LEONARDO BONTEMPO

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS DE TELURETO COM
NANOPARTÍCULAS DE OURO DEPOSITADOS PELA TÉCNICA
SPUTTERING**

SÃO PAULO

2012

LEONARDO BONTEMPO

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS DE TELURETO COM
NANOPARTÍCULAS DE OURO DEPOSITADOS PELA TÉCNICA
SPUTTERING**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciência.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientadora:
Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de abril de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Bontempo, Leonardo

Caracterização elétrica de filmes finos de telureto com nanopartículas de ouro depositados pela técnica sputtering / L.

Bontempo. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

95 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Filmes finos 2. Nanopartículas 3. Constante dielétrica 4. High k 5. Sputtering I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação, apoio e amizade demonstrada ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Acácio Luiz Siarkowski, do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP, pelo apoio e colaboração.

À Sra. Simone Perche do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP pela realização e análise das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Dra. Fernanda de Sá Teixeira do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do IFUSP pela realização e análise das medidas com Microscópio de Força Atômica.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos pelo companheirismo e apoio.

À FATEC-SP, pelo espaço oferecido pelo Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos à pesquisa.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de mestrado.

Aos meus pais pelo apoio permanente.

A todos, que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meu muito obrigado!

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a produção e caracterização elétrica de filmes finos de telureto com nanopartículas de ouro para aplicações em microeletrônica.

Filmes finos foram produzidos por “magnetron sputtering” a partir de alvos de telureto cerâmico e de ouro metálico. Foi desenvolvida metodologia adequada para a nucleação das nanopartículas de ouro por meio de tratamento térmico. Foram nucleadas nanopartículas de ouro a fim de que fossem observadas as influências nas propriedades elétricas.

Os filmes foram depositados sobre substrato de silício e, para as medidas elétricas, ilhas de alumínio foram depositadas sobre o filme, utilizando-se os processos convencionais de microeletrônica: limpeza química, deposição por “sputtering” e evaporação.

Com a finalidade de verificar a nucleação das nanopartículas metálicas, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão que indicaram a presença de nanopartículas metálicas, cristalinas, aproximadamente esféricas e com tamanho médio aproximado entre 1,5 e 5 nm. Outras técnicas de caracterização usadas foram microscopia de força atômica, perfilometria e extração de curvas da capacitância e condutância em função da tensão.

Foram produzidos filmes com diversas espessuras com e sem nanopartículas de ouro. Por meio das medidas de capacitância em função da tensão foi possível determinar a influência das nanopartículas metálicas na constante dielétrica (k). Os resultados obtidos mostram aumento do valor de k de aproximadamente 70%, na presença de nanopartículas de ouro. Cabe ressaltar o resultado obtido para os filmes com espessura de 32,8 nm, para os quais o valor da constante dielétrica varia de 9,4 para 12,2, para tratamentos de 10 e 20 h, respectivamente.

O material estudado tem possíveis aplicações em microeletrônica como dielétrico em capacitores e transistores MOS, e como camada de passivação em dispositivos de potência.

Palavras-chave: Filmes finos, telureto, constante dielétrica, nanopartícula metálica, “high k ”, “sputtering”.

ABSTRACT

This work has the objective of production and electrical characterization of tellurite thin films containing gold nanoparticles for microelectronic applications.

Thin films have been produced by magnetron sputtering from ceramic tellurite and metallic gold targets. It was developed an appropriate methodology for the gold nanoparticles nucleation by means of heat treatment. Gold nanoparticles were nucleated in order to be observed the influence on the electrical properties.

The films were deposited on silicon substrate and, to the electrical measurements, aluminium islands were deposited on the film, using the conventional processes of microelectronics: chemical cleaning, deposition by sputtering and evaporation.

With purpose to check the metallic nanoparticles nucleation, transmission electron microscopy measurements were performed and indicated the presence of crystalline metallic nanoparticles, with spherical shape and with average size between 1.5 and 5 nm. Other characterization techniques were used as atomic force microscopy, profilometry and electrical measurements to obtain the capacitance and conductance curves.

Films have been produced with different thicknesses with and without gold nanoparticles. From capacitance measurement, it was possible to determine the metallic nanoparticles influence on the dielectric constant (k). The results obtained showed the increase of k of about 70% with the presence of gold nanoparticles. We have to remark the results obtained for thin films with 32.8 nm thickness with k varying from 9.4 to 12.2, for heat treatments during 10 and 20 h, respectively.

The material studied has possible applications in microelectronics as high- k dielectrics for capacitors and transistors MOS, and as passivation layer for power devices.

Keywords: Thin films, tellurite, dielectric constant, metallic nanoparticles, high k , sputtering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESQUEMA DE UM DISPOSITIVO MOSFET [5].....	18
FIGURA 2 - FORMAÇÃO DOS CRISTAIS E DOS VIDROS [14].	21
FIGURA 3 - ESTRUTURA BIDIMENSIONAL DE UM VIDRO (A) FORMADO POR Si-O E (B) FORMADO POR Si - O ⁻ - Na ⁺	22
FIGURA 4 - ESTRUTURAS BÁSICAS PRESENTES EM VIDROS DE TELURETOS COM NÚMERO DE COORDENAÇÃO 4, 3+1 E 3, RESPECTIVAMENTE EM (A), (B) E (C) [18].	23
FIGURA 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO E DESCRIÇÃO DOS COMPONENTES DO SISTEMA PARA "CO-SPUTTERING" INSTALADO NO LABORATÓRIO DE VIDROS E DATAÇÃO.	26
FIGURA 6 - EQUIPAMENTO DE "CO-SPUTTERING" DO LABORATÓRIO DE VIDROS E DATAÇÃO DA FATEC-SP.	27
FIGURA 7 - PORTA ALVO USADO NA DEPOSIÇÃO POR "SPUTTERING".	29
FIGURA 8 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM SISTEMA "SPUTTERING" COM DEMONSTRAÇÃO DA FORMAÇÃO DOS ÍONS E BOMBARDEAMENTO DO ALVO.	30
FIGURA 9 - SISTEMA PARA DEPOSIÇÃO POR "CO-SPUTTERING". PODE-SE OBSERVAR A PRESENÇA DE DOIS ALVOS.....	31
FIGURA 10 - CINÉTICA DE PARTÍCULAS. (A) "SPUTTERING" CONVENCIONAL. (B) "MAGNETRON SPUTTERING".....	33
FIGURA 11 - CONFIGURAÇÃO DO PLASMA: (A) "SPUTTERING" CONVENCIONAL [50] (B) "MAGNETRON SPUTTERING" [47].	33
FIGURA 12 - CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS.	35
FIGURA 13 - EFEITO DO DIELÉTRICO NO CAMPO ELÉTRICO E NA CARGA ARMAZENADA PARA UM MESMO POTENCIAL ELÉTRICO APLICADO. DIELÉTRICO DO CAPACITOR: (A) VÁCUO, (B) MATERIAL DE ALTO K.....	36
FIGURA 14 - DIAGRAMA DE CARGAS ESPACIAIS PARA UM CAPACITOR PMOS A) ACUMULAÇÃO B) DEPLEÇÃO C) INVERSÃO.	37
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO DA CAPACITÂNCIA DO ÓXIDO (C _{OX}) E DA CAPACITÂNCIA DO SILÍCIO (C _{Si}) DE UM CAPACITOR MOS.	38
FIGURA 16 - CURVA C-V EM BAIXA FREQUÊNCIA (BF) E ALTA FREQUÊNCIA (AF) DE UM CAPACITOR MOS.	40
FIGURA 17 - MODELO PARA O CÁLCULO DE R _S	41
FIGURA 18 - MODELO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DE Y _C	42
FIGURA 19 - FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DOS ALVOS VÍTREOS E DE VIDRO MOÍDO PRENSADO.	43
FIGURA 20 - (A) ALVO VÍTREO (B) ALVO DE VIDRO MOÍDO PRENSADO.	44
FIGURA 21 - FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DOS ALVOS CERÂMICOS.	44
FIGURA 22 - ALVO CERÂMICO.	45
FIGURA 23 - ALVO DE OURO.....	45
FIGURA 24 - PESAGEM DOS REAGENTES.	46
FIGURA 25 - (A) ALMOFARIZ UTILIZADO NA ETAPA 3 E (B) MOLDE UTILIZADO NA ETAPA 4.....	46
FIGURA 26 - INTERIOR DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE "CO-SPUTTERING".	48
FIGURA 27 - PROCESSO DE NUCLEAÇÃO POR TRATAMENTO TÉRMICO.....	50
FIGURA 28 - (A) MÁSCARA MECÂNICA, (B) ESTRUTURAS MIS.....	51

FIGURA 29 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO UTILIZADO.....	52
FIGURA 30 - DIAGRAMA DO PREPARO PARA ANÁLISE DE TEM.	53
FIGURA 31 - IMAGEM DE UMA HASTE DE SILÍCIO, MOSTRANDO EM DETALHE A REGIÃO DA PONTA[4].	54
FIGURA 32 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA MEDIDA POR AFM [4].....	55
FIGURA 33 - AGILENT 4294A UTILIZADO NAS MEDIDAS C-V EM ALTA FREQUÊNCIA.....	56
FIGURA 34 - MEDIDA DE ESPESSURA DO FILME PRODUZIDO COM 10 MINUTOS DE DEPOSIÇÃO.....	58
FIGURA 35 - (A) ANÁLISE DE TEM E (B) DISTRIBUIÇÃO DA FREQUÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DO FILME B1 + Au 10 DEPOSITADO POR 10 MINUTOS.	59
FIGURA 36 - ESPECTRO DE EDS DO FILME B1 + Au 10 DEPOSITADO POR 10 MINUTOS PARA UMA REGIÃO COM NANOPARTÍCULA.	60
FIGURA 37 - (A) ANÁLISE DE TEM E (B) DISTRIBUIÇÃO DA FREQUÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 10 MINUTOS.	61
FIGURA 38 - ESPECTRO DE EDS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 10 MINUTOS PARA UMA REGIÃO COM NANOPARTÍCULA.	61
FIGURA 39 - CURVAS C-V, MEDIDA E CORRIGIDA, DO FILME B1+Au 10 DEPOSITADO POR 10 MINUTOS.....	63
FIGURA 40 - CURVAS C-V, MEDIDA E CORRIGIDA, DO FILME B1+Au 20 DEPOSITADO POR 10 MINUTOS.....	63
FIGURA 41 - CURVAS C-V CORRIGIDAS DOS FILMES APRESENTADOS NA TABELA 4.....	64
FIGURA 42 – RESISTÊNCIA SÉRIE DOS FILMES APRESENTADOS NA TABELA 4.....	64
FIGURA 43 - MEDIDA DE ESPESSURA DO FILME COM 21 MINUTOS DE DEPOSIÇÃO.....	66
FIGURA 44 - CURVAS C-V, MEDIDA E CORRIGIDA, DO FILME B1+Au 10 DEPOSITADO POR 21 MINUTOS.....	67
FIGURA 45 - CURVAS C-V, MEDIDA E CORRIGIDA, DO FILME B1+Au 20 DEPOSITADO POR 21 MINUTOS.....	68
FIGURA 46 - CURVAS C-V CORRIGIDAS DOS FILMES APRESENTADOS NA TABELA 6.....	68
FIGURA 47 - RESISTÊNCIA SÉRIE DOS FILMES APRESENTADOS NA TABELA 6.....	69
FIGURA 48 - EXEMPLO DE LOCAL UTILIZADO PARA MEDIDA DE ESPESSURA.	70
FIGURA 49 - (A) ANÁLISE DE TEM E (B) DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DO FILME B1 + Au 10 DEPOSITADO POR 75 MINUTOS.	71
FIGURA 50 - ESPECTRO DE EDS DO FILME B1 + Au 10 DEPOSITADO POR 75 MINUTOS PARA UMA REGIÃO COM NANOPARTÍCULA.	72
FIGURA 51 - (A) ANÁLISE DE TEM E (B) DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 75 MINUTOS.	73
FIGURA 52 - ESPECTRO DE EDS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 75 MINUTOS PARA UMA REGIÃO COM NANOPARTÍCULA.	73
FIGURA 53 - IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 75 MINUTOS.....	74
FIGURA 54 - CURVAS C-V DAS AMOSTRAS APRESENTADAS NA TABELA 8.	75
FIGURA 55 - RESISTÊNCIA SÉRIE DOS FILMES APRESENTADOS NA TABELA 8.....	75
FIGURA 56 - (A) ANÁLISE DE TEM E (B) DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DO FILME B1 + Au 10 DEPOSITADO POR 360 MINUTOS.....	77
FIGURA 57 - ESPECTRO DE EDS DO FILME B1 + Au 10 DEPOSITADO POR 360 MINUTOS PARA UMA REGIÃO COM NANOPARTÍCULA.	78

FIGURA 58 - (A) E (B) ANÁLISE DE TEM E (C) DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 360 MINUTOS.	79
FIGURA 59 - ESPECTRO DE EDS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 360 MINUTOS PARA UMA REGIÃO COM NANOPARTÍCULA.	79
FIGURA 60 - IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DO FILME B1 + Au 10 DEPOSITAO POR 360 MINUTOS.....	80
FIGURA 61 - IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DO FILME B1 + Au 20 DEPOSITADO POR 360 MINUTOS.	80
FIGURA 62 - CURVAS C-V DOS FILMES DEPOSITADOS POR 360 MINUTOS.....	81
FIGURA 63 - - RESISTÊNCIA SÉRIE DOS FILMES APRESENTADOS NA TABELA 10.	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÕES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DOS VIDROS DE TELURETO [10].	25
TABELA 2 - PARÂMETROS UTILIZADOS NA DEPOSIÇÃO.	49
TABELA 3 - FILMES FINOS, ALVOS E TEMPOS DE TRATAMENTO E DE DEPOSIÇÃO	57
TABELA 4 - TEMPO DE DEPOSIÇÃO, ESPESSURA MÉDIA E TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS POR 10 MINUTOS.	58
TABELA 5 - CAPACITÂNCIA DE ACUMULAÇÃO $C_{MÁX}$ E CONSTANTE DIELÉTRICA K PARA OS FILMES DEPOSITADOS POR 10 MINUTOS.....	65
TABELA 6 - TEMPO DE DEPOSIÇÃO, ESPESSURA MÉDIA E TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS POR 21 MINUTOS.	66
TABELA 7 - CAPACITÂNCIA DE ACUMULAÇÃO $C_{MÁX}$ E CONSTANTE DIELÉTRICA K PARA OS FILMES DEPOSITADOS POR 21 MINUTOS.....	69
TABELA 8 - TEMPO DE DEPOSIÇÃO, ESPESSURA MÉDIA E TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS.	70
TABELA 9 - CAPACITÂNCIA DE ACUMULAÇÃO $C_{MÁX}$ E CONSTANTE DIELÉTRICA K PARA OS FILMES DEPOSITADOS POR 75 E 90 MINUTOS.....	76
TABELA 10 - TEMPO DE DEPOSIÇÃO, ESPESSURA MÉDIA E TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS POR 360 MINUTOS.	76
TABELA 11 - CAPACITÂNCIA DE ACUMULAÇÃO $C_{MÁX}$ E CONSTANTE DIELÉTRICA K PARA OS FILMES DEPOSITADOS POR 360 MINUTOS.....	82
TABELA 12 - CONSTANTE DIELÉTRICA K DOS FILMES PRODUZIDOS.....	84
TABELA 13 - VALORES DE K PARA DIVERSOS DIELÉTRICOS PUBLICADOS NA LITERATURA [61].	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	- Antes de Cristo
AF	- Alta Frequência
AFM	- Microscopia de Força Atômica (“Atomic Force Microscopy”)
APCVD	- Deposição Química em Fase de Vapor em Pressão Atmosférica (“Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition”)
B1	-Alvo de Telureto: $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$
BF	-Baixa Frequência
CNPq	- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
C-V	- Capacitância x Tensão
CVD	- Deposição Química em Fase de Vapor (“Chemical Vapor Deposition”)
DC	- Corrente Direta (“Direct current”)
DI	- Água Deionizada
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva (“Energy Dispersive Spectroscopy”)
EPUSP	- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FATEC-SP	- Faculdade de Tecnologia de São Paulo
HDPCVD	- Deposição Química em Fase de Vapor com Plasma de Alta Densidade (“High Density Plasma Chemical Vapor Deposition”)
IFUSP	- Instituto de Física da Universidade de São Paulo
ITA	- Instituto Tecnológico da Aeronáutica
K	- Kelvin
LECVD	- Deposição Química em Fase de Vapor Estimulada por Laser (“Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition”)
LFF	- Laboratório de Filmes Finos do IFUSP
LPCVD	- Deposição Química em Fase de Vapor em Baixa Pressão (“Low Pressure Chemical Vapor Deposition”)
LPD	- Deposição em Fase Líquida (“Liquid Phase Deposition”)
LSI	- Laboratório de Sistemas Integráveis
MIS	- Metal – Isolante – Semicondutor
MOS	- Metal – Óxido – Semicondutor

MOSFET	- Transistores de Efeito de Campo Metal – Óxido – Semicondutor (“Metal - Oxide - Semiconductor Field Effect Transistor”)
NP	- Nanopartícula
PECVD	- Deposição Química em Fase de Vapor Estimulada por Plasma (“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”)
PMOS	- Metal – Óxido – Semicondutor tipo P
POLI	- Politécnica
PVD	- Deposição Física em Fase de Vapor (“Physical Vapor Deposition”)
RF	- Radiofrequência
TEM	- Microscopia Eletrônica de Transmissão (“Transmission Electron Microscopy”)
USP	- Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	-Temperatura de transição vítrea (“glass transition temperature”)
T_c	-Temperatura de cristalização
k	-Constante dielétrica
K	-Constante de Boltzmann
V_G	-Tensão de porta (“gate voltage”)
V_{FB}	-Tensão de banda plana (“flat band voltage”)
V_T	-Tensão de limiar (“threshold voltage”)
ϕ_M	-Função trabalho do metal
ϕ_{Si}	-Função trabalho do silício
N_A	-Impurezas aceitadoras
t_{ox}	-Espessura do óxido
W_d	-Largura da região de depleção
$W_{dmáx}$	-Largura máxima da região de depleção
C_T	-Capacitância total
C_{ox}	-Capacitância do óxido
C_{si}	-Capacitância do silício
ϵ_0	-Permissividade elétrica do vácuo ($8,84 \cdot 10^{-14}$ F/cm)
ϵ_{ox}	-Permissividade elétrica do óxido
A	-Área do capacitor
C_D	-Capacitância de depleção
ϵ_{Si}	-Permissividade do silício ($11,7 \cdot 10^{-13}$ F/cm)
C_I	-Capacitância de inversão
C_{ma}	-Capacitância medida
G_{ma}	-Condutância medida
R_s	-Resistência série
f	-Frequência
ω	-Frequência angular
Y_C	-Admitância
C'_o	-Capacitância do óxido (com a correção de R_s)
sccm	-Centímetros cúbicos por minuto padrão (“standard cubic centimeters per

minute”)

$C_{\max}$

-Capacitância máxima da curva corrigida

SUMÁRIO

1	<i>Introdução</i>	<i>17</i>
2	<i>Revisão Bibliográfica.....</i>	<i>20</i>
2.1	<i>Vidros.....</i>	<i>20</i>
2.1.1	<i>Vidros de Telureto.....</i>	<i>23</i>
2.2	<i>Filmes Finos</i>	<i>25</i>
2.2.1	<i>Estado da Arte</i>	<i>26</i>
2.2.2	<i>Processos para Produção de Filmes Finos</i>	<i>27</i>
2.2.3	<i>Deposição por “Sputtering”</i>	<i>29</i>
2.2.4	<i>Deposição por “Co-sputtering”</i>	<i>31</i>
2.2.5	<i>“Magnetron Sputtering”</i>	<i>32</i>
2.2.6	<i>Vantagens e Desvantagens do “Sputtering”</i>	<i>34</i>
2.3	<i>Propriedades Elétricas</i>	<i>35</i>
2.3.1	<i>Capacitor de Placas Paralelas e Dielétricos</i>	<i>35</i>
2.3.2	<i>Capacitor MOS</i>	<i>37</i>
2.3.3	<i>Equações Básicas do Capacitor MOS</i>	<i>40</i>
3	<i>Metodologia.....</i>	<i>43</i>
3.1	<i>Produção dos Alvos.....</i>	<i>43</i>
3.2	<i>Limpeza das Lâminas de Silício.....</i>	<i>47</i>
3.3	<i>Deposição de Filmes Finos por “Co-Sputtering”</i>	<i>47</i>
3.4	<i>Tratamento Térmico.....</i>	<i>49</i>
3.5	<i>Produção das Estruturas MIS (Metal – Isolante – Semicondutor) ..</i>	<i>50</i>
3.6	<i>Técnicas de Caracterização</i>	<i>51</i>
3.6.1	<i>Perfilometria</i>	<i>51</i>
3.6.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	<i>52</i>
3.6.3	<i>Microscopia de Força Atômica (AFM).....</i>	<i>54</i>
3.6.4	<i>Capacitância X Tensão em Alta Frequência (C-V AF).....</i>	<i>55</i>
4	<i>Resultados e Discussões</i>	<i>57</i>
4.1	<i>Filmes Finos Produzidos.....</i>	<i>57</i>
4.2	<i>Filmes depositados por 10 minutos</i>	<i>57</i>
4.3	<i>Filmes depositados por 21 minutos</i>	<i>65</i>
4.4	<i>Filmes depositados por 75 e 90 minutos.....</i>	<i>70</i>
4.5	<i>Filmes depositados por 360 minutos.....</i>	<i>76</i>

4.6	<i>Discussões</i>	82
5	Conclusões	87
	Referências Bibliográficas	88
	<i>APÊNDICE A – PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS E PUBLICAÇÕES</i>	95

1 **Introdução**

Os filmes finos desempenham importante função na microeletrônica. Os dispositivos eletrônicos que hoje existem só foram produzidos devido ao avanço nas técnicas de produção dos filmes finos. As melhorias vão desde a qualidade dos filmes produzidos, como a diminuição de contaminantes e o controle da composição, até a deposição de novos materiais, como exemplo, isolantes de alta constante dielétrica (alto k , high k).

Atualmente a nanotecnologia desempenha papel fundamental no desenvolvimento de novos materiais. A nanotecnologia pode ser definida como “a pesquisa e desenvolvimento de tecnologia em escala atômica, molecular e mesoescala, em uma escala que compreende aproximadamente de 1 a 100 nanômetros, com o objetivo de fornecer um entendimento fundamental de fenômenos e materiais em escala nanométrica e criar e aplicar estruturas, dispositivos e sistemas que apresentem propriedades e funções inéditas devido ao seu tamanho reduzido” (“National Science Foundation”) [1].

Os dispositivos microeletrônicos são constituídos por diversas camadas de filmes finos, que são produzidos através de variadas técnicas de deposição e crescimento. Em um único dispositivo microeletrônico podemos encontrar filmes finos isolantes, semicondutores e condutores, que desempenham diversas funções.

A evolução das técnicas de processamento e construção dos dispositivos microeletrônicos e a consequente diminuição das dimensões obtidas, fez com que um dos mais consagrados materiais em microeletrônica, o SiO_2 de porta em Transistores de Efeito de Campo Metal – Óxido – Semicondutor (MOSFET - Figura 1), fosse substituído por outros materiais, primeiramente pelo SiO_xN_y e atualmente pelos materiais de alto k . "A implementação de materiais metálicos e de elevada constante dielétrica marca a maior mudança na tecnologia dos transistores desde a introdução dos transistores de polissilício nos anos 1960", disse Gordon Moore, um dos fundadores da Intel [2].

Historicamente, vem-se fabricando MOSFETs cada vez menores, resultando em maior número de dispositivos por unidade de área nos circuitos. Os elementos chave que têm permitido a miniaturização dos MOSFETs são as propriedades físicas associadas ao óxido de silício e aos oxinitretos de silício utilizado como dielétrico de porta. Essa miniaturização (“scaling”) [3] tem sido decisiva no aumento da capacidade e da velocidade de processamento e no barateamento de equipamentos eletrônicos.

A Figura 1 apresenta o esquema de um dispositivo MOSFET. Nessa figura chamamos a atenção para o dielétrico de porta, que possui duas atribuições fundamentais:

1. isolamento elétrico: impedir o transporte de portadores de carga entre o eletrodo de porta e o substrato semiconductor;
2. passivação elétrica: eliminar estados eletrônicos espacialmente localizados na superfície do substrato semiconductor (i.e. na interface entre o dielétrico de porta e o substrato de silício) e energeticamente localizados na banda proibida do silício [4].

Figura 1 - Esquema de um dispositivo MOSFET [5].

Os MOSFET possuem três contatos: fonte, porta e dreno. Aplicando-se uma tensão adequada na porta, uma corrente elétrica pode ser estabelecida entre fonte e dreno. Até então, o dielétrico de porta era implementado com SiO_xN_y , que impedia o fluxo de corrente elétrica pela porta. A camada de SiO_xN_y é bem fina, mede 1,2 nm de espessura nos “chips” com tecnologia de produção correspondente ao nó tecnológico de 65 nm.

Com a diminuição da espessura do dielétrico de porta, a corrente elétrica pelo dielétrico tornou-se um problema sério, afetando grandemente o funcionamento e o desempenho dos novos dispositivos, pois o filme dielétrico ultrafino deixa de cumprir suas atribuições mencionadas, que provoca aumento na dissipação de energia e diminuição da vida útil do dispositivo [6,7]. Visto que o mecanismo de transporte dominante através de filmes de SiO_xN_y com espessuras menores que 3 nm é tunelamento direto de elétrons ou lacunas, a corrente de fuga aumenta exponencialmente com a diminuição da espessura [4]. Os materiais de alto k são usados devido a essa limitação do SiO_xN_y .

O uso de um material alternativo ao SiO_xN_y (com $k_{\text{high } k} > k_{\text{SiO}_x\text{N}_y}$) permite, em princípio, aumentar a espessura física do dielétrico de porta mantendo constante a capacitância da estrutura MOS [3,6] e diminuindo a corrente elétrica devida ao tunelamento.

Esse trabalho tem como objetivo principal a caracterização elétrica de filmes finos de telureto com nanopartículas metálicas depositados pela técnica “sputtering” para o desenvolvimento de novos materiais de alto k para aplicações em microeletrônica.

A influência da presença das nanopartículas de ouro na constante dielétrica é investigada, sempre com a preocupação de fazer correlações entre os fenômenos observados com o tamanho e distribuição das nanopartículas no filme.

Entre as técnicas de caracterização utilizadas, destacam-se as técnicas de extração das curvas CxV (Capacitância x Tensão), que nos permite calcular parâmetros elétricos importantes, dentre eles a constante dielétrica (k). A verificação da nucleação das nanopartículas, possível formação de agregados metálicos além da verificação de tamanho e distribuição das nanopartículas é investigada através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As medidas de espessura, parâmetro determinante nos cálculos, são realizadas por perfilometria e Microscopia de Força Atômica (AFM).

O trabalho está organizado conforme se expõe:

No Capítulo 2 serão apresentados os fundamentos teóricos para o entendimento deste trabalho, abordando tópicos como tecnologia dos vidros, deposição de filmes finos, e propriedades elétricas da matéria, com enfoque em materiais dielétricos, que é objeto de estudo do presente trabalho.

O Capítulo 3 detalha as etapas de produção dos filmes finos e das estruturas de medida, bem como apresenta as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo das propriedades dos filmes nanoestruturados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões, e finalmente, são apresentadas as conclusões do trabalho no Capítulo 5.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros

O uso do vidro data da antiguidade, onde eram usados como objetos de decoração na Mesopotâmia (3000 AC); o vidro também esteve presente em diversas civilizações (egípcia, grega, romana, etc.) e diversos métodos de fabricação deste material foram desenvolvidos ao longo do tempo. Entretanto, ainda há questões sobre o estado vítreo que não são completamente esclarecidas pela ciência [8].

Todavia, esta falta de entendimento sobre a natureza do vidro não impediu que esse material fosse aplicado tecnologicamente, destacando-se entre os materiais para aplicações em óptica [9-11].

Hoje são diversos os métodos de fabricação de vidros, mas a maioria deles se baseia na fusão e resfriamento rápido da massa fundida, dando origem ao vidro, um sólido amorfo que não apresenta organização atômica de longo alcance, diferentemente dos cristais onde as estruturas são organizadas e se repetem. Porém outras técnicas de fabricação de vidro são possíveis, como a utilização de CVD (“Chemical Vapor Deposition”) e sol-gel [8].

Por isso, os átomos de um material no estado vítreo possuem arranjo similar aos átomos de um líquido, no entanto mais compactos [12].

O intervalo de temperatura onde ocorre a relaxação estrutural atômica à curta distância denomina-se região de transição vítrea, no qual, as propriedades mecânicas e térmicas tornam-se dependentes do tempo.

Todo material possui um intervalo de transição vítrea (T_g) característico, e é a partir dele que se determina a temperatura em que deve ser feito o resfriamento até a solidificação para um posterior tratamento térmico. A partir de um material super-resfriado, passando do seu ponto de fusão, temos o intervalo de transição vítrea [13].

A Figura 2 demonstra as mudanças de volume de um líquido durante a solidificação. Um líquido pode solidificar-se como material cristalino com temperatura de cristalização (T_c), ou como material vítreo com temperatura de transição vítrea (T_g).

Figura 2 - Formação dos cristais e dos vidros [14].

Em muitos casos, líquidos formadores de vidros possuem alta viscosidade nas proximidades da temperatura de cristalização (T_c) e não se solidificam logo abaixo desta temperatura. Como não se solidifica, o líquido "super-resfriado" reduz seu volume ao longo da linha, sendo o decréscimo de volume resultante da menor amplitude de vibração atômica e de relaxações estruturais mais restritas. A queda contínua da temperatura corresponde em um aumento crescente da viscosidade. O movimento de translação das moléculas é cada vez mais difícil até que, na faixa da transição vítrea, ocorre uma mudança brusca no material e são bloqueados os movimentos de translação das moléculas. Este material rígido, cujas unidades estruturais não são mais capazes de se reorganizar como no líquido, é conhecido como vidro [14].

A temperatura onde ocorre o fenômeno descrito acima é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g , "glass transition") e não corresponde a um ponto definido, mas a uma faixa de valores de temperatura e depende da taxa de resfriamento utilizada.

A Figura 2 mostra que se uma substância, ao resfriar a partir do estado líquido (A), fizer o trajeto BCD, chegará a temperatura ambiente na forma de cristais. Nesse caso, o resfriamento é suficientemente lento e possibilita a movimentação dos átomos para a condição mais estável, ou de menor energia. Por outro lado, se o resfriamento for rápido (trajeto BEF) e impedir as moléculas de ocuparem as posições mais estáveis, ou de menor energia, o

equilíbrio é metaestável. Assim, o vidro permanece no estado vítreo indefinidamente, porém, podem existir situações em que ele tenda a ir para o seu estado mais estável e formar cristais, deixando, portanto, de ser vidro. Por isso, o vidro é um material que se encontra numa condição de metaestabilidade, isto é, o estado mais estável de uma substância passível de formar vidro é o estado cristalino [15].

As estruturas dos sólidos não-cristalinos não são completamente aleatórias porque, na maioria deles, os átomos formam subunidades ordenadas. Isto é, existe ordem em curtas distâncias atômicas entre os primeiros vizinhos atômicos, mas não existe ordem de longa distância. Em outras palavras, os átomos se arranjaram dentro das subunidades de modo ordenado e não aleatório, a ausência de ordem de longo alcance nos sólidos não-cristalinos é devida ao fato de que essas subunidades não se agregam de modo regular em três dimensões [14].

Os vidros, de maneira geral, são compostos de óxidos, que são classificados como: óxidos formadores (são os compostos que sozinhos formam a estrutura básica da rede vítrea e tem caráter covalente, formam ligações muito fortes com o oxigênio, do tipo oxigênio ligante – “bringing oxygen”); óxidos modificadores (são formados, em geral, por óxidos alcalinos que tendem a fazer ligações iônicas com os ânions da rede, formam ligações do tipo oxigênio não ligante – “nonbringing oxygen”); e os intermediários (são compostos que podem substituir os óxidos formadores e modificadores, alterando as qualidades do vidro) [13].

A Figura 3 ilustra duas estruturas vítreas, uma formada apenas com óxido formador Si-O (a) e a outra com o óxido modificador incorporado na rede Si-O⁻ Na⁺ (b).

Figura 3 - Estrutura bidimensional de um vidro (a) formado por Si-O e (b) formado por Si - O⁻ Na⁺.

Na Figura 3(b) observar-se que ocorreu a quebra da ligação Si-O-Si para a incorporação do sódio, formando as estruturas do tipo $\text{Si-O}^- \text{Na}^+$. Estas estruturas alteram as propriedades do vidro, como sua viscosidade, índice de refração e o peso molecular.

2.1.1 Vidros de Telureto

Os vidros de telureto começaram a ser estudados por Stanworth [16] na década de 50, juntamente com o aumento do interesse nos vidros para lasers e dispositivos ópticos. As pesquisas neste sistema vítreo vêm se desenvolvendo cada vez mais nesta área. A estrutura dos vidros de óxido de telúrio foi, durante anos, motivo de controvérsias sobre sua constituição, pois é completamente diferente dos vidros a base de sílica. O primeiro pesquisador a descobrir a estrutura básica de vidros de óxido de telúrio foi S. Neov, 1979, por intermédio da difração de nêutrons em um vidro de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ [17]. As unidades básicas descobertas eram compostas por três estruturas de poliedros que incluem átomos de telúrio com número de coordenação 4, 3+1 e 3 conforme a Figura 4.

Figura 4 - Estruturas básicas presentes em vidros de teluretos com número de coordenação 4, 3+1 e 3, respectivamente em (a), (b) e (c) [18].

Com relação à estrutura da rede de sistemas vítreos contendo TeO_2 [18], a adição de outros elementos é feita a partir da região quimicamente mais ativa da rede e rompe as

ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} e depois para TeO_3 , na forma de pirâmide trigonal, como mostra a Figura 4 [18]. Com isto, a densidade e o índice de refração diminuem, mas esta diminuição varia, dependendo do peso atômico, estrutura ou polarizabilidade do elemento que está sendo adicionado [10]. No estudo do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, descobriu-se que o zinco entra na rede e se liga entre as bipirâmides na forma octaedral. A forma octaedral do óxido de zinco torna a rede mais compactada, como o TeO_4 .

Sistemas binários e ternários envolvendo óxido de telúrio, como os que combinam MoO_3 , TiO_2 , PbO , foram estudados visando-se a fabricação de novos materiais [19]. Eles apresentam diversas propriedades para aplicações como dispositivos ópticos; têm uma região de transmissão larga, boa estabilidade vítrea e resistência à corrosão, altos índices de refração linear e não-linear e alta solubilidade com relação à dopagem com íons de terras-raras. Além disso, não necessitam de atmosfera especial para a produção da fase vítrea possuindo baixa temperatura de transição vítrea, o que facilita a sua fabricação.

Vidros de telureto apresentam baixas energias de fônon ($600\text{-}850\text{ cm}^{-1}$), características dos vidros que transmitem na região do infravermelho médio [20]. Tal fato se deve às fracas energias de ligação entre os cátions com grande massa atômica e os átomos de oxigênio. Além disso, possuem alto índice de refração ($n_{\text{efetivo}} = 2,35$), e um ótimo comportamento óptico não-linear [21]. Estudos recentes sobre vidros de TeO_2 vêm demonstrando que seus índices de refração não-lineares podem ser até 100 vezes maiores do que os vidros de SiO_2 [22].

Além destas propriedades ópticas, outras vantagens destes vidros são alto "gap" de banda proibida, alta constante dielétrica, baixa tendência a cristalização [23], baixa temperatura de transição vítrea e alta transmissão na região do ultravioleta até a do infravermelho próximo [24].

Vidros dopados com terras-raras vêm sendo extensivamente investigados para aplicações em fotônica [25-27]. Vidros de teluretos são considerados como um dos melhores hospedeiros para estes dopantes, tais como Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , mostrando transições adicionais não vistas, por exemplo, para a sílica, em 1300 nm e acima de 2000 nm. Essas propriedades são bem conhecidas e amplamente estudadas em dispositivos ópticos, na amplificação óptica baseadas em fibra [28], e processamento óptico não-linear [29].

Os vidros de telureto começaram a ser estudados pelo nosso grupo em 2004 [30]. Foram desenvolvidas diferentes matrizes vítreas cujas composições são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições e índices de refração dos vidros de telureto [10].

Composições (% em peso)	Índice de Refração
85,5 TeO ₂ - 15,5 ZnO	2,10
83,93 TeO ₂ - 16,61 BaO	2,06
82,77 TeO ₂ - 17,23 Nb ₂ O ₅	2,14
33,3 TeO ₂ - 33,3 GeO ₂ - 33,3 PbO	1,96
85,4 TeO ₂ - 6,97 ZnO - 4,43 Na ₂ O - 3,2 PbO	2,06
88,35 TeO ₂ - 7,5 ZnO - 2,65 Na ₂ O - 1,5 PbO	1,98
41,9 TeO ₂ - 20,6 GeO ₂ - 14,7 Nb ₂ O ₅ - 20,1 BaO	1,89

Estudos de vidros contendo nanopartículas metálicas (NPs) têm sido feitos pelo nosso grupo e o primeiro trabalho a respeito da influência de NPs metálicas nas propriedades ópticas dos vidros de telureto, foi publicado em 2006 [31].

A presença de NPs em vidros dopados com íons de terras-raras também pode favorecer o aumento da intensidade luminescente dos íons de terras-raras [32-35]. Diversos trabalhos foram publicados, pelo nosso grupo, sobre a influência da presença de NPs metálicas nas propriedades luminescentes de íons de terras-raras (Eu³⁺, Tb³⁺ e Pr³⁺), em vidros de telureto [30, 36]. Entretanto, a nucleação de nanopartículas metálicas em filmes finos de telureto e a influência nas propriedades ópticas e elétricas foi pouco abordada até o presente momento.

2.2 Filmes Finos

Os filmes finos têm sido amplamente utilizados nos mais diversos setores da indústria, como cobertura de lentes, coberturas de ferramentas de corte, proteção ambiental, na indústria de semicondutores, na tecnologia de gravação de dados, dentre outras [3-7,24,33,37-39]. Dentre as áreas citadas anteriormente, a de semicondutores foi a que teve praticamente todo o seu desenvolvimento com base na tecnologia de filmes finos.

Os estudos sobre filmes finos tiveram início na década de 20, por pesquisadores dos laboratórios Cavendish, na Inglaterra [37,38]. Entretanto, os estudos relacionados a filmes ficaram praticamente estagnados até a década de 50, quando interesses industriais reanimaram as pesquisas. Nas duas décadas seguintes, o interesse por filmes finos cresceu; na década de 70 já eram bem estabelecidos os modelos teóricos de crescimento de filmes finos [39].

2.2.1 Estado da Arte

O grupo de pesquisas do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos utilizava os equipamentos de outras instituições para a deposição de filmes finos por “sputtering”. Isso conferiu ao grupo o desenvolvimento de pesquisa com filmes finos depositados a partir de alvos vítreos de PbO-GeO_2 , $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em equipamentos do ITA e do LSI/POLI. [40,41]

Em 2008 teve início o processo de instalação de um equipamento para “co-sputtering” no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos. O diagrama da Figura 5 apresenta o referido equipamento de “co-sputtering” e a descrição de seus componentes:

Figura 5 - Diagrama esquemático e descrição dos componentes do sistema para “co-sputtering” instalado no Laboratório de Vidros e Datação.

A Figura 6 apresenta o equipamento de “co-sputtering” onde são realizadas as deposições:

Figura 6 - Equipamento de “co-sputtering” do Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP.

Atualmente, com o equipamento operante, diversas pesquisas estão em andamento. Já foram obtidos filmes de PbO-GeO_2 , $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ no referido equipamento. Para cada composição foram produzidos diferentes alvos a partir da fusão dos reagentes ou sinterização dos óxidos que formam o vidro. Foram feitos testes para produção de guias de onda visando aplicações em dispositivos fotônicos a partir dos alvos $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. Deposições por “co-sputtering” utilizando dois alvos, um metálico (ouro ou prata) e outro vítreo formado pelas matrizes acima elencadas, também estão sendo realizadas.

2.2.2 Processos para Produção de Filmes Finos

Para discutirmos os processos de produção de filmes finos, é necessário antes apresentar o processo de formação dos filmes finos, que pode ser dividido em duas classes [42]:

1) A formação do filme se dá a partir do próprio substrato por meio de uma reação química, com o reagente que se encontra na superfície do substrato.

2) A formação do filme ocorre sem reação com o substrato, estando esta classe dividida em três grupos:

- Deposição em fase líquida (LPD – “Liquid Phase Deposition”);
- Deposição química em fase de vapor (CVD – “Chemical Vapor Deposition”);
- Deposição física em fase vapor (PVD – “Physical Vapor Deposition”).

Dentre os filmes que se formam a partir do próprio substrato podemos citar a oxidação do silício. Essa se dá em um forno à alta temperatura, onde existe um fluxo de oxigênio (oxidação seca) ou ainda vapor d’água (oxidação úmida). Devido à presença de um desses gases na atmosfera do forno e a alta temperatura, ocorre consumo de silício para a formação do SiO_2 .

Dentre os processos onde ocorre a formação do filme sem reação com o substrato, está a LPD. Dentro das técnicas de LPD estão a “spin-coating” e a “dip-coating”. A “spin-coating” é realizada a partir do gotejamento de um líquido sobre a superfície do substrato e sua posterior centrifugação para a uniformização do filme. Já a técnica “dip-coating” é realizada através da imersão do substrato no líquido que produzirá o filme. Neste caso, o substrato é retirado da imersão à taxa constante que determina a espessura do filme depositado.

No processo CVD ocorrem reações químicas em fase de vapor. Para o mesmo são utilizados gases precursores que com a aplicação de energia (térmica, magnética, etc.) reagem produzindo o filme a ser depositado, sobre a superfície da lâmina (reação heterogênea) e não no ambiente da câmara (reação homogênea). Além do filme produzido é importante que os demais produtos da reação sejam voláteis para que esses possam ser eliminados da câmara de deposição pelo sistema de bombeamento. O processo CVD depende de muitos parâmetros, sendo que a variação de alguns desses determina o tipo de CVD. Dentre os principais tipos de CVD estão:

- APCVD (“atmospheric-pressure” CVD);
- LPCVD (“low-pressure” CVD);
- PECVD (“plasma-enhanced” CVD);
- LECVD (“laser-enhanced” CVD);
- HDPCVD (“high-density plasma” CVD).

O último grupo de deposições, para os quais não ocorrem reações com o substrato é o PVD, que tem duas técnicas principais: a evaporação e o “sputtering”. Na evaporação, o

material a ser depositado é evaporado para a superfície do substrato. Para isso, é necessário que tanto o material do filme quanto o substrato estejam em alto-vácuo. Neste caso, o material a ser depositado é aquecido (termicamente, por laser, feixe de elétrons, etc.) até alcançar a temperatura de evaporação, a partir daí o material é depositado em todas as direções de forma rápida, devido ao alto livre caminho médio na câmara [39]. A técnica de “sputtering” será vista com detalhes na seção seguinte, pois foi utilizada para a produção dos filmes deste trabalho.

2.2.3 Deposição por “Sputtering”

O princípio de funcionamento do “sputtering” baseia-se no bombardeamento de íons (em geral argônio) sobre a superfície de um alvo. Esses íons ao colidirem com o alvo podem sofrer diversos processos. Dentre esses processos está a ejeção de átomos do alvo, que se espalham por todas as direções. Esse tipo de espalhamento gera uma distribuição esférica a partir de um único ponto do alvo. Essa é uma característica importante do processo de deposição e é responsável pela uniformidade do filme. A Figura 7 apresenta um porta alvo utilizado na construção de um sistema para “sputtering”:

Figura 7 - Porta alvo usado na deposição por “sputtering”.

No processo de “sputtering”, para que sejam gerados os íons é necessária a criação de plasma, que pode ser obtido por dois principais métodos: o método de corrente contínua (DC) e o método de corrente alternada (RF) [43-45]. No método DC uma fonte de corrente contínua possibilita a geração do plasma e no processo de “sputtering” por RF, uma fonte de corrente alternada proporciona a geração do plasma. Da mesma forma que no “sputtering” DC, no “sputtering” RF o responsável pelo bombardeamento do alvo é a diferença de tamanho entre o eletrodo do alvo e do substrato, sendo que o eletrodo do alvo é bem menor que o do substrato. A diferença de tamanho proporciona uma densidade de cargas muito maior no alvo, o que gera a criação de um potencial na superfície do alvo, produzindo a chamada bainha do plasma. Essa bainha é responsável pelo processo de bombardeamento, pois quando um íon entra nessa região, sente uma grande força em direção ao alvo, provocando uma aceleração do mesmo em direção ao alvo.

A deposição de filmes finos pela técnica “sputtering” RF, criada com o propósito de fazer deposição de materiais isolantes, é largamente utilizada devido a sua relativa simplicidade, especialmente quando comparada a outras técnicas. Além disso, baseia-se na utilização de alvos sólidos que são bem menos perigosos que os gases tóxicos/pirofóricos usualmente empregados em outras técnicas. Assim a deposição por “sputtering” RF é uma técnica assistida por plasma, que pode ser definida basicamente como uma coleção de átomos ou moléculas ionizadas e partículas neutras. Os íons (Ar^+ em sua grande maioria) são acelerados em direção ao alvo por uma diferença de potencial e, por transferência de momento, as partículas da superfície do alvo são extraídas e pulverizadas sob a forma de vapor [46], como mostra a Figura 8:

Figura 8 - Diagrama esquemático de um sistema “sputtering” com demonstração da formação dos íons e bombardeamento do alvo.

2.2.4 Deposição por “Co-sputtering”

Na deposição por “co-sputtering” existem dois alvos a serem depositados, diferentemente do “sputtering” no qual a deposição se dá a partir de um único alvo. No decorrer da deposição o filme formado no substrato é proveniente da composição dos elementos dos dois alvos, e a estequiometria do filme depende dos parâmetros usados durante o processo de deposição. A Figura 9 demonstra um sistema de deposição por “co-sputtering”.

Figura 9 - Sistema para deposição por “co-sputtering”. Pode-se observar a presença de dois alvos.

Pode-se observar linhas de campo magnético na Figura 9. Essas linhas permitem uma melhoria no equipamento que será abordada no próximo item.

2.2.5 “Magnetron Sputtering”

Em um sistema de “sputtering” convencional (pouco utilizado atualmente), a diferença de potencial é aplicada entre o alvo e o substrato fazendo com que as reações de ionização ocorram por toda câmara, como é mostrado esquematicamente Figura 10A. Neste caso, muitos dos íons formados não alcançam a superfície do alvo, o que resulta em baixas taxas de deposição. Além disso, os átomos perdem energia em sua trajetória até o substrato devido às colisões com o plasma comprometendo a aderência do filme. Outro inconveniente é o aquecimento do substrato uma vez que os elétrons secundários são continuamente acelerados em direção a ele [47].

O “magnetron sputtering” representa uma melhoria do equipamento “sputtering” pela adição de um ímã permanente ou eletroímã colocado no eletrodo do alvo, que confina o plasma em um anel circular junto à superfície do alvo, como é mostrado esquematicamente nas Figuras 9 e 10B. Essa adição proporciona a geração de um campo magnético, que se encontra perpendicular ao campo elétrico do RF, causando aumento da densidade do plasma. O aumento da densidade é causado pelo espiralamento dos elétrons e íons que se encontram na região do alvo. Esse fenômeno provoca o aumento da probabilidade de ionização, gerando assim mais pares elétrons-íons. Devido a esse aumento, a pressão em que ocorre o processo de “sputtering” pode ser menor, já que em baixas pressões o processo cessa devido à baixa taxa de ionização. Com a diminuição da pressão do processo o livre caminho médio das partículas aumenta, o que proporciona um significativo aumento na taxa de deposição, tornando o “Magnetron Sputtering” RF uma excelente técnica para a deposição dos mais variados materiais.

Figura 10 - Cinética de partículas. (A) “sputtering” convencional. (B) “magnetron sputtering”.

Para depositar os filmes de óxido, o gás O_2 é utilizado juntamente com o Ar para compensar o oxigênio perdido durante o “sputtering” [48]. A razão para isso é que a taxa de “sputtering” é diferente para cada elemento químico. Por exemplo, a taxa de átomos removidos por íon incidente (“sputter yield”) do Pb é três vezes maior que a do Ge [49].

A Figura 11 ilustra duas situações reais da configuração do plasma no (A) “sputtering” convencional e no (B) “magnetron sputtering”.

Figura 11 - Configuração do plasma: (A) “Sputtering” convencional [50] (B) “Magnetron Sputtering” [47].

2.2.6 Vantagens e Desvantagens do “Sputtering”

O processo de “sputtering” apresenta algumas vantagens e desvantagens [42].

Vantagens:

- permite deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de grandes diâmetros;
- controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo;
- proporciona a deposição de filmes de ligas e materiais compostos;
- proporciona a deposição de filmes com boa aderência;
- deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos;
- não produz raios-X;
- altas taxas de deposição quando comparadas a técnicas de CVD;
- possibilidade de obter filmes de diversos materiais (metálicos, cerâmicos ou vítreos), necessitando apenas a troca do alvo;
- boa reprodutibilidade estrutural e da topologia de superfície.

Desvantagens:

- a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa;
- alguns materiais degradam pelo bombardeamento de alta energia;
- como o processo é efetuado em pressões maiores que as utilizadas em evaporações, pode ocorrer uma incorporação de impurezas ao filme depositado.

2.3 Propriedades Elétricas

2.3.1 Capacitor de Placas Paralelas e Dielétricos

O capacitor de placas paralelas é formado por duas placas paralelas condutoras de área A separadas por uma distância d e um dielétrico entre elas (vácuo, ar, papel, etc) [51]. A Figura 12 ilustra uma capacitor de placas paralelas.

Figura 12 - Capacitor de placas paralelas.

Inicialmente consideremos que não há nenhum meio material entre as placas, isto é, o dielétrico é o vácuo. Quando o capacitor está carregado suas placas possuem cargas iguais e opostas, $+q$ e $-q$, e nos referimos à carga do capacitor como sendo q . Como as placas são condutoras elas são superfícies equipotenciais, e há uma diferença de potencial entre as placas [51]. A carga e a diferença de potencial para um capacitor são proporcionais, e a relação entre elas pode ser escrita como:

$$q = C.V \quad (1)$$

A constante de proporcionalidade C é chamada de capacitância do capacitor, e representa uma medida da quantidade de carga que o capacitor pode armazenar em suas placas, ou seja, é a sua capacidade de armazenamento para certa tensão V aplicada.

Ao se colocar um material dielétrico entre as placas de capacitor de placas paralelas ou usá-lo como isolante em um capacitor MOS (item 2.3.2), ocorre um incremento na capacitância dada pela equação 2, proporcional a constante dielétrica do material (k) [51]:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

Na equação acima ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, A é a área do capacitor, d é a distância entre as placas e k é a constante dielétrica do material isolante.

O incremento na capacitância proporcional a constante dielétrica do material ocorre porque o campo elétrico aplicado nas placas paralelas do capacitor polariza as moléculas do dielétrico, criando um campo elétrico oposto (antiparalelo) ao do capacitor. Desse modo, uma certa quantidade de carga produz um campo elétrico resultante menor entre as placas do capacitor, quando comparado ao campo elétrico resultante que ela produziria com um dielétrico de menor constante dielétrica (por exemplo o vácuo, com $k=1$), reduzindo o potencial elétrico. Considerando o oposto, um certo potencial elétrico faz com que o capacitor acumule uma carga maior. A Figura 13 ilustra o comportamento exposto, onde E_0 é o campo elétrico no vácuo, E' é o campo elétrico contrário gerado pelo dielétrico de alto K e E é o campo elétrico resultante.

Figura 13 - Efeito do dielétrico no campo elétrico e na carga armazenada para um mesmo potencial elétrico aplicado. Dielétrico do capacitor: (a) vácuo, (b) material de alto K.

2.3.2 Capacitor MOS

O capacitor MOS diferencia-se de um capacitor de placas paralelas comum, pois ao invés de ser composto por dois metais separados por um isolante, ele possui um material semiconductor no lugar de um dos metais. Com a substituição de um metal por um semiconductor é produzida uma nova capacitância que é adicionada à estrutura, o que produz uma série de peculiaridades [52,53] com um grande interesse prático, tais como a construção de transistores MOS que utilizam como base o capacitor MOS.

Para a compreensão do funcionamento do dispositivo é necessária a análise dos três regimes de operação do capacitor MOS: acumulação, depleção e inversão. Possuem duas tensões de porta (V_G) que definem a mudança de um regime de operação para o outro, denominadas: tensão de banda plana (V_{FB}) e tensão de limiar (V_T). Na tensão de banda plana ocorre a ausência de encurvamento de bandas no semiconductor, e no caso de um capacitor ideal (sem cargas no óxido, $Q_{ss}=0$) é representada pela diferença entre a função trabalho do metal da porta (ϕ_M), e a função trabalho do silício (ϕ_{si}). V_{FB} define a mudança do regime de acumulação para o de depleção, enquanto que V_T é a tensão que define a mudança do capacitor do regime de depleção para o de inversão. A Figura 14 mostra o diagrama de cargas espaciais no capacitor MOS para o caso de um capacitor tipo p, ou seja, dopado com impurezas aceitadoras (N_A).

Figura 14 - Diagrama de cargas espaciais para um capacitor PMOS a) acumulação b) depleção c) inversão.

Na Figura 14, t_{ox} representa a espessura do óxido, W_d a largura da região de depleção e $W_{dmáx}$ a largura máxima que a região de depleção atinge. Podemos observar através da Figura 14 o que ocorre com as cargas em cada um dos regimes. Na acumulação, as cargas

majoritárias, ou seja, do mesmo tipo que a dopagem do substrato (nesse caso lacunas), formam uma fina camada no semicondutor junto à interface semicondutor-óxido, devido ao fato de a tensão na porta ser inferior à tensão de banda plana ($V_G < V_{FB}$). Durante o regime de depleção ($V_{FB} < V_G < V_T$) ocorre a depleção de portadores majoritários no semicondutor, e como a dopagem é aproximadamente uniforme em todo o semicondutor, à medida que V_G aumenta, W_d também aumenta, já que ocorre a depleção em maior profundidade. Contudo, o aumento da região de depleção tem um valor máximo denominado $W_{dmáx}$. Para valores superiores a este, o aumento de V_G resulta no acúmulo de cargas minoritárias no semicondutor junto à interface semicondutor-óxido, entrando assim no regime de inversão, onde $V_G > V_T$.

Devido à variação de cargas no semicondutor a capacitância total varia conforme a distribuição das mesmas. A Figura 15 representa a capacitância do óxido (C_{ox}) e a capacitância do silício (C_{Si}) de um capacitor MOS [53].

Figura 15 - Representação da capacitância do óxido (C_{ox}) e da capacitância do silício (C_{Si}) de um capacitor MOS.

A capacitância do óxido C_{ox} é obtida através de equação 3, enquanto que a capacitância do silício C_{Si} varia de acordo com o regime de operação em que o capacitor MOS se encontra [53].

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_o \epsilon_{ox} A}{t_{ox}} \quad (3)$$

Na equação 3, ϵ_o representa a permissividade elétrica do vácuo ($8,84 \cdot 10^{-14}$ F/cm), ϵ_{ox} a permissividade elétrica do óxido (também conhecido por k), A é a área do capacitor e t_{ox} a espessura do óxido. A permissividade elétrica é uma grandeza física que indica quanta carga elétrica é armazenada em um material para um dado campo elétrico, sendo um indicador da eficácia do material quando este armazena energia em um capacitor.

Devido a associação série das capacitâncias C_{ox} e C_{Si} , conforme mostrado na Figura 15, o valor da capacitância total (C_T) é dado pela equação 4:

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{Si}}} \quad (4)$$

Na acumulação o comportamento do capacitor MOS é o mesmo que o de um capacitor de placas paralelas, ou seja, $C_T = C_{ox}$. Contudo durante o regime de depleção ocorre uma mudança no potencial dentro do semiconductor devido à região de depleção. Nessa situação $C_{Si} = C_D$, onde C_D é a capacitância de depleção dada pela equação 5.

$$C_D = \frac{\epsilon_o \epsilon_{Si} A}{Wd} \quad (5)$$

Na equação 5, ϵ_{Si} representa a permissividade relativa do silício (11,7) e W_d a largura da região de depleção, que varia de acordo com V_G .

Já no regime de inversão um potencial devido à região de inversão é adicionado ao silício, ou seja, $C_{Si} = C_D + C_I$, onde C_I é a capacitância devido a inversão. Substituindo esta expressão na equação 4, obtemos a equação 6:

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D + C_I}} \quad (6)$$

Como já havia sido mencionando anteriormente, existe uma mudança na capacitância total do dispositivo com a alteração do regime de operação do capacitor, que por sua vez depende da tensão V_G aplicada. Essa variação da capacitância em função da tensão na porta gera a curva C-V característica do capacitor MOS. A Figura 16 mostra as curvas C-V em baixa frequência (BF) e alta frequência (AF).

Figura 16 - Curva C-V em baixa frequência (BF) e alta frequência (AF) de um capacitor MOS.

Como pode ser notado na Figura 16 existem dois tipos de curva C-V: a realizada em baixa frequência (BF) e a de alta frequência (AF) [53]. De uma maneira simples, na medida de C-V em alta frequência os portadores minoritários responsáveis pelo aparecimento da região de inversão, não conseguem responder à alta frequência. Assim, a região de inversão não responde, a capacitância de inversão não aparece com o aumento de V_G , e a capacitância do silício é simplesmente representada pela capacitância de depleção ($C_{Si} = C_D$). No caso da curva C-V em baixa frequência, existe o surgimento da camada de inversão e assim $C_{Si} = C_D + C_I$. Vale ressaltar que foi dado tratamento simples com relação às curvas C-V BF e C-V AF. Para a compreensão mais detalhada do que ocorre na curva C-V AF é necessário um maior detalhamento com relação ao comportamento da curva [54,55], o que está fora do objetivo desse trabalho.

2.3.3 Equações Básicas do Capacitor MOS

Essa seção tem o objetivo de mostrar o equacionamento básico de um capacitor MOS para a obtenção de alguns parâmetros importantes. Um dos primeiros parâmetros que devem ser extraídos de uma curva C-V AF é a resistência série (R_s), que pode surgir de diversas fontes tais como: contatos elétricos durante a medida, resistência do substrato e presença de filme contaminante entre o contato das costas e a base do equipamento de medida. A

resistência série, dependendo do valor, produz uma grande interferência na medida no regime de acumulação. Desse modo é necessária a sua correção o que é realizado considerando a capacitância medida (C_{ma}) e a condutância medida (G_{ma}). O modelo físico equivalente ao modelo medido como indicado na Figura 17.

Figura 17 - Modelo para o calculo de Rs.

Pelo modelo, o cálculo de R_s é obtido através da equação 7.

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + (\omega C_{ma})^2} \quad (7)$$

onde,

$$\omega = 2\pi f \quad (8)$$

Na equação 8, f é a frequência em que a medida C-V é realizada.

Contudo, o modelo real dos dispositivos inclui uma admitância (Y_c) que está paralela à capacitância do óxido. Essa admitância se deve ao fato de que o óxido do capacitor não é perfeito, permitindo a passagem de uma corrente de fuga. O modelo utilizado para a o cálculo de Y_c é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Modelo utilizado para o cálculo de Y_c .

A admitância (Y_c) é dada pela equação 9, que segue [55].

$$Y_c = \sqrt{\omega C'_o \left(-\omega C'_o + \omega C_{ma} \left(1 + \frac{G_{ma}^2}{(\omega C_{ma})^2} \right) \right)} \quad (9)$$

Na equação 9 C'_o é dado pela equação 10 [55].

$$C'_o = \frac{C_{ma} \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right)}{(\omega C_{ma})^2 + \left(G_{ma} - R_s \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right) \right)} \quad (10)$$

A admitância é um parâmetro que demonstra a qualidade dos capacitores MOS, pois quanto menor for seu valor melhor é o desempenho do capacitor já que em condições ideais não deveria existir corrente através do isolante do capacitor [52,55].

3 Metodologia

3.1 Produção dos Alvos

A produção dos alvos utilizados no processo de “sputtering” foi aperfeiçoada visando atingir maior estabilidade física no decorrer dos processos de deposição, maior reprodutibilidade e praticidade no processo de produção dos alvos. Os primeiros alvos eram produzidos a partir da fusão dos reagentes e posterior solidificação em molde de grafite [39]. O resultado dessa técnica foram alvos no estado vítreo, que não possuíam estabilidade física no decorrer do processo de “sputtering”, inviabilizando a deposição dos filmes, pois trincavam. Produzir os alvos através da compactação do pó obtido do alvo vítreo moído foi uma alternativa desenvolvida pelo grupo que aumentou a estabilidade física do alvo [56]. O fluxograma da Figura 19 apresenta as etapas principais para produção dos alvos mencionados, os alvos vítreos e os alvos de vidro moído prensado.

Figura 19 - Fluxograma das principais etapas utilizadas na produção dos alvos vítreos e de vidro moído prensado.

As etapas 1 a 5 são comuns aos dois métodos de fabricação. A produção dos alvos vítreos se dá pelas etapas 6 e 7, e a produção dos alvos de vidro moído prensado por meio das etapas 8 a 10. A Figura 20 ilustra os alvos produzidos pelas técnicas referidas [39, 56].

Figura 20 - (A) Alvo vítreo (B) alvo de vidro moído prensado.

O alvo de vidro moído prensado apresentou boa estabilidade física, o que nos permitiu a deposição satisfatória dos filmes finos. Entretanto, visando a praticidade e maior reprodutibilidade, desenvolvemos a metodologia necessária para produção de alvos cerâmicos, que foram produzidos a partir da compactação dos óxidos constituintes do vidro [57]. O fluxograma da Figura 21 apresenta as etapas principais para produção dos alvos cerâmicos.

Figura 21 - Fluxograma das principais etapas utilizadas na produção dos alvos cerâmicos.

A Figura 22 apresenta a foto de um alvo cerâmico.

Figura 22 - Alvo cerâmico.

A Figura 23 apresenta a foto do alvo de ouro utilizado na deposição por “co-sputtering”. Este alvo foi utilizado juntamente com o alvo apresentado na Figura 22.

Figura 23 - Alvo de ouro.

As etapas de maior dificuldade, fusão, solidificação e moagem, foram removidas do processo, proporcionando a praticidade e reprodutibilidade esperadas.

As etapas do fluxograma mostrado na Figura 21 são detalhadas abaixo:

1. Limpeza dos béqueres e espátulas

Os béqueres e as espátulas são lavados com detergente neutro e enxaguados em água corrente. Depois de secos, são limpos com álcool isopropílico.

2. Pesagem dos reagentes

Os reagentes (óxido de telúrio e óxido de zinco) são pesados na balança analítica em béqueres individuais e exclusivos. Para cada componente utiliza-se uma espátula,

evitando contaminação cruzada. A Figura 24 ilustra o processo de pesagem dos reagentes.

Figura 24 - Pesagem dos reagentes.

3. Mistura dos reagentes

Depois de pesados, os reagentes são misturados mecanicamente em um almofariz de ágata.

4. Compactação

O pó obtido na etapa anterior é prensado uniaxialmente sob pressão de 8 toneladas. A Figura 25 apresenta (A) o almofariz utilizado na etapa 3 e (B) o molde utilizado para compactação dos reagentes (etapa 4).

Figura 25 - (A) Almofariz utilizado na etapa 3 e (B) molde utilizado na etapa 4.

5. Tratamento térmico

O material prensado é levado ao forno elétrico resistivo para tratamento térmico realizado por 20 horas à 515 °C. Este tratamento é realizado para que ocorra a

sinterização do material prensado, que promove aumento na rigidez mecânica. A temperatura utilizada corresponde a 70% da menor temperatura de fusão dos constituintes do alvo.

3.2 Limpeza das Lâminas de Silício

Para a deposição dos filmes finos inicialmente deve-se realizar a limpeza das lâminas de silício. Essa limpeza tem a finalidade de deixar a superfície das lâminas sem resíduos de óxido de silício, ou de partículas, que eventualmente foram incorporadas à superfície. Foi utilizada a limpeza completa [58] que é amplamente empregada na indústria de semicondutores. Essa limpeza consiste das seguintes etapas:

- Lavagem em água deionizada (DI);
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) + peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aquecida;
- Lavagem em água DI;
- Solução de hidróxido de amônio ($NH_4(OH)$) + peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aquecida;
- Lavagem em água DI;
- Solução de ácido clorídrico (HCl) aquecida;
- Lavagem em água DI;
- Solução de ácido fluorídrico (HF);
- Lavagem em água DI;
- Secagem em jato de N_2 .

3.3 Deposição de Filmes Finos por “Co-Sputtering”

Para deposição dos filmes utilizamos o equipamento de “co-sputtering” do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP. A Figura 26 apresenta o interior da câmara onde ocorre a deposição.

Os elementos numerados na Figura 26 são:

1. Porta amostra: acomoda 4 lâminas de silício de 3 polegadas. O porta amostra gira para promover maior uniformidade na deposição e reduzir o efeito de sombras.
2. Medidor de espessura: mede “in-situ” a espessura do filme depositado tendo como base a densidade do material.
3. “Shutter”: elemento móvel que controla a quantidade de material ejetado do alvo a atingir o substrato. Na Figura 26 o “shutter” está totalmente fechado, essa posição impossibilita a chegada de material ao substrato. Durante a deposição o “shutter” permanece total ou parcialmente aberto. Cada porta alvo possui seu “shutter”.
4. Porta alvo 1: acomoda o primeiro alvo. Na Figura 26 um alvo cerâmico está acomodado no porta alvo 1.
5. Porta alvo 2: acomoda o segundo alvo. Na Figura 26 um alvo de aço-inoxidável está acomodado no porta alvo 2.

Figura 26 – Interior da câmara de deposição do equipamento de “co-sputtering”.

A produção dos filmes consiste na deposição por “co-sputtering” de um alvo de telureto $\text{TeO}_2 + \text{ZnO}$ (B1) e outro metálico (Au). O primeiro fornece o material para a formação da matriz vítrea e o segundo para a formação das nanopartículas. A Tabela 2 apresenta os parâmetros utilizados na deposição.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados na deposição.

	Alvo 1	Alvo 2
Material	TeO ₂ – ZnO	Au
Potência (W)	50	6
“Shutter”	Totalmente aberto	Parcialmente aberto
Fluxo de Argônio (sccm)	18	
Fluxo de Oxigênio (sccm)	6	
Pressão de Base (Torr)	5x10 ⁻⁵	
Pressão de Processo (Torr)	5x10 ⁻³	

O fluxo de oxigênio durante a deposição visa controlar a estequiometria do filme depositado. Em muitos casos é também usado quando é preciso aumentar a transparência na região do visível do espectro eletromagnético.

3.4 Tratamento Térmico

O filmes finos depositados são submetidos a tratamento térmico para nucleação das nanopartículas metálicas. A etapa referente ao tratamento térmico para nucleação é descontínua, isto é, são feitos sucessivos tratamentos até que seja atingido o tempo desejado. Este procedimento foi usado em decorrência de vários experimentos feitos pelo grupo anteriormente que demonstraram que os tratamentos não contínuos evitam a produção de agregados [59].

A Figura 27 ilustra, como exemplo, a representação esquemática da nucleação no processo de tratamento térmico cuja finalidade consiste em reduzir os íons metálicos em átomos metálicos ou fornecer a energia necessária para difusão dos átomos metálicos e assim nuclear as nanopartículas. Cabe acrescentar que a nucleação depende do tratamento térmico e também da matriz utilizada que limita e controla o processo de crescimento das nanopartículas, facilitando ou dificultando a difusão dos íons e átomos metálicos. Os tratamentos térmicos para nucleação são realizados nos filmes produzidos por “sputtering”. Os alvos, por sua vez, recebem tratamento térmico apenas para sinterização.

Figura 27 - Processo de nucleação por tratamento térmico.

3.5 Produção das Estruturas MIS (Metal – Isolante – Semicondutor)

A produção dos dispositivos para as medidas elétricas tem a finalidade de obter uma estrutura metal/filme/silício (capacitor MOS). As estruturas foram produzidas por evaporação de alumínio através de uma máscara mecânica. Cada estrutura metal/filme/silício tem um formato circular de diâmetro médio de 1mm. Foi realizada a deposição de alumínio no substrato, do lado oposto aos dispositivos, com objetivo de promover o contato elétrico dos dispositivos durante as medidas.

O processo de produção dos capacitores para a caracterização elétrica dos filmes foi realizado na evaporadora do Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo. Utilizamos uma máscara mecânica como delimitadora das regiões que receberiam o alumínio. Calculamos a massa de alumínio necessária tendo como base uma espessura média de 1µm, que seria suficiente para o processo de caracterização elétrica.

A Figura 28 demonstra a máscara mecânica utilizada e as estruturas MIS obtidas em uma lâmina de silício depositada.

Figura 28 - (a) Máscara mecânica, (b) estruturas MIS.

3.6 Técnicas de Caracterização

3.6.1 Perfilometria

A perfilometria consiste de uma medida mecânica para a obtenção da topografia de um material através do movimento de uma ponta. Essa ponta é chamada de ponteira. A ponteira é feita de diamante, onde a extremidade utilizada para a medida possui um diâmetro de 12,5 μm . A técnica de perfilometria possui algumas limitações:

- Caso o diâmetro da ponteira seja maior que o diâmetro do buraco a ser medido a medida será distorcida.
- Alta rugosidade no filme a ser medido, pois dependendo do passo horizontal do equipamento podem ocorrer saltos da ponteira, que distorcem a medida.
- Vibração no equipamento. Esse parâmetro é de grande importância devido à alta precisão do sistema de medida do equipamento; pequenas vibrações causam alterações na medida [38]. Para solucionar esse problema, os equipamentos são colocados em mesas que evitam essas vibrações.

As medidas de perfilometria realizadas foram feitas utilizando o perfilômetro *Dektak-3030* do LSI/EPUSP, e foram realizadas para verificar a espessura do alumínio depositado na implementação dos capacitores e a espessura dos filmes vítreos.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O microscópio eletrônico de transmissão é utilizado para obtermos imagem de materiais que são suficientemente finos para transmitir elétrons; dentre esses materiais estão os filmes finos. O TEM possui dois modos básicos de operação: o de imagem e o de difração. O de imagem é utilizado para se observar a amostra a ser analisada, podendo mostrar aspectos físicos das mesmas em uma escala muito reduzida. O modo de difração é utilizado para verificar o tipo de estrutura do material a ser analisado: cristalino, amorfo ou com ambas as fases. Além disso, é capaz de determinar os materiais que compõem as fases cristalinas da amostra.

As medidas no TEM são produzidas da seguinte forma: elétrons que são gerados termicamente são acelerados com energias entre 100 keV e 1 MeV passando por uma lente que condensa os elétrons, permitindo que atravessem a amostra. Os elétrons ao atravessarem a amostra sofrem interações que são responsáveis pela geração de imagem. Após atravessarem a amostra os elétrons passam por uma série de lentes que têm o objetivo de gerar a imagem de forma nítida; para isso as lentes focam os feixes para serem observados na tela. Essas lentes posicionadas após a passagem do feixe pela amostra também têm a finalidade de definir o modo em que o microscópio está: modo imagem ou no modo difração [38].

O microscópio utilizado nesse trabalho foi um modelo Philips CM 200, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP; a Figura 29 mostra o microscópio utilizado.

Figura 29 - Microscópio eletrônico de transmissão utilizado.

Para a realização das medidas nos filmes finos que produzimos, foi necessário o desenvolvimento de um método próprio para a extração de material da superfície do substrato que constituiu na raspagem da superfície do filme como mostra a Figura 30. Tal método foi desenvolvido especificamente para os filmes do trabalho em questão e é explicado a seguir:

Figura 30 - Diagrama do preparo para análise de TEM.

A raspagem mostrada na Figura 30 foi realizada das bordas para o centro da amostra (lado esquerdo). Para isso foi utilizada uma ponta de quartzo, que foi limpa em álcool. Esse método foi definido após outras tentativas de preparo para a análise de TEM, como a raspagem da superfície do filme por ponta de diamante, que apesar de remover com mais eficiência o filme também removia uma grande quantidade de silício (substrato); isso acabava inviabilizando a análise final, pois ao realizar a medida quase não se encontrava material referente ao filme fino e sim o silício do substrato. Do lado direito da Figura 30 podemos observar o acúmulo do “pó” do filme fino no centro da amostra, onde o porta-amostra do equipamento é umedecido em água destilada e depois colocado sobre o centro da amostra, proporcionando assim a passagem do material para o porta-amostra. Apesar de obtermos pouco material para a análise este método nos assegura que teremos o material de interesse para o fim pretendido.

3.6.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de espessura dos filmes mais finos (<50 nm) foram realizadas por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Em análises com AFM as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta com dimensões atômicas. Na Figura 31 vemos em detalhe a região da ponta em uma haste de silício [4].

Figura 31 - Imagem de uma haste de silício, mostrando em detalhe a região da ponta[4].

Para a realização da medida é efetuada a varredura da superfície da amostra pela ponta de prova através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta. A ponta está fixada em um suporte denominado "cantilever" (microalavanca), sensível às forças de interação com a superfície. Durante a varredura, o "cantilever" sofre deflexões no eixo vertical devido à variação das alturas da superfície da amostra. Para medir as deflexões, um feixe de laser incide no outro lado da ponta e, refletido pela mesma, é capturado por um fotodetector. As variações de altura são convertidas pelo detector em sinais elétricos para o sistema de realimentação. Este sistema força o "cantilever" a ser constantemente compelido contra a superfície da amostra. O sinal elétrico obtido é realimentado para o computador mantendo constante a deflexão do "cantilever" (modo de contato) ou a amplitude de oscilação (modo contato intermitente, não-contato) [47].

A presença de rebaixos e sobressaltos causa deflexão momentânea no "cantilever". Este movimento desvia o feixe e, assim, os aspectos morfológicos são detectados a partir da detecção do feixe refletido, como mostra o esquema na Figura 32.

Figura 32 - Representação esquemática do princípio de funcionamento da medida por AFM [4].

A ponta varre a superfície da amostra em x e em y . O sistema de realimentação converte o sinal recebido pelo fotodetector e o transforma em resposta à direção z da cerâmica piezoelétrica. Deste modo, força o "cantilever" a retornar à deflexão original para manter a força na ponta constante durante a varredura [47].

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens da superfície do filme foi um Microscópio de Força Atômica Nanoscope IIIA Multimode SPM, do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física da USP (IFUSP).

3.6.4 Capacitância X Tensão em Alta Frequência (C-V AF)

As medidas C-V AF foram realizadas no analisador de impedância Agilent 4294A do Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo. A Figura 33 apresenta o Agilent 4294A com seus principais acessórios.

Figura 33 - Agilent 4294A utilizado nas medidas C-V em alta frequência.

As curvas C-V em alta frequência foram extraídas aplicando-se uma rampa de tensão contínua de 100mV/s e um sinal senoidal sobreposto de amplitude igual a 10mV e frequência 1Mhz .

As medidas foram realizadas da inversão para a acumulação, em ambiente escuro e sob temperatura ambiente.

4 Resultados e Discussões

4.1 Filmes Finos Produzidos

Os filmes finos produzidos para a construção das estruturas MIS estão apresentados na Tabela 3 juntamente com os alvos cerâmico (B1) e metálico (Au) usados na deposição, o tempo de tratamento térmico para a nucleação das nanopartículas e o tempo de deposição dos filmes.

Tabela 3 - Filmes finos, alvos e tempos de tratamento e de deposição.

Filmes	Alvo 1	Alvo 2	Tratamento Térmico (h)	Tempo de deposição (min)
Matriz B1	TeO ₂ – ZnO	-	0	90
Matriz B1 10	TeO ₂ – ZnO	-	10	10, 21
Matriz B1 20	TeO ₂ – ZnO	-	20	10, 21
B1 + Au 10	TeO ₂ – ZnO	Au	10	10, 21, 75, 360
B1 + Au 20	TeO ₂ – ZnO	Au	20	10, 21, 75, 360

Os resultados a seguir são apresentados de acordo com o tempo de deposição (resultados dos filmes depositados por 10 minutos, seguido pelos resultados dos filmes depositados por 21 minutos e assim por diante) em ordem crescente. Finalmente, faremos correlações dos resultados obtidos com as características construtivas e estruturais dos filmes.

4.2 Filmes depositados por 10 minutos

4.2.1 Medidas de Espessura

As medidas de espessura dos filmes depositados por 10 minutos foram realizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM), próximo às ilhas de alumínio (conforme Figura 48 da página 70), para extração da taxa de deposição e uso no cálculo da constante dielétrica. Para garantir maior precisão, três ou mais medidas foram realizadas em cada ponto e a média dos valores obtidos foi utilizada nos demais cálculos.

A Figura 34 apresenta umas das medidas de espessura realizadas:

Figura 34 - Medida de espessura do filme produzido com 10 minutos de deposição.

A Tabela 4 apresenta os resultados de espessura média e taxa de deposição para os filmes depositados por 10 minutos.

Tabela 4 - Espessura média e taxa de deposição dos filmes depositados por 10 minutos.

Filmes	Tempo de Deposição (min)	Espessura Média (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
Matriz B1 10	10	$22,8 \pm 0,4$	$2,28 \pm 0,04$
Matriz B1 20	10	$22,8 \pm 0,4$	$2,28 \pm 0,04$
B1 + Au 10	10	$11,3 \pm 0,7$	$1,13 \pm 0,07$
B1 + Au 20	10	$11,3 \pm 0,7$	$1,13 \pm 0,07$

4.2.2 Medidas de TEM

A Figura 35A apresenta o resultado da análise de TEM para o filme B1 + Au 10 preparado por deposição de 10 minutos. Os pontos escuros na imagem representam as nanopartículas de ouro. A grande quantidade de pontos na imagem indica boa eficiência de nucleação. A Figura 35B apresenta a distribuição de frequência dos diâmetros das nanopartículas de ouro.

Figura 35 - (A) Análise de TEM e (B) distribuição da frequência do diâmetro das nanopartículas de ouro do filme B1 + Au 10 depositado por 10 minutos.

A análise de EDS mostrada na Figura 36, realizada no próprio microscópio, indica a presença do ouro.

Figura 36 - Espectro de EDS do filme B1 + Au 10 depositado por 10 minutos para uma região com nanopartícula.

Os picos relacionados ao ouro e aos demais constituintes do filme (telúrio e zinco) são claramente vistos no espectro apresentado na Figura 36. O pico de cobre é referente ao material que constitui o porta amostra no qual o material analisado é colocado.

A Figura 37A apresenta o resultado da análise de TEM para o filme B1 + Au 20 preparado por deposição de 10 minutos juntamente com a distribuição da frequência dos diâmetros das nanopartículas de ouro.

Figura 37 - (A) Análise de TEM e (B) distribuição da frequência do diâmetro das nanopartículas de ouro do filme B1 + Au 20 depositado por 10 minutos.

A análise de EDS (Figura 38) realizada no próprio microscópio indica a presença do ouro.

Figura 38 - Espectro de EDS do filme B1 + Au 20 depositado por 10 minutos para uma região com nanopartícula.

Também nesse caso, os picos relacionados ao ouro e aos demais constituintes do filme (telúrio e zinco) são claramente vistos. Da mesma forma que no caso anterior, o pico de cobre é referente ao material que constitui o porta amostra.

4.2.3 Medidas de Capacitância X Tensão (C-V)

Apresentamos os resultados obtidos referentes à caracterização elétrica dos filmes. As curvas C-V extraídas de filmes finos com espessura inferior a aproximadamente 50 nm apresentaram considerável variação depois de corrigidas. Para filmes mais espessos a correção não acarreta variação expressiva.

A curva C-V corrigida (C_c) pode ser calculada a partir das curvas Capacitância – Tensão (C-V) e Condutância – Tensão (G-V) obtidas experimentalmente, utilizando-se a equação 11:

$$C_c = \frac{(G_p^2 + \omega^2 C_p^2) C_p}{a^2 + \omega^2 C_p^2} \quad (11)$$

onde $a = G_p - (G_p^2 + \omega^2 C_p^2) R_s$, G_p é a condutância medida, C_p é a capacitância medida, C_c é a capacitância corrigida, $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência de extração da curva C-V (1MHz) [53].

O valor da resistência série R_s pode ser obtido pela equação 12:

$$R_s = \frac{G_{pa}}{G_{pa}^2 + \omega^2 C_{pa}^2} \quad (12)$$

onde C_{pa} e G_{pa} são a capacitância e a condutância medidas na região de acumulação, respectivamente [53].

As Figuras 39 e 40 apresentam as curvas C-V normalizadas, medida e corrigida, referentes aos filmes B1 + Au apresentados na Tabela 4. V_G é a tensão aplicada na porta do dispositivo.

Figura 39 - Curvas C-V, medida e corrigida, do filme B1+Au 10 depositado por 10 minutos.

Figura 40 - Curvas C-V, medida e corrigida, do filme B1+Au 20 depositado por 10 minutos.

A Figura 41 apresenta as curvas C-V corrigidas de todos os filmes apresentados na Tabela 4, e a Figura 42 os resultados de resistência série para esses mesmos filmes, usados no cálculo da capacitância corrigida (equação 11).

Figura 41 - Curvas C-V corrigidas dos filmes apresentados na Tabela 4.

Figura 42 – Resistência série dos filmes apresentados na Tabela 4.

A partir dos resultados apresentados é calculada a constante dielétrica k através da equação 13:

$$k = \frac{C_{\max} t_{ox}}{\varepsilon_0 A} \quad (13)$$

onde t_{ox} é a espessura do filme fino obtida por perfilometria, A é a área do capacitor, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo (8.854×10^{-14} F/cm) e $C_{\max}$ é a capacitância de acumulação.

A Tabela 5 apresenta os resultados da capacitância de acumulação (capacitância máxima) e a constante dielétrica calculada para os filmes finos preparados por deposição de 10 minutos.

Tabela 5 - Capacitância de acumulação $C_{\max}$ e constante dielétrica k para os filmes depositados por 10 minutos.

Filmes	Capacitância de Acumulação $C_{\max}$ (F)	Constante dielétrica k
Matriz B1 10	$(5,4 \pm 0,2)10^{-9}$	$7,2 \pm 1,4$
Matriz B1 20	$(5,9 \pm 0,2)10^{-9}$	$7,8 \pm 1,4$
B1 + Au 10	$(5,1 \pm 0,9)10^{-9}$	$3,7 \pm 1,4$
B1 + Au 20	$(5,2 \pm 0,6)10^{-9}$	$3,8 \pm 1,0$

4.3 Filmes depositados por 21 minutos

4.3.1 Medidas de Espessura

As medidas de espessura dos filmes preparados por deposição de 21 minutos foram realizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM), da maneira apresentada em 4.2.1.

A Figura 43 apresenta umas das medidas de espessura realizadas.

Figura 43 - Medida de espessura do filme com 21 minutos de deposição.

A Tabela 6 apresenta os resultados de espessura média e taxa de deposição para os filmes depositados por 21 minutos.

Tabela 6 - Espessura média e taxa de deposição dos filmes depositados por 21 minutos.

Filmes	Tempo de Deposição (min)	Espessura Média (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
Matriz B1 10	21	$24,2 \pm 0,7$	$1,15 \pm 0,03$
Matriz B1 20	21	$24,2 \pm 0,7$	$1,15 \pm 0,03$
B1 + Au 10	21	$32,8 \pm 3,5$	$1,6 \pm 0,2$
B1 + Au 20	21	$32,8 \pm 3,5$	$1,6 \pm 0,2$

4.3.2 Medidas de Capacitância X Tensão (C-V)

As Figuras 44 e 45 apresentam as curvas C-V normalizadas, medida e corrigida, dos filmes B1 + Au apresentados na Tabela 6. Foram usados os mesmos procedimentos do item 4.2.3 para determinação da curva C-V corrigida. V_G é a tensão aplicada na porta do dispositivo.

Figura 44 - Curvas C-V, medida e corrigida, do filme B1+Au 10 depositado por 21 minutos.

Figura 45 - Curvas C-V, medida e corrigida, do filme B1+Au 20 depositado por 21 minutos.

A Figura 46 apresenta as curvas C-V corrigidas de todos os filmes apresentados na Tabela 6, e a Figura 47 os resultados de resistência série para esses mesmos filmes.

Figura 46 - Curvas C-V corrigidas dos filmes apresentados na Tabela 6.

Figura 47 - Resistência série dos filmes apresentados na Tabela 6.

A Tabela 7 apresenta os resultados da capacitância de acumulação (capacitância máxima) e a constante dielétrica calculada para os filmes finos depositados por 21 minutos.

Tabela 7 - Capacitância de acumulação $C_{máx}$ e constante dielétrica k para os filmes depositados por 21 minutos.

Filmes	Capacitância de Acumulação $C_{máx}$ (F)	Constante dielétrica k
Matriz B1 10	$(5,5 \pm 0,3)10^{-9}$	$7,0 \pm 1,4$
Matriz B1 20	$(4,7 \pm 0,2)10^{-9}$	$7,5 \pm 1,5$
B1 + Au 10	$(3,91 \pm 0,06)10^{-9}$	$9,4 \pm 1,3$
B1 + Au 20	$(4,4 \pm 0,2)10^{-9}$	$12,2 \pm 3,3$

4.4 Filmes depositados por 75 e 90 minutos

4.4.1 Medidas de Espessura

As medidas de espessura dos filmes preparados por deposição de 75 e 90 minutos foram realizadas por perfilometria, próximo às ilhas de alumínio (Figura 48), para extração da taxa de deposição e uso no cálculo da constante dielétrica. Para garantir maior precisão, três medidas foram realizadas em cada ponto e a média dos valores obtidos foi utilizada nos demais cálculos.

Figura 48 - Exemplo de local utilizado para medida de espessura.

A Tabela 8 apresenta os resultados de espessura média e taxa de deposição para os filmes preparados por deposição de 75 e 90 minutos.

Tabela 8 - Espessura média e taxa de deposição dos filmes depositados por 75 e 90 minutos.

Filmes	Tempo de Deposição (min)	Espessura Média (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
Matriz B1	90	$117,7 \pm 6,5$	$1,31 \pm 0,07$
B1 + Au 10	75	$73,9 \pm 4,2$	$0,99 \pm 0,06$
B1 + Au 20	75	$100,0 \pm 4,0$	$1,33 \pm 0,05$

4.4.2 Medidas de TEM

A Figura 49A apresenta o resultado da análise de TEM para o filme B1 + Au 10 preparado por deposição de 75 minutos. Os pontos escuros na imagem representam as nanopartículas de ouro. A Figura 49B apresenta a distribuição de frequência dos diâmetros das nanopartículas de ouro.

Figura 49 - (A) Análise de TEM e (B) distribuição de frequência do diâmetro das nanopartículas de ouro do filme B1 + Au 10 depositado por 75 minutos.

A análise de EDS mostrada na Figura 50, realizada no próprio microscópio, indica a presença do ouro.

Figura 50 - Espectro de EDS do filme B1 + Au 10 depositado por 75 minutos para uma região com nanopartícula.

Da mesma forma que nos casos anteriores os picos relacionados ao ouro e aos demais constituintes do filme (telúrio e zinco) são claramente vistos no espectro apresentado na Figura 50. O pico de cobre é referente ao material que constitui o porta amostra.

A Figura 51A apresenta o resultado da análise de TEM para o filme B1 + Au 20 preparado por deposição de 75 minutos, juntamente com a Figura 51B que mostra a distribuição de frequência dos diâmetros das nanopartículas de ouro.

Figura 51 - (A) Análise de TEM e (B) distribuição de frequência do diâmetro das nanopartículas de ouro do filme B1 + Au 20 depositado por 75 minutos.

A análise de EDS (Figura 52), realizada no próprio microscópio, indica a presença do ouro.

Figura 52 - Espectro de EDS do filme B1 + Au 20 depositado por 75 minutos para uma região com nanopartícula.

As nanopartículas do filme B1 + Au 20 preparado por deposição de 75 minutos atingiu maiores tamanhos, como mostra a Figura 51B, possibilitando a análise por difração de elétrons. A Figura 53 apresenta a imagem de difração de elétrons para o filme B1 + Au 20 preparado por deposição de 75 minutos.

Figura 53 - Imagem de difração de elétrons do filme B1 + Au 20 depositado por 75 minutos.

Na imagem de difração é possível observar a presença de anéis, que mostram que o material analisado é amorfo (matriz), juntamente com a presença de pontos de difração, que indicam a existência de uma estrutura cristalina (nanopartículas de ouro) junto com a estrutura amorfa.

4.4.3 Medidas de Capacitância X Tensão (C-V)

A Figura 54 apresenta as curvas C-V normalizadas dos filmes apresentados na Tabela 8. Nesses casos, assim como nos próximos, a correção não interfere significativamente nas curvas C-V. Desta forma, apenas os valores medidos são apresentados para os filmes preparados por deposição de 75, 90 e 360 minutos. V_G é a tensão aplicada na porta do dispositivo. A Figura 55 apresenta as curvas de resistência série para os filmes apresentados na Tabela 8.

Figura 54 - Curvas C-V das amostras apresentadas na Tabela 8.

Figura 55 - Resistência série dos filmes apresentados na Tabela 8.

A Tabela 9 apresenta os resultados da capacitância de acumulação (capacitância máxima) e a constante dielétrica calculada para os filmes finos preparados por deposição de 90 minutos (matriz) e por 75 minutos (B1+Au10 e B1+Au20)

Tabela 9 - Capacitância de acumulação $C_{máx}$ e constante dielétrica k para os filmes depositados por 75 e 90 minutos.

Filmes	Capacitância de Acumulação $C_{máx}$ (F)	Constante dielétrica k
Matriz B1	$(8.59 \pm 0,09)10^{-10}$	$6.5 \pm 0,8$
B1 + Au 10	$(1.5 \pm 0,1)10^{-9}$	$7.5 \pm 1,3$
B1 + Au 20	$(1.30 \pm 0,09)10^{-9}$	$10.0 \pm 1,4$

4.5 Filmes depositados por 360 minutos

4.5.1 Medidas de Espessura

As medidas de espessura dos filmes preparados por deposição de 360 minutos foram realizadas por perfilometria, conforme descrito em 4.4.1.

A Tabela 10 apresenta os resultados espessura média e taxa de deposição para os filmes depositados por 360 minutos.

Tabela 10 - Espessura média e taxa de deposição dos filmes depositados por 360 minutos.

Filmes	Tempo de Deposição (min)	Espessura Média (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
B1 + Au 10	360	480 ± 19	$1,33 \pm 0,05$
B1 + Au 20	360	460 ± 16	$1,28 \pm 0,04$

4.5.2 Medidas de TEM

A Figura 56A apresenta o resultado da análise de TEM para o filme B1 + Au 10 preparado por deposição de 360 minutos. Os pontos escuros na imagem representam as nanopartículas de ouro. A Figura 56B apresenta a distribuição de frequência dos diâmetros das nanopartículas de ouro.

Figura 56 - (A) Análise de TEM e (B) distribuição de frequência do diâmetro das nanopartículas de ouro do filme B1 + Au 10 depositado por 360 minutos.

A análise de EDS (Figura 57), realizada no próprio microscópio, indica a presença do ouro.

Figura 57 - Espectro de EDS do filme B1 + Au 10 depositado por 360 minutos para uma região com nanopartícula.

Como nos casos anteriores, os picos relacionados ao ouro e aos demais constituintes do filme (telúrio e zinco) são claramente vistos no espectro apresentado na Figura 57. O pico de cobre é referente ao material que constitui o porta amostra.

As Figuras 58A e 58B apresentam os resultados da análise de TEM para o filme B1 + Au 20 depositado por 360 minutos. A Figura 58C apresenta a distribuição de frequência dos diâmetros das nanopartículas.

Figura 58 - (A) e (B) Análise de TEM e (C) distribuição de frequência do diâmetro das nanopartículas de ouro do filme B1 + Au 20 depositado por 360 minutos.

A análise de EDS mostrada na Figura 59, realizada no próprio microscópio, indica a presença do ouro.

Figura 59 - Espectro de EDS do filme B1 + Au 20 depositado por 360 minutos para uma região com nanopartícula.

Como mostrado anteriormente os picos relacionados ao ouro e aos demais constituintes do filme (telúrio e zinco) são claramente vistos. O pico de cobre é referente ao material que constitui o porta amostra.

As Figuras 60 e 61 apresentam, respectivamente, a imagem de difração de elétrons para os filmes B1 + Au 10 e B1 + Au 20 preparados por deposição de 360 minutos.

Figura 60 - Imagem de difração de elétrons do filme B1 + Au 10 depositado por 360 minutos.

Figura 61 - Imagem de difração de elétrons do filme B1 + Au 20 depositado por 360 minutos.

Nas imagens de difração é possível observar a presença de anéis, o que mostram que o material analisado é amorfo (matriz), juntamente com a presença de pontos de difração, que indicam a existência de uma estrutura cristalina (nanopartículas de ouro) junto com a estrutura amorfa.

4.5.3 Medidas de Capacitância X Tensão (C-V)

A Figura 62 apresenta as curvas C-V normalizadas dos filmes apresentados na Tabela 10. V_G é a tensão aplicada na porta do dispositivo.

Figura 62 - Curvas C-V dos filmes depositados por 360 minutos.

A Figura 63 apresenta as curvas de resistência série para os filmes apresentados na Tabela 10.

Figura 63 - Resistência série dos filmes apresentados na Tabela 10.

A Tabela 11 apresenta os resultados da capacitância de acumulação (capacitância máxima) e a constante dielétrica calculada para os filmes finos depositados por 360 minutos.

Tabela 11 - Capacitância de acumulação $C_{máx}$ e constante dielétrica k para os filmes depositados por 360 minutos.

Filmes	Capacitância de Acumulação $C_{máx}$ (F)	Constante dielétrica k
B1 + Au 10	$(3,23 \pm 0,07)10^{-10}$	$11,5 \pm 1,1$
B1 + Au 20	$(3,65 \pm 0,01)10^{-10}$	$10,8 \pm 0,9$

4.6 Discussões

As curvas C-V das amostras com nanopartículas de ouro, quando apresentam deslocamento para a esquerda, em comparação com a curva C-V da matriz (Figura 54),

indicam maior densidade de cargas efetivas (Q_{ss}) no filme vítreo. A densidade de carga efetiva no filme isolante de um capacitor MOS influencia a tensão de faixa plana (V_{FB}), de acordo com a equação 14 [53], ou seja, quanto maior Q_{ss} menor será V_{FB} , e, por consequência, menor será a tensão de limiar.

$$\frac{Q_{ss}}{q} = \frac{\phi_{ms} - V_{FB}}{q} \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (14)$$

Na equação 14, q é a carga elementar do elétron ($q = 1.6021 \times 10^{-19}$ C), t_{ox} é a espessura do filme isolante, ϵ_{ox} é a permissividade elétrica do filme vítreo e ϕ_{ms} é a diferença de função de trabalho entre o metal de porta (Al) e o semiconductor (Si), calculado conforme equação 15 [53]:

$$\phi_{ms} = -0.6 - \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \quad (15)$$

onde N_A é a concentração de dopantes do silício ($N_A = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), n_i é a concentração intrínseca ($n_i = 1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ em temperatura ambiente), K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Como resultado, pode-se observar o deslocamento da curva C-V para a esquerda com o aumento de Q_{ss} [53]. As mudanças observadas implicam em alterações no comportamento funcional de um capacitor MOS, já que a tensão de faixa plana (V_{FB}) e a tensão de limiar (V_T) determinam a mudança de um regime de operação para outro.

O estiramento da curva C-V normalmente está relacionado à densidade de armadilhas de interface (N_{it}), que correspondem a ligações incompletas na interface Si-SiO₂, sendo comumente referidas como armadilhas de interface. Essas armadilhas podem aprisionar ou liberar elétrons, dependendo do potencial de superfície. Em tecnologias modernas, a qualidade da interface tem melhorado e tornado sua influência desprezível. No entanto, o desenvolvimento de novas tecnologias pode tornar N_{it} não mais desprezível. Com o aumento de N_{it} ocorre o estiramento da curva C-V em razão de uma diminuição de V_{FB} e de um aumento de V_T simultaneamente [53]. Notamos a tendência de diminuição do estiramento das

curvas C-V para os filmes com nanopartículas de ouro quando comparadas com as curvas C-V das matrizes.

A Tabela 12 apresenta os resultados da constante dielétrica calculada para os filmes finos produzidos.

Tabela 12 - Constante dielétrica k dos filmes produzidos.

Filmes	Tempo de deposição	Constante dielétrica K
Matriz B1	90	$6,5 \pm 0,8$
Matriz B1 10	10	$7,2 \pm 1,4$
	21	$7,0 \pm 1,4$
Matriz B1 20	10	$7,8 \pm 1,4$
	21	$7,5 \pm 1,5$
B1 + Au 10	10	$3,7 \pm 1,4$
	21	$9,4 \pm 1,3$
	75	$7,5 \pm 1,3$
	360	$11,5 \pm 1,1$
B1 + Au 20	10	$3,8 \pm 1,0$
	21	$12,2 \pm 3,3$
	75	$10,0 \pm 1,4$
	360	$10,8 \pm 0,9$

A tendência de aumento do k (de aproximadamente 70%) está provavelmente relacionada à presença de nanopartículas de ouro nucleadas pelo tratamento térmico. Esses resultados mostram que ocorrem mudanças estruturais no filme em função da presença de nanopartículas metálicas, o que é corroborado pela presença de estruturas cristalinas como mostrado nas análises de TEM. Os nanocristais de ouro estão promovendo modificações estruturais na estrutura dielétrica, possivelmente por aumentar a carga na interface entre as nanopartículas de ouro e a matriz, conforme apresentado na Figura 13, o que pode induzir o aumento da constante dielétrica macroscópica [60].

Para filmes com mesma espessura, o aumento do tempo de tratamento térmico provoca aumento do tamanho das nanopartículas, conforme observamos nos diagramas de distribuição de tamanho das nanopartículas. Isto pode explicar a tendência do aumento de k com o aumento do tempo de tratamento térmico. Tal aumento não é muito expressivo, pois os erros envolvidos no resultado experimental são da ordem de tais variações.

A nucleação pode ter atingido um estado de saturação, talvez provocado pela limitação de ouro disponível para nucleação ou limitações da matriz, quanto a permitir maior densidade de nucleação. Por esse motivo, o aumento da espessura deve colaborar para o aumento do tamanho máximo das nanopartículas, como observado nas análises de TEM.

Aumentar a quantidade de ouro depositado poderia conduzir a maior densidade de núcleos metálicos durante o processo de tratamento térmico, o que poderia induzir o aumento da constante dielétrica [60]. Aumentar o tempo de tratamento térmico para valores muito maiores que os praticados nesse trabalho também poderia produzir resultados semelhantes. Nesse caso, haveria necessidade especial de monitoramento do processo de tratamento térmico a fim de preservar a integridade estrutural do filme depositado, para que este não cristalize.

Cabe ainda acrescentar que o fato do valor de k , para os filmes com ouro produzidos por deposição de 10 minutos, ser inferior ao do filme sem nanopartículas e similar ao do SiO_2 ($k = 3,9$), indica que o filme B1+Au não revestiu completamente a superfície do silício, deixando exposta a superfície oxidada do silício. Dessa forma, o valor medido provavelmente refere-se ao valor de k do óxido de silício. Por outro lado, isso não aconteceu para as matrizes produzidas com deposição por 10 minutos, pois, nesses casos a espessura obtida é praticamente o dobro, permitindo o revestimento completo da superfície do silício.

Os valores de k obtidos para os filmes estudados são similares aos valores encontrados na literatura para o Al_2O_3 [61].

Os valores obtidos para os filmes estudados podem ser comparados com os obtidos na literatura para outros materiais, conforme os apresentados na Tabela 13:

Tabela 13 - Valores de k para diversos dielétricos publicados na literatura [61].

Óxido	k
SiO_2	3,9
SiO_xN_y	7
Al_2O_3	9
Ta_2O_5	22
TiO_2	80
SrTiO_3	2000
ZrO_2	25
HfO_2	25
HfSiO_4	11
LaO_3	30
Y_2O_3	15
$\alpha\text{-LaAlO}_3$	30

Os resultados obtidos pelo grupo para filmes de germanato com nanopartículas de cobre, que possui características semelhantes aos teluretos, demonstraram para o k valor

similar aos obtidos nesse estudo (~12) com pequena variação devido à concentração das nanopartículas de cobre e o tratamento térmico adotado em cada caso [39].

5 Conclusões

Os resultados obtidos comprovam a influência das nanopartículas de ouro nos filmes de telureto nanoestruturados produzidos. Observamos que a influência das nanopartículas metálicas ocorre à medida que aumentamos o tempo de tratamento. Para filmes com mesma espessura, mas tratados por tempos diferentes, o valor de k cresce ligeiramente com o aumento do tempo de tratamento. Isto é provavelmente decorrente do aumento do tamanho das nanopartículas de ouro causado pelo aumento do tempo de tratamento.

Na maior parte dos casos a constante dielétrica permaneceu alta, indicando a possibilidade de aplicações como camada de passivação em dispositivos de potência.

A alta constante dielétrica alcançada mostra que os filmes telureto com nanopartículas de ouro são materiais promissores para obtenção de dielétricos com alto valor de constante dielétrica para uso em tecnologia MOS. Cabe ressaltar para o referido fim, o resultado obtido para os filmes com espessura de 32,8 nm, para os quais o valor da constante dielétrica varia de 9,4 para 12,2, para tratamentos de 10 e 20 h, respectivamente.

Referências Bibliográficas

- [1] Miller, J. C.; Serrato R.; Cardenas, J. M. R. e Kundahl, G., The handbook of nanotechnology business, policy, & intellectual property law, Wiley, New Jersey, 2005.
- [2] Bohr, M.; Mistry, K.; Smith, S.; Intel Demonstrates High-k + Metal Gate Transistor Breakthrough on 45 nm Microprocessors, Jan. 2007.
- [3] Frank, D. J.; Dennard, R. H.; Nowak, E.; Solomon, P. M.; Taur, Y.; Wong, H., S. P. Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, New York, v. 89, n. 3, p. 259-288, Mar. 2001.
- [4] Rosa E. B. O., Filmes finos dielétricos para a tecnologia do silício: Processamento térmico e caracterização, Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito final à obtenção do Grau de Doutora em Ciências, Porto Alegre, 2003.
- [5] Mayer, J. W.; Lau, S. S. *Electronic materials science*: for integrated circuits in Si and GaAs. New York: Macmillan, 1990.
- [6] Wilk, G. D.; Wallace, R. M.; Anthony, J. M. High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 89, n. 10, p. 5243-5275, May 2001.
- [7] Buchanan, D. Scaling the gate dielectric: materials, integration and reliability. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 43, n. 3, p. 245-264, May 1999.
- [8] Silva D. M., Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica, Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 2007.
- [9] Pinto, R.A., Produção de vidros de telureto com nanopartículas, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.

- [10] Silva, A. P. B., Fabricação e Caracterização dos Sistemas vítreos $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para Dispositivos Ópticos nas Janelas de $1.3\mu\text{m}$ e $1.5\mu\text{m}$, Dissertação (Mestrado). Instituto de Física “Gleb Wataghin”; Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1998.
- [11] Holloway, P. G. The Physical properties of Glass, Wykeham Publications (London) Ltda, 1973.
- [12] Sánchez, J. et al.; IV Pricit (Nanotecnología en Espanha) – Plan Regional de Ciência y Tecnologia de la Comunidad de Madrid, 2005.
- [13] Amâncio C. T., Produção e Caracterização de Amostras Vítreas e Fibras Ópticas de Telureto Codopadas com Íons de Terras Raras, Trabalho de Conclusão de Curso – FATEC-SP, São Paulo, 2008.
- [14] <http://www.cienciadosmateriais.org>; acessado em novembro de 2011.
- [15] Akerman, M., Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro, CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Nov. 2000.
- [16] Stanworth, J.E., J. Society Glass Technology, v. 36, p. 217, 1952.
- [17] Reisfeld R., Eckestein Y., Intensities of electronic transitions and Quantum efficiencies of the green luminescence of Er^{3+} in Tellurite glasses, Solid State Communication, v. 13, p. 741, 1973.
- [18] Brady, G. W., Structure of Tellurium Oxide Glass, J. Chem. Phys., v. 27, p. 300, 1957.
- [19] Kozhukharov, V., et. al., Glass-formation range in binary tellurite systems containing transition metal oxides, J. Non-Crystalline Solids, v. 28, p. 429-430, 1978.
- [20] Mallawany, El., Raouf, A. H., Tellurite glasses handbook, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002.

- [21] Lines, M.E., Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals, *Phys. Rev. B*, v. 41, p. 3383-3390, 1990.
- [22] Jeansannetas, B., Blanchandin, S., et. al., Glass Structure and Optical Nonlinearities in Thallium(I) Tellurium(IV) Oxide Glasses, *J. Solid State Chemistry*, v. 146, p. 329-335, 1999.
- [23]. Mecseki, A., Foldvari, I., Voszka, R., *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, v.53, p. 15, 1982.
- [24] Weng, L., Hodgson, S. N. B., Ma, J., Preparation of $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films by sol-gel process, *J. Materials Science Letters*, v. 18, p. 2037-2039, 1999.
- [25] P.N. Prasad, *Nanophotonics*, John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [26] W. Yamane, Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [27] Digonnet, M.J., *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Dekker, New York, 1993.
- [28] Shen, S., Jha, A., Liu, X., Naftaly, M., Bindra, K., Bookey, H. J., Kar, K., Tellurite glasses for broadband amplifiers and integrated optics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, p. 1391–139, 2002.
- [29] Bookey, H., Bindra, K., Kar, A., Wherrett, B., Telluride glass fibres for all optical switching: - nonlinear optical properties and fibre characterization, in *Proceedings of the 2002 IEEE/LEOS Workshop on Fibre and Passive Optical Components*, p. 29-34, 2002.
- [30] Kobayashi, R.A., Caracterização de nanoestruturas de prata em vidros de telureto para aplicações em fotônica, *Dissertação (Mestrado)*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

- [31] de Araújo, Cid B., Kassab, L.R.P. et al, Luminescence enhancement of Pb^{2+} ions in TeO_2 – PbO – GeO_2 glasses containing silver nanostructures, J. Appl. Phys., v. 99, p. 123522, 2006.
- [32] Nandi, P., Jose, G., Jayakrishnan, C., Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glass, Optics Express, vol. 14, n. 25, 2006.
- [33] Tokuda, Y., Saito, M., Takahashi, M., et. al., Waveguide formation in niobium tellurite glasses by pico- and femtosecond laser pulses, Journal of Non-Crystalline Solids v. 326/327, p. 472–475, 2003.
- [34] Kalkman, J., N, Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag, Appl. Phys. Lett., v. 86, p. 41113, 2005.
- [35] Hayakawa T., Selvan S. T. e Nogami M., Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass, Appl. Phys. Lett., v. 74, n. 11, p. 1513-1515, 1999.
- [36] Kassab, L. R. P. ; da Silva, D. S.; de Almeida, R. ; de Araújo, C. B., Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu^{3+} doped GeO_2 - Bi_2O_3 glasses, Appl. Phys. Lett., v. 94, p. 101912, 2009.
- [37] Ohring M., The Materials Science for Thin Films, Academic Press Ltd, 1992.
- [38] Chinaglia F. E., Caracterização Nanoestrutural de Filmes Finos do Grupo IV-B Depositados por “Sputtering Magnetron”, Tese apresentada no Instituto de Física – USP, São Paulo, 2002.
- [39] Hora W. G., Produção e caracterização de filmes finos de GeO_2 - PbO , Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 2008.

- [40] Rativa D., Araujo R. E., Araújo C. B., Gomes A. S. L., Kassab L. R. P., Applied Physics Letters v. 90, p. 231906, 2007.
- [41] Araújo C. B., Humeau A., Boudebs G., Del Cacho V. D., Kassab L. R. P., Journal of Applied Physics, v. 101, p. 66103, 2007.
- [42] Tatsch, P. J., Deposição de Filmes Finos, Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS, Cap. 11, Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, http://www.ccs.unicamp.br/site_antigo/
- [43] Robertson G. R. J., Jessop P. E., Applied Optics v. 30, p. 276-278, 1991.
- [44] Yimit A., Rossberg A. G. et. al., "Thin film composite optical waveguides for sensor applications: a review", Talanta, v. 65, p. 1102-1109, 2005.
- [45] Huang C. H. J., Rabson T. A., Optics Letters, v. 18, p. 811-813, 1993.
- [46] Chapman B., Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching, John Wiley & Sons, 1980.
- [47] Cacho V. D. D., Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica, Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, São Paulo, 2010.
- [48] Gan, F., Xu, L., Photonic Glasses, World Scientific Publishing, Singapore, 2006.
- [49] Matsunami, N., Yamamura, Y., Itikawa, Y., Itoh, N., Kazumata, Y., Miyagawa, S., Morita, K., Shimizu, R. e Tawara, H., Energy Dependence of the Yields of Ion-Induced Sputtering of Monatomic Solids, IPPJ-AM-32, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Japan, 1983.
- [50] Pascoali, S., Obtenção e caracterização de filmes de TiO_2 depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC, tese (Doutorado), Universidade Federal de

Santa Catarina, departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

[51] Callister, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª ed., editora LTC.

[52] Albertin K. F., Estudo e fabricação de capacitores MOS com camada isolante de SiO_xN_y depositadas por PECVD, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[53] Martino J. A., et al., Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS, 1. ed., Thomson, São Paulo, 2003.

[54] Santos Filho S.G., Oxidação Térmica Rápida do Silício: Influência dos Procedimentos de Limpeza e dos Perfis Temporais de Temperatura na Qualidade dos Óxidos de Porta MOS, Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

[55] Rajab S.M., Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films, v. 515, p. 170-175, 2006.

[56] Bontempo L., Caracterização elétrica de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ preparados com Au_2O_3 por sputtering, Trabalho de Conclusão do Curso, Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, São Paulo, 2009.

[57] Bontempo L., Filho S. G. dos Santos, Siarkowski, A. L., Kassab, L. R. P., Electrical characterization of $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dielectrics containing Au nanoparticles. ECS transactions, v. 39, p. 137-144, 2011.

[58] Kern W., The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology, J. Electrochem. Soc., v. 137, p. 1887-1892, 1990.

[59] Assumpção T. A., Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos, Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 2010.

[60] Von Hippel, A. R., Dielectrics and Waves, Willey, New York (1954).

[61] Robertson J., High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors, Rep. Prog. Phys., v. 69, p. 327-396, 2006.

APÊNDICE A – PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS E PUBLICAÇÕES

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

Bontempo, L. ; Filho S G dos Santos ; Siarkowski, A. L. ; Kassab, L. R. P. . Electrical characterization of $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dielectrics containing Au nanoparticles. - *Apresentado em forma de pôster no 26th Symposium on microelectronics technology and devices – SBMicro em agosto/setembro de 2011 – JoãoPessoa – PB.*

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

Bontempo, L. ; Filho S G dos Santos ; Siarkowski, A. L. ; Kassab, L. R. P. . Electrical characterization of $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dielectrics containing Au nanoparticles. ECS transactions, v. 39, p. 137-144, 2011.

Bontempo, L.; Kassab, L. R. P., Caracterização elétrica de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ com nanopartículas de ouro. Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, v. 30, p. 34-37, 2011.