temperatura da amostra causada pelos IDTs. Neste caso, a Figura 4-33 - B, permite-nos concluir que seria necessário um aumento muito significativo na temperatura (a amostra necessitaria

ser aquecida acima de 240K) para que a corrente em tensão reversa sofra uma alteração que comprometa o experimento, especialmente sendo o mesmo efetuado dentro de um criostato ligado a um controlador de temperatura.

A)



B)

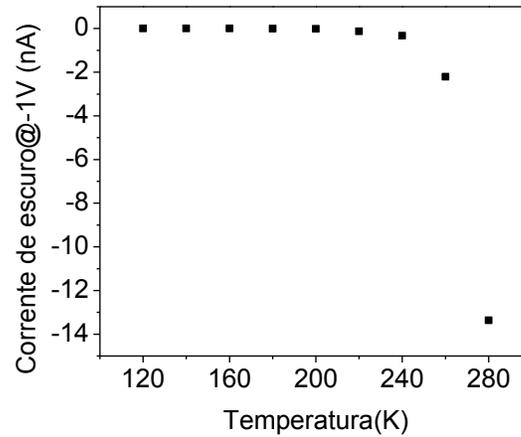
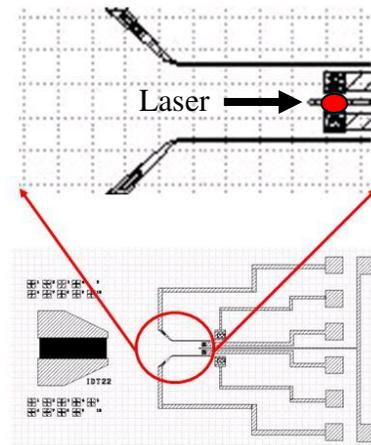


Figura 4-33 – A) Curva de Corrente em função da Tensão em função da temperatura e B) Curva da corrente de escuro em função da Temperatura para tensão igual a -1V.

Em seguida, houve o interesse de verificar de que maneira a junção se comporta na presença de luz. Para isso foi levantada a curva de Corrente em função da Tensão para diferentes valores de intensidade luminosa. A amostra foi montada em um criostato com temperatura controlada e mantida a 100K durante o experimento no intuito de diminuir as correntes de deriva e difusão. O laser foi posicionado exatamente sobre a junção p-i-n, como mostra a Figura 4-34, e sua intensidade luminosa I_L variada entre ausência de luz e $4\mu W$. A tensão sobre a junção p-i-n variou entre -1V e 1V. O resultado pode ser visto na Figura 4-35.

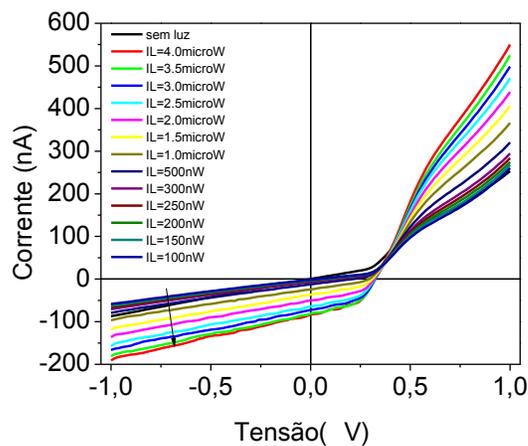


Ampliação da região de detecção da amostra para a localização do laser.

Figura 4-34 – Esquema do dispositivo e da região iluminada pelo laser para execução da medida.

Quando a luz incide sobre a superfície de um material semiconductor, pares elétron-lacuna são gerados através da transição banda a banda (intrínseca) ou por transições que envolvem níveis de energia proibidos (extrínsecas), resultando no aumento da condutividade. Se a luz for incidida em uma junção p-i-n polarizada reversamente, o que se observa é o aumento da corrente medida durante a iluminação. Isso ocorre devido ao aumento do numero de portadores de carga. Quanto maior a intensidade luminosa, um número maior de pares elétron-lacuna são gerados e detectados na junção.

A)



B)

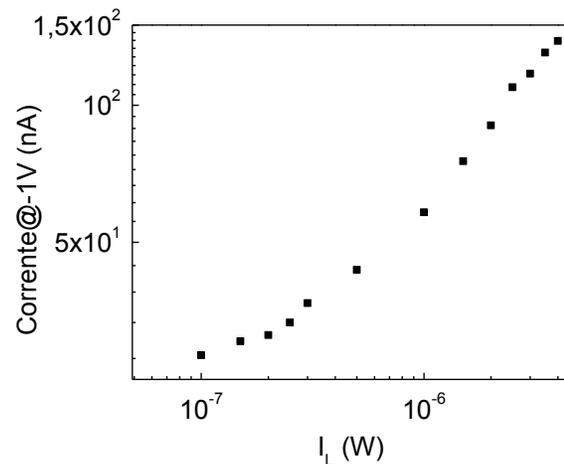


Figura 4-35 – a) Gráfico da Corrente em função da Tensão aplicada na junção p-i-n para diferentes intensidades luminosas e b) Corrente em função da intensidade luminosa para a junção polarizada em -1V.

De acordo com a Figura 4-35 – A, percebe-se que ocorre o aumento do módulo do valor da corrente em função da intensidade luminosa aplicada sobre a junção. A Figura 4-35 – B mostra um gráfico da Corrente quando a junção p-i-n é polarizada reversamente com -1V em função da Intensidade Luminosa I_L . A partir deste gráfico nota-se que existe um aumento da corrente em função da I_L aplicada sobre a junção.

4.3.3 Caracterização elétrica dos IDTs

O coeficiente de reflexão S_{11} dos IDTs ao longo da direção 110 foi medido utilizando um analisador de rede HP8753P. O equipamento possibilita a obtenção do gráfico de Reflexão (S_{11}) em função da frequência. O mínimo no espectro de frequências, que correspondem à redução da potência de RF, ocorre quando o potencial elétrico é convertido em modo acústico. Ou seja, quando a frequência de ressonância do IDT é atingida, como mostra a Figura 4-36. A partir dos dados deste gráfico é possível estimar a potência convertida pelo IDT em sinal acústico.

A diferença $|\Delta S_{11}| = s_{11}^{(non-res)} - s_{11}^{(res)}$ entre o coeficiente de reflexão de RF na ressonância ($s_{11}^{(res)}$) e fora dela ($s_{11}^{(non-res)}$) é a medida da eficiência da conversão eletro-acústica dos IDTs [109]. A amostra estudada, Figura 4-36 – A, apresenta $|\Delta S_{11}| = 4,79dB$. Isto implica em dizer que apenas 14% do potencial elétrico estão sendo convertidos em potencial acústico. O restante pode estar sendo convertido em calor.

Os valores obtidos para $|\Delta S_{11}|$ podem ser utilizados para calcular o potencial acústico efetivo (P_{SAW}) resultante da conversão eletro acústico da potência de RF (P_{RF}) aplicada ao IDT. Desta forma, sabendo que a conversão de potência de dB para W é dada pela relação[109]:

$$P_{SAW} = \frac{1}{2} \left(10^{\left(\frac{s_{11}^{(non-res)}}{10}\right)} - 10^{\left(\frac{s_{11}^{(res)}}{10}\right)} \right) \frac{10^{\left(\frac{P_f}{10}\right)}}{\omega_0} \quad (5.1)$$

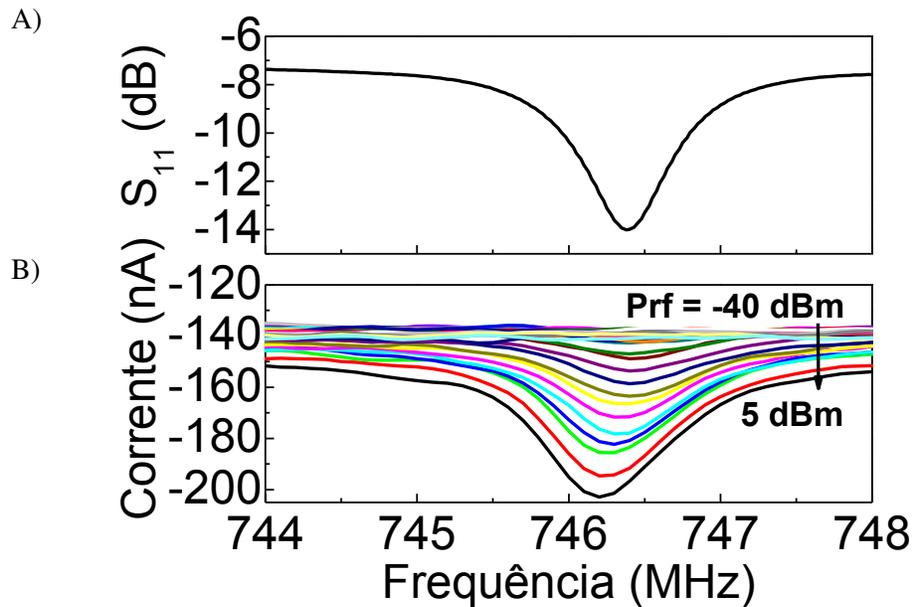


Figura 4-36 – A) Curva de S_{11} em função da Frequência e B) Curva da corrente em função da Frequência.

O valor de P_{SAW} obtido é de 76W/m. O fator $\frac{1}{2}$ leva em conta o fato de que o IDT produz dois feixes acústicos em direções opostas quando P_{RF} é aplicada. ω_0 é o comprimento da abertura do IDT no qual a onda é gerada, que neste *layout* é 300 μ m.

Este valor de P_{SAW} foi utilizado para determinar o campo piezelétrico longitudinal F_x , assim como o potencial piezelétrico gerado pela SAW em um substrato de Si utilizando um modelo numérico para a estrutura[63].

O resultado é apresentado na Figura 4-37 para a situação em que são aplicados 23dBm aos IDTs (que correspondem aos 76W/m).

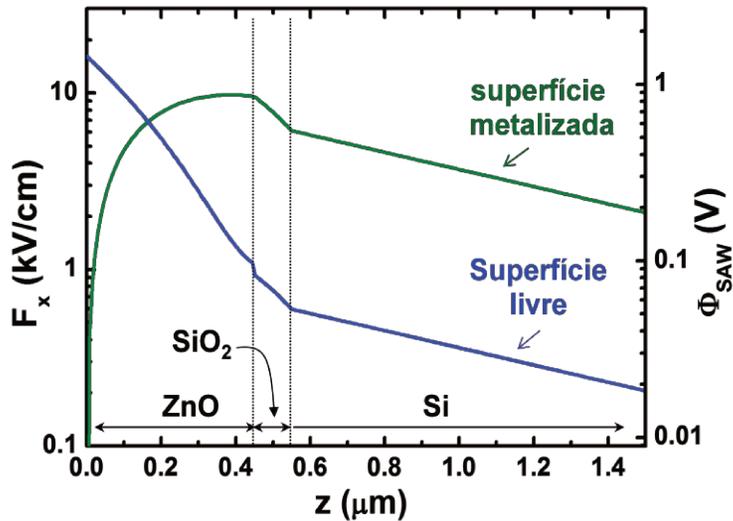


Figura 4-37 – Simulação do campo piezelétrico F_x e do potencial piezelétrico Φ_{SAW} em função da profundidade z no Si.

A simulação levou em conta duas situações. Uma corresponde àquela na qual a superfície do filme de ZnO está livre. A outra corresponde àquela na qual a superfície do ZnO possui um material metálico depositado sobre a mesma. Esta última torna-se importante, pois pelo layout do dispositivo pode-se ver que existe uma barra de metal entre os contatos p e n. De acordo com a Figura 4-37, para uma superfície livre, percebe-se que o campo piezelétrico diminui em função da profundidade z da amostra. Na interface SiO_2/Si , onde ocorre o transporte acústico, F_x vale $0,56\text{kV/cm}$. Considerando a velocidade de propagação da onda acústica gerada pelo ZnO no Si igual a 4243m/s (determinada através da simulação, levando em conta a frequência de ressonância dos IDTs, que é igual a 750MHz , e o comprimento de onda acústico λ_{SAW} igual a $5,6\mu\text{m}$) é possível estimar o valor mínimo da mobilidade dos portadores de carga para que o transporte ocorra de maneira eficiente. Neste caso, o valor obtido é igual à $730\text{cm}^2/\text{Vs}$. Este valor é menor do que a mobilidade dos elétrons no Si a temperatura ambiente ($\mu_e(300\text{K})=1500\text{cm}^2/\text{Vs}$), porém é substancialmente maior do que a mobilidade dos lacunas sobre o Si ($\mu_h(300\text{K})=450\text{cm}^2/\text{Vs}$).

A Figura 4-37 também mostra o potencial piezelétrico para a situação em que há metal sobre o ZnO. Neste caso é possível perceber que na interface SiO_2/Si , onde ocorre o transporte acústico, Φ_{SAW} aumenta em quase uma ordem de magnitude em comparação com os valores da superfície livre. Isto implica em afirmar que o transporte sob uma superfície metalizada irá ter sua eficiência aumentada.

4.3.4 Detecção do transporte de cargas

Para detectar o transporte de pares elétron-lacuna por ondas acústicas de superfície foi montado o seguinte experimento: à junção p-i-n foi aplicado um potencial V_{PN} igual à $-2V$, o laser foi focalizado na amostra $50\mu\text{m}$ distante da junção, como mostra a Figura 4-38, e um gerador de sinais de RF foi conectado ao transdutor interdigital. Como o potencial elétrico apenas é convertido em potencial acústico quando a frequência de ressonância é atingida, como vimos na Figura 4-36-A, é esperado que quando a frequência de ressonância for atingida no experimento, haja o transporte de cargas. Desta forma, foi levantado o gráfico da corrente detectada na junção p-i-n em função da frequência para vários valores de P_{RF} aplicados aos IDTs. É possível perceber através da Figura 4-36-B, que para valores de P_{RF} menores do que 0dBm , a corrente na junção é composta pela corrente de difusão e pela corrente de deriva dos pares elétron-lacuna gerados pelo laser até a região de detecção dos mesmos pela junção. Entretanto, para altos valores de P_{RF} , o potencial piezoeletrico torna-se significativo para aprisionar os pares elétron-lacuna e transportar os mesmos para a junção, resultando assim no aumento do módulo da corrente. A dependência similar do parâmetro S_{11} e da corrente (como mostra a Figura 4-36) dá uma evidencia direta do transporte ambipolar de elétrons e lacunas. O pequeno deslocamento para pequenos valores de frequência observado no gráfico de Corrente x Frequência é devido ao aumento da temperatura causado ao se aplicar altos valores de P_{RF} aos transdutores interdigitados.

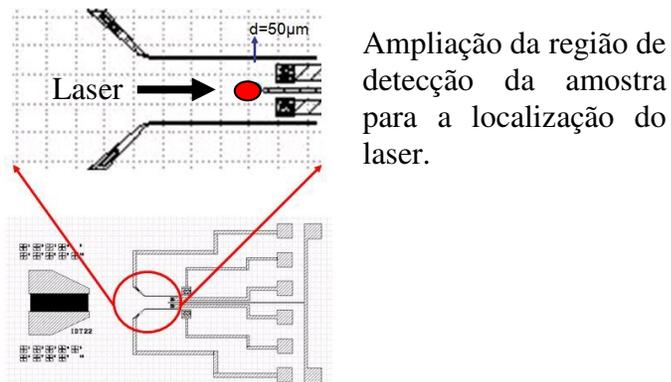


Figura 4-38 – Esquema do dispositivo e da região iluminada pelo laser para execução da medida.

4.3.5 Dependência do transporte de cargas com relação à potência acústica

Para o estudo do transporte de cargas por ondas acústicas de superfície em função da potência acústica P_{RF} aplicada aos IDTs foi montado o mesmo esquema descrito na Figura 4-38, com exceção de que neste caso a frequência aplicada ao IDT foi mantida fixa em 746,4MHz (na ressonância), a temperatura da amostra foi mantida em 100K e a tensão V_{PN} aplicada à junção variou de -2V à 0,04V. Os resultados são apresentados na Figura 4-39, que mostra o gráfico da corrente I_{PN} em função da potência de RF para diferentes valores de V_{PN} . Através do gráfico podem-se observar três regiões distintas. A primeira diz respeito à região onde baixos valores de P_{RF} são aplicados ao dispositivo, ou seja, $P_{RF} < -10\text{dBm}$. Neste caso, a corrente I_{PN} não depende da amplitude da SAW e elétrons e lacunas acabam alcançando a região de coleção de cargas da junção lateral p-i-n por difusão ou deriva.

Para valores moderados de P_{RF} , o que compreende $-10\text{dBm} < P_{RF} < 5\text{dBm}$, o potencial piezométrico da SAW se torna forte o suficiente para transportar portadores de carga gerados pelo laser o que leva a um aumento da corrente I_{PN} . Por fim, valores de P_{RF} acima de 5dBm levam ao máximo de aumento de corrente, que em seguida começa a diminuir. Esta diminuição está relacionada a dois fatores. O primeiro deles é a modulação do potencial da junção, que adiciona uma contribuição positiva à corrente. O segundo é o fato de que para altos valores de P_{RF} o campo piezométrico torna-se tão alto que impede que os portadores de carga aprisionados na SAW sejam coletados pela junção. Especialmente no caso desta amostra que possui metal sobre a região intrínseca da junção. Esta condição faz com que o campo piezométrico nesta região sob o metal seja ainda mais forte, podendo inclusive coletar portadores da junção e transportar os mesmos para longe, ao longo do caminho da SAW.

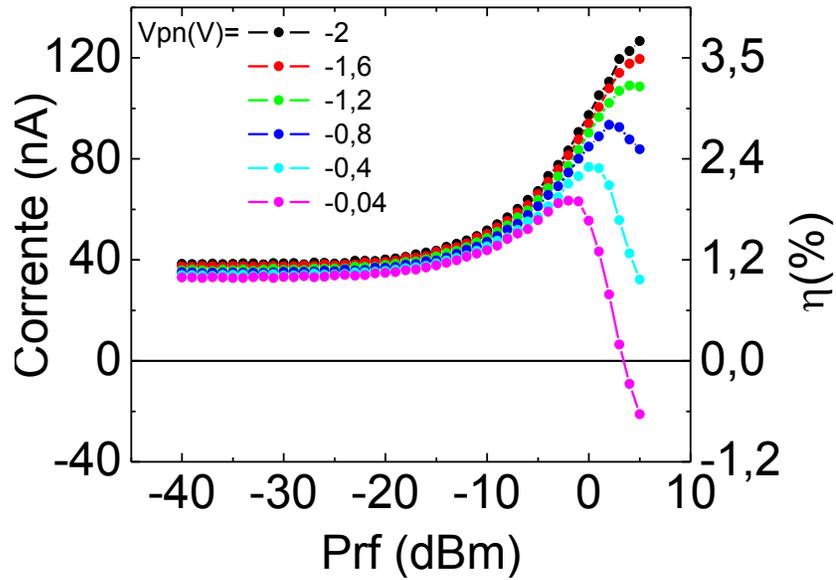


Figura 4-39 – Gráfico da Corrente em função da PRF aplicada aos IDTs em 100K.

Para quantificar a eficiência do transporte, a escala do lado direito da Figura 4-39, apresenta a eficiência de coleção interna de fótons η . Para uma dada intensidade luminosa, η é definido pela razão entre o número de pares elétron-lacuna detectados e o número de fótons incidentes (em função do tempo). η pode ser definido da seguinte maneira[2]:

$$\eta = \frac{1}{1-R} \frac{\hbar\omega_L}{e} \frac{\Delta I_{pn}}{P_l} \quad (5.2)$$

Onde $\hbar\omega_L$ é a energia do fóton, P_l é a intensidade da luz incidente e R é a refletividade óptica da amostra para o comprimento de onda do laser estudado. Neste caso, R foi calculado considerando as propriedades ópticas das camadas e possui o valor de 60%. Desta forma, a eficiência de coleção máxima de 12% apenas foi medida quando os portadores de carga são gerados muito próximos ao contato dopado tipo p. A baixa eficiência é devido à grande região intrínseca entre os contatos p e n da junção, além do fato da junção ter sido obtida através de implantação iônica.

Através da Figura 4-39, percebe-se que para o modo como este experimento foi realizado, a iluminação ocorre 50 μ m distante da junção, a SAW aumenta consideravelmente a eficiência de

colecção de portadores de carga de um mínimo de 1% na ausência da SAW (valores muito baixos de P_{RF}) para o máximo de 3,5%.

A mesma medida foi realizada em temperatura ambiente e os resultados estão explícitos na Figura 4-40. Como analisado para a medida em baixa temperatura, ocorre um aumento de colecção de portadores para valores de P_{RF} superiores a 10dBm. Entretanto, em contraste com a medida em baixa temperatura, os valores de corrente de fundo para baixa P_{RF} aumentam consideravelmente quando se aumenta o potencial aplicado na junção, devido ao aumento da corrente de deriva. Além disso, a eficiência η , é menor do que 2% e uma redução da corrente para altos valores de P_{RF} não foi observada.

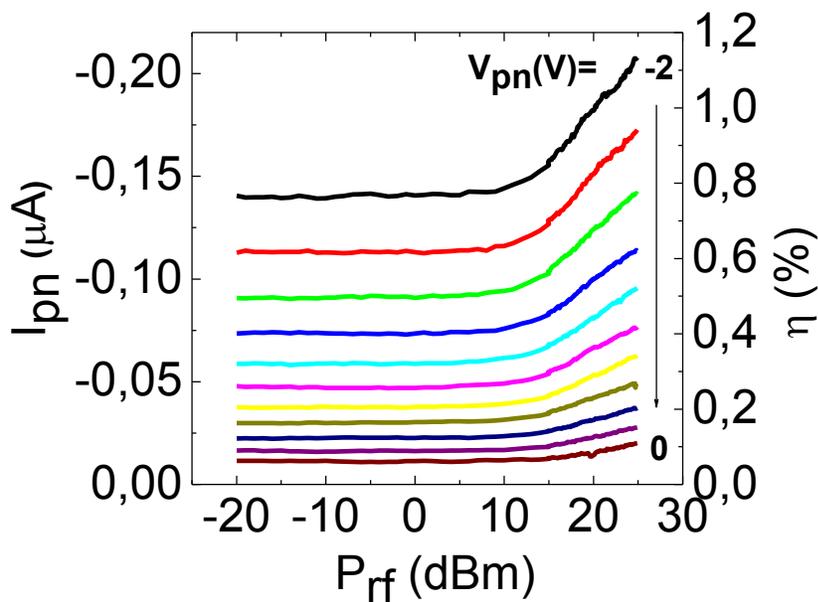


Figura 4-40 – Gráfico da Corrente em função da PRF aplicada aos IDTs em 300K.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho consistiu na obtenção e na caracterização de filmes finos de óxido de titânio para futura aplicação em sensores químicos (ISFETs). Estes filmes de TiO_x foram obtidos através da deposição de Ti pelo método *sputtering*, seguida de oxidação em forno térmico de processamento rápido. O intuito inicial era verificar se os filmes depositados por *sputtering* poderiam substituir àqueles filmes de TiO_x obtidos através da evaporação de titânio por feixe de elétrons sobre substrato de silício, seguida de oxidação em forno térmico de processamento rápido. Vale salientar que estes métodos de obtenção não foram encontrados na literatura.

Em função dos valores dos índices de refração (2,53 e 2,45) e da espessura física final (21,5 e 20,5nm) os filmes finos escolhidos para o estudo desta tese foram aqueles depositados por *sputtering* por 20s e oxidados termicamente nas temperaturas de 600°C e 960°C

Eles foram selecionados porque suas espessuras físicas se assemelham às espessuras físicas finais dos melhores filmes evaporados pela evaporadora *e-beam* e posteriormente oxidados por RTP, de acordo com os resultados da dissertação de mestrado[4].

Os filmes foram comparados nas análises espectroscopia RAMAN (ligações químicas), difração de raios-X (estrutura cristalina) e microscopia de força atômica (AFM – rugosidade da superfície do filme). Em todas as análises ficou comprovado que a estrutura cristalina predominante é a denominada rutilo. A espectroscopia Raman apresentou em todos os espectros a presença dos deslocamentos Raman em 430cm^{-1} , 612cm^{-1} e em 826cm^{-1} , que já foram relatados na literatura como relacionados à estrutura cristalina rutilo. Entretanto, foi encontrado um pico de deslocamento Raman em 650cm^{-1} que está relacionado à estrutura cristalina anatase. O estudo de DRX também verificou o pico de orientação (002) referente à estrutura cristalina tetragonal do TiO_2 denominada rutilo. A análise de AFM demonstrou também que os filmes obtidos possuem rugosidade inferior a 2nm. Desta forma, independente de ter sido depositado por *sputtering* ou pela evaporadora, o filme de TiO_x obtido apresentou as mesmas características físicas.

Através da caracterização elétrica utilizando os capacitores MOS, foi possível observar que de uma forma geral, todos os filmes obtidos apresentaram valor de V_{FB} próximo do ideal de -0,9V, baixa densidade de corrente de fuga J_G (para tensão na porta referente ao capacitor na região de acumulação) e baixa densidade de carga efetiva Q_o/q (da ordem de $10^{-11}/\text{cm}^2$) extraídos

das curvas C-V e I-V. Estes valores estão de acordo com aqueles obtidos para óxidos metálicos de alta constante dielétrica.

Como uma forma de melhorar a corrente de fuga dos filmes estudados, novos dispositivos foram construídos. Transistores MOS com o TiO_x como óxido de porta foram obtidos e, com o intuito de melhorar a performance dos dispositivos, uma camada de SiO_2 obtida através de oxidação seca foi formada na interface TiO_x/Si .

De uma forma geral, os filmes que possuíam o formato $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ apresentaram como mais alto valor de corrente I_{off} valores da ordem de 1^{-10} A. Estes valores estão de acordo com o encontrado na literatura para óxido de silício, somente, na porta de transistores) [100], [101].

Os resultados demonstram que os processos utilizados resultam em filmes de TiO_x de alta qualidade, apesar dos problemas inerentes ao fato do mesmo ser um óxido metálico de alto k (alta corrente de fuga se recozidos por muito tempo, densidade de carga negativa devido aos dipolos de interface, possibilidade de formação de silicetos e o baixo valor de *offset* da banda de condução) [100], [101].

Quando aplicado ao ISFET e caracterizado como sensor de pH, o óxido de porta TiO_x/Si , apresentou sensibilidade de $63\mu\text{A}/\text{pH}$, extraída da curva $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$ para tensão de 5V aplicada ao pseudo eletrodo de referência. Este valor de sensibilidade é maior do que os apresentados em ISFETs com dielétricos de porte de AlN e SiN_x . A partir das curvas $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ levantadas para cada valor de pH da solução, foi feito o gráfico dos valores de V_{T} em função do pH. Neste caso a sensibilidade obtida foi de $64\text{mV}/\text{pH}$. Este valor encontra-se próximo do esperado e encontrado na literatura de $59\text{mV}/\text{pH}$ [107] [31].

Desta forma, podemos concluir que, a oxidação por RTP do titânio metálico, que é um processo não encontrado na literatura, forma filmes de óxido de titânio (TiO_x) de alta qualidade e quando usados como dielétricos de porta em transistores ISFET apresentam altas sensibilidades tanto em tensão, quanto em corrente, como demonstram os nossos resultados.

O dispositivo baseado em ondas acústicas de superfície foi obtido utilizando substrato de Si, e portanto, abre oportunidade de aplicação do mesmo em projetos mais ambiciosos, como desenvolvimento de laboratórios em um chip, onde o filme piezelétrico pode ser o responsável pelo controle do transporte de soluções e realização de misturas de diferentes líquidos que seria detectada por um ISFET, por exemplo.

Mas de uma forma mais especial, o dispositivo construído nesta tese possibilitou o estudo da obtenção do transporte de cargas aprisionadas nos mínimos e máximos do potencial piezelétrico gerado pelo óxido de zinco sobre uma material que não é piezelétrico, o silício. De acordo com o estudo foi possível verificar que os pares elétron-lacuna puderam ser transportados por distâncias superiores a 50 μ m. Isto possibilitou a obtenção da eficiência de coleção de pares em até 12%, quando o laser foi posicionado sobre a junção, e de 3,5% quando o mesmo foi posicionado 50 μ m distante da junção. Este resultado aponta para uma interessante aplicação, por exemplo, utilizar as SAWs para aumentar a eficiência de células solares.

Apesar de promissor, o dispositivo ainda poderia ser melhorado, caso as junções p-i-n fossem obtidas por difusão de dopantes ao invés de implantação (o que diminuiria o número de defeitos na junção, e conseqüentemente, centros de recombinação de portadores de carga), caso fosse construída uma cavidade para confinar a geração dos pares elétron-lacuna na profundidade da superfície onde a SAW pudesse aprisionar e transportar os mesmos, e, caso o laser utilizado fosse azul, que possui o comprimento de onda ideal para a formação de pares elétron-lacuna na superfície do Si.

Além disso, também foi detectada uma limitação do transporte, inerente ao silício. Isso acontece em função do baixo valor da mobilidade dos lacunas. Uma forma de atenuar este efeito seria desenhar novos IDTs. Entretanto, a obtenção de IDTs com diferentes frequências de ressonância poderia ser limitada pelas técnicas de litografia (largura de linha mínima obtida) existentes.

Este trabalho, proporcionou à aluna a publicação de três artigos em periódicos, sendo eles:

- A.D. Barros, K.F. Albertin, J. Miyoshi, I.Doi, J.A. Diniz, "Thin titanium oxide films deposited by *e-beam* evaporation with additional rapid thermal oxidation and annealing for ISFET applications", *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 443-446.
- J. Miyoshi, J.A. Diniz, A.D. Barros, I.Doi, A.A.G. Von Zuben, "Titanium-aluminum oxynitride (TAON) as high-k gate dielectric for sub-32 nm CMOS technology", *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 267-270.

- A.D. Barros, P.D. Batista, A. Tahraoui, J.A.Diniz, P.V. Santos, "Ambipolar acoustic transport in silicon", *Journal of Applied Physics* 112, 013714 (2012).

Mas, mais do que isso, proporcionou o aprendizado de novas teorias cujas aplicações futuras podem resultar em muitas oportunidades de pesquisa, integrando os óxidos de titânio e de zinco como materiais piezelétricos na tecnologia do Si e desenvolvendo sensores físicos (de pressão, de temperatura, de torque) e químicos (de pH) que trabalhem de forma conjunta em pequenas plataformas de pesquisa biológica. O desenvolvimento dos sensores ISFET e SAW sobre substrato de Si permitirá em trabalhos futuros a integração destes dispositivos com circuitos de condicionamento de sinais fabricados em tecnologia CMOS.

6 REFERÊNCIAS

- [1] R. Scaff, “CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS TIPO ISFET COM ESTRUTURA Si/SiO₂/Si₃N₄ PARA MEDIÇÃO DE pH UTILIZANDO PSEUDOELETRODOS DE Pt, Ag E Au,” 2008.
- [2] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, vol. 9, no. 5. Wiley, 2007, p. 815.
- [3] C. Toumazou and P. Georgiou, “Piet Bergveld - 40 years of ISFET technology: From neuronal sensing to DNA sequencing,” *Electronics Letters*, vol. 47, no. 26, p. S7, 2011.
- [4] A. D. Barros, “Caracterização de filmes finos de óxido de titânio obtidos através de rtp para aplicação em isfets,” Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [5] B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen, and J. Lemons, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2004, p. 484.
- [6] M. Yuqing, C. Jianrong, and F. Keming, “New technology for the detection of pH.,” *Journal of biochemical and biophysical methods*, vol. 63, no. 1, pp. 1–9, Apr. 2005.
- [7] C.-M. Lin and S.-K. Yen, “Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 26, no. 1, pp. 54–64, Jan. 2006.
- [8] E. A. Abou Neel, T. Mizoguchi, M. Ito, M. Bitar, V. Salih, and J. C. Knowles, “In vitro bioactivity and gene expression by cells cultured on titanium dioxide doped phosphate-based glasses.,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 19, pp. 2967–77, Jul. 2007.
- [9] R. Carbone, I. Marangi, A. Zanardi, L. Giorgetti, E. Chierici, G. Berlanda, A. Podestà, F. Fiorentini, G. Bongiorno, P. Piseri, P. G. Pelicci, and P. Milani, “Biocompatibility of cluster-assembled nanostructured TiO₂ with primary and cancer cells.,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 17, pp. 3221–9, Jun. 2006.
- [10] D. Thévenot, K. Toth, R. Durst, and G. Wilson, “Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 16, pp. 121–131, 2001.
- [11] J. D. Newman and A. P. F. Turner, “Historical Perspective of Biosensor and Biochip Development,” 2007.
- [12] C. R. Lowe, “Areas and Examples of Biosensor Applications,” 2007.

- [13] A. E. Enschede, "The future of biosensors," vol. 56, pp. 65–73, 1996.
- [14] K. Länge, B. E. Rapp, and M. Rapp, "Surface acoustic wave biosensors: a review.," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 391, no. 5, pp. 1509–19, Jul. 2008.
- [15] M. Bisoffi, B. Hjelle, D. C. Brown, D. W. Branch, T. L. Edwards, S. M. Brozik, V. S. Bondu-Hawkins, and R. S. Larson, "Detection of viral bioagents using a shear horizontal surface acoustic wave biosensor.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 23, no. 9, pp. 1397–403, Apr. 2008.
- [16] S. Krishnamoorthy, A. a Iliadis, T. Bei, and G. P. Chrousos, "An interleukin-6 ZnO/SiO(2)/Si surface acoustic wave biosensor.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 24, no. 2, pp. 313–8, Oct. 2008.
- [17] H. Li, J. R. Friend, and L. Y. Yeo, "Surface acoustic wave concentration of particle and bioparticle suspensions.," *Biomedical microdevices*, vol. 9, no. 5, pp. 647–56, Oct. 2007.
- [18] M.-I. Rocha-Gaso, C. March-Iborra, A. Montoya-Baides, and A. Arnau-Vives, "Surface generated acoustic wave biosensors for the detection of pathogens: a review.," *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 9, no. 7, pp. 5740–69, Jan. 2009.
- [19] P. D. Batista, R. Hey, and P. V. Santos, "Efficient electrical detection of ambipolar acoustic transport in GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 26, p. 262108, 2008.
- [20] M. J. Schöning and A. Poghosian, "Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs)," *The Analyst*, vol. 127, no. 9, pp. 1137–1151, Sep. 2002.
- [21] D. Thévenot, K. Toth, R. Durst, and G. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification," *Pure Applied Chemistry*, vol. 71, no. 12, pp. 2333–2348, 1999.
- [22] A. B. Kharitonov, M. Zayats, A. Lichtenstein, E. Katz, and I. Willner, "Enzyme monolayer-functionalized field-effect transistors for biosensor applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 70, no. 1–3, pp. 222–231, Nov. 2000.
- [23] W. Sant, M. L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, a. Martinez, and P. Temple-Boyer, "Development of chemical field effect transistors for the detection of urea," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, no. 1–3, pp. 309–314, Oct. 2003.
- [24] R. Koncki, "Recent developments in potentiometric biosensors for biomedical analysis.," *Analytica chimica acta*, vol. 599, no. 1, pp. 7–15, Sep. 2007.
- [25] H. Chang and J. Shih, "Surface acoustic wave immunosensors based on immobilized C60-proteins," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 121, no. 2, pp. 522–529, Feb. 2007.

- [26] S. K. Arya, S. P. Singh, and B. D. Malhotra, *Electrochemical Techniques in Biosensors*. 2007.
- [27] C. I. L. Justino, T. a. Rocha-Santos, and A. C. Duarte, “Review of analytical figures of merit of sensors and biosensors in clinical applications,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 10, pp. 1172–1183, Nov. 2010.
- [28] P. Bergveld, “Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements,” *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, no. January, pp. 70–71, 1970.
- [29] P. Bergveld, “Development , Operation , and Application of the Tool for Electrophysiology,” no. 5, pp. 342–351, 1972.
- [30] A. Hulanicki, S. GÅ,ab, and F. Ingman, “Chemical sensors definitions and classification,” *Pure and applied chemistry*, vol. 63, no. 9, pp. 1247–1250, 1991.
- [31] P. Bergveld, “Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years \$,” vol. 88, pp. 1–20, 2003.
- [32] D. Yates, S. Levine, and T. Healy, “Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1974.
- [33] R. E. G. van Hal, J. C. T. Eijkel, and P. Bergveld, “A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 69, no. 1–3, pp. 31–62, Dec. 1996.
- [34] C. Fung, P. Cheung, and W. Ko, “A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor,” *Electron Devices, IEEE ...*, no. 1, 1986.
- [35] Maryam Hadji Abouzar, “Label-free detection of charged macromolecules using a field-effect-based biosensor,” Aachen University of Applied Sciences, 2005.
- [36] M. J. Schöning and A. Poghossian, “Bio FEDs (Field-Effect Devices): State-of-the-Art and New Directions,” *Electroanalysis*, vol. 18, no. 19–20, pp. 1893–1900, Oct. 2006.
- [37] a Vijayalakshmi, Y. Tarunashree, B. Baruwati, S. V Manorama, B. L. Narayana, R. E. C. Johnson, and N. M. Rao, “Enzyme field effect transistor (ENFET) for estimation of triglycerides using magnetic nanoparticles.,” *Biosensors & bioelectronics*, vol. 23, no. 11, pp. 1708–14, Jun. 2008.
- [38] M. Zayats, a B. Kharitonov, E. Katz, a F. Bückmann, and I. Willner, “An integrated NAD⁺-dependent enzyme-functionalized field-effect transistor (ENFET) system: development of a lactate biosensor.,” *Biosensors & bioelectronics*, vol. 15, no. 11–12, pp. 671–80, Jan. 2000.

- [39] P. Estrela, a. G. Stewart, F. Yan, and P. Migliorato, "Field effect detection of biomolecular interactions," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 25–26, pp. 4995–5000, Sep. 2005.
- [40] A. Poghossian and M. Schöning, "An ISFET-based penicillin sensor with high sensitivity, low detection limit and long lifetime," *Sensors and Actuators B ...*, vol. 76, pp. 519–526, 2001.
- [41] S. V Dzyadevych, A. P. Soldatkin, A. V El'skaya, C. Martelet, and N. Jaffrezic-Renault, "Enzyme biosensors based on ion-selective field-effect transistors.," *Analytica chimica acta*, vol. 568, no. 1–2, pp. 248–58, May 2006.
- [42] A. Poghossian and M. J. Sch, "Chemical and Biological Field-Effect Sensors for Liquids – A Status Report," 2007.
- [43] S. Ingebrandt and A. Offenhäusser, "Label-free detection of DNA using field-effect transistors," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 203, no. 14, pp. 3399–3411, Nov. 2006.
- [44] C. Yumusak, T. B. Singh, N. S. Sariciftci, and J. G. Grote, "Bio-organic field effect transistors based on crosslinked deoxyribonucleic acid (DNA) gate dielectric," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 26, p. 263304, 2009.
- [45] S. Ingebrandt, Y. Han, F. Nakamura, a Poghossian, M. J. Schöning, and a Offenhäusser, "Label-free detection of single nucleotide polymorphisms utilizing the differential transfer function of field-effect transistors.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 22, no. 12, pp. 2834–40, Jun. 2007.
- [46] N. Boonham, J. Tomlinson, and R. Mumford, "Microarrays for rapid identification of plant viruses.," *Annual review of phytopathology*, vol. 45, pp. 307–28, Jan. 2007.
- [47] C. K. Yeung, S. Ingebrandt, M. Krause, a Offenhäusser, and W. Knoll, "Validation of the use of field effect transistors for extracellular signal recording in pharmacological bioassays.," *Journal of pharmacological and toxicological methods*, vol. 45, no. 3, pp. 207–14, 2002.
- [48] a Poghossian, S. Ingebrandt, a Offenhäusser, and M. J. Schöning, "Field-effect devices for detecting cellular signals.," *Seminars in cell & developmental biology*, vol. 20, no. 1, pp. 41–8, Feb. 2009.
- [49] N. Networks, "Electronics meets."
- [50] S. Ingebrandt, C. K. Yeung, M. Krause, and a Offenhäusser, "Cardiomyocyte-transistor-hybrids for sensor application.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 16, no. 7–8, pp. 565–70, Sep. 2001.
- [51] a. Poghossian, M. H. Abouzar, M. Sakkari, T. Kassab, Y. Han, S. Ingebrandt, a Offenhäusser, and M. J. Schöning, "Field-effect sensors for monitoring the layer-by-layer

- adsorption of charged macromolecules,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 118, no. 1–2, pp. 163–170, Oct. 2006.
- [52] I. L. Jones, P. Livi, M. K. Lewandowska, M. Fiscella, B. Roscic, and A. Hierlemann, “The potential of microelectrode arrays and microelectronics for biomedical research and diagnostics,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 399, no. 7, pp. 2313–29, Mar. 2011.
- [53] S. Meyburg, M. Goryll, J. Moers, S. Ingebrandt, S. Böcker-Meffert, H. Lüth, and A. Offenhäusser, “N-Channel field-effect transistors with floating gates for extracellular recordings,” *Biosensors & bioelectronics*, vol. 21, no. 7, pp. 1037–44, Jan. 2006.
- [54] B. Wolf, M. Brischwein, H. Grothe, C. Stepper, and T. Weyh, “Lab-on-a-Chip Systems for Cellular Assays,” no. 089, pp. 1–41, 2004.
- [55] D. Pijanowska and W. Torbicz, “Biosensors for bioanalytical applications,” *TECHNICAL SCIENCES*, vol. 53, no. 3, 2005.
- [56] L. Lorenzelli, B. Margesin, S. Martinoia, M. T. Tedesco, and M. Valle, “Bioelectrochemical signal monitoring of in-vitro cultured cells by means of an automated microsystem based on solid state sensor-array,” *Biosensors & bioelectronics*, vol. 18, no. 5–6, pp. 621–6, May 2003.
- [57] L. Wang, P. Estrela, E. Huq, P. Li, S. Thomas, P. K. Ferrigno, D. Paul, P. Adkin, and P. Migliorato, “Fabrication of BioFET linear array for detection of protein interactions,” *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 5–8, pp. 753–755, May 2010.
- [58] D. Royer and E. Dieulesaint, *Elastic waves in solids*. Springer, 2000, p. 474.
- [59] R. M. White, “Surface elastic waves,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 58, no. 8, pp. 1238–1276, 1970.
- [60] R. M. White and F. W. Voltmer, “Direct Piezoelectric Coupling To Surface Elastic Waves,” *Applied Physics Letters*, vol. 7, no. 12, p. 314, 1965.
- [61] P. D. Batista, “Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco,” Universidade de São Paulo, 2008.
- [62] S. Büyükköse, B. Vratzov, D. Ataç, J. van der Veen, P. V Santos, and W. G. van der Wiel, “Ultrahigh-frequency surface acoustic wave transducers on ZnO/SiO₂/Si using nanoimprint lithography,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 31, p. 315303, Aug. 2012.
- [63] M. M. De Lima and P. V Santos, “Modulation of photonic structures by surface acoustic waves,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 7, pp. 1639–1701, Jul. 2005.

- [64] J. Cunningham, V. Talyanskii, J. Shilton, M. Pepper, a. Kristensen, and P. Lindelof, "Single-electron acoustic charge transport on shallow-etched channels in a perpendicular magnetic field," *Physical Review B*, vol. 62, no. 3, pp. 1564–1567, Jul. 2000.
- [65] P. D. Batista, B. Drescher, W. Seidel, J. Rudolph, S. Jiao, and P. V. Santos, "ZnO/SiO₂ microcavity modulator on silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 13, p. 133502, 2008.
- [66] M. M. de Lima, R. Hey, and P. V. Santos, "Active photonic crystals based on surface acoustic waves," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 15, p. 2997, 2003.
- [67] K. A. Melzak and E. Gizeli, "Love Wave Biosensors," *Handbook of Biosensors and Biochips*, 2008.
- [68] E. R. Hirst, Y. J. Yuan, W. L. Xu, and J. E. Bronlund, "Bond-rupture immunosensors--a review.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 23, no. 12, pp. 1759–68, Jul. 2008.
- [69] E. Ntagwirumugara, T. Gryba, V. Y. Zhang, E. Dogheche, and J.-E. Lefebvre, "Analysis of frequency response of IDT/ZnO/Si SAW filter using the coupling of modes model.," *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 54, no. 10, pp. 2011–5, Oct. 2007.
- [70] D. Samara-rubio and Y. Manoli, "Sputtered AlN Thin Films for Piezoelectric MEMS Devices - FBAR Resonators and," no. January, 2010.
- [71] a. Fardeheb-Mammeri, M. B. Assouar, O. Elmazria, C. Gatel, J.-J. Fundenberger, and B. Benyoucef, "c-axis inclined AlN film growth in planar system for shear wave devices," *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 7–10, pp. 1770–1774, Jul. 2008.
- [72] M. J. Hoskins, "Charge transport by surface acoustic waves in GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 41, no. 4, p. 332, 1982.
- [73] C. Rocke, S. Zimmermann, a. Wixforth, J. Kotthaus, G. Böhm, and G. Weimann, "Acoustically Driven Storage of Light in a Quantum Well," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 21, pp. 4099–4102, May 1997.
- [74] M. M. de Lima, R. Hey, J. a. H. Stotz, and P. V. Santos, "Acoustic manipulation of electron–hole pairs in GaAs at room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 14, p. 2569, 2004.
- [75] F. Alsina, J. a. H. Stotz, R. Hey, and P. V. Santos, "Acoustically induced potential dots in GaAs quantum wells," *Solid State Communications*, vol. 129, no. 7, pp. 453–457, Feb. 2004.
- [76] J. a H. Stotz, R. Hey, P. V Santos, and K. H. Ploog, "Coherent spin transport through dynamic quantum dots.," *Nature materials*, vol. 4, no. 8, pp. 585–8, Aug. 2005.

- [77] O. Couto, F. Iikawa, J. Rudolph, R. Hey, and P. Santos, “Anisotropic Spin Transport in (110) GaAs Quantum Wells,” *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 3, p. 036603, Jan. 2007.
- [78] V. I. Talyanskii, J. a H. Stotz, and P. V Santos, “An acoustoelectric single photon detector,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 22, no. 3, pp. 209–213, Mar. 2007.
- [79] J. D. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI technology: fundamentals, practice and modeling*, vol. 4. Prentice Hall, 2000, p. 817.
- [80] *Manual do Elipsômetro, Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2. .*
- [81] M. M. Abdel-Aziz, I. S. Yahia, L. a. Wahab, M. Fadel, and M. a. Afifi, “Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO₂ and Ti₂O₃ thin films,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 23, pp. 8163–8170, Sep. 2006.
- [82] A. Verma, A. Basu, A. K. Bakhshi, and S. A. Agnihotry, “Structural , optical and electrochemical properties of sol – gel derived TiO₂ films : Annealing effects,” vol. 176, pp. 2285–2295, 2005.
- [83] M. Jerman and D. Mergel, “Structural investigation of thin TiO₂ films prepared by evaporation and post-heating,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 17, pp. 6904–6908, 2007.
- [84] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, 5th ed. Editora Bookman, 2002.
- [85] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, and G. H. Ma, “Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 18, pp. 7497–7500, Jul. 2007.
- [86] B. Karunagaran, K. Kim, D. Mangalaraj, J. Yi, and S. Velumani, “Structural, optical and Raman scattering studies on DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 88, no. 2, pp. 199–208, Jul. 2005.
- [87] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, “High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 10, p. 5243, 2001.
- [88] C. Veríssimo, “Obtenção de matrizes inorgânicas macroporosas via cristais coloidais e sua posterior aplicação na preparação de compósitos.” Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- [89] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. Wiley & Sons, 1989.

- [90] J. C. H. Bailar Jr, J. Eleméns, and R. Nyholm, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3rd ed. Pergamon Press, 1973.
- [91] K. F. Albertin, “Estudo de camadas dielétricas para aplicação em capacitores MOS,” Universidade de São Paulo, 2007.
- [92] C. T. De Meneses, “Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X,” Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [93] P. J. Ribeiro Montes, “Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com íons terras raras,” Universidade Federal de Sergipe, 2009.
- [94] I. O. Mazali, “Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações,” 1998.
- [95] R. Savu, “Síntese de nanofios de óxidos semicondutores para aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos,” 2009.
- [96] S. An, W. I. Park, G. Yi, and S. Cho, “Laser – MBE growth of high-quality ZnO thin films on Al₂O₃ (0001) and SiO₂ / Si (100) using the third harmonics of a Nd : YAG laser,” vol. 512, pp. 509–512, 2002.
- [97] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, “Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition,” vol. 65, no. December, pp. 2963–2965, 1994.
- [98] J. Enlund, “Fabrication of eletroacoustic devices for integrated applications,” Uppsala Universitet, 2009.
- [99] W. K. Henson, K. Ahmed, Z., E. M. Vogel, J. R. Hauser, J. J. Wortman, R. Dätta, M. Xu, and D. Venables, “Estimating Oxide Thickness of Tunnel Oxides Down to 1.4 nm Using Conventional Capacitance-Voltage Measurements on MOS Capacitors,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 20, pp. 179–181, 1999.
- [100] C. A. Richter, A. R. Hefner, and E. M. Vogel, “A comparison of quantum-mechanical capacitance-voltage simulators,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 22, no. 1, pp. 35–37, Jan. 2001.
- [101] I. Jögi, K. Kukli, M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskelä, “Electrical characterization of Al_xTi_yO_z mixtures and Al₂O₃–TiO₂–Al₂O₃ nanolaminates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 11, p. 114114, 2007.
- [102] J.-C. Tseng and J.-G. Hwu, “Lateral Nonuniformity Effects of Border Traps on the Characteristics of Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistors Subjected to High-Field Stresses,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 55, no. 6, pp. 1366–1372, Jun. 2008.

- [103] “Lateral nonuniformity of effective oxide charges in MOS capacitors with Al/sub 2/O/sub 3/ gate dielectrics,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, no. 7, pp. 1608–1614, Jul. 2006.
- [104] G. Ribes, J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, and G. Ghibaudo, “Review on high-k dielectrics reliability issues,” *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 5, no. 1, pp. 5–19, Mar. 2005.
- [105] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, “High- κ gate dielectrics : Current status and materials properties considerations High- gate dielectrics : Current status and materials properties considerations,” vol. 5243, no. 2001, 2012.
- [106] L. P. B. Lima, J. A. Diniz, I. Doi, J. Miyoshi, A. R. Silva, J. Godoy Fo, and C. Radtke, “Oxygen incorporation and dipole variation in tantalum nitride film used as metal-gate electrode,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 30, no. 4, p. 042202, 2012.
- [107] J.-C. Chou and L. P. Liao, “Study on pH at the point of zero charge of TiO₂ pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method,” *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 1, pp. 157–161, Apr. 2005.
- [108] D. J. F. SOUZA, “DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS E MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE SENSORES QUÍMICOS/BIOQUÍMICOS BASEADOS EM SILÍCIO E NANOESTRUTURAS DE CARBONO (ISFET, CNTFET E GraFET),” Universidade de Campinas, 2012.
- [109] F. Physik, M. Fakult, H. M. Sc, O. D. D. C. Jr, B. Pr, C. M. Dekan, and L. Sch, “Acoustically induced spin transport in (110) GaAs quantum wells,” no. September 2008, 1979.