UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco

PABLO DINIZ BATISTA

Ribeirão Preto
2008

Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco

PABLO DINIZ BATISTA

Tese apresentada ao Departamento de
Física e Matemática da Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração: Física Aplicada à
Medicina e Biologia
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato

Ribeirão Preto
2008

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Diniz, Pablo Batista

Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco, Ribeirão Preto, 2008.

Pág. 171

Tese apresentada ao Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP. Área de concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

Orientador: Dr. Marcelo Mulato.

1. Sensores de pH 2. Ondas acústicas de superfície (SAW). 3. ISFET e EGFET. 4. Transporte acústico de portadores.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a FAPESP, ao DAAD e a CAPES pelo suporte durante o período de doutorado realizado no Brasil e na Alemanha. Aos pesquisadores Marcelo Mulato e Paulo Santos pela importante orientação científica e formação pessoal. Em especial ao Paulo Santos pelo apoio durante o tempo em que estive na Alemanha. Aos meus familiares por terem me apoiado durante toda a minha vida. Aos funcionários das bibliotecas de Ribeirão Preto, São Carlos e Berlin que tanto me ajudaram com os livros durante o doutorado. Ao Aziani pelo suporte técnico durante a fabricação de equipamentos. Gostaria de agradecer todos os amigos e colegas que permitiram um contato durante esses últimos anos no Brasil e na Alemanha. Ao Odilon, Jörg, Hugo, Marcos e Maurício por terem proporcionado momentos importantes em Berlin. Em especial, ao Juninho por nunca ter perdido a paciência para explicar as regras de futebol: quase me tornei um corintiano fanático. Ao Jörg por tentar me ensinar a gostar de heavy metal. Ao Pedro pelas feijoadas aos domingos na Alemanha. Aos meus amigos do ponto G: Glaucio, Camilo, João Paulo e Pancianha que tiveram um papel fundamental quando voltei para o Brasil. Ao Rond por passar em casa aos domingos a tarde e ao Adriano por me receber em Ribeirão. Ao Joel e ao Fábio pela amizade desde a graduação em Goiânia. Ao Prof. Abel por organizar as peladas na USP. Ao Henrique por me ensinar a valorizar o meu passado, o que contribuiu durante a escrita desse trabalho. Gostaria de agradecer à Mônica Campiteli pelo apoio recebido no Brasil e na Alemanha e aos professores Alexandre e Osame pelos trabalhos realizados. Em especial a Maria Clara por estar ao meu lado incondicionalmente alegre desde o momento em que nos encontramos em Berlin. Não poderia nunca esquecer os passeios de bicicleta, dos jogos de ping-pong, dos piquiniques, dos filmes e tantas outras atividades proporcionadas pela Ana Clara em Berlin e no Rio de Janeiro.

Sumário

	Resumo	I
	Abstract	II
Capítulo 1	Introdução	1
Capítulo 2	Dispositivos por efeito de campo	
2.1	Introdução	5
2.2	Dispositivos baseados no efeito de campo	8
2.3	Desenvolvimento histórico e estado da arte	12
2.4	Objetivo desse trabalho	17
Capítulo 3	EGFET com Óxido de Estanho	
3.1	Introdução	20
3.2	Preparo das soluções precursoras	21
3.21	Método sol-gel	21
3.22	Rota Pechini	22
3.3	Caracterização termogravimétrica	24
3.4	Caracterização estrutural	25
3.5	Caracterização da superfície	28
3.6	Caracterização IR	28
3.7	Caracterização elétrica	31
3.8	Teste do efeito do substrato	34
3.8.1	SnO ₂ por Spray Pyrolysis	37
3.8.2	SnO ₂ dopado com fluor : FTO	43
3.9	Conclusão	47
Capítulo 4	EGFET com Óxido de Zinco	
4.1	Introdução	50
4.2	Soluções precursoras	53
4.3	Análise termogravimétrica	53

	4.4	Caracterização estrutural	54
	4.5	Caracterização IR	55
	4.6	Caracterização da superfície	57
	4.7	ZnO EGFET como sensor de pH	60
	4.8	Otimização dos filmes de ZnO	64
Capítulo 5		Dispositivo para transporte acústico de cargas	
	5.1	Introdução	76
	5.2	Transporte acústico de cargas	78
	5.3	Detector de um único fóton	80
	5.4	Detector de um único fóton a partir do ACT	86
	5.5	Conclusão	88
Capítulo 6		Projeto e fabricao dos protótipos	
	6.1	Introdução	90
	6.2	Dispositivo para transporte acústico de cargas	93
	6.3	Epitaxia por feixe molecular	94
	6.4	Projeto da estrutura do dispositivo	94
	6.5	Fabricação do dispositivo	99
	6.6	Sistema de medidas	106
	6.6.1	Transporte acústico detectado ópticamente	107
	6.6.2	Transporte acústico detectado eletricamente	108
	6.7	Conclusão	110
Capítulo 7		Transporte acústico – Protótipo I	
	7.1	Introdução	112
	7.2	Caracterizações básicas	112
	7.2.1	Espectro de reflexão	112
	7.2.2	Transdutores interdigitais	113
	7.2.3	Mapeamento do campo acústico	114
	7.3	Transporte acústico detectado ópticamente	117
	7.4	Transporte acústico detectado eletricamente	121
	7.5	Conclusão	122

Capítulo 8	Transporte acústico – Protótipo II	
8.1	Introdução	125
8.2	Caracterizações básicas	125
8.2.1	Espectro de reflexão	125
8.2.2	Transdutores interdigitais	126
8.2.3	Curva característica da junção p-i-n	126
8.3	Transporte acústico detectado ópticamente	128
8.3.1	PL resolvida espacialmente	128
8.4	Transporte acústico detectado eletricamente	132
8.4.1	Guias metálicos	133
8.4.2	Corrente elétrica na junção p-i-n	135
8.4.3	Intensidade do laser	137
8.4.4	Eficiência no transporte acústico	139
8.4.5	Eficiência em função da distância	141
8.5	Conclusão	142
Apêndice	A	
	Site-Binding Model	148
Referências		158

Resumo

Diniz, P. B.; **Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco**, Tese, Departamento de Física e Matemática, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, USP; Ribeirão Preto, 2008. Pág. 171

Palavras Chaves: SnO_2 , ZnO , Transporte acústico de portadores, Ondas acústicas, Detector de um único fóton.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de dispositivos semicondutores utilizando óxidos de zinco e estanho. O primeiro dispositivo semicondutor estudado está relacionado ao desenvolvimento de sensores de pH a partir do efeito de campo, enquanto que o segundo consiste na utilização de ondas acústicas de superfície para o transporte de portadores voltados para o desenvolvimento de detectores de um único fóton. Primeiramente, esses materiais foram utilizados como membranas sensíveis a íons de hidrogênio. Para isso foram fabricados os dispositivos denominados EGFETs cujo princípio de funcionamento é semelhante ao ISFET. Foram desenvolvidos filmes de SnO_2 obtidos a partir da rota Pechini e pela técnica Sol-gel com o objetivo de investigar a resposta elétrica do EGFET em função da concentração de íons de H^+ . Os sensores fabricados pela técnica sol-gel não apresentaram respostas satisfatórias devido à presença de poros. Por outro lado, obtivemos uma sensibilidade de 33mV/pH para o EGFET desenvolvido a partir da rota Pechini com uma membrana calcinada à 400°C. Propusemos também a utilização do ZnO como um possível candidato a sensor de pH a partir do EGFET. A melhor resposta do EGFET (uma sensibilidade de 38mV/pH) foi alcançada com a utilização de filmes de ZnO aquecidos à temperatura de 150°C. Além dos dispositivos para a detecção de íons de H^+ apresentamos uma nova abordagem para a detecção de um único fóton a partir da combinação de dispositivos utilizando ondas acústicas de superfície e os transistores de um único elétron. Basicamente os protótipos consistem em uma estrutura de várias camadas otimizadas para uma eficiente absorção de fótons, uma junção p-i-n utilizada para coleta de portadores, IDT para geração da SAW e guias metálicos para controle de portadores durante o transporte acústico. Os portadores são eficientemente transportados por uma distância de 100 μm com uma perda de 12 % para a melhor configuração. Nessas condições, a eficiência do dispositivo é de 75%.

Abstract

Diniz, P. B.; **Tin and zinc oxides semiconductor devices**, Tese, Departamento de Física e Matemática, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, USP, Ribeirão Preto, 2008. Pág. 171

Keywords: SnO₂, ZnO, acoustic transport, acoustic waves, single photon detector.

This work presents the study and development of semiconductor devices based on tin and zinc oxides. The first device is related to the development of pH sensors based on field effect, while the second device uses surface acoustic waves for the transport of carriers related to a single photon detector device. Initially, the semiconductors were used as hydrogen ions sensing membranes. For that aim extended gate field effect transistors (EGFET) were developed. Their working principle is similar to the ion sensitive field effect transistor (ISFET). Through Pechini and sol-gel SnO₂ thin films were obtained. The EGFET response to H⁺ ions was not optimal due to the presence of pores. Using Pechini, a response of 33mV/pH was obtained for the EGFET membrane calcinated at 400°C. The use of ZnO as sensing membrane was also investigated, and the best response was a sensibility of 38mV/pH for a film heated up to 150°C. In addition to the EGFET structure, a new approach to a single photon detection is presented. This uses the combination of surface acoustic waves with a single electron transistor. Two prototypes were developed using a multi-layered structure optimized for photon absorption. Carriers are collected using a p-i-n structure. Inter-digital-transducers are used for surface acoustic wave generation. Metallic guides are used to control the carriers during acoustic transport. Carriers were efficiently transported over a length of 100 μm with a loss of 12 % for the best configuration. Under this optimized conditions, the efficiency of the device is 75%.

Capítulo 1

Introdução

Os dispositivos semicondutores vêm sendo estudados desde 1874, quando Braun realizou a primeira investigação sistemática do sistema de retificação a partir de uma estrutura metal-semicondutor. Entretanto, a maior revolução surgiu em 1947 quando um grupo de pesquisadores inventou o transistor bipolar. Desde 1980, tem se observado um tremendo crescimento e progresso no desenvolvimento de uma variedade de sensores semicondutores. Sensores semicondutores são dispositivos em que o material semicondutor é o principal responsável pela operação dos sensores. Entretanto, quando o semicondutor não é um material otimizado e auto-suportado para um particular tipo de sensor, materiais alternativos podem ser depositados sobre um substrato semicondutor para formar o sensor.

Nesse trabalho foram fabricados e investigados dois diferentes dispositivos semicondutores utilizando óxidos de estanho e zinco. A apresentação do trabalho está dividida em duas partes. A primeira parte discute a fabricação e caracterização dos dispositivos semicondutores como sensores de pH. Nesses dispositivos os óxidos de estanho e

de zinco são os responsáveis pela detecção e quantificação de íons de H^+ presentes em solução aquosa. Assim, durante a pesquisa, os óxidos de zinco e estanho foram investigados e otimizados para aplicações envolvendo quantificação de pH em solução. Foram utilizadas diversas técnicas para o estudo dos óxidos, tais como: Análise Termogravimétrica e Termodiferencial, Difratoograma de Raios-X, Microscopia por Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Infravermelho. A segunda parte do trabalho apresenta os dispositivos semicondutores a partir de ondas acústicas de superfície para transporte acústico de cargas elétricas.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do transistor de efeito de campo sensível a íons como sensor de pH. Esse dispositivo surgiu em 1970 e utiliza o princípio de funcionamento do transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor, o qual é considerado um dos mais importantes dispositivos para o desenvolvimento de circuitos integrados. Em seguida, o transistor de efeito de campo com a porta estendida é discutido como uma nova abordagem para a fabricação de sensores semicondutores a partir do efeito de campo. É importante ressaltar que as pesquisas com dois materiais semicondutores foram realizadas em paralelo.

No capítulo 3 os resultados relacionados ao sensor de pH utilizando o óxido de estanho são apresentados. Esses filmes foram depositados a partir da técnica de Sol-gel e rota Pechini. Serão discutidos também os sensores de pH a partir de filmes de óxido de estanho dopado com flúor. O óxido de zinco, como sensor de pH, fabricado a partir da técnica de Sol-gel será apresentado no capítulo 4. A utilização do óxido de zinco representa um dos primeiros resultados relacionados a esse material como sensor de pH.

A segunda parte do trabalho apresenta os resultados da pesquisa sobre transporte acústico de cargas a partir de dispositivos baseados em onda acústica. Essa pesquisa foi realizada no Instituto Paul Drüde na Alemanha. O dispositivo tem aplicações na área de detecção de um único fóton a partir do transporte acústico de portadores foto-gerados pela

incidência de fótons na superfície do dispositivo. No capítulo 5 uma revisão bibliográfica do transporte acústico de portadores é apresentada. Em seguida, uma nova abordagem para a detecção de um único fóton é discutida a partir da combinação de um dispositivo de ondas acústicas e um transistor de um único elétron. Os detalhes do dispositivo, a fabricação e caracterização do protótipo utilizado para investigar o transporte acústico de portadores são discutidos no capítulo 6. Nesse dispositivo o óxido de zinco é utilizado para a conversão de energia elétrica em ondas acústicas a partir do efeito piezoelétrico e transdutores interdigitais.

Além do óxido de zinco, o arseneto de gálio tem importante papel durante a conversão de fótons em pares elétrons-buracos. Durante as pesquisas realizada na Alemanha foram fabricados dois protótipos. O transporte acústico de portadores foi investigado utilizando medidas de fotoluminescência e corrente elétrica. Assim, os resultados obtidos com o primeiro protótipo são apresentados no capítulo 7. A partir desses resultados alcançados, o protótipo foi otimizado e os resultados do segundo protótipo são apresentados no capítulo 8. Finalmente, no capítulo 9 é apresentada a conclusão e as perspectivas futuras relacionados aos dispositivos desenvolvidos.

Capítulo 2

Dispositivos por efeito de campo

Esse capítulo introduz o funcionamento dos dispositivos baseados no efeito de campo. Dentre os vários dispositivos já propostos, na área de bio-sensores, o ISFET, o LAPS e o EGFET serão apresentados como exemplos de sensores cujo princípio de funcionamento se baseia no MOSFET. Além disso, serão apresentados alguns aspectos relacionados ao desenvolvimento histórico dos bio-sensores que utilizam o efeito de campo, dando ênfase ao EGFET.

2.1. Introdução

O desenvolvimento dos bio-sensores ocorreu devido à crescente necessidade de identificação e quantificação de metabólitos de forma rápida, específica e em quantidades de amostras muito pequenas no campo da medicina. Em geral, os bio-sensores podem ser definidos como um sensor químico cujo reconhecedor é um componente biológico ativo, o que significa que um processo bioquímico é a fonte do sinal analítico. Assim, uma das características dos bio-sensores deve ser a sua alta seletividade para uma determinada substância [1-8].

A importância dos bio-sensores está fundamentada em suas diversas aplicações na área médica, seja em laboratórios de pesquisa, laboratórios clínicos, em cuidados clínicos ou como componentes de instrumentos terapêuticos especiais. Cada uma destas aplicações envolve uma demanda por um sensor específico. Por exemplo, a aplicação de bio-sensores em laboratórios clínicos origina-se pela grande demanda por métodos rápidos, confiáveis e baratos para a determinação de substâncias em fluidos biológicos tais como glicose no sangue, colesterol, lactato, uréia, creatinina, ácido úrico, hemoglobina, etc [8-14].

A detecção de glicose tem sido muito estudada para análise em pacientes diabéticos, onde o nível de glicose pode ser monitorado tanto em vivo como em vitro [14-16]. A quantificação de uréia é de fundamental importância para o monitoramento dos rins e de desordens associadas a estes [17-23]. A mensuração de lactato ajuda no estudo da insuficiência respiratória, falhas no coração, desordens no metabolismo e no monitoramento de condições físicas de atletas. A determinação de colesterol é clinicamente muito importante, devido ao fato de concentrações anormais de colesterol estarem relacionadas com hipertensão, hipertiroidismo e anemia.

No monitoramento clínico, os sensores têm a função de monitorar variáveis físicas tais como a pressão sanguínea, temperatura, potencial elétrico, respiração e movimento [1-3]. Dispositivos para o monitoramento de variáveis químicas tais como pH, concentração de

oxigênio e gás carbônico, pressão parcial de gases, etc, estão também disponíveis. No entanto, em ambas as áreas ainda há necessidade de muita pesquisa e desenvolvimento acadêmico e tecnológico.

A construção de um bio-sensor baseia-se na comunicação de duas partes: o componente biológico ativo (o reconhecedor) e um transdutor, como mostra a figura 2.1. A primeira faz o reconhecimento de uma determinada substância por meio de uma reação bioquímica específica, podendo gerar uma variação na concentração de prótons, liberação de gases, emissão ou absorção de luz, emissão de calor, variação de massa, mudança no estado de oxidação, etc; e a segunda, converte a energia destes eventos numa forma mensurável, como uma variação de corrente, potencial, temperatura e outros. Assim, diferentes componentes biológicos podem ser utilizados na construção de bio-sensores, tais como tecidos, células, organelas, membranas, enzimas, receptores, anticorpos, ácidos nucléicos e macromoléculas orgânicas.

Figura 2.1 - Representação esquemática do bio-sensor.

Os bio-sensores são classificados de acordo com as diferentes propriedades do sensor utilizado na detecção das partículas de interesse. Assim, podem ser divididos em quatro grupos [24-25]: óticos, calorimétricos, piezoelétricos ou eletroquímicos. De maneira geral as propriedades fundamentais utilizadas são condutividade, potencial elétrico, capacitância, calor, massa ou constantes óticas, as quais mudam quando o sensor interage com o meio em estudo.

Os bio-sensores eletroquímicos são a classe de bio-sensores mais utilizados atualmente. Estes são baseados no fato que durante o processo de bio-interação, espécies eletroquímicas, tais como elétrons, são consumidos ou gerados produzindo um sinal eletroquímico que pode ser medido. Dependendo da propriedade eletroquímica a ser medida pelo detector, os bio-sensores eletroquímicos podem ser ainda subdivididos quanto ao seu modo de detecção em: potenciométricos, amperométricos, condutométricos ou de efeito de campo [5].

Bio-sensores condutométricos medem a variação na condutância entre um par de eletrodos como consequência de um componente biológico. O termo potenciométrico está relacionado com a técnica de medida utilizada, caracterizada pelo potencial entre os eletrodos. Os bio-sensores amperométricos medem a variação na corrente no eletrodo devido a uma oxidação de produtos de uma reação bioquímica [5].

A pesquisa na área de bio-sensores tem tido um enorme crescimento nestes últimos anos e uma grande quantidade de tipos de biossensores já foram propostos [8,10,11]. Dentre eles, destaca-se o surgimento do transistor de efeito de campo sensível a íons (ISFET, abreviado direto do inglês *ion-sensitive field effect transistor*). O primeiro ISFET foi fabricado por Berveld (1970) e foi introduzido como o primeiro sensor químico com pequenas dimensões utilizando um dispositivo semicondutor [26]. Desde então, mais de 700 artigos foram publicados relacionados ao ISFET e outros 200 são relacionados com este dispositivo, tais como os EnzimasFETs, ImunoFETs, etc [11].

O grande interesse nos bio-sensores a partir do ISFET são os denominados transistores de efeito de campo modificados biologicamente, que têm gerado um grande número de publicações [14]. Estes dispositivos de efeito de campo constituem atualmente um elemento estrutural básico de micro-sensores químicos e biológicos; eles possuem vantagens potenciais tais como, tamanho reduzido, leveza, resposta rápida, alta segurança e possibilidade de integração dos bio-sensores em matrizes de circuitos integrados com perspectiva de produção em massa de sistemas portáteis para micro-análise com baixo custo; além disso, podem ser

aplicados em biotecnologia e monitoramento ambiental de indústrias alimentícias e farmacêuticas [10].

2.2. Dispositivos baseados no efeito de campo

O ISFET é um dispositivo sensível a íons que utiliza o mesmo princípio do transistor de efeito de campo (FET). O FET é um transistor de três terminais, utilizado em várias aplicações e que realiza, em larga escala, muitas funções do TBJ (direto do inglês, *Transistor Bipolar Junction*). A diferença fundamental entre os dois tipos de transistores é o fato de o TBJ ser um dispositivo controlado por corrente, enquanto que, o FET é um transistor controlado por tensão. Existem dois tipos de FETs: JFETs e MOSFETs. Os MOSFETs subdividem-se em *tipo depleção* e *tipo intensificação*. Os termos *depleção* e *intensificação* definem os seus modos básicos de operação, enquanto que, a expressão MOSFET representa o transistor de efeito de campo metal óxido semiconductor (do inglês, *metal-oxide-semiconductor-field-effect transistor*) [27-32]. A construção básica do MOSFET canal *n* é mostrada na figura 2.2.

Figura 2.2 - Representação esquemática do MOSFET (à esquerda) e diagrama eletrônico (à direita).

A operação do MOSFET é relativamente simples. Uma diferença de potencial V_{DS} , ou seja, entre o dreno e a fonte produz uma corrente I_{DS} no canal formado predominantemente por elétrons. O valor desta corrente é determinado pela tensão V_{DS} e também pela resistência do canal, que por sua vez depende da concentração de impurezas, do comprimento e da área efetiva da seção reta do canal. Esta área pode ser controlada pelo tamanho das regiões de depleção das junções $p-n$, uma vez que nestas não existem elétrons de condução. Como a espessura da região de depleção depende da tensão reversa na junção a corrente de dreno I_D varia com a tensão V_{GS} entre a porta e a fonte.

A diferença entre o ISFET e o MOSFET é que o porta do MOSFET é substituído por uma membrana sensível a íons. Assim, o ISFET pode ser considerado como um MOSFET onde a porta foi substituído por uma membrana sensível a íons, um eletrodo de referência e uma solução caracterizada por um pH, como mostra a figura 2.3. Desde a introdução do ISFET em 1970, o dispositivo tem recebido muita atenção, principalmente focada em melhorar sua performance usando outros tipos de materiais para a fabricação da porta. Desde que, como mencionado antes, os ISFET não são muitos diferentes dos MOSFET, as etapas para a fabricação de ambos os tipos de dispositivos são praticamente as mesmas, exceto a região da porta. A escolha para do material a ser depositado sobre o dióxido de silício é crucial. Esse material deve ser sensível e seletivo aos íons que serão testados e deve proteger o dispositivo de hidratação e migração de íons em direção a superfície do semiconductor. No início, os materiais clássicos utilizados em microeletrônica foram testados – tais como SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , ZrO_2 . O SiO_2 apresentou-se como um dos piores materiais, com sensibilidade na ordem de 25-48 mV/pH e comportamento não-linear dependendo do valor de pH. A variação da sensibilidade para o Si_3N_4 foi de 46-56 mV/pH, enquanto ISFETs fabricados utilizando Al_2O_3 e Ta_2O_5 apresentaram uma sensibilidade maximizada de 53-57 e 56-57 mV/pH, respectivamente.

Figura 2-3 - Representação esquemática do bio-sensor ISFET.

Assim como o MOSFET, a resistência do canal no ISFET depende do campo elétrico perpendicular à direção da corrente. Cargas da solução se acumulam no topo da membrana isolante e não passam através da membrana sensível a íons. Os sensores de pH desenvolvidos a partir de FETs possuem a sensibilidade para detectar o campo elétrico criado pelos íons de H^+ presentes na solução aquosa. A intensidade do campo elétrico, que depende da concentração de íons na solução, modula a intensidade de corrente elétrica através do MOSFET. Em resumo, o ISFET combina duas funções simultaneamente: uma detecção seletiva de íons através da membrana e uma transformação do potencial sentido pela superfície em uma correspondente variação da corrente de dreno. Mais detalhes relacionados ao funcionamento do ISFET podem ser obtidos no apêndice A.

Entretanto, uma abordagem para a fabricação industrial de bio-sensores baseados no ISFET esbarra em um complicado problema de encapsulamento. A dificuldade consiste na necessidade para assegurar uma isolamento elétrica do sensor, evitando assim que alguma região do ISFET entre em contato com a solução líquida do meio [25]. A passivação elétrica das regiões superiores e inferiores do chip, exceto as áreas de contato, são realizadas através de filmes dielétricos caracterizados por uma baixa permemibilidade a água e íons.

Pode-se pensar o ISFET como um MOSFET conectado por uma membrana sensível a íons de H^+ . Esta simples visualização nos leva ao desenvolvimento do EGFET: nada mais nada menos, consiste de uma membrana seletiva depositada em forma de filme fino sobre um substrato e interligada a um MOSFET comercial [33-39]. Uma idéia simples e trivial que possibilita a pesquisa e o desenvolvimento de sensores de pH e bio-sensores sem a necessidade da fabricação do MOSFET. A figura 2.4 apresenta a estrutura do EGFET.

Figura 2.4 - Representação da estrutura do EGFET e do sistema de medida. O EGFET consiste em uma (a) membrana sensíveis a íons de hidrogênio conectada a um MOSFET comercial.

A estrutura responsável pela detecção dos íons é formada, por exemplo, por uma camada de óxido de zinco (ZnO) ou óxido de estanho (SnO_2) depositado sobre um substrato de alumínio [38-39]. Esta membrana é conectada ao MOSFET comercial, resultando no EGFET como sensor de pH. Uma das principais vantagens encontradas no desenvolvimento

desse dispositivo é que o sensor utiliza um MOSFET comercial. Assim, ao contrário do ISFET, o EGFET pode ser fabricado com um baixo custo pois as etapas relacionadas ao desenvolvimento do MOSFET não são necessárias. Essas características fazem dos EGFETs uma alternativa à fabricação dos ISFETs e podem também, ser utilizados como uma ferramenta para o estudo de materiais com aplicações em sensores de pH e bio-sensores. Em comparação com outros tipos de bio-sensores, o EGFET tem com certeza vantagens bem conhecidas: miniaturização, alta sensibilidade e potencial para multi-deteção.

2.3. Desenvolvimento histórico e estado da arte

Estimulado por uma consciência ambiental, uma demanda por um controle em tempo real da emissão de gases assim como pela necessidade em monitoramento médico e etc, os esforços da pesquisa mundial em direção ao desenvolvimento de sensores químicos iniciou-se em 1960 [40]. Existia, bem claro, a necessidade por sensores químicos que poderiam ser fabricados em grande quantidade e a um baixo custo. Assim, procurando por materiais adequados, os pesquisadores descobriram bem cedo o silício. Desde o início, dois dispositivos têm dominado o campo de sensores químicos a partir desse material: o ISFET e o Pd-porta MOSFET [41].

O ISFET foi apresentado por Bergveld na Universidade de Twente em 1968 [26]. A maioria das pesquisas relacionadas aos sensores químicos focou em temas relacionados ao material de fabricação da porta. Aproximadamente ao mesmo tempo em que Bergveld, mas um pouco atrasado, Matuso da Universidade Tohoku no Japão, depois de voltar de férias na Stanford, publicou seus resultados em que apresentava um novo tipo de dispositivo semelhante ao ISFET, primeiramente em um periódico Japonês [42], e mais tarde, em um jornal internacional [43]. Em seguida várias aplicações utilizando o ISFET foram realizadas.

Mais detalhes podem ser obtidos nas referências [10-11,13,40,44]. A seguir apresentaremos alguns dispositivos que foram propostos como alternativa à fabricação do ISFET.

O desenvolvimento das camadas sensíveis a íons de hidrogênio, utilizadas como membranas seletivas em transistores de efeito de campo geralmente consistem em uma tarefa que consome muito tempo, especialmente quando a performance do dispositivo é testada em sua estrutura final. Para reduzir a quantidade de tempo dedicada ao preparo das camadas responsáveis pela adsorção de prótons assim como a estrutura do transistor de efeito de campo, uma nova técnica baseada em medidas de capacitância foi desenvolvida. Nesse caso, ao contrário das medidas tradicionais de capacitância, a técnica mantém a capacitância do sistema fixa em um valor de capacitância utilizando um circuito de realimentação.

A técnica é denominada CONCAP e tem se mostrado apropriada para caracterização de camada sensível a íons [44-45]. Por exemplo, é possível investigar o comportamento de cada camada do sistema depois de realizadas etapas individuais durante a fabricação assim como otimizar o processo de fabricação sem a necessidade da estrutura final do FET, ou seja, sem a presença dos contatos de dreno e fonte. Dessa forma, a estrutura do dispositivo consiste apenas em um capacitor MOS onde o metal é substituído por uma membrana seletiva a íons de hidrogênio. De forma geral, esse método, combinado com a técnica CONCAP, vem sendo utilizado para o monitoramento do valor do pH a partir da imersão do dispositivo em uma solução aquosa. Por exemplo, em 1990 o dispositivo foi testado a partir de uma membrana formada por uma camada de 100 nm de Ta_2O_5 depositada em um substrato de silício do tipo p, o qual foi coberto com uma camada de 50 nm de óxido para formar a porta. O dispositivo apresentou uma sensibilidade de 59.2 mV/pH, cujo valor é usualmente encontrado em ISFETs fabricados com o mesmo material [45]. Em seguida, várias aplicações foram desenvolvidas e mais detalhes podem ser obtidos nas referências [10,44].

Em 1988, Hafeman e colaboradores publicaram um artigo na *Science* apresentando o LAPS (Light-Addressable Potentiometric Sensor) como um novo dispositivo baseado no

ISFET [46]. Apresenta como principal vantagem a possibilidade de ser endereçado opticamente. Por exemplo, a habilidade de selecionar opticamente regiões espaciais da superfície do sensor permite múltiplas medidas potenciométricas a partir de um único dispositivo semicondutor. Basicamente, a estrutura do LAPS consiste em uma camada de nitreto, a qual entrará em contato com a solução, depositada em um substrato de silício levemente dopado. Para que o dispositivo funcione, é preciso que um potencial elétrico seja aplicado entre o substrato e a solução aquosa. Além disso, um conjunto de LEDs são acoplados ao dispositivo para gerar uma fotocorrente. Quando o silício absorve a luz em comprimento de onda apropriado, pares elétron-buraco são gerados. Esses portadores são separados pelo campo elétrico na camada de depleção. Elétrons movem-se em direção ao volume do silício, e os buracos se acumulam na interface formada entre o silício e o isolante. Portanto, a intensidade da corrente depende do potencial aplicado ao substrato, o qual também é influenciado pelo potencial de superfície devido a adsorção de prótons. Dessa forma, observa-se uma modulação da fotocorrente em função do valor de pH da solução [47].

Em 1983, J Van Der Spiegel e colaboradores relataram o funcionamento do primeiro EGFET (transistor de efeito de campo com porta estendida). Assim como o LAPS, o EGFET utiliza o mesmo princípio de funcionamento do ISFET, tendo como principal diferença o fato de que a porta não é fabricada diretamente na estrutura do MOSFET. Nesse trabalho, o EGFET foi inicialmente proposto como uma alternativa ao ISFET para a detecção ao mesmo tempo em um só dispositivo de várias substâncias. A estrutura do EGFET consistia em uma membrana conectada à um MOSFET através de um cabo coaxial. A estrutura da membrana e o MOSFET são fabricados em um substrato de silício e o material assim como as características utilizadas para a fabricação da membrana dependem da substância a ser detectada. Por exemplo, foram utilizados filmes de IrO_x , LaF_3 , AgCl e Ag_2S .

Em 2000, Li-Te Yin e colaboradores apresentaram a comunidade científica uma nova alternativa à fabricação do ISFET [33]. Ao contrário de J Van Der Spiegel, desenvolveram o

EGFET a partir da conexão entre uma membrana sensível a íons de hidrogênio e um MOSFET comercial, como por exemplo, o CD4007UB. Nesse primeiro trabalho, a membrana foi desenvolvida a partir de um filme fino de SnO_2 depositado por *sputtering* em um substrato de vidro coberto por uma camada de alumínio. Os primeiros resultados mostraram que esse dispositivo apresentou uma sensibilidade de 50 mV/pH.

A principal diferença do EGFET em relação ao ISFET é que para o primeiro não é necessário fabricar a estrutura do MOSFET. Conseqüentemente, os custos são reduzidos facilitando assim a fabricação de sensores de pH já que algumas etapas envolvidas no desenvolvimento da estrutura do MOSFET são excluídas. Além da alta sensibilidade apresentada pelo dispositivo outras características foram amplamente reconhecidas pela comunidade científica. Por exemplo, como o MOSFET comercial não é imerso na solução, ao contrário do ISFET, o mesmo não é danificado e pode ser reutilizado várias vezes; além do mais, os problemas relacionados ao encapsulamento do ISFET não são observados na fabricação do EGFET.

Essas características fizeram com que a nova abordagem para o desenvolvimento de sensores de pH e bio-sensores (EGFET) se tornasse uma alternativa viável à fabricação do ISFET. Portanto, em seguida, outros trabalhos foram desenvolvidos explorando tanto a otimização do dispositivo como sensor de pH como em aplicações envolvendo bio-sensores. Uma característica importante constatada é que os materiais geralmente utilizados no ISFET, para a fabricação das membranas sensíveis a H^+ , não apresentaram nenhuma resposta ao pH quando utilizadas em EGFETs [33,49]. Dessa forma, vários pesquisadores iniciaram pesquisas buscando novos materiais e métodos para a fabricação de membranas que pudessem ser aplicadas à sensores de pH. A tabela 2.1 apresenta um resumo de alguns dos resultados obtidos nos últimos anos relacionados a otimização do EGFET como sensor de pH.

Ano	Material	Técnica	Substrato	pH	Sensibilidade	Referência
2000	SnO ₂	Sputtering	Al / Vidro	2-12	50 mV/pH	[33]
2000	SnO ₂	Sputtering	Al / Silício	2-12	58 mV/pH	[34]
2001	ITO	Sputtering	Vidro	2-12	57 mV/pH	[35]
2001	TiN	Sputtering	Silício	2-10	57 mV/pH	[49]
2003	SnO ₂	Sol-gel	Silício	2-9	59 mV/pH	[36]
2004	a-BCxNy	Sputtering	Silício	2-11	46 mV/pH	[37]
2005	SiNWs	CVD	Silício	2-11	58 mV/pH	[51]

Tabela 2.1 - Resumo de alguns resultados a partir da fabricação do EGFET como sensor de pH

Desde do surgimento dos sensores de efeito de campo, vem sendo discutidas algumas características desejáveis para a fabricação de óxidos atuando como membrana seletiva a íons de hidrogênio. A princípio, os óxidos devem ser anfotéricos e preferencialmente apresentarem estabilidade quando imersos em soluções em uma ampla faixa de pH ($2 < \text{pH} < 12$). Nesse aspecto, vários óxidos foram estudados por tentativa e erro pois a instabilidade de óxidos em soluções ainda não é bem conhecida. Nota-se que, dependendo do processo de fabricação, alguns óxidos não podem ser utilizados em determinadas faixas de pH. Por exemplo, o SnO₂ depositado pela técnica sol-gel danifica-se quando imerso em solução com $\text{pH} > 9$ [36], comportamento não observado quando o material é depositado por *sputtering* [33,34]. Por outro lado, mesmo que depositado por sputtering, o W₃O₂ [52] danifica-se quando imerso em $\text{pH} > 7$, enquanto que, o Pb₂O₃ fabricado por sol-gel, apresenta uma estabilidade desejável [53,54].

A sensibilidade do sensor de pH é considerada uma das propriedades mais importantes. Teoricamente, espera-se que dispositivos por efeito de campo tenham uma máxima sensibilidade na ordem de 59 mV/pH. Deseja-se também que a resposta do sensor seja linear e constante em toda a faixa de pH ($2 < \text{pH} < 12$). Modelos teóricos e alguns

experimentos vem correlacionando algumas propriedades do material com a sensibilidade dos dispositivos [55-59]. Por exemplo, uma das características geralmente discutida, refere-se a forma estrutural do óxido. Em EGFETs utilizando o SnO_2 e o Pb_2O_3 , depositado por *sputtering* e sol-gel respectivamente, nota-se que a transição de fase do óxido de amorfa para a cristalina reduz a sensibilidade de 55 mV/pH para 30 mV/pH [53-54,59-60]. A partir de modelos teóricos, a cristalinidade do óxido é relacionada ao baixo número de sítios responsáveis pela adsorção dos íons de hidrogênio. Além do mais, observa-se que a resistividade do filme influencia na resposta do EGFET [61]. Por exemplo, os óxidos isolantes TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3NO_4 e Ta_2O_5 , geralmente utilizados para a fabricação do ISFET, apresentaram uma baixa sensibilidade quando utilizados como membrana seletivas em EGFETs, e enquanto que óxidos com alta condutividade, como por exemplo, filmes de SnO_2 dopado com Índio (ITO da sigla em inglês), apresentam respostas satisfatórias. A influência da condutividade vem sendo discutida através de modelos teóricos envolvendo resistores e capacitores. Entretanto, poucos experimentos foram realizados e uma explicação satisfatória ainda não é conhecida.

A primeira aplicação do EGFET como bio-sensor consistiu na detecção da acetilcolina através de uma reação enzimática com a acetilcolinesterase [62]. A acetilcolinesterase foi imobilizada em uma membrana de SnO_2 de tal maneira que a reação enzimática com a acetilcolina resultasse na liberação de H^+ . Consequentemente, a variação do pH foi facilmente detectada pelo EGFET. O bio-sensor apresentou um tempo de resposta de 100 segundos e uma resposta linear para concentrações de 1 até 2.5 mM de acetilcolina. Em seguida, outros bio-sensores foram fabricados.

2.4. Objetivo desse trabalho

O objetivo desse trabalho foi iniciar uma linha de pesquisa para o desenvolvimento tecnológico de bio-sensores a partir de dispositivos semicondutores. Para alcançar essa meta, inicialmente as pesquisas foram direcionadas para o desenvolvimento de dispositivos utilizando como propriedade para detecção e/ou quantificação o efeito de campo. A idéia principal da pesquisa consiste em desenvolver sensores de pH a partir da fabricação de EGFETs. O desenvolvimento de EGFETs inicia-se com a fabricação de membranas sensíveis a íons de hidrogênio. Dessa forma, os esforços foram concentrados na pesquisa e desenvolvimento de filmes finos com características adequadas para serem utilizados como membranas seletivas á íons de hidrogênio. Alcançado o sucesso na fabricação das membranas, é possível desenvolver diferentes tipos de dispositivos baseados no efeito de campo, pois a membrana é considerada como a base para o funcionamento do sensor. Em geral, tem-se relatado a fabricação do EGFET e ISFET utilizando óxidos depositados a partir da técnica de *sputtering*. Entretanto, essa técnica necessita de equipamentos de alto custo. Por outro lado, a realidade brasileira nos faz buscar métodos baratos e eficientes para a produção de materiais. Dentre os vários métodos de deposição conhecidos, nesse projeto de pesquisa utilizou-se a técnica denominada *sol-gel* e rota *pechini*. Inicialmente, filmes de SnO₂ e ZnO foram investigados como membranas sensíveis a íons de hidrogênio.

Capítulo 3

EGFET com Óxido de Estanho

Nesse capítulo serão apresentados os resultados relacionados à fabricação e caracterização de filmes finos de SnO_2 depositados em substrato de alumínio. Esses filmes foram caracterizados como membranas sensíveis a íons de H^+ acopladas ao MOSFET para o desenvolvimento de sensores de pH a partir do princípio de funcionamento do EGFET.

3.1. Introdução

O dióxido de estanho (SnO_2) é um material semicondutor com várias aplicações tecnológicas. Dentre as aplicações, podemos citar o uso em células solares, visores de telas de cristal líquido, dispositivo eletroquímicos, sensores de gás e como materiais integrantes em eletrodos utilizados em eletrooxidação de compostos orgânicos e inorgânicos [63-70]. Além dessas aplicações, recentemente o SnO_2 vem sendo bastante utilizado como membrana para o desenvolvimento de sensores de pH a partir do EGFET [33-36,59-62]. Os filmes de SnO_2 têm sido preparados por inúmeras técnicas de deposição. Destacam-se, a deposição química a partir da fase vapor (CVD), a evaporação térmica a vácuo, o bombardeamento iônico (*sputtering*) e a decomposição térmica, etc. Todas essas técnicas possuem alto custo quando comparados com outros métodos tais como Sol-Gel e Pechini [70-79]. Portanto, nesse trabalho, esses dois últimos métodos foram utilizados para a deposição de SnO_2 .

O método de Sol-Gel vem cada vez mais sendo utilizado para a deposição de vários tipos de filmes finos em diferentes substratos [56-59]. A obtenção de óxidos pela técnica de Sol-Gel apresenta grandes vantagens quando comparada com os métodos tradicionais para a deposição de filmes finos, tais como baixas temperaturas e baixo custo. A transição de um líquido (sol - solução ou suspensão coloidal) para um sólido (gel – di ou multifásico), origina a expressão Sol-Gel. Esta transição é basicamente um processo químico utilizado para preparar suspensões coloidais (partículas dispersas) a partir de soluções de precursores metálicos, tais como solução aquosa de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos.

O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc) e a dos alcóxidos [71]. O método Sol-Gel pode ser dividido em etapas sucessivas. São elas: hidrólise, policondensação, secagem e densificação. A primeira e a segunda fase ocorrem espontaneamente durante a fabricação do filme através do contato com o vapor de água da

atmosfera. A etapa de secagem consiste na eliminação do solvente, materiais orgânicos, álcool e o restante da água ou ligações de OH. A última fase, densificação, leva a formação de uma estrutura em rede e a redução dos poros. Uma descrição mais detalhada das reações químicas que ocorrem na técnica de Sol-Gel pode ser obtida nas referências [63,65,67,71,72].

A rota Pechini é um método alternativo e tem sido empregado para a decomposição térmica de precursores poliméricos [68-70]. A rota Pechini inicialmente foi desenvolvido para a obtenção de pós cerâmicos e posteriormente adaptado para a obtenção de filmes finos. A idéia geral da rota Pechini, denominado também Precursores Poliméricos, é a distribuição dos cátions ao longo da estrutura de uma cadeia polimérica, provendo assim um máximo de homogeneidade.

Primeiramente, as resinas de estanho obtidas pela rota Pechini e pelo método Sol-Gel foram caracterizadas utilizando-se a técnica denominada Análise Termogravimétrica e Termodiferencial (TGA/DTA). Em seguida, os filmes de SnO₂ depositados sobre substrato de alumínio foram caracterizados utilizando-se Difratoograma de Raios-X (XRD), Microscopia por Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Infravermelho. Finalmente, os filmes de SnO₂ foram utilizados para a fabricação de EGFETs, os quais foram caracterizados eletricamente.

3.2. Preprado das soluções precursoras

3.2.1. Método Sol-Gel

A solução de SnO₂, pelo método sol-gel, é preparada a partir da dissolução de 8.4g de dicloreto de estanho dihidratado [SnCl₂.2H₂O] dissolvido em 100 ml de etanol absoluto. Essa solução é aquecida e agitada em sistema de refluxo a uma temperatura de 80°C por um

período de 2 horas. Em seguida o solvente é evaporado da solução através do aquecimento sem o uso do refluxo. Para finalizar, adiciona-se 50 ml de etanol absoluto. Novamente a solução é aquecida por um período de 2 horas a 50°C. A obtenção do filme de SnO₂ a partir da solução pode ser realizada através da deposição da solução no substrato e em seguida o conjunto é aquecido em atmosfera ambiente ou em presença de oxigênio. A maioria dos trabalhos pesquisados sobre a técnica de Sol-Gel para a obtenção de SnO₂ tem o interesse na obtenção de filmes finos em sua forma cristalina. A fase amorfa do SnO₂ é citada como uma etapa para a obtenção do óxido. Dessa forma, a obtenção do SnO₂ amorfo utilizando a técnica de Sol-Gel ainda é pouco estudada.

3.2.2. Rota Pechini

Este processo baseia-se na formação de um quelato (tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos e nitratos dissolvidos em uma solução aquosa) e um ácido carboxílico, geralmente ácido cítrico [68]. A formação do quelato entre o ácido cítrico e o metal ocorre através da dissolução do sal do metal de interesse em uma mistura de ácido cítrico e etilenoglicol a aproximadamente 90°C, neste ponto o etilenoglicol permanece sem reagir. A etapa seguinte consiste na reação de poliesterificação entre os grupos hidroxil do etilenoglicol e os grupos carboxílicos do ácido, esta etapa ocorre em temperaturas a 120°C e dá origem à rede polimérica.

A partir das soluções precursoras os filmes podem ser obtidos por várias técnicas de deposição tais como, *dip-coating* ou pincelamento do substrato. Sendo o substrato uma placa de titânio, vidro ou alumínio dependendo apenas do objetivo. A resina depositada sobre o substrato é então calcinada em determinada temperatura para resultar em partículas de óxido. O aquecimento da resina a temperaturas acima de 400°C causa uma quebra das cadeias

poliméricas ocorrendo a pirólise. Então, a oxidação dos cátions e a formação do óxido ocorre durante a calcinação, geralmente realizada entre 500 e 900°C.

Durante a etapa de aquecimento todo o material orgânico é eliminado na forma de CO₂ e água. Sendo assim, a estrutura polimérica é quebrada com o processo de aquecimento resultando em estanho na forma SnO₂. Como resultado desta calcinação obtém-se um filme de óxido. Este método de preparação permite a obtenção, em poucas horas, de filmes uniformes, com superfícies homogêneas. Estas características fazem deste método uma maneira eficaz para a produção de filmes de óxidos que podem ser utilizados como sensores. Além de possuírem baixo custo de produção os filmes obtidos pela rota Pechini possuem a característica de fácil manuseio.

A preparação da resina de SnO₂ pode ser dividida em duas etapas: a) A primeira parte consiste na síntese do citrato de estanho a partir do ácido cítrico juntamente com o cloreto de estanho; b) na segunda etapa, a resina de estanho é obtida a partir da dissolução do citrato de estanho em etilenoglicol. Na primeira etapa, o citrato de estanho, cuja fórmula molecular é C₆H₆O₈Sn₂ (M = 445,44 g/mol), foi obtido partindo-se do ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O) e cloreto de estanho (SnO₂.2H₂O) na proporção de 1 : 2 mol. A massa de cloreto foi dissolvida na solução de ácido cítrico (0,25 mol l⁻¹) e, em seguida, adicionou-se NH₄OH 2,0 mol l⁻¹ gota a gota, com agitação e controle de pH até valores próximos de 3,0, havendo a formação de um precipitado branco. Atingindo-se o pH desejado, a mistura foi filtrada a vácuo obtendo-se o citrato de estanho; este foi mantido em estufa a 70°C por 24 horas para a secagem completa do sal [64,66,68]

Na segunda etapa, a resina precursora de estanho foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol em quantidades de 50% - 50% em massa a 65°C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 - 95 °C. Neste ponto, o citrato de estanho foi adicionado lentamente em proporção com o ácido cítrico de 1 : 3 em mol. Em seguida, adicionou-se HNO₃ concentrado gota a gota até a dissolução completa do sal. Nesta etapa foi

observado intenso desprendimento de NO_2 e acentuado aumento da viscosidade da solução, sendo obtida, então, uma resina de coloração amarelada. Esta resina foi utilizada para a obtenção de SnO_2 em substrato de alumínio.

Os filmes de SnO_2 depositado pela rota Pechini foram obtidos a partir da deposição da solução precursora em substrato de alumínio à temperatura ambiente. Para isso, a solução era depositada utilizando um pincel e aquecida à 100°C por 10 minutos. Esse processo era repetido até que o substrato fosse totalmente coberto. Em média, eram necessárias de três a quatro camadas de SnO_2 . Em seguida, as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas em uma atmosfera ambiente.

3.3. Caracterização termogravimétrica

Em geral, a técnica TGA/DTA é utilizada para investigar as transformações físicas e químicas sofridas pelo material em função da temperatura de aquecimento. Nesse trabalho, estamos interessados em determinar a temperatura na qual se inicia o processo de eliminação da matéria orgânica e de cristalização do filme. Portanto, o TGA/DTA das resinas de SnO_2 obtida pela rota Pechini e Sol-Gel foram obtidos. Em ambos os casos, o experimento foi realizado a uma taxa de 10°Cmin^{-1} em atmosfera ambiente.

Os dados de TGA apresentados na figura 3.2, referente rota Pechini, indicam uma perda de massa significativa até a temperatura de 550°C , mostrando que acima desta temperatura toda a matéria orgânica presente na resina é decomposta. A análise DTA apresenta um pico exotérmico em 450°C , relacionado ao início do processo de cristalização. Podemos concluir que os filmes de SnO_2 fabricados pela rota de Pechini e aquecidos em temperaturas acima de 450°C apresentaram uma estrutura cristalina e ausência de material orgânico.

Figura 3.2 - Análise TGA/DTA da solução utilizada para a deposição de filmes de SnO₂ obtida pelo método de Pechini. O experimento foi realizado a uma taxa de 10°Cmin⁻¹ em atmosfera ambiente.

A figura 3.3 apresenta os resultados de TGA/DTA para a solução precursora de SnO₂ pelo método Sol-Gel. Os resultados mostram uma perda de massa de 60% até uma temperatura de 40°C. Nesta região, a análise DTA apresenta um pico exotérmico relacionado à evaporação do solvente. Uma perda de massa relativamente insignificante é observada na faixa entre 250°C a 300°C. Entretanto, acima de 400°C não há perda de massa, indicando a completa decomposição do solvente. A partir dos resultados da análise TGA/DTA pode-se inferir que uma temperatura entre 250 e 300°C deve ser utilizada para a fabricação da membrana de SnO₂ pelo método Sol-Gel. Entretanto, a partir da análise DTA não é possível determinar a temperatura em que se inicia o processo de cristalização.

3.4. Caracterização estrutural

A estrutura dos filmes de SnO₂ depositados sobre substratos de alumínio utilizando o método Sol-gel e a rota Pechini foram caracterizada utilizando-se XRD. A figura 3.4

apresenta os resultados do espectro de raios-X das amostras fabricadas pelo método Pechini. Os resultados de XRD mostram que os filmes calcinados em temperaturas superiores a 400°C apresentam uma estrutura de SnO₂ denominada cassiterita. A estrutura cassiterita apresenta picos (110), (101), (200) e (211). Entretanto, em nossas análises só é possível observar os dois primeiros devido ao fato de que os picos de alumínio em 38° e 44° se sobrepõem aos picos provenientes do substrato. Pode-se observar que o processo de cristalização inicia-se em 300°C e que uma cristalização relevante é observada a partir de 400°C.

Figura 3.3 – Análise TGA/DTA da solução utilizada para a deposição de filmes de SnO₂ obtida pelo método Sol-gel. O TGA/DTA foi realizado a uma taxa de 10°Cmin⁻¹ em atmosfera de ar sintético

A figura 3.5 apresenta os espectros de XRD das amostras de SnO₂ em forma de pó obtidas pelo método de Sol-gel. Esses foram obtidos através de uma raspagem dos filmes calcinados em diferentes temperaturas. Quando calcinadas em temperaturas acima de 300°C observa-se o início da cristalização. De acordo com o padrão relatado na literatura identificamos os picos como sendo correspondentes ao do SnO₂ cristalino na estrutura da cassiterita, com $a = 4.72 \text{ \AA}$ e $b = 3.17 \text{ \AA}$ [64,66,68]. Nesta estrutura os picos 26.18, 33.53 e 51.59 são catalogados com a máxima intensidade. Observamos que as amostras estão de acordo com o padrão quando calcinadas em temperaturas acima de 400°C. Em temperaturas

abaixo de 200°C o SnO₂ está em sua estrutura amorfa. Esses resultados estão de acordo com os apresentados pelo TGA/DTA.

Figura 3.4 - Espectros de XRD para as amostras de SnO₂ calcinadas em diferentes temperaturas, (a) 300, (b) 350 (c) 400 e (d) 500°C

Figura 3.5 - Espectros de XRD para as amostras de SnO₂ calcinadas em diferentes temperaturas, (a) 200, (b) 300 (c) 400 e (d) 500°C

3.5. Caracterização da superfície

A superfície e a espessura dos filmes de SnO_2 depositados sobre substratos de alumínio utilizando os métodos Sol-gel e Pechini foram caracterizadas utilizando-se MEV. O principal interesse em utilizar o MEV é a possibilidade de verificar a presença de buracos que possam danificar a operação do dispositivo. As figuras 3.6 apresentam as micrografias dos filmes de SnO_2 depositados através da rota Pechini e pelo método Sol-Gel calcinados a 300°C e 200°C respectivamente. São apresentadas ampliações de 100 à 150000 vezes em relação ao tamanho normal. Na figura 3.6-a observa-se que a superfície dos filmes apresentam homogeneidade e uma morfologia do tipo “barro-rachado”, características dos filmes de óxidos obtidas por tratamento térmico [66]. Para os filmes depositados por sol-gel observa-se uma não homogeneidade na formação dos filmes (3.6-e-f). Acredita-se que a principal diferença entre os dois métodos de deposição esteja relacionada à viscosidade das soluções utilizadas. Para ambos as técnicas, as figuras 3.6-c-d-g-h com ampliação acima de 5000 vezes apresentam rachaduras na superfície dos filmes. Entretanto, através desses resultados não é possível identificar se essas rachaduras se estendem até o substrato. Além disso, não foi possível obter a espessura do filme, através de medidas laterais de MEV, pois os mesmos não apresentaram um bom contraste visual com o substrato.

3.6. Caracterização com IR

As amostras em forma de pó, obtidas pelo método sol-gel, calcinadas em diferentes temperaturas como discutido anteriormente, foram analisadas pela técnica de FTIR, e os resultados são apresentados na figura 3.7.

Figura 3.6 - Microscopia eletrônica das amostras de SnO_2 preparada pelo método (a-d) Sol-gel e (e-h) rota Pechini.

No espectro da solução a 25°C, uma banda em 3700-2500 cm⁻¹ está relacionada com os grupos de OH. Os picos observados na região de 1000 cm⁻¹ correspondem a ligações de carbono, indicando a presença do solvente. Com o aumento da temperatura observamos que os picos em 1000 cm⁻¹ desaparecem em 200°C. A banda em 700-450 cm⁻¹ está relacionada com as vibrações do Sn.

Figura 3.7 - Análise de FTIR das amostras de SnO₂ em forma de pó obtido pela técnica Sol-Gel em diferentes temperaturas.

Através dos dados apresentados pela análise de TGA/DTA, XRD e FTIR concluímos que podemos obter um filme de SnO₂ amorfo e sem componentes orgânicos a partir da técnica de Sol-Gel utilizando uma temperatura de calcinação entre 200 e 300°C. O único inconveniente é que não podemos verificar a presença ou não do Cloro (Cl), originalmente presente na solução precursora. Além disso, através da análise de MEV confirmamos a deposição não homogênea dos filmes de SnO₂ sobre o substrato de alumínio e verificamos também a presença de buracos na superfície do filme que podem danificar o funcionamento do dispositivo.

Para as amostras de SnO_2 fabricadas pela rota Pechini não foram realizados experimentos para a caracterização por FTIR. Entretanto, observa-se que os filmes calcinados entre 300°C e 350°C apresentam uma coloração negra indicando a presença de material orgânico. Acima dessas temperaturas, visualmente o filme torna-se transparente. Baseado nos resultados apresentados pelas técnicas TGA, DTA e XRD observamos que o processo de cristalização e a decomposição de toda matéria orgânica presente no filme ocorre simultaneamente em aproximadamente 400°C . Essa característica dificulta a obtenção de filmes com uma estrutura amorfa e pura de SnO_2 a partir do método Pechini. Além disso, os resultados de MEV apresentam a presença de rachaduras na superfície do filme. É importante lembrar que há um grande interesse da comunidade científica em se obter filmes de SnO_2 na forma cristalina, enquanto que, em sua forma amorfa ainda há pouco estudo sendo realizado.

3.7. Caracterização elétrica

Foram fabricados EGFETs com filmes de SnO_2 obtidos a partir da técnica Sol-Gel. Esses dispositivos foram imersos em soluções com diferentes valores de pH e caracterizados eletricamente. Os dados não serão apresentados, mas observou-se que o dispositivo não responde a variações de pH, ou seja, a corrente entre o dreno e a fonte do transistor é sempre a mesma independente do valor do pH. As justificativas para esse comportamento são: (a) Primeiramente, devido à porosidade do filme não foi possível fabricar nenhum dispositivo em que o substrato não entrasse em contato com a solução. (b) Acredita-se também que os filmes de SnO_2 não aderiam bem ao substrato e eram dissolvidos quando imersos em soluções aquosas. Dessa forma, todas as respostas correspondem ao sinal elétrico do substrato de alumínio em contato com as soluções. Portanto, a técnica de deposição por sol-gel foi descartada no primeiro momento.

Por outro lado, foram desenvolvidos filmes de SnO_2 obtidos a partir da rota Pechini com o objetivo de caracterizar a resposta elétrica do EGFET em função da concentração de íons de H^+ . Os filmes foram calcinados em temperaturas de 400, 450 e 500°C por 1 hora em atmosfera ambiente. As curvas de corrente versus tensão foram obtidas com o dispositivo imerso em soluções com pH entre 2 e 12.

A figura 3.8 apresenta a curva de caracterização elétrica do dispositivo em função do pH da solução. Em (a) o EGFET está operando na região de saturação com V_{GS} igual a 3 V e V_{DS} variando de 0 a 5 V e em (b) o EGFET está operando na região de não saturação com $V_{\text{DS}} = 0.2$ V e V_{GS} variando de 0 a 5V. Os resultados acima podem ser interpretados se obtivermos uma relação direta com o pH. A partir dos dados apresentados pela figura 3.8-a podemos obter uma relação entre a raiz quadrada da corrente I_{DS} em função do pH da solução de acordo com a equação discutida no apêndice A.

Assim, a figura 3.9-a mostra que o EGFET possui uma relação linear da raiz quadrada de I_{DS} em função do pH. Além disso, a sensibilidade do EGFET pode ser determinada a partir dos resultados apresentados na figura 3.8-b. Com a corrente do MOSFET I_{DS} igual 0.4 mA podemos obter uma relação entre a tensão de referência e o pH da solução, como discutida no apêndice A. A curva de V_{Ref} versus o pH é mostrada na figura 3.9-b. A partir dos dados apresentados, é possível obter uma sensibilidade de 33mV/pH para o EGFET desenvolvido com uma membrana de SnO_2 obtida pelo método Pechini calcinada à 400°C. A princípio, a baixa sensibilidade pode ser relacionada com a estrutura cristalina do SnO_2 .

As figuras 3.10 e 3.11 apresentam os resultados para as membranas calcinadas a 450 e 500°C, respectivamente. Observa-se que a melhor resposta do EGFET foi alcançada com a membrana de SnO_2 calcinada a 400°C. Com o aumento da temperatura de calcinação observamos uma resposta cada vez pior. A dificuldade em se obter filmes com uma estrutura amorfa e sem a presença de compostos orgânicos, através do método Pechini, dificulta a utilização deste método para a fabricação de sensores e bio-sensores baseados no EGFET.

Figura 3.8 - Curva de resposta do SnO₂ EGFET. Em (a) apresenta o EGFET operando na região de saturação e (b) linear A membrana de SnO₂ foi obtida pela rota Pechini e calcinada a 400°C.

Caso encontremos uma alternativa para a redução da temperatura de processamento da membrana com o objetivo de desenvolvermos uma estrutura amorfa e pura, o método Pechini se mostra eficiente pelo sentido de que a membrana de SnO₂ pode ser utilizada na faixa de pH entre 2 a 12. Ao contrário do trabalho apresentado na literatura, em que o EGFET utilizando SnO₂ pelo método sol-gel, funciona linearmente apenas até um limite superior de pH igual a 9 [36,80]. Acima desse valor, há degradação do dispositivo, fato que não ocorre em nosso caso.

Em resumo, o método Pechini se mostra um método de baixo custo, entretanto a resposta do EGFET precisa ser otimizada.

Figura 3.9 - Relação entre a raiz quadrada da I_{DS} em função do pH para o SnO_2 EGFET. A membrana de SnO_2 foi obtida pela rota Pechini a 400°C .

Figura 3.10 - Curva de resposta do SnO₂ EGFET. Em (a) apresenta o EGFET operando na região de saturação e (b) não saturação. A membrana de SnO₂ foi obtida pela rota Pechini a 450°C.

Figura 3.11 – Curva de resposta do SnO₂ EGFET. Em (a) apresenta o EGFET operando na região de saturação e (b) não saturação. A membrana de SnO₂ foi obtida pela rota Pechini a 500°C.

3.8. Teste do efeito do substrato

Nas secções anteriores apresentamos os resultados relacionados à resposta do EGFET a partir de filmes de óxido de estanho (SnO_2) depositados pela técnica Sol-Gel em substratos de alumínio e aquecidas em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que não era possível utilizar esses filmes como membrana sensíveis a íons de hidrogênio para o EGFET porque em geral apresentam uma característica porosa. Desse modo, quando imerso em solução, o substrato de alumínio entra em contato com a solução mascarando o sinal elétrico. Como consequência, observa-se que o sinal medido é o mesmo obtido quando apenas o filme de alumínio é utilizado como membrana seletiva. Para tentar solucionar esse problema o substrato de vidro foi escolhido para a fabricação de filmes de SnO_2 ao contrário do substrato de alumínio. Além disso, para melhorar a aderência do filme ao substrato, as amostras de SnO_2 foram depositados utilizando a técnica de *spray pyrolysis* [79-83]. Essa técnica permite controlar a temperatura de aquecimento do substrato durante a deposição resultando assim em filmes com melhor aderência ao substrato. Serão apresentado os resultados referentes a fabricação e caracterização de filmes de SnO_2 em substrato de vidro. Novamente, as técnicas de difração de raios-X, e medidas de corrente elétrica em função da tensão aplicada foram utilizadas para a caracterização.

3.8.1. SnO_2 por Spray Pyrolysis

A solução de SnO_2 é preparada como discutida no início do capítulo (secção 3.2.1). Em seguida, a solução foi utilizada para a fabricação dos filmes de SnO_2 em substrato de vidro a partir da deposição por *spray pyrolysis*. Nessa etapa inicial, a temperatura de aquecimento do substrato foi de 200°C . Em seguida, esses filmes foram tratados por uma hora

a temperatura de 300, 400 e 500°C em atmosfera de oxigênio para estudar a dinâmica de cristalização em função da temperatura. A figura 3.12 apresenta os espectros de XRD das amostras de SnO₂ depositados em um substrato de vidro. Nota-se que acima de 300°C o filme apresenta uma estrutura cristalina. A partir desses resultados, observa-se a formação do filme de SnO₂ em três diferentes direções de cristalização, tendo o plano (110) com maior intensidade.

Figura 3.12 - Espectros de XRD para as amostras de SnO₂ depositadas em substrato de vidro a partir da técnica de *spray pirolisis* onde o substrato é mantido a 200°C. Em seguida os filmes são tratados em atmosfera de oxigênio por uma hora em diferentes temperaturas (a) 300°C, (b) 400°C, e (c) 500°C.

A figura 3.13 apresenta os resultados de obtidos para uma temperatura de substrato igual a 200 °C, e posterior tratamento a 500°C. As correntes entre o dreno e a fonte (I_{DS}) do MOSFET foram determinadas em função da tensão aplicada (V_{DS}) a esses contatos, quando o filme de SnO₂ é imerso em diferentes valores de *pH*. É importante comentar, que a membrana

de SnO_2 é inserida primeiramente em pH igual 2 e em seguida em soluções com maiores valores de pH . Uma tensão de 3.0 Volts é aplicada ao eletrodo de referência V_{REF} .

Figura 3.13 - Curva de $I_{\text{DS}} \times V_{\text{DS}}$ para diferentes valores de pH . O detalhe mostra a relação entre a raiz quadrada de I_{DS} em função de pH . Os filmes de SnO_2 foram fabricados por *spray pyrolysis* com o substrato aquecido a 200°C e em seguida ratados à 500°C em atmosfera de oxigênio por uma hora.

Observa-se claramente que a corrente I_{DS} varia de intensidade dependendo do valor do pH da solução. Por exemplo, à medida que o pH varia de 2 a 12 o valor de I_{DS} reduz de 1,8 para 1,2 mA. A partir desses resultados pode-se verificar uma relação linear entre a raiz quadrada de I_{DS} e os valores de pH como mostra o detalhe na figura 3.13. Em seguida, as medidas de I_{DS} com V_{DS} constantes foram realizadas para determinar, a partir da relação linear entre V_{REF} e pH , o valor da sensibilidade do dispositivo. Entretanto, os resultados mostram que a membrana perdeu a sensibilidade após as primeiras medidas, como mostra a figura 3.14.

Figura 3.14 - A segunda série de medias da curva de $I_{DS} \times V_{REF}$ para diferentes valores de pH . O EGFET foi desenvolvido utilizando a membrana de SnO_2 fabricada a 200°C e aquecida a 500°C por 1 hora.

Para verificar a de perda da sensibilidade, a resposta do dispositivo foi novamente medida em função do pH . O detalhe na figura 3.14 mostra que a corrente não mais depende do valor de pH como anteriormente. Por outro lado, para as amostras obtidas por Sol-gel, depositadas em substrato de alumino, observa-se que a corrente permanece em 1,3 mA independente do valor de pH . Dessa forma, de alguma maneira a solução está entrando em contato com o substrato pela presença de poros ou pelo fato do filme de SnO_2 ter se soltado do substrato. Entretanto, para amostras depositadas em substrato de vidro observa-se que a corrente apresenta um valor próximo a 1,5 mA (ver figura 3.14). Esse valor é diferente da corrente medida quando somente o substrato de vidro é imerso em solução de pH .

Com o objetivo de obter mais informações sobre quais parâmetros podem influenciar na operação do dispositivo, uma caracterização elétrica foi realizada na amostra antes e depois do teste com soluções de pH . A figura 3.15-a apresenta a corrente elétrica medida (no escuro) a partir de contatos fabricados nas extremidades do filme antes e depois de imerso em solução de pH . Observa-se que a corrente no escuro medida após a imersão da membrana em solução

de pH aumenta por um valor de aproximadamente 250 vezes. Além disso, foi também realizada a caracterização elétrica da amostra sob influência de radiação UV como mostra a figura 3.15-b. Basicamente, observa-se que a corrente elétrica varia em intensidade com a iluminação a partir de radiação ultravioleta.

Figura 3.15 - Caracterização elétrica (no escuro) do filme de SnO_2 depositado sobre vidro por *spray pyrolysis* à $T_s = 200^\circ\text{C}$ e $T_A = 400^\circ\text{C}$. Essas medidas foram realizada antes e depois do teste em soluções com pH variando de 2 à 12. (a) Corrente versus tensão no escuro e (b) fotocorrente sob iluminação com radiação no ultravioleta.

A dinâmica da corrente elétrica é caracterizada por aumento da corrente com iluminação seguida por uma redução da corrente quando cessa-se a iluminação. A intensidade da corrente aumenta para maiores valores de tensão V_{AB} . Como as curvas foram obtidas antes e depois do teste em solução de pH pode-se inferir que mesmo depois que a amostra foi imersa na solução o filme ainda está presente no substrato. Resultados similares (não apresentados aqui) foram obtidos com outra amostra fabricada nas mesmas condições, com exceção que a temperatura de tratamento foi de $400^{\circ}C$. Para evitar que a amostra estragasse em solução com pH 12, o dispositivo foi testado em soluções com pH desde 2 até 10. Observou-se uma baixa sensibilidade comparada a amostra anterior. Entretanto o mesmo comportamento foi observado na segunda série de medidas. Observa-se também que a corrente no escuro dos filmes de SnO_2 aumenta depois de imersos em solução para teste. Encontra-se reportado na literatura que filmes de SnO_2 fabricados por *sol-gel* como membrana seletiva do EGFET podem ser utilizados em soluções com pH desde 2 até 9. Acima desse valor o filme de SnO_2 reage com a solução danificando o dispositivo [36]. Concluimos assim que o EGFET perdeu a sensibilidade aos íons de hidrogênio depois de imerso em solução de pH igual a 10. Ainda não temos uma explicação para o aumento da corrente de escuro e sob iluminação depois de imerso em soluções com diferentes pH . Um experimento mais detalhado deve ser realizado para investigar as possíveis causas.

Esses resultados mostraram que a membrana de SnO_2 depositada sobre vidro (ao contrário do substrato de alumínio) apresenta uma resposta à concentração de íons de hidrogênio presentes na solução. Entretanto, nota-se que a membrana perde a sensibilidade depois de imersas em soluções básicas ($pH > 10$). Através de medidas elétricas realizadas no escuro e sob iluminação com UV observa-se que o filme ainda está presente no substrato mesmo depois da imersão em solução com diferentes valores de pH . Desse modo, acredita-se que a perda de sensibilidade não está associada à corrosão do filme de SnO_2 .

Em comparação com os resultados obtidos com EGFETs, usando o SnO₂ depositado em alumínio pela técnica sol-gel, pode-se considerar um progresso no desenvolvimento de EGFETs com a troca do substrato. Mas por outro lado, ainda é necessário otimizar os parâmetros referente à deposição por *spray pyrolysis*, assim como garantir uma reprodutibilidade na fabricação das amostras. Desse modo, outras amostras de SnO₂ em substrato de vidro poderão ser fabricadas para reproduzir o comportamento da perda de sensibilidade quando imerso em soluções com *pH* maior que 10. Além disso, como será discutido a seguir, acredita-se que a condutividade influencia na resposta do EGFET e mesmo com uma estrutura cristalina pode-se obter alta sensibilidade como sensor de pH. Desse modo, como perspectivas futuras propõe a fabricação de filmes de SnO₂ dopados para o desenvolvimento de membranas [84-89].

3.8.2. SnO₂ dopado com fluor: FTO

Durante o primeiro ano do projeto foram adquiridos filmes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) depositados sobre vidro para serem utilizados como substratos para a fabricação de óxido de zinco (ZnO) e estanho (SnO₂). Entretanto, antes da deposição desses óxidos, os filmes de FTO foram caracterizados como membranas sensíveis a íons de hidrogênio a partir do EGFET. Os filmes de FTO com uma área de aproximadamente 1 x 1 cm² apresentam uma estrutura cristalina e resistência elétrica na ordem de 10 Ohms/cm. O padrão do espectro de raios-X do filme de FTO é mostrado na figura 3.16. Todos os picos foram identificados como picos característicos do filme de FTO [84-89]. Além disso, nota-se que o filme apresenta uma característica policristalina onde a reflexão (110) é relativamente maior que a reflexão em (200). A razão entre a intensidade dos picos de reflexão (110) e (200) (I_{110}/I_{101}) é na ordem 4, indicando um crescimento preferencial na direção (110).

Figura 3.16 - Espectro de raios-X do filmes comercial de óxido de estanho dopado com flúor. Nota-se claramente que o filme possui uma estrutura cristalina.

A figura 3.17 apresenta a fotografia microscópica obtida por MEV dos filmes de FTO. Observa-se claramente que os filmes apresentam um denso empacotamento de grãos com estruturas semelhantes. Nota-se claramente que o filme apresenta uma homogeneidade superior aos filmes de SnO_2 depositados por sol-gel e discutidos nas secções 3.5.

Figura 3.17 - Fotografia microscópica obtida por MEV dos filmes de FTO depositado em vidro.

Além do mais, o filme não apresenta poros, o que também não prejudicaria o funcionamento do EGFET pois os mesmos foram depositados em vidro. Em complemento, a espessura do filmes de aproximadamente 15 μm é obtida através de uma imagen lateral do filme, como mostra a figura 3.18.

Figura 3.18. Fotografia microscópica obtida por MEV dos filmes de FTO depositado em vidro.

A figura 3.19 apresenta as medidas de I_{DS} em função de V_{DS} quando a membrana é imersa em diferentes valores de pH . Observa-se uma separação da corrente de I_{DS} para diferentes valores de pH . A partir desses resultados, pode-se plotar a relação entre a raiz quadrada de I_{DS} e o valor de pH , em que uma variação de aproximadamente 15 mA é observado quando o valor de pH varia entre 2 e 12.

A sensibilidade do FTO pode ser determinada a partir dos dados de I_{DS} versus V_{REF} para $V_{\text{DS}} = 0.3$ Volts, como mostra a figura 3.21. Enquanto que, escolhendo $I_{\text{DS}} = 2\text{mA}$, a figura 3.22 apresenta a curva de V_{REF} em função do valor de pH . Observa-se uma sensibilidade de 55 mV/pH.

Figura 3.19 - Curva de resposta do SnO_2 EGFET dopado com flúor operando em regime de saturação utilizando V_{GS} igual a 3 Volts

Figura 3.20 - A raiz quadrada de I_{DS} em função do valor de pH .

Figura 3.21 - Curva de resposta do SnO₂ EGFET dopado com flúor operando em regime linear com $V_{DS} = 3.0$ Volts.

Figura 3.22 - Curva de sensibilidade do FTO EGFET como sensor de pH . Apresenta uma sensibilidade na ordem de 55 mV/pH no intervalo de pH de 2 à 12.

É importante ressaltar que os filmes de FTO mesmo depois de imersos em soluções básicas e ácidas mantêm a mesma performance e nenhum dano é observado.

3.9. Conclusão

Inicialmente foram desenvolvidas membranas de SnO_2 obtida por Sol-Gel em diferentes temperaturas (100 a 400°C). Os filmes foram testados como sensores utilizando o EGFET. Entretanto, não obtivemos nenhuma resposta que possa ser apresentada. O EGFET responde sempre da mesma maneira, independente do valor de pH da solução. Acreditamos que a presença de poros inibe o funcionamento do sensor. Filmes de SnO_2 também foram fabricados a partir da rota Pechini. Nesse caso, a melhor resposta do EGFET foi alcançada com a membrana de SnO_2 calcinada a 400°C. A rota Pechini se mostra eficiente pelo sentido de que a membrana de SnO_2 pode ser utilizada na faixa de pH entre 2 a 12. Ao contrário do trabalho apresentado na literatura, onde EGFET e ISFET utilizando SnO_2 pelo método sol-gel, funciona linearmente apenas até um limite superior de pH igual a 9. Acima desse valor, há degradação do dispositivo, fato que não ocorre em nosso caso. Em resumo, o método Pechini se mostra um método de baixo custo, entretanto a resposta do EGFET precisa ser otimizada. Os filmes de FTO foram caracterizados como membranas sensíveis a íons de hidrogênio a partir do EGFET. A partir dos resultados experimentais apresentados, pode-se concluir que mesmo em sua forma cristalina o óxido de estanho dopado com flúor apresenta uma sensibilidade de 55mV/pH. Por outro lado, pode-se inferir que a alta condutividade do filme de FTO é uma propriedade importante para a operação do dispositivo. Em artigos publicados recentemente é possível encontrar de maneira superficial a influência da resistividade da membrana para a operação do EGFET [90,91]. Acredita-se que a baixa condutividade pode reduzir a sensibilidade do dispositivo quando conectada ao MOSFET comercial. Esse comportamento não é observado no ISFET, pois a membrana seletiva é depositada diretamente na estrutura do MOSFET. Entretanto, poucos experimentos relacionados à resistividade do filme têm sido apresentados.

Capítulo 4

EGFET com Óxido de Zinco

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir da fabricação e caracterização de filmes finos de ZnO depositados em substrato de alumínio. Em seguida, esses filmes foram utilizados como membranas seletivas a íons de hidrogênio e acoplada a um MOSFET comercial para o desenvolvimento de sensores de pH .

4.1. Introdução

Os filmes de ZnO têm atraído significativa atenção pois, dependendo da aplicação, podem ser fabricados apresentando diferentes propriedades ópticas e elétricas. Por exemplo, suas propriedades elétricas podem ser modificadas por várias ordens de grandeza por tratamento térmico com hidrogênio ou por um apropriado processo de dopagem [92,93]. O ZnO é considerado por muitos pesquisadores um versátil material semicondutor, o qual exibe uma interessante combinação entre as propriedades piezoelétrica, elétrica, óptica e térmica. Dessa forma, essas propriedades têm sido aplicadas no desenvolvimento de um grande número de dispositivos nas áreas de eletrônica e optoeletrônica, tais como sensores de gases, osciladores ultra-sônicos, eletrodos transparentes em células solares e tantos outros. Por exemplo, o ZnO é sensível a uma grande variedade de gases em temperaturas moderadas, com uma satisfatória estabilidade. Portanto, filmes de ZnO podem substituir os materiais SnO_2 e ITO não somente por suas propriedades elétricas e ópticas mas também por sua excelente estabilidade em uma atmosfera de hidrogênio. Diferentes técnicas de deposição têm sido utilizadas para produzir filmes finos puros de ZnO, incluindo sputtering, epitaxia por feixe molecular, deposição por laser pulsado, spray pyrolysis e sol-gel. A técnica de sol-gel apresenta características distintas em relação às essas técnicas devido a sua baixa temperatura de cristalização, habilidade para controlar a microestrutura através de processos químicos, habilidade de deposição uniforme, controle de composição e capacidade de cobertura de grandes áreas [94-97]. Por exemplo, em 2003, B.J Norris e colaboradores fabricaram um transistor de filme fino transparente (TTFT, sigla em inglês) em que a camada correspondente ao canal é obtida através de uma deposição por spin-coating [94]. Nesse caso, uma solução química, a partir do nitrito de zinco, é utilizada como precursora. Outras técnicas têm surgido para a fabricação de filmes finos de ZnO. Por exemplo, S.J Chen e colaboradores relataram um simples método para preparar filmes finos de ZnO em uma estrutura monocristalina

utilizando a técnica de evaporação através de um aquecimento resistivo seguido por etapas envolvendo tratamento térmico [98]. A principal vantagem nessa abordagem é a possibilidade em obter filmes mais puros de ZnO pois uma fonte de Zn pura pode ser utilizada e nenhuma impureza é adicionada durante o processo.

Em 2007, Kazuto e colaboradores investigaram o ZnO dopado com Mg como uma membrana sensível a íons de hidrogênio [99,100]. Nesse caso, uma camada de $\text{Zn}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}$, depositado através da técnica de epitaxia por feixe molecular, é utilizado como componente responsável pela detecção de pH através do ISFET. As características de corrente na região linear mostrou um deslocamento da tensão limiar do transistor quando imerso em solução aquosa ($5.5 \leq \text{pH} \leq 9.0$) relacionada à adsorção/deadsorção de prótons na membrana. A sensibilidade do ISFET foi determinada em 40 mV/pH. Além disso, observou-se que o dispositivo apresentou uma sensibilidade de 20 $\mu\text{A}/\text{pH}$ operando como um amperímetro. S. M. Al-Hilli e colaboradores relataram a utilização do ZnO em uma estrutura *nanorod* (nanobastão) como sensor de pH [101,102]. Observou-se uma resposta linear quando imersos em soluções com o pH variando de 4 a 12, sugerindo que a estrutura possui um alto número de sítios de ligações. Em 2007, Kang e colaboradores fabricaram um transistor caracterizado por uma alta mobilidade de elétrons (HEMT, sigla em inglês) a partir de uma estrutura de AlGaIn/GaN. A estrutura foi fabricada utilizando a técnica denominada epitaxia por feixe molecular. Em seguida, o ZnO em uma estrutura monocristalina foi depositado pelo método desenvolvido por Pacholski e colaboradores [103]. A partir dessa técnica, as estruturas de *nanorods* de ZnO foram integradas no sensor formado a partir de AlGaIn/GaN HEMT para serem utilizado para a detecção de glicose. É interessante ressaltar que devido ao alto ponto isoelétrico (IEP) por volta de 9.5, o ZnO é apropriado para a adsorção de proteínas ou enzimas com baixo ponto isoelétrico tal como a glicose (IEP $\sim$ 4.2). Por exemplo, em soluções fisiológicas com pH igual a 7.4 a cargas positivas do ZnO possibilitam um ambiente amigável para a imobilização da GOx carregada negativamente [104-106].

É importante destacar que durante o início das pesquisas o ZnO ainda não tinha sido investigado como sensor de pH. Apresentaremos a seguir, as etapas da pesquisa desenvolvidas para a otimização do ZnO como membrana sensível a *pH*. Os resultados relacionados ao ZnO como sensor de pH foram publicados em 2005 na revista *Applied Physics Letter* e representa um dos primeiros trabalhos descrevendo o funcionamento do sensor de pH a partir de ZnO utilizando o EGFET como plataforma.

Dentre as várias técnicas para deposição de óxidos, escolhemos a técnica de Sol-Gel. Esta técnica se mostra eficiente devido principalmente ao seu baixo custo e fácil fabricação [71,73,107-111]. A priori, como discutido no capítulo anterior, acreditou-se que uma das características primordiais necessárias à membrana, para que o EGFET tenha uma alta sensibilidade, é que a mesma apresente uma estrutura amorfa. Entretanto, assim como o SnO₂, a fabricação de filmes de ZnO vem sendo bastante estudada em sua estrutura cristalina, muito pouco trabalho pode ser encontrado discutindo sua forma amorfa. Além do mais, como foi discutido na secção 3.10, ao longo das pesquisas notou-se que a estrutura amorfa é desejável mas não primordial ao desenvolvimento de sensores de pH.

Podemos dividir o estudo do ZnO em três etapas: (a) a primeira etapa consiste na preparação do precursor orgânico de ZnO. Esta solução é utilizada na obtenção dos filmes pela técnica de Sol-Gel. (b) A segunda etapa consiste na obtenção e caracterização dos filmes de ZnO. Os filmes foram depositados sobre um substrato de alumínio e calcinados em diferentes temperaturas. (c) A última etapa consiste em obter a resposta elétrica do sensor de pH utilizando o ZnO tendo o EGFET como plataforma.

Com o objetivo de determinar uma possível temperatura para transição da fase amorfa para a cristalina do ZnO, a solução precursora foi caracterizada utilizando as técnicas de TGA/DTA. As amostras de ZnO obtidas a partir da solução precursora em forma de pó calcinados em diferentes temperaturas foram caracterizadas através das técnicas de XRD e

FTIR. A primeira nos traz informações sobre a estrutura cristalina do óxido, enquanto que, a segunda nos permite determinar a presença ou não de compostos orgânicos. A partir dos resultados obtidos pelo TGA/DTA, XRD e IR podemos determinar sob qual temperatura podemos obter um filme de ZnO amorfo e puro, caso seja possível. Depois de caracterizadas as amostras, o ZnO EGFET foi caracterizado a partir de suas curvas elétricas. Para isso o ZnO EGFET é imerso em solução de pH entre 2 a 12 e as curvas I_{DS} versus V_{DS} e I_{DS} versus V_{GS} são obtidas.

4.2. Soluções precursoras

Uma das maneiras para obter a solução orgânica do precursor de ZnO é pela dissolução do zinco dihidratato $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ em etanol $[C_2H_6]$. Baseado em diferentes trabalhos [107,109] dissolvemos 13,7 g de Zinco Dihidratato em 100 ml de Etanol. Adicionamos 700 μ l de ácido láctico para a estabilização da solução. A solução foi mantida em refluxo em 75°C por um período de 2 horas. Mais detalhes sobre o método de preparo das soluções podem ser obtidos nas seguinte referência [109].

4.3. Análise termogravimétrica

A figura 4.1 mostra os resultados da análise TGA/DTA do precursor orgânico de ZnO. A amostra foi aquecida a uma taxa de $10^\circ Cmin^{-1}$ em atmosfera de ar sintético. Pode-se observar pela análise de TGA uma perda de massa de 90% até a temperatura de 50°C, acompanhada por um pico exotérmico em 40°C dado pela análise DTA. Este comportamento está relacionado ao início do processo de evaporação do solvente e da água. Entre 50°C e 400°C há uma perda de 6% em massa devido à completa evaporação de água, solvente e também

a decomposição de material orgânico presente no precursor. Acima de 400°C não é observada nenhuma perda de massa, indicando a completa decomposição do material orgânico. Diferente dos resultados do TGA/DTA para a resina de SnO₂ (rota Pechini) através da análise DTA não foi possível determinar o início do processo de cristalização.

Figura 4.1 - TGA/DTA do precursor orgânico do ZnO. A amostra foi aquecida a uma taxa de 10°Cmin⁻¹ em atmosfera de ar sintético.

4.4. Caracterização estrutural

Com a técnica de XRD estudamos a transição da estrutura amorfa para a cristalina. A figura 4.2 apresenta os espectros de Raios-X para o Óxido de Zinco em forma de pó obtido pela técnica Sol-Gel em diferentes temperaturas (a) 150, (b) 300, (c) 400 e (d) 500°C. As amostras foram aquecidas por um período de 1 hora. Pode-se observar que as amostras obtidas em temperaturas acima de 300°C apresentam uma estrutura cristalina do óxido de zinco na fase hexagonal com $a = 3.249 \text{ \AA}$ e $c = 5.205 \text{ \AA}$. As amostras de óxido de zinco

obtidas por Sol-Gel possuem bastante semelhança com os padrões relatados na literatura [107-111].

Figura 4.2 - Espectro de Raios-X realizado para o óxido de zinco em pó obtido a partir da técnica de Sol-Gel em diferentes temperaturas. (a) 150, (b) 300, (c) 400 e (d) 500°C.

Quando calcinada na temperatura de 150°C a amostra de ZnO não apresenta uma estrutura de óxido de zinco na forma cristalina. Entretanto, foi observado um pico em 12° relacionado ao monoacetato de zinco $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. A estrutura do monoacetato de zinco corresponde às características com $a = 14,53 \text{ \AA}$, $b = 5,33 \text{ \AA}$, $c = 10,91 \text{ \AA}$ onde o pico em 12,52 possui uma intensidade máxima, como mostra o detalhe na figura 4.2.

4.5. Caracterização por IR

A figura 4.3 mostra o espectro de transmitância na região do infravermelho das amostras de ZnO em forma de pó obtidas a partir do precursor orgânico calcinados em diferentes temperaturas, como discutido anteriormente. Para a análise de FTIR as amostras foram misturados a KBr e prensadas para formar pastilhas.

Figura 4.3 - Espectros de transmissão na região do infravermelho das amostras de ZnO em pó depositadas sobre pastilhas de KBr.

Através dos resultados podemos observar nos espectros de IR das amostras calcinadas à temperatura de 150°C e da solução precursora a existência de uma banda na região de 3700-2500 cm^{-1} devida a grupos (OH). A presença de íon carboxílico é evidenciada através de bandas intensas em 1574 e 1407 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos C=O e simétrico C-O, respectivamente. Estes picos indicam a presença do monoacetato de zinco ($\text{ZnC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) [107]. Em 1025 cm^{-1} é notada a deformação por oscilação (rock) de CH_3 e o estiramento C-C em 938 cm^{-1} . O espectro de transmitância na região do infravermelho do precursor orgânico em pó depois de aquecido em temperaturas de 300°C, (b) 400°C e (c)

500°C não indica a presença do monoacetato de zinco (não há traços de grupos formados por carbono). Apenas uma pequena banda em 3410cm^{-1} referente a grupos de (OH) provavelmente devido ao contato das amostras de ZnO com o ar resultando assim, em uma absorção de vapor de água [107].

4.6. Caracterização da superfície

A superfície do filme de ZnO, depositado em substrato de alumínio e tratado a 400°C por uma hora em atmosfera de oxigênio, foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica por varredura.

A primeira série de medidas investiga a estrutura superficial do filme, como mostra a figura 4.4 obtida com uma ampliação de 1000 vezes. Nota-se que, diferente das amostras de SnO_2 , o substrato de alumínio é totalmente recoberto por uma camada de ZnO. Além disso, o filme de ZnO apresenta uma superfície rugosa, uma característica importante para aplicações envolvendo sensores por aumentar a área superficial. Entretanto, uma análise cuidadosa mostra a presença de algumas regiões com rachaduras como indicado pela linha branca tracejada.

Para investigar a presença de poros a figura 4.5 representa uma ampliação de 5 mil vezes dessa uma região. Nota-se que a largura da rachadura está na ordem de $1\mu\text{m}$. É importante ressaltar que, não é possível determinar se as rachaduras são apenas na superfície do filme ou se estendem até o substrato. Nesse último caso, a presença de poros inviabiliza a operação do dispositivo, permitindo que a solução entre em contato com o substrato mascarando o sinal elétrico proveniente da adsorção de íons de hidrogênio.

Figura 4.4 - Imagem obtida por MEV, com ampliação de 1000 vezes em relação ao tamanho original, do filme de ZnO depositado pela técnica Sol-Gel em substrato de alumínio.

Figura 4.5 - Imagem obtida por MEV, com ampliação de 5000 vezes em relação ao tamanho original, do filme de ZnO depositado pela técnica Sol-Gel em substrato de alumínio.

Detalhes da estrutura do filme podem ser observados na figura 4.6, obtida com uma ampliação de 50 mil vezes. Nota-se que a estrutura do filme é composta por um emaranhado de grãos de ZnO com tamanho na ordem de 1 μm . Nota-se que é impossível observar o substrato.

Figura 4.6 - Imagem obtida por MEV do filme de ZnO depositado em substrato de alumínio.

A figura 4.7 apresenta uma imagem lateral do filme de ZnO obtida com ampliação de 1000 vezes. A parte inferior da figura 4.7 mostra a região do filme retirada para que fosse possível observar o contraste entre o substrato e o filme. Entretanto, ainda não foi possível determinar a espessura do filme. Por outro lado, uma estimativa da espessura mínima do filme de ZnO pode ser determinada medindo-se a profundidade da região indicada pela linha branca tracejada. A figura 4.8 apresenta uma ampliação de 5000 vezes dessa região. Nota-se que a espessura mínima do filme de ZnO está na ordem de 4.5 μm

Figura 4.7 - Imagem obtida por MEV do filme de ZnO depositado em substrato de alumínio.

Figura 4.8 - Imagem obtida por MEV do filme de ZnO depositado em substrato de alumínio.

4.7. ZnO EGFET como sensor de pH

De acordo com os resultados de TGA/DTA, XRD e FTIR apresentados nas seções anteriores podemos inferir que obtivemos uma estrutura amorfa para o óxido de zinco quando

calcinada em 150°C. Entretanto, o filme contém uma série de “impurezas”, como por exemplo, material orgânico proveniente do monoacetato de zinco. Além disso, a presença de poros em algumas regiões foi observada a partir de imagens obtidas por MEV. Apesar destes inconvenientes desenvolvemos e caracterizamos o ZnO como membrana para o desenvolvimento do EGFET como sensor de pH. Para estudar a influência da estrutura cristalina e da pureza do material os filmes de ZnO foram depositados em substrato de alumínio e aquecido em diferentes temperaturas por 1 hora.

Um ponto importante a ser discutido é que a estrutura da membrana é isolada utilizando EPOX com o objetivo de que apenas a superfície do ZnO fique exposta à solução. Em geral, somente a região central do filme de ZnO (1 cm^2) entra em contato com a solução. Dessa forma, a probabilidade que os poros do dispositivo entrem em contato com a solução aquosa é reduzida. Entretanto, como será discutida ao longo do texto, a presença de poros mostrou ser um dos principais fatores que dificultam a reprodutibilidade dos resultados. Como já discutido, caso haja contato dos íons da solução com a camada de alumínio, haverá uma sobreposição de respostas (alumínio e ZnO) que prejudica o funcionamento do sensor.

A melhor resposta do EGFET foi obtida com filmes de ZnO aquecidos a temperatura de 150°C. A figura 4.9 apresenta as curvas de caracterização elétrica desse sensor em função do pH da solução. O EGFET é caracterizado por duas curvas de resposta relacionadas à operação do MOSFET, como discutido no apêndice A. A primeira curva apresenta os resultados para o transistor operando na região de saturação, sendo o V_{GS} igual a 3 V e V_{DS} variando de 0 a 5 V. Enquanto que, a segunda apresenta a curva de resposta do dispositivo trabalhando na região de não saturação, com $V_{DS} = 0.3\text{ V}$ e a tensão de V_{GS} variando de 0 a 3 V.

A partir desses resultados podemos calcular uma sensibilidade de 38mV/pH para o EGFET desenvolvido com a membrana de ZnO e calcinada à temperatura de 150°C. Apesar de a membrana apresentar uma estrutura amorfa, possui uma baixa sensibilidade quando

comparada com a sensibilidade desejada de 59 mV/pH. O que pode estar relacionado com a presença de compostos orgânicos (monoacetato de zinco).

Figura 4.9 - Curva de resposta do ZnO EGFET operando em regime de a) saturação e b) não saturação. O detalhe na figura mostra em função do valor de pH da solução a) a raiz quadrada de I_{DS} e b) a tensão de referência V_{REF} . A membrana de ZnO foi obtida sol-gel depositado sobre substrato de alumínio e em seguida calcinada à 150°C por 1 hora.

Outros sensores de pH utilizando o ZnO com diferentes características foram desenvolvidos. Por exemplo, as figuras 4.10 e 4.11 apresentam a resposta do EGFET desenvolvidos a partir de uma membrana de ZnO calcinadas à temperatura de 300° e 400 °C, respectivamente. Nesse caso mostra-se a corrente do transistor (I_{DS}) polarizado na região de saturação e linear em função do valor de pH da solução. Nota-se que a 300°C o EGFET responde de maneira linear na faixa de pH de 2 a 6, enquanto que, apresenta uma baixa sensibilidade para pH acima de 6.

Utilizando membranas calcinadas a 400°C o EGFET se comporta um pouco melhor. Vale ressaltar que para estes dois sensores não foram realizadas medidas de pH igual a 7. No primeiro momento acreditamos que para estes dois sensores a baixa sensibilidade e um comportamento não linear em determinadas faixas de pH é consequência da estrutura cristalina do filme de ZnO, já que em membranas fabricadas com temperatura de calcinação superior à 300°C não observa-se a presença de material orgânico. Entretanto, como discutido no capítulo anterior, ao longo da pesquisa, foi observado que a estrutura cristalina talvez não seja um fator determinante.

Durante a fabricação e testes dos EGFETs várias amostras foram fabricadas para investigar a reprodutibilidade na deposição de filmes de ZnO. Entretanto, a dificuldade em reproduzir os resultados dificultou a investigação sistemática do EGFET em função de outros parâmetros. Durante a pesquisa observou-se que algumas amostras não respondem eletricamente quando imersas em solução aquosa. Ou seja, a corrente I_{DS} medida no transistor apresenta o mesmo valor independente do valor de pH da solução.

Além do mais, testes realizados com o substrato de alumínio mostraram que o valor dessa corrente é o mesmo quando somente o substrato de alumínio é imerso em solução. Portanto, esses resultados mostram que a presença de poros nas membranas de ZnO pode ser o principal motivo para a não reprodutibilidade dos resultados.

Figura 4.10 - Curva de resposta do ZnO EGFET operando em regime linear. A membrana de ZnO foi obtida sol-gel depositado sobre substrato de alumínio e em seguida calcinada à 300°C por 1 hora.

4.8. Otimização dos filmes de ZnO

Algumas tentativas para otimizar a fabricação dos filmes de ZnO foram realizadas e os resultados serão discutidos a seguir. Primeiramente, buscou-se depositar filmes amorfos e puros através da técnica sol-gel. Como discutido neste capítulo, observou-se que para eliminar

o material orgânico durante a fabricação dos filmes é necessário que a amostra fosse aquecida acima de 300°C. Entretanto, nessa temperatura o filme obtido possui uma estrutura cristalina. Portanto, como alternativa ao aquecimento do filme, optou-se por utilizar a radiação ultra-violeta (UV) como processo de eliminação de solvente e em seguida cristalinização [112-114].

Figura 4.11 - Curva de resposta do ZnO EGFET operando em regime linear. A membrana de ZnO foi obtida sol-gel depositado sobre substrato de alumínio e em seguida calcinada à 300°C por 1 hora.

A princípio o filme era aquecido à 100°C para manter sua estrutura amorfa e em seguida irradiado com UV para que todo o material orgânico fosse removido. Entretanto, antes que o filme sofresse uma transformação entre a estrutura amorfa para a cristalina o processo seria interrompido. A diferença entre a calcinação e a irradiação, é que a última apresenta uma transição suave permitindo assim obter filmes amorfos. Como mostra a figura 4.12, depois de 53 horas de irradiação o material orgânico da amostra foi totalmente removido. Entretanto, os filmes eram muito finos para serem utilizados como sensores de EGFET e nenhuma resposta satisfatória foi obtida.

Figura 4.12 - Espectro de infravermelho do filme de ZnO, depositado em substrato de silício, em função do tempo de irradiação com energia na faixa de ultravioleta. Nota-se que depois de 53 horas de iluminação a banda de absorção referente ao monoacetado de zinco é eliminada.

Além da irradiação, duas alternativas para a obtenção de filmes amorfos e puros foram realizadas. A primeira consiste em um processo de evaporação de zinco (Zn) em substrato de vidro seguido por um aquecimento em atmosfera de oxigênio [98]. Enquanto que na segunda os filmes de ZnO foram evaporados por *sputtering*. Entretanto, os filmes obtidos por ambas as técnicas apresentaram o mesmo comportamento: observou-se que em todas as amostras os filmes de ZnO se desprendem do substrato quando imerso em solução aquosa. Acredita-se que esse comportamento esteja relacionado à temperatura de aquecimento do substrato. No

caso da evaporação, o sistema utilizado ainda não permite que o substrato seja aquecido. Enquanto que, no *sputtering* uma baixa temperatura para aquecimento do substrato foi utilizado de tal maneira que o filme apresentasse uma estrutura amorfa.

No entanto, em continuidade, filmes de ZnO foram novamente depositados em substrato de alumínio e tratados a diferentes temperaturas com o objetivo de repetir os resultados anteriormente obtidos. Para evitar os problemas relacionados à formação de poros substituímos os substratos de alumínio por substrato de vidro. A diferença agora é que este apresenta uma alta resistência elétrica e desse modo acreditamos que o contato com a solução (mesmo com a presença de poros) não influenciará nas medidas de *pH*. Portanto, os filmes de ZnO foram depositados por *dip-coating* em substrato de vidro e tratados a diferentes temperaturas.

Como mostra a figura 4.13, observa-se que a partir de 300°C a cristalização do ZnO é obtida. Enquanto que, abaixo de 200°C uma estrutura amorfa seria esperada como já discutido durante o texto. Dessa forma, amostras fabricadas com temperatura desde 100 a 500 °C foram caracterizadas como membranas seletivas a íons de hidrogênio a partir do EGFET, mas nenhuma resposta significativa foi obtida. Além disso, nota-se que os filmes de ZnO depositados sobre vidro não estão aderindo perfeitamente ao substrato. Para melhorar a adesão optou-se por aquecer o substrato durante a deposição. Para isso, filmes de ZnO foram fabricados a partir da técnica de *spray pyrolysis* [115-119].

Numa etapa inicial, vários parâmetros foram otimizados para obter as melhores condições para a deposição de ZnO. Dentre eles destacam-se a temperatura de aquecimento do substrato, distância entre o bico do *spray* e o substrato e finalmente o volume de solução depositada. Por exemplo, algumas amostras foram fabricadas seguindo as seguintes etapas: durante a deposição os substratos foram mantidos a uma temperatura de 100°C e em seguida os filmes foram tratados em atmosfera de oxigênio à temperatura de 400°C. As figuras 4-13 apresentam o espectro de difração de raios-X de alguns dos filmes obtidos

Figura 4.13 - Espectros de XRD para as amostras de ZnO depositadas em substrato de vidro por *dip-coating*. Em seguida os filmes são tratados em atmosfera de oxigênio e diferentes temperaturas (a) 300, (b) (400) (c) 500.

Nota-se que, o filme de ZnO sem subsequente aquecimento já apresenta uma estrutura cristalina característica do material. É interessante observar uma significativa redução da temperatura de cristalização quando comparada com os resultados apresentados na seção anterior obtidos por *dip-coating* sem que o substrato fosse aquecido. Além disso, a figura 4.14 mostra que com aquecimento observa-se apenas um aumento nos picos, indicando uma melhor cristalização das amostras. A figura 4.14-b apresenta o espectro de difração de raios-X para filmes depositados em substratos aquecidos a temperatura de 200°C. Em seguida, os filmes foram aquecidos em atmosfera de oxigênio à temperatura de 400°C. Observa-se que os filmes depositados a 200°C apresentam a maior intensidade na direção (101) diferente dos filmes até agora fabricados. Nota-se que, com o subsequente aquecimento, os filmes definem melhor os picos de cristalização.

Figura 4.14 - Espectros de XRD para as amostras de ZnO depositadas em substrato de vidro a partir da técnica de *spray pirolisis* onde o substrato é mantido a 100°C . Em seguida os filmes são tratados em atmosfera de oxigênio e diferentes a 400°C

Dispositivos como sensores de *pH* foram desenvolvidos a partir de filmes de ZnO, conectados ao MOSFET comercial. A resposta da membrana de ZnO à *pH* foi obtida medindo-se a corrente elétrica I_{DS} em função de V_{DS} para diferentes valores de *pH*. Por exemplo, a figura 4.15-a apresenta a curva obtida com a amostra depositada à 200°C e tratada

em atmosfera de oxigênio à 300°C. Os experimentos foram realizados com $V_{GS} = 3.0$ V e V_{DS} variando de 0 até 8 Volts em intervalos de 0.1 Volts. Primeiramente, a membrana é testada em solução com valor de pH igual a 2 e em seguida para maiores valores de pH .

Figura 4.15 - A figura apresenta a (a) primeira e (b) segunda série de medidas da curva $I_{DS} \times V_{DS}$ para diferentes valores de pH . O detalhe na figura em (a) apresenta a relação entre a raiz quadrada de I_{DS} em função de pH .

Nota-se que I_{DS} depende do valor do pH e reduz de intensidade à medida que a solução torna-se básica. A partir dos resultados obtidos, o detalhe na figura 4.15-a apresenta a relação entre a raiz quadrada de I_{DS} em função do valor de pH . Uma variação de aproximadamente

3,5 mA é observado entre pH 2 e 12. É considerada uma baixa sensibilidade quando comparada com os primeiros resultados apresentados utilizando ZnO onde uma variação de 10 mA foi observada. Além disso, o dispositivo apresenta uma perda de sensibilidade quando imerso em solução com pH ácido depois da primeira série de medidas. A figura 4.15-b mostra uma redução da sensibilidade e sobreposição da corrente I_{DS} para diferentes valores de pH quando novas medidas de corrente em função do pH são realizadas com a mesma amostra.

Para investigar a perda de sensibilidade das amostras de ZnO devido ao contato com soluções de diferentes valores de pH , foram realizadas caracterizações com medidas de corrente elétrica no escuro e sob iluminação na região do ultravioleta. Essas medidas elétricas são obtidas antes e depois que os filmes foram testados como sensores para pH . Como exemplo, a figura 4.16 mostra que a corrente no escuro não sofreu nenhuma alteração devido a interação com a solução de pH entre 2 e 12. Os mesmos resultados são observados a partir de foto-corrente, como mostra a figura 4.17.

Figura 4.16 - Caracterização elétrica no escuro do filme de ZnO depositado sobre vidro por *spray pyrolysis* à $T_s = 200^\circ\text{C}$ e $T_A = 300^\circ\text{C}$. Essas medidas foram realizadas antes e depois do teste em soluções com pH variando de 2 a 12.

Figura 4.17 - Caracterização elétrica sob iluminação com UV do filme de ZnO depositado sobre vidro por *spray pirolisis* à $T_s = 200^\circ\text{C}$ e $T_A = 300^\circ\text{C}$. Essas medidas foram realizadas antes e depois do teste em soluções com *pH* variando de 2 a 12.

Outras amostras de ZnO foram fabricadas e testadas como membrana seletivas a íons de hidrogênio. Entretanto, a ausência de reprodutibilidade das amostras fabricadas dificulta uma investigação sistemática do funcionamento do dispositivo. Como por exemplo, nessas novas amostras observa-se que corrente I_{DS} não depende significativamente do valor de *pH* da solução

4.8. Conclusão

Apresentamos os resultados preliminares do ZnO como membrana seletiva de íons de H^+ . Filmes de ZnO calcinados à 150°C (técnica sol-gel) apresentaram uma sensibilidade de 38 mV/pH. A medida que a temperatura de calcinação aumenta observa-se uma resposta não linear à variação de *pH*. Uma das dificuldades encontradas durante o processamento da amostra e testes dos sensores é a presença de poros. Ressaltamos que, de acordo com nosso conhecimento, o óxido de zinco nunca tinha sido estudado como sensor de *pH*. Vale ressaltar

ainda, que a otimização deste material como sensor de pH abre um leque de aplicações em bio-sensores. A resposta não otimizada dos sensores pode estar relacionada com a estrutura do óxido formado.

A fabricação de filmes de ZnO a partir da técnica *spray pyrolysis* tem sido otimizada para alcançar as características necessárias para serem utilizadas como membranas seletivas a íons de hidrogênio a partir do EGFET. Uma das vantagens da técnica é que o substrato pode ser aquecido durante a deposição. Desse modo, observa-se uma melhor adesão do filme de ZnO ao substrato, dificultando, por exemplo, que os filmes se dissolvam quando imersos em solução ácida ou básica. Os filmes depositados em substratos aquecidos a 100°C e 200°C mostraram uma estrutura cristalina típica dos filmes de ZnO. Nessa etapa inicial, alguns filmes foram testados como sensores de *pH*. Algumas amostras apresentaram uma dependência da corrente com o *pH*. Além disso, nota-se que, durante a segunda série de medidas os filmes perdem a sensibilidade. Para verificar se os filmes foram dissolvidos medidas elétricas de corrente em função da tensão foram realizadas antes e depois do teste em solução de *pH*. Observa-se que as mesmas características são obtidas, indicando que o filme não está reagindo com as soluções, ou seja, não há degradação do filme. Como o filme ainda está presente no material, ainda não é possível apontar uma explicação para a perda da sensibilidade. Outros experimentos podem ser realizados para entender esse comportamento. Entretanto, ainda não alcançamos uma reprodutibilidade durante o processo de produção das amostras, dificultando uma investigação sistemática dos fatores que podem estar afetando o funcionamento do dispositivo. Acredita-se que por apresentarem uma baixa condutividade os filmes, mesmo que depositados em substrato de vidro não apresentaram uma sensibilidade ao pH. Por outro lado para alcançar membranas com alta condutividade os filmes de ZnO podem ser dopados com alumínio ou flúor. Além disso, a técnica de evaporação de Zn seguida por aquecimento em atmosfera de oxigênio apresenta ter um grande potencial para a fabricação das membranas, principalmente por apresentar um grau de pureza significativamente superior

aos filmes obtidos pela técnica de sol-gel. Entretanto, seria necessário que o substrato fosse aquecido para aperfeiçoar a adesão do filme evitando assim que o mesmo se desprenda do substrato quando imerso em solução aquosa. No próximo capítulo será apresentado o estudo do dispositivo utilizando ondas acústicas de superfície para o transporte acústico de portadores.

Capítulo 5

Dispositivo para transporte acústico de cargas

Esse capítulo tem como objetivo introduzir o leitor ao conceito de transporte acústico de cargas elétricas. Basicamente, as cargas elétricas podem ser transportadas a partir de ondas acústicas de superfície geradas, por exemplo, na superfície de materiais piezoelétricos. Utilizando esse conceito, será apresentada uma proposta para o desenvolvimento de um dispositivo semicondutor para a detecção de um único fóton cuja operação está baseada na utilização de ondas acústicas de superfície para o transporte de cargas por uma distância de aproximadamente 100 μm . Futuramente, utilizando transistores de um único elétron, essas cargas podem ser medidas com uma sensibilidade correspondente à carga de um elétron.

5. Introdução

Uma onda acústica pode ser visualizada como uma perturbação envolvendo a deformação de um material. A deformação é basicamente um movimento de átomos de tal forma que a distância entre os átomos é alterada assim como acompanhada por uma força interna de restauração responsável por retornar o material para seu estado original de equilíbrio. Quando a deformação é dependente do tempo, o movimento é determinado pela força de restauração e por efeitos internos que darão origem ao movimento de propagação da onda no qual cada átomo oscila em torno de sua posição de equilíbrio. Durante as últimas décadas, as ondas acústicas em sólidos e estruturas de filmes-finos têm sido extensivamente investigadas em um grande número de aplicações envolvendo processamento de sinais, desenvolvimento de sensores, e análise não destrutiva.

As ondas acústicas de superfície (SAW, abreviação do termo em inglês *Surface Acoustic Wave*) são vibrações elásticas que se propagam ao longo da superfície de um meio. Essas ondas podem ser convencionalmente geradas em materiais piezoelétricos através do efeito piezoelétrico inverso [120]. Diferentes materiais piezoelétricos têm sido usados para a fabricação de sensores e dispositivos baseados em SAWs. Os mais comuns são quartzo (SiO_2), Tantalato de Lítio (LiTaO_3), e Niobato de Lítio (LiNbO_3). Entretanto, outros materiais que também têm sido usados são Arseneto de Gálio (GaAs), carboneto de silício (SiC), Óxido de Zinco e Nitrito de Alumínio (AlN). Cada um desses materiais apresenta vantagens e desvantagens específicas, que incluem custo, dependência da velocidade da onda com a temperatura, atenuação acústica e velocidade de propagação.

Dispositivos baseados em SAW, têm sido usados em automóveis (sensores de torque e pressão), medicina (bio-sensores), assim como em aplicações envolvendo medidas indiretas de temperatura, vapores, umidades e massa. Por exemplo, a interação da SAW com a luz tem estimulado uma nova área de aplicação para o desenvolvimento de dispositivos integrados.

Recentemente, Ciplys e colaboradores, relataram uma mudança na frequência de operação de um oscilador baseado em SAW, fabricado em GaN, devido a uma interação da SAW com a radiação ultravioleta (UV) [120]. A redução na frequência do oscilador sob iluminação UV é atribuída a interação de cargas geradas opticamente em GaN com a SAW. Vários autores têm publicado uma mudança relativa na velocidade da SAW ($\Delta V/V$), devido a interações acústico-elétricas em semicondutores piezoelétricos [120-122].

A geração das SAW é baseada no fenômeno conhecido como piezoeletricidade descoberto pelos irmãos Pierre e Paul-Jacques Curie em 1889. O termo piezeletricidade refere-se a geração de cargas elétricas através de uma tensão mecânica. Esse fenômeno é recíproco, ou seja, é possível gerar uma tensão mecânica aplicando um apropriado campo elétrico em um material piezelétrico. Durante a década de 1960, um rápido crescimento na pesquisa e desenvolvimento dos dispositivos acústicos ocorreu com o surgimento dos transdutores interdigitais (IDT), que introduziu um novo horizonte na área de pesquisa desses dispositivos. O funcionamento do IDT foi demonstrado primeiramente por White e Voltmer em 1965 usando um processo planar compatível com a tecnologia VLSI (*Very-large-scale integration*) [123]. Esses pesquisadores demonstraram que, os IDTs poderiam ser utilizados para gerar e detectar ondas acústicas em um substrato de quartzo. Dessa forma, a tecnologia de SAW alcançou a maturidade durante a década de 1970, quando as pesquisas e os desenvolvimentos foram aplicados em sistemas como componentes de radar e comunicação.

O princípio de funcionamento de dispositivos baseados em SAWs está baseado em perturbações de algumas características de propagação da onda. Por exemplo, mudanças na velocidade ou atenuação da onda acústica por interações acustico-elétricas e/ou por efeito de mudança de massa têm sido exploradas na fabricação de uma variedade de sensores baseados em SAW. Por exemplo, interações acústico-elétricas em materiais piezoelétricos podem ser eficientemente utilizadas em detectores de luz quando regiões próximas a superfície de um piezoelétrico são fabricadas de maneira a converter os fótons em pares elétron-buraco de tal

maneira que esses portadores fotogerados podem interagir com o campo elétrico que acompanha a SAW.

Dispositivos baseados em ondas acústicas têm sido comercializados por mais de 60 anos e tem recebido um enorme interesse em recentes anos em uma variedade de aplicações onde podem ser utilizados como filtros elétricos, sensores acústicos, instrumentos médicos e biológicos e osciladores acústicos. Devido seu tamanho compacto e a compatibilidade para integração em circuitos integrados, os dispositivos baseados em SAW têm sido amplamente adotados em diversos sistemas de comunicação digital e analógica. Atualmente, os dispositivos baseados em ondas acústicas são reconhecidos e amplamente aceitos como dispositivos capazes de processar eficientemente sinais elétricos. Isto tem motivado pesquisas em um grande número de dispositivos com aplicações em processamento de sinais. Muitos dispositivos baseados na interação entre SAW e cargas elétricas têm sido largamente propostos [124-139].

Provavelmente, umas das mais interessantes aplicações são os dispositivos baseados no fenômeno conhecido como transporte acústico de cargas [124]. Os materiais semicondutores da família III-V, tais como GaAs, InP, GaN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, exibem o efeito piezoelétrico e permitem que ondas acústicas de superfície sejam criadas com frequência da ordem de gigahertz. A propagação da SAW nesses materiais é acompanhada por campos elétricos que induzem as interações acústico-elétricas. Nota-se que uma extensiva pesquisa teórica e experimental tem sido realizada desde o surgimento do primeiro trabalho [124-148].

5.1. Transporte acústico de cargas

Em 1982, Hoskins e colaboradores publicaram um artigo no *Applied Physics Letter* propondo uma nova abordagem para o transporte de portadores em GaAs a partir de ondas acústicas de superfícies (SAWs) [124]. Nesse trabalho, as SAWs foram utilizadas para

produzir um potencial elétrico que se propaga como uma onda através de uma região preenchida por elétrons. Esses portadores, injetados no canal através de um diodo, são aprisionados pelo potencial elétrico da SAW e propagam-se com a onda à velocidade do som. Em seguida, são detectados através de um diodo polarizado reversamente, localizado na outra extremidade do dispositivo.

A partir desse primeiro trabalho, os dispositivos utilizando ondas acústicas para o transporte de cargas elétricas foram denominados dispositivos baseados em transporte acústico de cargas e são geralmente abreviados por ACT, a qual corresponde as primeiras letras do termo em inglês „*Acoustic charge transport*“. Em seguida (1988), Beggs e colaboradores propuseram um método alternativo para a geração de portadores [125]. Diferente do primeiro trabalho, onde os portadores foram criados eletricamente, a radiação eletromagnética ($\lambda = 730 \text{ nm}$) foi utilizada como um método alternativo à geração de portadores. Nesse trabalho, foi proposto um dispositivo baseado no ACT de tal maneira que os portadores são injetados opticamente. A idéia era que essa abordagem poderia permitir uma interação entre fotodetectores e SAWs. Ainda em 1987, é fabricado um dispositivo baseado em ACT onde os portadores são confinados em uma direção através de uma barreira de potencial formada pela fabricação do GaAs entre duas camadas de (Al,Ga)As [126,127].

Em 1996, Shilton e colaboradores fabricou um dispositivo capaz de transportar um determinado número de elétrons através de um canal quasi-uni-dimensional usando SAW, fenômeno conhecido como quantização da corrente acústica [128]. Atualmente, tais dispositivos estão sendo desenvolvidos para aplicações em metrologia e circuitos lógicos para futuras aplicações em computadores quânticos. Com o avanço das pesquisas, mostrou-se que a conversão de fótons em pares de elétrons e buracos, combinada com transporte acústico seguida por uma recombinação dos portadores permite uma nova alternativa para o controle de feixes de luz. Utilizando essa abordagem, em 1997, Rock e colaboradores foram os primeiros a utilizarem a técnica de fotoluminescência resolvida no espaço e no tempo para

detectar o transporte acústicos de elétrons e buracos confinados em um poço quântico de (In,Ga)As [129,130]. Todos os resultados apresentados foram obtidos a partir de experimentos realizados à baixa temperatura. Entretanto, o transporte acústico de portadores a partir de SAW pode ser realizado à temperatura ambiente, como demonstrado primeiramente por Streibl M [131] e em seguida por M. M. de Lima [132].

O primeiro grupo de pesquisadores demonstrou o transporte acústico de elétrons e buracos em uma heteroestrutura formada por InGaAs/GaAs em temperatura ambiente. Nesse caso, os portadores são gerados opticamente, separados e transportados pelo potencial piezelétrico da SAW. Os resultados mostraram que a SAW transporta os portadores eficientemente em temperatura ambiente, a qual é considerada uma importante condição para futuras aplicações baseadas em transporte acústico de cargas. Por outro lado, M. M de Lima e colaboradores introduziram ao dispositivo baseado em ACT uma nova estrutura para alcançar melhor eficiência no transporte de portadores. A estrutura do dispositivo é composta por um poço quântico fabricado entre dois espelhos de Bragg. Mostrando assim, que a probabilidade de recombinação de portadores durante o transporte acústico pode ser reduzida pela inserção da camada de transporte entre uma microcavidade óptica.

5.2. Detector de um único fóton

Em diversas aplicações a detecção da luz pode ser realizada utilizando os dispositivos denominados fotodetectores. Nesses detectores a detecção da luz pode ser realizada pela absorção de fótons em um meio semiconductor no qual serão convertidos em cargas elétricas e subsequentemente medidos através de uma fotocorrente. Em geral um fotodetector tem basicamente três processos: (1) a geração de portadores pela incidência da luz, (2) o transporte de portadores e/ou multiplicação da corrente, e (3) a interação da corrente com um circuito externo para gerar um sinal de saída [32].

Considere por exemplo o funcionamento de um fotocondutor fabricado por uma fatia do semiconductor com contatos ôhmicos depositados nas extremidades como mostra a figura 5.1. Quando um feixe de luz incide na superfície do fotocondutor, portadores são gerados tanto por uma transição banda a banda ou por transições envolvendo níveis de energia proibidos, resultando em um aumento da condutividade.

Figura 5.1 - (a) Diagrama esquemático de um fotocondutor consistindo de uma fatia de um semiconductor e dois contatos ôhmicos nas extremidades.

Diferente do fotocondutor, um fotodiodo tem uma região semicondutora denominada região de depleção onde um campo elétrico é usado para separar o par elétron-buraco fotogerado. Nesse caso, esses dispositivos são construídos a partir de materiais semicondutores do tipo p e n, como mostra a figura 5.2. Quando a luz, com suficiente energia incide no diodo, observa-se a criação de um par elétron-buraco. Devido ao campo interno na região de depleção, uma corrente proporcional ao número de fótons incidentes é gerada no dispositivo.

Figura 5.2 - Representação de um fotodiodo convencional criado a partir de materiais semicondutores do tipo p e n sendo que na interface entre esses materiais existe uma região de carga espacial é formada. Cada fóton incidente causa a geração de um par elétron buraco que pode ser detectado como uma fotocorrente. Entretanto, fotodiodos sempre apresentam um ruído de fundo de tal maneira que um único ou poucos fótons não podem ser detectados.

Para operações com alta velocidade, a região de depleção deve ser mantida fina para reduzir o tempo de transiente. Por outro lado, para um aumento na eficiência quântica, ou seja, número de pares elétrons-buracos gerados por fóton incidente, a camada de depleção deve ser suficientemente espessa para permitir que uma grande fração da luz incidente seja absorvida. Portanto, existe um compromisso entre a velocidade de resposta e a eficiência quântica. A família do fotodiodo inclui diodos de junções p-n, diodos com uma estrutura metal-semicondutor (barreira Schottky), e diodos com heterojunções. Entre os fotodetectores, o fotodiodo com junção *p-i-n* é um dos mais conhecidos, pois a espessura da camada de depleção (uma camada intrínseca) pode ser feita sob medida para otimizar a eficiência quântica e a resposta em frequência.

Em geral, o desempenho do fotodetector é medido em termos de três parâmetros: a eficiência quântica ou o ganho, o tempo de resposta, e a sensibilidade. A eficiência quântica η é definida pela razão entre os fótons detectados (número de pares elétron-buraco) e o número

de fótons incidente. Dependendo do comprimento de onda, a eficiência quântica varia e pode alcançar valores na ordem de 95 %. Entretanto, devido aos ruídos causados por excitações térmicas os fotodiodos convencionais não podem ser usados para detectar um único fóton ou até mesmo baixo número de fótons. Em outras palavras, não possuem sensibilidade para a detecção de um único fóton.

O crescente interesse em transmitir e processar informações quânticas utilizando um fóton vem recentemente direcionando o desenvolvimento de novas tecnologias para o desenvolvimento de detectores de um único fóton (SPDs). Atualmente a emissão e detecção de um único fóton são consideradas de fundamental importância em áreas de processamento de informação e comunicação quântica [149]. Em particular, não é mais suficiente apenas detectar um único fóton. Um detector com uma alta eficiência, baixo ruído e capaz de discriminar entre diferentes números de fótons em um feixe de luz é necessário para o desenvolvimento tecnológico em áreas de criptografia quântica [150,152], computação quântica [153] e metrologia quântica [154,155]. Esse aperfeiçoamento também irá ter impacto em áreas científicas relacionadas a diagnóstico médico e imagem, detecção de luz, em astronomia e química.

Para a detecção de um único fóton o sinal gerado pela absorção de um fóton pode ser, por exemplo, internamente amplificado para gerar um sinal eletrônico com intensidade acima do ruído. Esse processo de multiplicação tem sido implementado através de fotodiodos por um processo de avalanche (APD) [156]. Esses dispositivos são projetados de tal maneira que além da região de absorção exibem também uma área onde os portadores são multiplicados. Assim, quando um par elétron-buraco é gerado através da absorção de um fóton, uma alta tensão através da região de multiplicação provoca uma geração de um elétron secundário. Nesses dispositivos a ionização por impacto permite que dispositivos sejam projetados para alcançar um alto ganho de fotocorrente. No caso dos APDs, a eficiência quântica corresponde à probabilidade que um único fóton seja medido. Um típico valor para a eficiência quântica

no comprimento de onda entre 700 e 800 nm é da ordem de 60% a 70% [157]; para comprimento de onda entre 1200 e 1600 nm a mais nova geração de APDs alcança valores na ordem de 25 % [158].

O desenvolvimento nessas áreas tem resultado em novas abordagens para a detecção de um único fóton. Dessa forma, pesquisadores estão explorando um número diferente de tecnologias em busca de SPDs, cada um com vantagens que podem ser exploradas em aplicações particulares. Uma classe de SPD utiliza o processo de multiplicação para produzir o ganho necessário para detectar fótons individualmente. SPDs nessa categoria incluem os tradicionais tubos fotomultiplicadores (PMTs) e APDs assim como a mais nova abordagem para contadores de fótons na região do visível (VLPCs). Os VLPCs exibem uma alta eficiência na detecção e são capazes de discriminar número de fótons, cuja capacidade não é oferecida pelos APDs tradicionais; entretanto, são dispositivos baseados em Si e são apropriados para detectar fótons somente na região visível do espectro [159]. InGaAs APDs apropriados para operar em comprimentos de onda em aplicações na área de telecomunicações (1300-1550 nm) são comercialmente disponíveis, entretanto, exibem uma alta contagem de fundo e baixa eficiência de detecção comparada ao seu antecessor fabricado com silício [160].

Detectores supercondutores representam outra classe de SDPS que são particularmente apropriados para operar em comprimentos de onda na área de telecomunicações. Esses dispositivos usam a vantagem de sensibilidade em baixa temperatura dos materiais supercondutores para uma mudança na temperatura. Um dos tipos de SPD nessa classificação, comumente referenciado como um SPD supercondutor (SSPD), utiliza um fio fino (*wire*) de nitrito de nióbio (NbN) no qual a corrente é polarizada abaixo de sua temperatura crítica e imerso em uma linha de transmissão. Nesse dispositivo, um fóton incidente cria um ponto quente local que extingue a supercondutividade do fio na área de incidência e induz um pulso de tensão com uma alta velocidade que se propaga na linha de transmissão. SSPDs são

atrativos para aplicações exigindo uma alta velocidade e tem sido mostrado que operam em taxas de contagens na ordem de gigahertz com uma baixa contagem no escuro [161].

Por outro lado, um esquema para detectar e discriminar um único fóton pode ser realizado utilizando um transistor de um único elétron (SET) para medir o número de elétrons e buracos criados pela absorção da luz [162]. Nesse caso, a sensibilidade para detectar um único fóton é alcançada pela característica inerente do SET em medir uma carga elétrica na ordem de grandeza correspondente a carga de um elétron. Entretanto, esse dispositivo também é caracterizado por um compromisso entre a eficiência durante o processo de coleta e a sensibilidade em medidas de cargas. Para alcançar a máxima sensibilidade, os elétrons e buracos devem ser fotogerados suficientemente próximos (na ordem de $1\ \mu\text{m}$) à entrada do detector formado pelo SET. Essa exigência restringe o tamanho da área de absorção de fótons e conseqüentemente leva a uma baixa eficiência dos mesmos. Se a área de absorção for escolhida suficientemente grande (tal como $10 \times 10\ \text{cm}^2$) para alcançar uma alta eficiência na coleta de fótons, a sensibilidade do SET será sacrificada. Esse compromisso impede que detectores de um único fóton a partir dos SETs sejam desenvolvidos com uma eficiência quântica na ordem de 99% exigida na maioria das aplicações em processamento de informações quânticas.

Nesse trabalho será apresentada uma nova abordagem para a detecção de um único fóton utilizando no transporte acústico de portadores através de ondas acústicas de superfície. Nesse esquema, a área de absorção de fótons, onde os elétrons e buracos são criados pela incidência de um feixe de luz, podem ser fabricadas suficientemente grandes de tal maneira a alcançar uma alta eficiência na coleta de fótons. Os elétrons e buracos fotogerados são separados e transportados pela SAW em direção a regiões com dimensões pequenas onde serão detectados através do SET. O tamanho reduzido da área de detecção assegura que a sensibilidade nas medidas das cargas fotogeradas não será comprometida. Portanto, essa nova

abordagem elimina o compromisso entre a sensibilidade durante a detecção de carga e a eficiência no processo de coleta de fótons [133].

5.3. Detector de um único fóton a partir do ACT

A figura 5.3-a ilustra esquematicamente o detector acústico de um único fóton baseado no GaAs e proposto recentemente [133]. O dispositivo consiste em camada de GaAs fabricada entre duas barreiras de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Essa estrutura absorve a luz incidente cujo comprimento de onda deve ser transparente para a camada superior de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Os principais componentes do detector incluem: uma área para absorção de fótons (1); guias (2,3) para o transporte de elétrons (4) e buracos (5) em direção a áreas onde serão detectados (6,7); transistores de um único elétron para a detecção de cargas (8,9); um transdutor interdigital (IDT,15) para gerar a SAW. Utilizando essa configuração, a área para absorção de fótons pode ser fabricada suficientemente grande (por exemplo, com dimensões lineares de aproximadamente 20 μm), de tal maneira que o feixe de luz possa ser facilmente limitado dentro da área e todos os fótons incidentes sejam convertidos em pares de elétrons e buracos. Para evitar a recombinação na camada de absorção, os pares de elétrons e buracos são imediatamente separados pelo do campo piezoelétrico da SAW e por campos elétricos aplicados em uma direção transversal. O campo transversal é fornecido por voltagens DC aplicada aos guias metálicos de elétrons (2) e buracos (3).

Os fótons incidindo na área de absorção (2) são absorvidos na camada de GaAs localizada entre duas camadas de $(\text{Al,Ga})\text{As}$, como mostra a figura 5.3-b. A área de absorção é definida pelo feixe da SAW criada pelo IDT (15). Os elétrons e buracos gerados pela absorção de fótons são atraídos em direção aos contatos polarizados positivamente e negativamente. Simultaneamente, são transportados para as áreas de detecção através do campo piezoelétrico da SAW. Finalmente, a discriminação do detector de um único fóton

pode ser realizada utilizando transistores de um único elétron, projetados para operar em alta frequência. Na ausência de perdas, o número de elétrons e buracos detectados pelos SETs é igual ao número de fótons absorvidos. Entretanto, em substituição ao SET, uma junção p-i-n pode ser usada opcionalmente para a detecção de luz de baixa intensidade, a qual pode ser quantificada utilizando um amperímetro.

Figura 5.3 (a) Diagrama esquemático do detector de fótons. Fótons incidentes no dispositivo criam pares elétron-buraco na região de absorção. Os elétrons e buracos são espacialmente separados por um campo elétrico e transportados pela SAW ao longo dos guias 2 e 3 em direção às áreas de detecção 6 e 7. (b) Representação lateral do detector.

5.4. Conclusão

Nesse capítulo foi apresentado uma nova abordagem para a detecção de um único fóton. A proposta combina a eficiência de transporte acústico de portadores por ondas acústicas de superfície com a alta sensibilidade de detecção de cargas inerente ao transistor de um único elétron para o desenvolvimento de dispositivos para detecção de um único fóton. Acredita-se que a principal vantagem nessa nova abordagem seja que a área de absorção e detecção podem ser otimizadas separadamente. No próximo capítulo será discutido o projeto e a fabricação do protótipo para investigar o transporte acústico de portadores. Nesse trabalho, como uma etapa inicial, o transistor de um único elétron não será fabricado. Entretanto, os portadores serão detectados através de contatos do tipo p e n.

Capítulo 6

Projeto e fabricação dos protótipos

O protótipo para investigar o transporte acústico de portadores será apresentado em detalhes nesse capítulo. Pretende-se apresentar de forma clara o projeto e a fabricação dos principais componentes do protótipo. Além disso, o sistema de medidas para caracterização do dispositivo será discutido. Basicamente, o transporte acústico é investigado utilizando medidas de fotoluminescência e corrente elétrica.

6.1. Introdução

No capítulo anterior apresentamos uma nova abordagem para a detecção de um único fóton utilizando ondas acústicas. A principal característica dessa nova abordagem é que a área de absorção dos fótons pode ser otimizada independente do processo de detecção. Ao longo das pesquisas dois dispositivos foram projetados e serão denominados protótipo I e II. Em poucas palavras, o protótipo possui uma estrutura formada por várias camadas, as quais foram projetadas para otimizar a absorção da luz utilizando um formalismo matricial. As etapas de fabricação do protótipo serão discutidas ao longo do texto. Além disso, as principais características do sistema de medidas utilizado para caracterizar o protótipo e investigar o transporte acústico de portadores será apresentado. Esse sistema de medidas permite realizar experimentos de fotoluminescência, corrente elétrica e reflexão óptica. Alguns parâmetros importantes podem ser controlados, tais como: intensidade do laser, potência do sinal elétrico utilizada para gerar a SAW e os valores de tensão elétrica aplicada aos contatos.

6.2. Dispositivo para transporte acústico de cargas

A estrutura do protótipo para o detector de um único fóton (SPD) está ilustrada esquematicamente no diagrama da figura 6.1. É importante ressaltar que nesse trabalho inicial a detecção elétrica de portadores será realizada somente por uma junção p-i-n polarizada reversamente e localizada a 260 μm do IDT e, portanto não inclui a fabricação do SET. Entretanto, em trabalhos futuros, ao contrário da junção p-i-n serão fabricados os SETs e o detector de um único fóton poderá ser desenvolvido [133]. Pode-se observar a semelhança com a figura 5.3 do capítulo anterior com exceção de que os contatos do tipo p e n são fabricados em substituição ao SET. Além disso, possui guias

laterais para direcionar o fluxo de elétrons e buracos em direção aos contatos do tipo p e n. Os fótons incidentes na área delimitada pelo feixe da SAW são absorvidos na camada de GaAs dando origem a pares de elétrons e buracos.

Idealmente, todos os fótons presentes no feixe de luz devem ser absorvidos pela camada de GaAs criando pares elétron-buraco. Para isso, a camada de GaAs é fabricada entre dois espelhos de *Bragg* formando uma cavidade óptica resonante (RCE) [164-175]. Os espelhos de *Bragg* são projetados de tal forma que toda a luz com um determinado comprimento de onda seja absorvida pela camada de GaAs. Os fotodetectores baseados em RCE têm atraído muita atenção devido principalmente ao fato de ter como característica principal uma alta eficiência quântica e alta velocidade de resposta.

Após a geração, os portadores são separados espacialmente por voltagens aplicadas aos guias metálicos e pelo campo piezelétrico da SAW. Ondas acústicas podem ser geradas de diferentes maneiras [176]. No protótipo, a SAW é gerada a partir de um método amplamente utilizado denominado transdutores interdigitais. Dessa forma, o IDT é fabricado na superfície do dispositivo para gerar as SAWs. O óxido de zinco é de fundamental importância para que o campo acústico seja suficientemente intenso para separar e transportar os portadores por uma distância superior a 100 μm . Em seguida, os portadores são transportados pela SAW até os contatos do tipo n e p, onde são coletados por um circuito externo, resultando nas correntes denominadas I_n e I_p , respectivamente. Durante o transporte acústico é desejável que não ocorram perdas de portadores por processos de recombinação [130]. Para isso, foram fabricados contatos metálicos que podem direcionar os portadores assim como reduzir a probabilidade de recombinação durante o transporte acústico.

Figura 6.1 Esquema do dispositivo para transporte acústico de portadores

A primeira versão do protótipo (protótipo I) foi fabricada utilizando contatos de polyimide antes dos contatos do tipo n e p para controlar a barreira de potencial entre as regiões intrínsecas e dopadas. Como será discutido no próximo capítulo, as camadas de polyimide foram eliminadas do protótipo final (protótipo II) por provocar reflexão das ondas acústicas. Dessa forma, o desenvolvimento do protótipo consiste nas seguintes etapas: (i) projeto da estrutura para otimizar a absorção de luz, (ii) crescimento da estrutura contendo as camadas de (Al,Ga)As a partir da técnica conhecida como epitáxia por feixe molecular (BEM, *molecular beam epitaxy*), (iii) fabricação dos contatos para a coleta de cargas, transdutores interdigitais e guias metálicos utilizando processos de fotolitografia.

6.3. Epitáxia por feixe molecular

A de deposição conhecida como MBE é considerada como sendo uma versão refinada da evaporação térmica. Primeiramente, foi desenvolvida por Cho e Arthuer em 1975 para o crescimento controlado de camadas semicondutores da família III-V. A técnica é derivada dos trabalhos anteriores de Gunther (1958) em que se mostrou que compostos poderiam ser crescidos em substratos aquecidos por evaporação a partir de duas fontes aquecidas a diferentes temperaturas. O nome epitaxia por feixe molecular descreve as seguintes características. Um feixe de átomos (Ga, Al, As₄, etc) são utilizados como fonte para o crescimento através da colisão com um substrato cristalino mantido em um ambiente caracterizado por um ultra alto vácuo (UHV). A evaporação é denominada de feixe molecular quando o caminho livre médio é muito maior que o tamanho da câmara (regime Knudsen), quer dizer com pressão menor $\leq 10^{-4}$ Torr. O termo Epitáxia implica que o crescimento das camadas produz uma orientação cristalina semelhante ao material do substrato [179].

Esse e outros subseqüentes resultados, assim como os estudos teóricos de cinética de crescimento, estabeleceram o MBE como uma técnica superior para sistemas de camadas finas epitaxiais, especialmente estruturas de multicamadas. Assim, o MBE tem sido utilizado para o crescimento de uma grande quantidade de materiais. A maioria das pesquisas e desenvolvimento relacionados ao MBE dedica-se ao crescimento de semicondutores III-V e suas ligas binárias, terceárias e quartenárias, com grande ênfase ao GaAs, (Al,Ga)As e (Ga,In)As. Por exemplo, as ligas AlGaAs foram crescidas em 1971. Estruturas denominadas super redes (*superlattices*) de GaAs/AlGaAs e laser de heteroestruturas foram crescidas em seguida. Portanto, desde os primeiros resultados muitos trabalhos vêm investigando os mecanismos e a cinética de crescimento, mostrando assim que a maioria dos semicondutores III-V, com qualquer composição, pode ser produzido por MBE com boas características elétricas, ópticas e superficiais.

6.4. Projeto da estrutura do dispositivo

Os detectores requerem uma alta eficiência quântica e alta velocidade de resposta. A velocidade de resposta e a eficiência quântica dos detectores dependem de suas dimensões e o tipo de material semiconductor utilizado em sua fabricação. A eficiência quântica η dos detectores convencionais é limitada pelo coeficiente de absorção α , espessura d da camada ativa, e reflexão da superfície R , i.e, $\eta = (1-R)(1 - e^{-\alpha d})$ [164]. Portanto, para alcançar altos valores de η é essencial que a espessura da camada ativa seja aumentada de forma significativa. Para $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, a eficiência quântica de uma camada com 1 μm de espessura é limitada em 63 %. Para alcançar $\eta > 95 \%$ a camada ativa dever ser bastante espessa ($d > 3 \mu\text{m}$). Entretanto, o aumento da espessura da camada ativa causa uma redução significativa no tempo de resposta dos

dispositivos assim como um aumento no tempo de transiente. Portanto, é desejável aumentar a eficiência quântica sem aumentar a espessura da camada ativa para otimizar o produto entre o ganho e a largura de operação em frequência. Uma das soluções proposta na literatura, para alcançar esses dois objetivos tem sido colocar a camada ativa dentro de uma cavidade de ressonância denominada Fabry-Perot. O primeiro detector utilizando essa abordagem foi demonstrado utilizando fototransistores a partir de heteroestruturas formadas por AlGaAs-GaAs e com fotodiodos com barreiras Schottky a partir de GaInAs-AlInAs. A partir desses trabalhos, a abordagem utilizando RCE tem sido utilizada em fotodiodos com barreiras Schottky, fototransistores, fotodiodos p-i-n, fotodetectores de duplo comprimento de onda, fotodiodos de avalanche [169,175].

Esse aumento em η pode ser alcançado através de um esquema onde a luz atravesse a camada ativa várias vezes, dessa forma uma única camada ativa pode ser utilizada para a geração de portadores. Nesse esquema, a região de detecção é integrada entre dois espelhos (superior e inferior) e na condição de ressonância, a luz incidente no dispositivo interfere construtivamente com as componentes da luz refletida do espelho inferior. Isso significa que uma camada fina para absorção pode ser utilizada para alcançar uma alta eficiência quântica assim como uma alta velocidade na resposta. Fotodetectores RCE com uma eficiência quântica próxima da unidade podem ser projetados. Além de aumentar a eficiência quântica, o efeito da cavidade ressonante também dá ao detector uma seletividade no comprimento de onda. Portanto, os detectores baseados em RCE podem ser vistos como detectores com alta sensibilidade para um comprimento de onda específico [169].

O número de período do espelho inferior da cavidade depende da diferença entre os índices de reflexão dos materiais que são utilizados para a construção do espelho. Os

materiais do espelho devem ser ter constantes de rede próximas para evitar que defeitos sejam introduzidos durante o crescimento epitaxial. A camada ativa deve ter uma energia de banda proibida menor que os espelhos e materiais da cavidade. O material da camada ativa deve apresentar boas propriedades elétricas tais como uma alta velocidade de saturação de portadores e baixa corrente de escuro.

Seguindo essa abordagem a estrutura do dispositivo foi projetada como ilustrado na tabela 6.1. O dispositivo possui uma estrutura formada por camadas de diferentes materiais. Essa estrutura inclui uma camada de GaAs, com espessura de 452 nm, onde os portadores são gerados pela absorção de fótons e transportados pela SAW. A camada de transporte é fabricada entre dois espelhos de Bragg compostos por camadas de AlAs e (Al,Ga)As.

<i>Material</i>	<i>Espessura (nm)</i>	
GaAs	1	} 1 vez
Al _{0.1} Ga _{0.9} As	58	
AlAs	69	
GaAs	452	Camada de transporte
AlAs	69	} 15 vezes
Al _{0.1} Ga _{0.9} As	58	
AlAs	69	
GaAs	300	
S-I GaAs (001)	Substrato	

Tabela 6.1 - Estrutura do protótipo I fabricado para investigar o transporte de portadores a partir de SAW. A camada de transporte (GaAs) é fabricada entre dois espelhos de Bragg.

O GaAs apresenta boas propriedades elétricas, excelente acoplamento entre os parâmetros de rede com AlAs, e ambos GaAs e AlAs possuem um bom contraste entre

os índices de refração, o que permite a construção do espelho inferior e da cavidade com reflexão próxima de uma unidade utilizando cerca de 20 períodos.

A estrutura completa resulta em uma microcavidade ótica assimétrica com 10 nm de largura espectral e uma baixa reflexão centrada em 805 nm. Nessa região de energia, a cavidade concentra a luz incidente na camada de GaAs, aumentando significativamente a absorção de fótons. O espelho de Bragg inferior consiste em 15 repetições de camadas formadas por AlAs e $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ com espessura determinada a partir de $\lambda/4$. Essas camadas resultam em uma banda de reflexão centrada em 805 nm. O espelho superior é formado somente por duas camadas nas quais as espessuras foram otimizadas para reduzir a reflexão total e, simultaneamente, aumentar a absorção na camada de GaAs. O uso do $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$, cujo comprimento de onda relacionado à energia da banda proibida é de aproximadamente 760 nm (10 K), assegura que os espelhos absorvam a luz incidente próximo a energia de ressonância da cavidade. Finalmente, a cavidade foi projetada com uma energia de ressonância um pouco acima da energia da banda proibida do GaAs. Isso contribui para reduzir a probabilidade de recombinação durante o transporte acústico dos pares de elétrons e buracos aumentando assim a eficiência de transporte [129,130].

O projeto da estrutura de camadas apresentado na tabela 6.1 é realizado através da otimização da espessura e do número de camadas utilizando o programa de computador desenvolvido a partir de um formalismo matricial [177]. Basicamente, a reflexão de uma estrutura formada por várias camadas pode ser calculada através do conceito de admitância ótica. As camadas podem ser substituídas por uma simples superfície caracterizada por uma admitância Y definida como sendo a razão entre o campo total magnético tangencial e o campo elétrico e pode ser expresso por:

$$Y = C / B \quad 6.1$$

Sendo

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^q \begin{bmatrix} \cos \delta_r & (i \sin \delta_r) / \eta_r \\ i \eta_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix}, \quad 6.2$$

$\delta_r = 2\pi N d \cos \nu / \lambda$ e η_m é a admitância do substrato. A ordem da multiplicação é importante. Se q é a camada próxima ao substrato então a ordem é

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M1][M2] \dots [Mq] \begin{bmatrix} 1 \\ n_m \end{bmatrix} \quad 6.3$$

M1 indica a matriz associada com a camada 1 e assim por diante. Assim, os coeficientes para a reflexão, a transmissão e a absorção podem ser calculadas utilizando as seguintes equações, respectivamente:

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \quad 6.4$$

$$T = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_{0m})}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad 6.5$$

$$A = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(BC^* - \eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad 6.6$$

Mas detalhes sobre esse método podem ser obtidos nas referências [177,178].

Como será discutido no próximo capítulo, a estrutura apresentada na tabela 6.1 foi modificada para reduzir a corrente de fuga assim como aumentar a amplitude do campo acústico. Para isso, foi introduzida novas camadas de 48 nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ entre a camada de GaAs e as barreiras de AlAs presentes na estrutura original como mostra a tabela 6.2. A espessura da camada foi escolhida de tal maneira a reduzir a reflexão para $\lambda = 805$ nm.

<i>Material</i>	<i>Espessura (nm)</i>	
ZnO	400	
GaAs	1	} 1 vez
Al _{0.1} Ga _{0.9} As	58	
AlAs	69	} Camada de transporte
Al _{0.33} Ga _{0.67} As	48	
GaAs	452	
Al _{0.33} Ga _{0.67} As	48	
AlAs	69	} 15 vezes
Al _{0.1} Ga _{0.9} As	58	
AlAs	69	
GaAs	300	
S-I GaAs (001)	Substrato	

Tabela 6.2 - Estrutura do protótipo II fabricado para investigar o transporte de portadores a partir de SAW. A camada de transporte (GaAs) é fabricada entre dois espelhos de Bragg. Para eliminar correntes de fuga observadas no protótipo I foram introduzida novas camadas de Al_{0.33}Ga_{0.67}As entre a camada de GaAs e as barreiras de AlAs.

Além disso, uma camada de 400 nm de óxido de zinco (ZnO) foi depositado na superfície da amostra. Essa camada é utilizada para aumentar a eficiência de geração da SAW e também o campo piezoelétrico para o transporte acústico. Esta camada também ajuda reduzir a corrente de fuga observada nos contatos metálicos depositados na superfície. O mesmo procedimento realizado para determinar a espessura da camada de Al_{0.33}Ga_{0.67}As é utilizado para a camada de ZnO, ou seja, a espessura é escolhida para maximizar a absorção de luz na camada de GaAs para $\lambda = 805$ nm.

6.5. Fabricação do dispositivo

Em geral as camadas dos dispositivos são definidas por um processo de fabricação seqüencial como mostra a figura 6.2. O processo inicia-se com a fabricação das máscaras de quartzo caracterizadas por uma geometria planar da camada correspondente. Cada máscara é definida por regiões transparentes e opacas. Em seguida, um filme de um polímero sensível a um determinado comprimento de onda é depositado na superfície do substrato, tipicamente com espessura na ordem de 1 μm . Esses polímeros são denominados fotoresistes, por serem sensíveis à luz.

Figura 6.2 - Etapas do processo de litografia. (a) Projeção do padrão sobre o fotoresiste. (b) Desenvolvimento do fotoresiste. (c) Corrosão (*Etching*) do filme não protegido pelo fotoresiste. (d) O fotoresiste é removido deixando o padrão da máscara no filme.

A exposição do fotoresiste à radiação ultravioleta altera sua estrutura química tornando-o mais solúvel no revelador. Depois da exposição à radiação através da máscara, a imagem da máscara é então transferida para o fotoresiste a partir de um processo químico. A região opaca da máscara não permite que o fotoresiste seja iluminado fazendo com que o material em baixo dessa região torne-se resistente quando processado com tratamento químico, implantação iônica, ou outro processo apropriado (considerando um fotoresiste positivo). Finalmente o fotoresiste é retirado, deixando no filme uma camada com um padrão definido pela máscara. As etapas da fotolitografia são repetidas para as camadas subseqüentes utilizando as máscaras correspondentes.

A fabricação do protótipo para transporte acústico de carga é relativamente simples. A figura 6.3 ilustra a máscara projetada para a fabricação do dispositivo. É composta por um conjunto de cinco máscaras, as quais foram desenvolvidas utilizando o programa de computador denominado LASI [180] e em seguida fabricadas em uma placa de quartzo. A figura mostra que durante o processamento são fabricados um conjunto de 14 dispositivos.

São necessárias cinco etapas para a completa fabricação do dispositivo. A primeira etapa consiste na fabricação da região denominada mesa, que é responsável por delimitar o transporte de elétrons e buracos na camada de GaAs e tem como objetivo reduzir as correntes de fuga dos contatos metálicos diminuindo a espessura da camada de GaAs (ver figura 6.4-a). A mesa é definida através de um processo de corrosão das primeiras camadas da estrutura removendo cerca de 400 nm da amostra utilizando uma solução química.

Figura 6.3 - Um conjunto de mascaras utilizada para a fabricação dos protótipos, sendo que 14 dispositivos são fabricados.

Na segunda etapa, o contato do tipo p é processado a partir da evaporação de Au-Be por *sputtering*. Esse contato consiste em uma camada metálica conectando a superfície do dispositivo, onde será fabricado um contato ôhmico, e a camada de GaAs (ver figura 6.4-b). Para isso, um canal com profundidade de 400 nm é fabricado a partir da corrosão das primeiras camadas da estrutura somente na área delimitada pelo contato. Na terceira etapa, o contato do tipo *n* é processado de maneira semelhante a

fabricação do contato do tipo p descrito anteriormente (ver figura 6.5-a). Entretanto, o metal AuGe, ao contrário do AuBe, é utilizado durante a evaporação.

Figura 6.4 - Esquema da máscara utilizado para a fabricação do dispositivo. (a) A primeira etapa consiste na fabricação da mesa responsável por delimitar a região de transporte de portadores. (b) Em seguida um dos contatos pode ser fabricado, nesse caso está ilustrado o contato do tipo p .

Na quarta etapa, um contato isolante é fabricado próximo aos contatos do tipo p e n a partir de um filme de polyimide (ver figura 6.5-b). O polyimide é depositado utilizando a técnica de *spin coating* seguido por um aquecimento a 65°C . Esse contato foi projetado para reduzir uma possível barreira de potencial durante a captura de portadores nos contatos do tipo p e n .

Depois que os contatos n e p são processados uma camada de 400 nm de ZnO é depositado por *sputtering* sobre toda a superfície do dispositivo. Antes da metalização, a camada de ZnO é eliminada da região delimitada pelos contatos n e p para que esses contatos não sejam isolados da metalização pela camada de ZnO. Para isso é utilizada a máscara ilustrada na figura 6.6-a.

Figura 6.5 - Esquema da máscara utilizada para a fabricação do dispositivo. A figura 5-a mostra o dispositivos contendo a fabricação da mesa e dos contatos p e n. Enquanto que, a figura 5-b os contatos de polyimide foram adicionados.

Figura 6.6 - Esquema da mascara utilizada para a fabricação do dispositivo. A figura 6-a mostra região de corrosão para evitar que os contatos n e p sejam isolados pela camada de ZnO depositado sobre toda a superfície do dispositivo. A figura 6-b ilustra a fabricação completa do dispositivo. Nesse caso todas as mascaras foram utilizadas. Entretanto, dependendo das necessidades algumas delas podem ser excluídas do processo de fabricação.

Finalmente, a última etapa consiste na fabricação dos transdutores interdigitais, guias metálicos, e contatos ôhmicos através de um processo de metalização seguido por

lift-off. A metalização consiste na evaporação de camadas de titânio, alumínio e titânio com espessuras de 10 nm, 50 nm, e 10 nm respectivamente (ver figura 6-b). Em algumas amostras, os guias metálicos e os contatos ôhmicos foram recobertos com uma por uma camada de Au, com espessura de 50 nm para facilitar a solda entre os contatos e os fios utilizados para as conexões. Os transdutores são projetados para a geração de ondas acústicas com comprimento de onda de $\lambda_{SAW} = 5.6 \mu\text{m}$. Nesse caso, a largura dos dedos é de $\lambda_{SAW} / 8 = 0.7 \mu\text{m}$.

6.6. Sistema de medidas

A figura 6.7 ilustra esquematicamente o sistema utilizados para a caracterização elétrica e ótica com suas respectivas conexões. Este sistema consiste em um conjunto de equipamentos para controle de temperatura, geração de luz e onda acústica, medidas de tensões assim como correntes elétricas. Para um eficiente transporte e detecção de portadores, o dispositivo deve operar em baixas temperaturas e boas condições de vácuo. Portanto, os protótipos do dispositivo são montados em um criostato de hélio líquido acoplado a um sistema de resfriamento, o qual permite que a temperatura dentro do criostato varie de 10 K a 300 K. Para a geração de portadores utiliza-se um feixe de laser no comprimento de onda de 805 nm para caracterização elétrica, e 760 nm para medidas de fotoluminescência. A largura do pulso é de aproximadamente 100 ps, enquanto que, a taxa de repetição pode ser ajustada entre 10 e 40 MHz.

Figura 6.7 - Esquema do sistema de medidas utilizado para investigar o transporte acústico de portadores dos protótipos I e II. Nesse sistema é possível realizar medidas de PL e corrente elétrica em função de P_{rf} , tensões nos contatos e intensidade do laser.

A energia do fóton deve ser maior que a energia da banda proibida do material o em estudo. A escolha da potência do laser depende da resolução do espectrômetro e da sensibilidade do detector. Uma lente depois da amostra é utilizada para coletar e colimar a luminescência assim como focar os fótons na entrada do espectrômetro. A intensidade do laser (I_L) pode ser controlada ajustando a corrente através do foto-diodo, enquanto que a onda acústica é produzida através de um gerador de sinal senoidal elétrico, na faixa de rádio frequência, acoplado ao IDT. As características da SAW podem ser controladas alterando-se tanto a frequência como a potência (P_{RF}) do sinal elétrico. As fontes de tensões são utilizadas para gerar tensões e também podem medir as correntes nos contatos. Além disso, um filtro passa-banda na entrada do espectrômetro é utilizado para remover qualquer harmônico do laser.

Utilizando esse sistema de medidas o transporte acústico de portadores a partir do protótipo I e II será investigado utilizando duas técnicas denominadas transportes

acústico detectado (a) opticamente e (b) eletricamente. A primeira técnica refere-se à detecção óptica do transporte de portadores através de medidas de fotoluminescência resolvidas no espaço. O transporte acústico detectado opticamente vem sendo utilizado por pesquisadores por um longo tempo permitindo investigar desde o processo de geração de portadores até a recombinação dos mesmos durante o transporte acústico [142,145]. A segunda técnica, consiste no monitoramento da corrente elétrica nos contatos n e p. A corrente elétrica correspondente ao fluxo de portadores fotogerados e transportados pela SAW será importante para quantificar a eficiência do dispositivo relacionada a detecção de fótons.

6.7. Transporte acústico detectado ópticamente

O transporte acústico de portadores a partir de dispositivos baseados em onda acústica pode ser investigado opticamente através de medidas de fotoluminescência (PL) [142,143]. A fotoluminescência é uma técnica simples e não destrutiva utilizada em geral para a avaliação da qualidade de semicondutores através de uma análise de transições radiativas. O princípio básico da fotoluminescência envolve a foto-excitacao de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Fótons com alta energia ($h\nu \geq E_g$) incidente no semicondutor são capazes de criar cargas livres com uma alta energia cinética dentro do semicondutor, as quais em seguida difundem na amostra. Essas cargas rapidamente (0.2-100 ps) perdem energia através da emissão de fótons. Os elétrons que alcançam o mínimo na banda de condução têm uma probabilidade de recombinar radiativamente com lacunas presentes no máximo da banda de valência.

Em amostras puras, um par elétron-lacuna, chamado éxciton, pode se formar através da interação entre essas duas cargas com a uma pequena energia de ligação (E_x). A energia do fóton emitido por uma transição banda a banda, uma recombinação de

éxciton, ou qualquer uma das outras possibilidades para transições é uma característica dos níveis de energia envolvidos. As transições radiativas observadas pela PL ocorrem na borda da energia da banda proibida do semiconductor. A largura e intensidade dessas transições detectadas são indicativas da qualidade do material.

Figura 6.8 - Esquema ilustrando a detecção elétrica e óptica do transporte acústico de portadores.

Primeiramente, medidas de PL no ponto de geração (ver figura 6.8, ponto G) são utilizadas para estudar o processo de geração, aprisionamento e transporte dos portadores. Um laser incidindo em direção normal à superfície do dispositivo cria portadores na camada de GaAs. Em seguida, esses portadores podem recombinar-se emitindo fótons, dando origem ao espectro de PL. Entretanto, uma onda acústica gerada na superfície do dispositivo é capaz de aprisionar e transportar os portadores antes que

se recombinem. Dessa forma, observa-se no ponto de geração uma redução na intensidade no sinal de PL à medida que a intensidade da onda acústica aumenta.

Por outro lado, a PL resolvida espacialmente é utilizada principalmente para monitorar processos de recombinação durante o transporte acústico. Nesse caso, o monitoramento da PL ao longo do caminho de propagação da SAW pode dar detalhes sobre a perda de portadores durante o transporte acústico. Para isso, toda a superfície do dispositivo é monitorada (ver figura 6.5, região delimitada em azul tracejada) e a PL resolvida espacialmente é investigada em função da potência acústica, intensidade do laser e tensões aplicadas nos guias metálicos e nos contatos n e p .

6.8. Transporte acústico detectado eletricamente

O transporte acústico detectado eletricamente, ilustrado na figura 6.5, consiste em medidas de correntes elétricas nos contatos do tipo n e p , respectivamente denominadas I_n e I_p em função de diferentes parâmetros. Essas correntes correspondem ao número de portadores criados pelo laser e, em seguida, transportados pela onda acústica. Dessa forma, a eficiência no processo de absorção, transporte e coleta de portadores pode ser investigada em função da potência acústica, intensidade do laser e da voltagem aplicada nos contatos n e p , denominadas V_n e V_p , respectivamente. Matematicamente, η pode ser definida como sendo a razão entre o número (por unidade de tempo) de pares elétron-buraco ($N_{e,h}$) detectado pelo número de fótons incidentes (N_{ph}) de acordo com:

$$\eta = \frac{N_{e,h}^c}{N_{ph}} = \frac{\eta \omega_L}{e} \frac{Ip(n)}{I_L} \quad 6.7$$

Sendo, $\eta \omega_L$ a energia do fóton incidente.

Os guias metálicos foram projetados para separar lateralmente elétrons e buracos durante o transporte dos portadores pela SAW. Portanto, aplicando tensões a esses contatos, espera-se uma significativa redução da recombinação de portadores durante o transporte, permitindo assim que sejam coletados nos contatos n e p . Essas voltagens são denominadas V_{gn} , V_{gp} , enquanto que, as correntes nesses contatos de I_{gn} e I_{gp} .

6.9. Conclusão

Nesse capítulo foi apresentado o protótipo do SPD consistindo em uma estrutura de várias camadas otimizadas para uma eficiente absorção de fótons, uma junção p-i-n utilizada para coleta de portadores, IDT para geração da SAW e guias metálicos para controle de portadores durante o transporte acústico. Os sistemas para investigar o transporte acústico de portadores nos protótipos consistem basicamente em um conjunto de equipamentos acoplados para geração de SAWs, monitoramento de correntes elétricas e recombinação de portadores através de medidas de PL. Antes do processamento das amostras, são realizadas medidas ópticas para obter o espectro de reflexão da amostra. A partir desses resultados, é possível determinar o número de portadores absorvidos pela camada ativa (GaAs) e conseqüentemente estimar indiretamente a máxima eficiência do dispositivo. Depois da fabricação do protótipo, são realizados experimentos para caracterizar a eficiência no processo de geração e propagação da SAW na superfície do protótipo. Finalmente, o transporte acústico de portadores é investigado utilizando as duas técnicas apresentadas nesse capítulo.

Capítulo 7

Transporte acústico - Protótipo I

Este capítulo apresenta os resultados relacionados ao transporte acústico de portadores utilizando o protótipo I. Primeiramente, o dispositivo foi caracterizado com relação à conversão de fótons em pares elétron-buraco e à geração e propagação de SAWs. Em seguida, foram realizadas medidas de luminescência e correntes elétricas em função da potência acústica. Observou-se que a SAW é capaz de transportar os portadores em direção aos contatos n e p .

7.1. Introdução

Esse capítulo apresenta os resultados obtidos utilizando o protótipo I. O protótipo foi fabricado como discutido no capítulo anterior. Primeiro, o espectro de reflexão da amostra e os detalhes da geração e propagação da SAWs no protótipo I são apresentados. Em seguida serão discutidos os resultados obtidos da investigação do transporte acústico de portadores detectado opticamente e eletricamente.

7.2. Caracterizações básicas

7.2.1. Espectro de reflexão

A figura 7.1 apresenta o espectro de reflexão da amostra medida antes do processamento em função da temperatura.

Figura 7.1 - Espectro de reflexão para a amostra A em função da temperatura. Observa-se que 95% da luz é absorvida pela amostra em $\lambda = 810$ nm.

Os dados são normalizados utilizando o espectro de reflexão de um espelho de alumínio. Entretanto, note que a reflexão é maior em algumas regiões pois a reflexão na banda

de corte é maior para o alumínio. A reflexão possui um mínimo em 810 nm, onde 95 % da luz incidente na amostra é absorvida para esse comprimento de onda. Os espectros de reflexão obtidos para baixas temperaturas mostram a presença de éxcitons provenientes da camada de GaAs (linhas finas em 818nm). Um degrau é observado em 760 nm, o qual corresponde ao início da absorção da camada de $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ usado no espelho de Bragg. A utilização dos espelhos de Bragg permite que a luz atravesse a camada de GaAs várias vezes, resultando em um aumento significativo da absorção da luz. As camadas de $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ e AlAs não absorvem energia nesse comprimento de onda de forma que todos os portadores são gerados na camada de GaAs.

7.2.2. Transdutores interdigitais

Os espectros de reflexão e transmissão do transdutor são obtidos utilizando um analisador de rede (*network analyser*). A figura 7.2 apresenta os resultados obtidos para o protótipo I.

Figura 7.2 - Espectro de reflexão e transmissão de rádio frequência para o protótipo I fabricado a partir da amostra A.

Os dados apresentados mostram que aplicando-se um sinal elétrico no IDT com frequência de 535 MHz, em temperatura ambiente, uma onda acústica é gerada na superfície do dispositivo. Entretanto, a partir dos resultados pode-se inferir que somente 35% da energia elétrica aplicada ao IDT é convertida em onda acústica, sendo o restante dissipada em forma de energia térmica. A baixa eficiência no processo de geração de onda acústica faz com que seja necessária uma maior potência elétrica para gerar as SAWs responsáveis pelo transporte acústico de portadores. No próximo capítulo será discutida a melhora na conversão da energia elétrica em onda acústica obtida através da deposição de uma camada de ZnO na superfície do dispositivo.

7.2.3. Mapeamento do campo cústico

A detecção acústica de fótons necessita que o campo da SAW seja intenso o suficiente para assegurar um eficiente transporte de portadores desde o ponto de geração até a região onde serão detectados. Defeitos presentes na região de propagação da SAW assim como reflexões acústicas produzidas pela borda da mesa ou pelos contatos metálicos podem distorcer o feixe acústico e, conseqüentemente, reduzir a eficiência do transporte acústico. Para investigar esses efeitos, a distribuição do campo acústico do protótipo foi medida utilizando um interferômetro cuja resolução espacial é de aproximadamente 1 μm . O interferômetro produz um sinal proporcional à media da amplitude da componente vertical do deslocamento acústico como ilustrado na figura 7.3 [176].

A figura 7.4 compara uma fotografia da área ativa do protótipo analisadas nas medidas de reflexão com a distribuição espacial do campo acústico. Essas medidas foram realizadas na amostra onde o processamento inclui somente a última etapa de fabricação consistindo na metalização de Al. A mesa, os contatos metálicos e o filme de polyimide não foram processados. A SAW foi criada por um transdutor *split-finger* projetado para o comprimento de

onda de $5.6 \mu\text{m}$. A frente de onda da SAW está representada pelas linhas finas na vertical, que se reproduzem com um período correspondente ao comprimento de onda da SAW.

Figura 7.3 Um sistema de interferômetro usado para medir a amplitude do deslocamento da superfície (u_z) induzido pela onda acústica [176].

O feixe da SAW mostra algumas divergências, mas tem aproximadamente a mesma largura que a abertura do IDT. As amplitudes acústicas são um pouco menores nos contatos metálicos de Al que ao redor do material de (Al,Ga)As. Com exceção desse comportamento, os contatos metálicos não alteram de maneira significativa a distribuição do campo acústico.

Figura 7.4 (a) Fotografia do dispositivo representado em função da intensidade da luz refletida e (b) Distribuição do campo acústico obtidos nas áreas indicadas pela fotografia em (a). O campo acústico é representado em termos da amplitude vertical da componente u_z . O protótipo foi fabricado somente com a metalização com Al.

O pequeno impacto causado pelos contatos de Al é atribuído ao baixo contraste acústico entre o filme de Al e o material (Al,Ga)As, o que reflexões acústicas. Por outro lado, defeitos presentes no caminho de propagação da SAW podem produzir uma distorção significativa do campo da SAW. Um exemplo está mostrado pelo defeito marcado pela letra D na figura 7.4. Uma análise cuidadosa da figura mostra que o cone criado pelo defeito reduz significativamente o campo acústico na região entre -500 to -350 μm .

As reflexões acústicas também dependem criticamente da escolha do material utilizado para a metalização. A figura 7.4 mostra o campo acústico do protótipo processado seguindo todas as etapas discutidas no capítulo anterior. Em complemento à metalização de Al, os contatos também foram cobertos com uma camada de Au (50 nm) para melhorar a condutividade e facilitar a solda dos fios com as conexões externas.

Figura 7.5 (a) Fotografia do dispositivo representado em função da intensidade de luz refletida e (b) distribuição do campo acústico obtidos nas áreas indicadas pela fotografia em (a). O campo acústico é representado em termos da amplitude vertical da componente u_z . O protótipo foi fabricado seguindo todas as etapas.

Observa-se agora fortes reflexões provocadas pelos contatos metálicos devido ao alto contraste da impedância acústica entre Au e (AlGa)As. Nesse caso, essa distorção do campo acústico leva à formação de ondas estacionárias entre os contatos metálicos ($x = 100 \mu\text{m}$), que podem reduzir a eficiência do transporte acústico. Além do mais, as amplitudes acústicas são drasticamente reduzidas após os contatos formados pelo filme de polyimide localizado antes dos contatos do tipo p e n ($x = 300 \mu\text{m}$). Essa absorção acústica pode prejudicar a eficiência para a coleta de portadores nos contatos do tipo p e n que estão localizados à direita dos contatos de polyimide.

7.3. Transporte acústico detectado ópticamente

A figura 7.6 apresenta o espectro de PL em função da potência do sinal elétrico aplicado ao transdutor.

Figura 7.6 - Transporte acústico detectado opticamente através de medidas de PL resolvida espacialmente em função da potência de rádio-freqüência (P_{RF}). Os portadores são criados no ponto indicado pela letra G (ver figura 6.5) através da incidência de um laser com comprimento de onda de 760 nm.

A SAW é gerada aplicando-se um sinal de rádio frequência ao IDT com potência no intervalo de -15 dBm até 15 dBm. Entretanto, somente uma parte dessa energia é convertida em potência acústica. As medidas de fotoluminescência foram realizadas a partir de um laser com comprimento de onda de 760 nm incidindo no ponto *G* (ver figura 6.5). Observa-se que à medida que a amplitude da onda acústica aumenta o sinal de PL no ponto *G* reduz e alcança um valor de aproximadamente zero para P_{RF} igual a 15 dBm. Esse resultado mostra que os portadores criados no ponto *G* são transportados em direção aos contatos *n* e *p*.

Mais detalhes, relacionados ao transporte acústico, podem ser obtidos a partir de medidas da PL resolvida espacialmente. A técnica permite o monitoramento de toda a superfície do dispositivo. A figura 7.7 mostra a fotografia do dispositivo com os guias metálicos assim como os metais semi-transparentes (indicado pela letra *S*).

Figura 7.7 (a) Fotografia do protótipo I assim como imagens de fotoluminescência realizadas (b) na ausência e (c) na presença de ondas acústicas de superfície. O laser incidente cria pares de elétrons e buracos na região indicada pela letra *G*.

Os metais semi-transparentes são evaporados sobre a superfície do dispositivo para reduzir a potência piezoelétrica da onda acústica e induzir a recombinação dos portadores [132,140,176]. A SAW, propagando de cima para baixo no diagrama, é gerada aplicando-se um sinal de radio frequência no IDT com potência no intervalo de -20 dBm até 15 dBm. A imagem da PL obtida na ausência de SAW mostra uma distribuição ao redor do ponto de geração G cujo raio é determinado pela difusão dos portadores a partir da área de iluminação. Para pequenos valores de P_{RF} a luminescência só na região onde os portadores são criados. Nesse intervalo de P_{RF} ainda não há transporte acústico e os portadores se recombinaem no mesmo local de geração. A partir de $P_{RF} > -10$ dBm a SAW se torna suficientemente forte para iniciar o transporte de portadores. O transporte acústico pode ser observado através da detecção da luminescência no G, o qual é atribuído à recombinação de portadores que foram transportados pela SAW. Além disso, a intensidade do sinal de PL no ponto G fica reduzida significativamente.

A maior parte da recombinação ocorre próxima aos contatos n e p , que estão localizados perpendicularmente à direção de propagação da SAW. Esses contatos metálicos reduzem o potencial piezoelétrico da SAW, cessando assim o transporte de portadores [176]. Conseqüentemente, ocorre uma acumulação de portadores na região antes dos contatos, resultando em aumento na recombinação longe do ponto de geração.

A figura 7.8 apresenta os resultados preliminares demonstrando o controle de elétrons e buracos durante o transporte. Para isso, os guias metálicos localizados lateralmente ao longo da direção de propagação da SAW são utilizados. Esses guias são depositados na superfície do dispositivo e têm a função de tanto guiar os portadores durante o transporte assim como de reduzir a probabilidade de recombinação durante o transporte acústico. Nesse experimento, tensões com polaridades opostas são aplicadas ao guias metálicos.

A região onde é observada uma intensa luminescência depende da polaridade da tensão, indicando assim que os guias metálicos podem ser utilizados para controlar o fluxo de

portadores durante o transporte. Uma possível explicação para o descolamento da PL, como resultado do potencial elétrico aplicada nos guias metálicos, deve-se ao aprisionamento preferencial de dos portadores debaixo do contato criada pela tensão.

Figura 7.8 (a) Fotografia do dispositivo e b-c) imagens de fotoluminescência em função das tensões com polaridades opostas aplicadas ao guias metálicos para controlar o transporte acústico. A tensão aplicada altera o padrão de recombinação durante o transporte de portadores. O laser incidente cria pares elétron-buraco na região indicada pela letra G.

Devido à menor mobilidade, os buracos são mais susceptíveis ao aprisionamento do que os elétrons. Nesse caso, a acumulação de buracos próxima ao contato negativo cria uma região de carga espacial, a qual reduz o campo piezoelétrico da SAW. De acordo com esse modelo, um aumento da PL seria esperado próximo à região onde os buracos estão sendo

aprisionados (ou seja, próxima aos guias polarizados negativamente), em acordo com os resultados da figura 7.8.

7.4. Transporte acústico detectado eletricamente

Quando os portadores são trazidos pela SAW até a região de detecção (junção p-i-n) os elétrons são atraídos para o contato tipo p e os buracos para o tipo n . Uma polarização reversa pode ser aplicada à junção para otimizar a coleta de portadores. A figura 7.9 mostra as corrente I_n e I_p em função de P_{RF} . As correntes nos guias I_{gn} e I_{gp} também são medidas com o objetivo de monitorar a presença ou não de correntes de fuga. Os contatos laterais foram mantidos em uma tensão de 0.1 V e -0.1 V, respectivamente. Nenhuma tensão foi aplicada aos contatos do tipo n e p (ou seja, V_p e $V_n = 0$). Os contatos de polyimide estão conectados aos contatos do tipo p e n .

Figura 7.9 - A corrente elétrica nos contatos do tipo n (I_n) e p (I_p) em função da potência do sinal de RF aplicado ao IDT. As medidas de corrente foram realizadas durante 20s antes que de alterar o valor de P_{rf} . I_{gn} e I_{gp} representam as correntes de fuga nos guias metálicos localizados ao lado dos contatos do tipo n e p respectivamente.

A partir do momento em que a SAW é criada no dispositivo, a corrente medida nos contatos varia lentamente com o tempo. Esse comportamento é atribuído principalmente ao aprisionamento de cargas durante o transporte acústico assim como pela fuga de portadores pelos guias metálicos. Para monitorar esse comportamento, a corrente mostrada na figura 7.9 foi obtida durante um intervalo de 20 s antes que P_{RF} fosse alterada para o próximo valor.

As correntes I_n e I_p tem aproximadamente a mesma amplitude e sinais contrários na região de $9 < P_{RF} < 12$ dBm, enquanto que, as correntes nos guias são desprezíveis e a corrente total é zero. Esse comportamento representa o esperado da geração do mesmo número de elétrons e buracos por foto-absorção. Entretanto, uma considerável corrente de fuga é observada para baixos valores de P_{RF} ($P_{RF} < 9$ dBm).

Concluimos assim, que para pequenos valores de P_{RF} , a SAW não é capaz de transportar os portadores. Além disso, observa-se uma considerável fuga de portadores nos guias metálicos. Idealmente, nenhuma corrente elétrica deveria ser medida nos guias metálicos pois não há geração de portadores nas camadas acima do GaAs (como mostra a tabela 6.1). Possivelmente, portadores criados na camada de GaAs estão sendo transportados para a camada superior. Essa fuga de portadores pode ser atribuída a presença de buracos (*pinholes*) criados durante o crescimento ou no processo de fabricação da amostra. Sob essas condições, os portadores não são eficientemente transportados pela SAW e acumulam-se abaixo dos contatos. Além disso, considerando a intensidade do laser de $1 \mu W$, determinamos uma eficiência de apenas 0.2 % no transporte e detecção de portadores. Levando em conta os dados de reflexão apresentados na figura 7.1, estima-se que mais de 80% dos portadores não estão sendo transportados e/ou detectados eficientemente.

7.5. Conclusão

O protótipo I foi utilizado para investigar o transporte acústico de portadores a partir de ondas acústicas de superfície utilizando medidas ópticas e elétricas. O transporte acústico de portadores através da SAW foi demonstrado opticamente através de medidas de PL em função da PRF. À medida que a PRF aumenta, um decréscimo no sinal de PL é observado. A potência da SAW determina a quantidade de portadores a serem transportados. Como exemplo, observa-se que são necessários 15 dBm (aplicadas ao IDT) para que todos os portadores possam ser transportados (considerando um laser com intensidade de $1\mu\text{W}$). A partir de medidas de luminescência resolvida espacialmente, observa-se que tensões aplicadas aos guias metálicos influenciam o transporte de portadores pela SAW.

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que a SAW é capaz de transportar os portadores em direção aos contatos do tipo n e p . Entretanto, a presença de correntes de fuga nos guias metálicos inviabiliza a operação do detector durante a detecção elétrica de portadores. Para eliminar as correntes de fuga, uma nova estrutura foi projetada onde uma camada de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ foi adicionada acima e abaixo da camada GaAs utilizada para o transporte de portadores. Além disso, uma camada de ZnO com espessura de 400 nm foi adicionado sobre a estrutura final do dispositivo. Os resultados obtidos relacionados a nova estrutura são apresentados no próximo capítulo.

Capítulo 8

Transporte acústico - Protótipo II

No capítulo anterior observou-se que o protótipo I apresenta uma corrente de fuga nos guias metálicos. Dessa forma, o objetivo desse capítulo é apresentar os resultados do protótipo II. Esse protótipo foi projetado para eliminar as correntes de fuga e aperfeiçoar o funcionamento do dispositivo.

8.1. Introdução

Esse capítulo apresenta os resultados obtidos com o protótipo II. Esse protótipo foi desenvolvido considerando os resultados obtidos com o protótipo I, em que se observou uma corrente de fuga nos guias metálicos. Foram adicionadas camadas à estrutura inicial para inibir a corrente de fuga assim como para melhorar o processo de geração das SAWs. Os resultados do transporte acústico detectado opticamente e eletricamente serão apresentados ao longo do texto.

8.2. Caracterizações básicas

Nessa secção as propriedades ópticas da multicamada serão apresentas a partir de medidas de reflexão óptica. Enquanto que, as corrente elétricas entre os contatos p e n assim como a da resposta do IDT também serão apresentados.

8.2.1. Espectro de reflexão

O espectro de reflexão da amostra antes do processamento é obtido de maneira semelhante a amostra do protótipo I discutida no capítulo anterior. A figura 8.1 apresenta os resultados experimentais do espectro de reflexão. Além disso, são apresentadas as simulações dos espectros de reflexão e absorção utilizando a estrutura apresentada na tabela 6.2. Para $\lambda = 805 \text{ nm}$, 85 % da luz incidente é absorvida na camada de GaAs. Dessa maneira, a adição das novas camadas não alterou a reflexão na região de interesse, pois a espessura dessas camadas foi determinada para reduzir a reflexão para $\lambda = 805 \text{ nm}$.

Figura 8.1 - Espectro de reflexão da amostra B utilizada para a fabricação do protótipo II. Nota-se que 85 % da luz é absorvida na camada de GaAs para $\lambda = 805$ nm.

8.2.2. Transdutores interdigitais

A figura 8.2 apresenta o espectro de reflexão e transmissão do IDT fabricado no protótipo II. A geração de SAW no dispositivo ocorre quando um sinal elétrico com frequência de aproximadamente 532 MHz é aplicado ao IDT. Nesse processo, a eficiência durante a conversão de energia elétrica em onda acústica é 68 %, quase duas vezes maior comparada ao protótipo I de 35%. Portanto, a camada de ZnO aumenta o campo piezoelétrico na camada de GaAs, melhorando consideravelmente a geração de SAW.

8.2.3. Curva característica da junção p-i-n

A figura 8.3 apresenta a curva de corrente *versus* tensão da junção p-i-n. Essas medidas foram realizadas sem a presença de ondas acústicas. Nota-se uma resposta semelhante à curva característica de um diodo, com uma região de polarização direta e

reversa. A corrente reversa permanece com valores inferiores a 10 pA para uma tensão reversa no intervalo $-4\text{V} < V_{pn} < 0\text{ V}$. Para $V_{pn} < -4\text{ V}$ ocorre um aumento brusco da corrente, relacionado ao início do processo de avalanche ou efeito Zener [32]. A partir desses resultados pode-se inferir que uma tensão máxima de 4V deve ser aplicada aos contatos para que não se inicie o processo de geração de portadores por avalanche. Para esses valores, assegura-se que qualquer portador coletado nos contatos p e n será proveniente do transporte acústico

Figura 8.2 - Espectro de reflexão e transmissão do IDT fabricado do protótipo II. Nota-se que a camada de ZnO depositada na superfície do dispositivo aumenta o processo de conversão da energia elétrica em onda acústica

Figura 8.3 - Curva característica da junção p-i-n medida sem a presença SAWs e na ausência de iluminação. A corrente de fundo permanece abaixo de 10 pA para uma tensão reversa $V_{pn} < -4\text{V}$. Para tensões mais negativas observa-se uma geração e multiplicação de portadores.

8.3. Transporte acústico detectado opticamente

A figura 8.4 apresenta o espectro de PL obtido para diferentes valores de P_{RF} usando um laser com comprimento de onda de 760 nm. Os experimentos foram realizados de modo a selecionar a emissão proveniente somente da região onde ocorre geração de portadores (ver sistema de medidas no capítulo 6). O espectro de PL consiste de um pico principal correspondente a emissão no comprimento de onda do GaAs (818.2 nm) com uma cauda para altas energias. Esta cauda é atribuída à emissão de exciton da camada ativa de GaAs, que ocorre no franco de menor energia de ressonância. A emissão de PL se reduz com P_{RF} e praticamente desaparece para potências acima de -5 dBm. Esse comportamento é atribuído à completa ionização dos éxcitons fotoexcitados e à extração dos elétrons e buracos da região de geração pelo campo da SAW [129].

Figura 8.4 (a) Espectro de fotoluminescência selecionando apenas o ponto de geração G (conforme mostra a figura 6.5) em função de P_{RF} . (b) Intensidade de PL ($\lambda = 818.44$ nm) em função de intensidade de excitação I_L .

O grau de supressão da PL para uma dada potência acústica se reduz com a intensidade de luz I_L , como mostra o detalhe na figura 8.4. A curva mostra a intensidade de PL para o comprimento de onda em $\lambda = 818.44$ nm normalizado em relação ao valor da PL na ausência de SAW. A dependência com a intensidade de excitação é atribuído a blindagem parcial do campo piezoelétrico da SAW para níveis de alta iluminação. Note, entretanto, que para baixa intensidade de luz, uma completa eliminação da PL ocorre para $P_{RF} < -5$ dBm, mostrando assim, que a separação de portadores pode ser alcançada sem o uso dos guias metálicos.

8.3.1. PL resolvida espacialmente

Como discutido na seção 6.7, o sinal de PL resolvida espacialmente pode ser usada para investigar o transporte acústico de portadores entre o ponto de geração e os contatos p e n . É importante ressaltar que a recombinação de portadores durante o percurso, a qual dará origem ao sinal de PL, corresponde a uma perda de portadores durante o transporte acústico. Os experimentos foram realizados variando P_{RF} entre -20 dBm e 15 dBm em intervalos de 2 dBm.

A figura 8.5 apresenta a sobreposição do sinal PL sobre o desenho do dispositivo para alguns valores representativos de P_{RF} . Nesse caso, os contatos p e n foram mantidos em zero volt. Em complemento, a figura 8.6 apresenta a PL integrada na direção perpendicular de propagação da SAW (direção y na figura 8.5) para todos os valores de P_{RF} . Além disso, o detalhe na figura mostra o sinal de PL em função de P_{RF} . A primeira posição corresponde ao ponto de geração, enquanto que a segunda representa a região próxima aos contatos p e n . Para uma análise qualitativa, cada curva no detalhe é normalizada relativa ao valor para $P_{RF} = -20$ dBm.

Figura 8.5. Transporte acústico detectado opticamente utilizando a técnica de PL resolvida espacialmente. A imagem foi obtida sobrepondo o sinal de PL em 2D com o desenho do dispositivo.

Com o aumento da P_{RF} , observa-se que, a intensidade de PL na região de geração dos portadores diminui, mostrando assim, que os portadores são aprisionados e transportados pela SAW em direção aos contatos do tipo *p* e *n*. A curva, em preto, mostra em detalhe claramente a redução do sinal PL em função da P_{RF} . Entretanto, um sinal de PL também é observado ao longo do caminho de propagação da SAW, representado em azul na figura 8.6. Esse comportamento é atribuído à perdas de portadores em resultado da recombinação de pares de elétrons-buraco durante o transporte acústico. Como mostra o detalhe em vermelho na figura 8.6, a perda de portadores é reduzida com o aumento da SAW.

Para baixos valores de P_{RF} não há perdas ao longo do caminho pois a SAW não é suficientemente intensa para transportar os portadores. À medida que a SAW inicia o transporte, em $P_{RF} = -7.5$ dBm, o sinal de PL em $x = 150$ μm , começa a aumentar chegando ao máximo em $P_{RF} = 3$ dBm e reduzindo em seguida para zero. Para reduzir a recombinação de portadores durante o transporte acústico, os guias metálicos poderiam ser polarizados de tal

maneira que elétrons e buracos sejam mantidos afastados lateralmente (direção y na figura 8.5), até que sejam coletados pelos contatos n e p. Experimentos foram realizados aplicando tensões aos guias metálicos, mas nenhuma modificação no padrão PL foi observada. Mais detalhes sobre os guias metálicos serão apresentados na secção 8.5.1.

Figura 8.6 - Transporte acústico detectado opticamente utilizando a técnica de PL resolvida espacialmente. O sinal de PL foi integrado na direção perpendicular a de propagação da SAW em função da P_{RF} .

Com a introdução da camada de ZnO, as tensões aplicadas aos guias metálicos não interferem no transporte de portadores na camada de GaAs. Por outro lado, a camada de ZnO foi removida da região sob os contatos n e p para permitir o contato elétrico com a camada ativa de GaAs. Dessa maneira, a influência do campo elétrico durante o transporte acústico pode ser investigado aplicando tensões aos contatos do tipo n e p. Como exemplo, a figura 8.7 apresenta o transporte acústico para os mesmos valores de P_{RF} utilizados no experimento anterior. Mas com, os contatos n e p polarizados reversamente por uma tensão $V_{pn} = 4$ V. Nenhum sinal de PL é observado ao longo do caminho de propagação da SAW indicando que a ausência de recombinação de portadores pode ser atribuída ao campo elétrico criado nos

contatos p e n . Esse campo elétrico é suficiente intenso para manter os portadores afastados durante o transporte acústico, reduzindo assim, a probabilidade de recombinação.

Figura 8.7 - A figura apresenta o transporte acústico detectado opticamente utilizando a técnica de PL resolvida espacialmente. Uma tensão reversa de $V_{pn} = 4$ V é aplicada aos contatos do tipo p e n

A figura 8.8 apresenta a dinâmica do sinal de PL, integrado na direção perpendicular à de propagação da SAW, para todos os valores de P_{RF} . Nota-se que a PL no ponto de geração diminui na medida em que P_{RF} aumenta. Esse comportamento também é observado claramente (em preto) no detalhe da figura 8.8. Em contraste, a curva em vermelho, representando a PL em um ponto próximo ao contato, não aumenta para altos valores de P_{RF} , mostrando assim que as tensões nos contatos inibem eficientemente a perda de portadores. Concluímos que dependendo da tensão aplicada, os contatos do tipo p e n exercem um dos papéis dos guias metálicos.

8.4. Transporte Acústico Detectado Eletricamente

A caracterização elétrica do dispositivo é realizada usando o sistema de medidas discutido em detalhes no capítulo 6. Os portadores foram gerados utilizando um laser focalizado em diferentes posições do feixe da SAW. Diferentemente dos experimentos de transporte acústico detectado opticamente, o laser utilizado para a geração de portadores nas medidas elétricas tem um comprimento de onda igual a 805 nm (o qual corresponde ao mínimo da reflexão óptica, conforme figura 8.1). Em poucas palavras, o transporte acústico detectado eletricamente consiste na medida de correntes elétricas nos contatos p e n . Primeiramente, a inatividade dos guias metálicos em consequência da adição da camada de ZnO será discutida. Em seguida, serão apresentados os resultados referentes às medidas de correntes nos contatos em função de vários parâmetros. Finalmente, o valor da eficiência quântica é determinado a partir de medidas de corrente nos contatos.

Figura 8.8 - Transporte acústico detectado opticamente utilizando a técnica de PL resolvida espacialmente. O sinal de PL integrado na direção perpendicular à de propagação da SAW é apresentado em função da P_{RF} .

8.4.1. Guías metálicos

Os guias metálicos fabricados no dispositivo foram projetados com a importante função de separar os elétrons e buracos assim como, futuramente, direcioná-los ao SET [133]. Experimentos apresentados no capítulo anterior, relacionados ao protótipo I, mostraram que campo elétrico lateral, criado pelos guias metálicos é capaz de alterar a distribuição espacial da PL. Entretanto, para a amostra coberta com uma camada de ZnO (protótipo II), observa-se que os guias metálicos tornaram-se inativos.

Como exemplo, esse comportamento também pode ser observado eletricamente como mostra a figura 8.9. Os resultados representam a corrente coletada nos contatos n e p em função de P_{RF} para diferentes tensões nos guias metálicos ($V_{pg} = V_{ng}$) entre 0 e 0.9 V (em passos de 0.1 V). Nota-se que as correntes permanecem as mesmas independente das tensões aplicada aos guias metálicos. A dependência das correntes nos contatos em função da P_{RF} será discutida na próxima secção.

Figura 8.9 - Correntes elétricas coletadas pelos contatos n e p em função da P_{RF} para diferentes tensões aplicadas aos guias metálicos. As curvas foram obtidas com $V_p = V_n = 0$ V.

Em contraste com os resultados obtidos utilizando o protótipo I (ver capítulo anterior), as correntes de fuga nos guias metálicos são desprezíveis nos intervalos de tensões e P_{RF} , mencionados anteriormente. Entretanto, experimentos realizados utilizando altos valores de tensões (> 3 v) aplicados aos guias metálicos mostram um aumento na corrente de fuga através desses guias. No capítulo anterior, observou-se que tensões aplicadas aos guias metálicos do protótipo I (dispositivo sem a camada de ZnO) levaram a uma significativa mudança na distribuição espacial da PL. O mesmo experimento foi realizado para o protótipo II, mas nenhuma mudança significativa foi observada. Os resultados apresentados indicam que, enquanto a camada de ZnO reduz a corrente de fuga nos guias metálicos, ela também inibe o seu funcionamento elétrico. O não funcionamento dos guias metálicos, entretanto, não impossibilita o estudo do transporte acústico. É importante ressaltar que os guias metálicos serão importantes no momento em que o SET estiver sendo utilizado para a detecção dos portadores.

8.4.2. Corrente elétrica na junção $p-i-n$

A figura 8.10 mostra os valores da corrente elétrica em função de P_{RF} para diferentes valores de tensões aplicadas aos contatos tipo p e n . Essas medidas foram realizadas utilizando um laser ($\lambda = 805$ nm) incidindo na amostra em uma posição localizada a $100 \mu\text{m}$ dos contatos. A escala vertical à direita mostra a eficiência do dispositivo calculada como discutida no capítulo 6 (ver equação 6.7).

As correntes I_n e I_p possuem os mesmos valores mas com sinais contrários para todo o intervalo de P_{RF} . Para pequenos valores de P_{RF} ($P_{RF} < -25$ dBm), o campo elétrico da SAW não é suficientemente intenso para aprisionar e transportar os portadores. As correntes nesse intervalo de P_{RF} resultam da difusão ou deslocamento de portadores do ponto de iluminação até os contatos.

Figura 8.10 - Corrente elétrica medida nos contatos do tipo p (I_p) e n (I_n) em função da potência acústica P_{RF} para diferentes tensões V_{pn} aplicada aos contatos. A escala vertical à direita mostra a eficiência do dispositivo.

As correntes nos contatos aumentam a partir de $P_{RF} = -20 \text{ dBm}$. Nesse ponto os portadores são capturados e transportados pela SAW em direção aos contatos. As correntes I_n e I_p permanecem praticamente constantes para $0 < P_{RF} < 7.5 \text{ dBm}$. O valor constante da corrente é atribuído à completa ionização dos éxcitons fotogerados assim como pela captura de praticamente todos os elétrons e buracos pelo campo da SAW [130]. Para valores de $P_{RF} > 8 \text{ dBm}$ as correntes são reduzidas chegando a zero em $P_{RF} = 15 \text{ dBm}$. Esse comportamento indica que os portadores são transportados além dos contatos do tipo p e n impossibilitando sua detecção elétrica.

Na secção anterior observou-se opticamente que os portadores são eficientemente transportados utilizando uma combinação de valores para P_{RF} e a tensão aplicada aos contatos do tipo n e p . Assim, também se espera nas medidas elétricas um aumento da corrente coletada nos contatos devido à redução de perdas de portadores ao longo do caminho assim

como uma maior coleta de portadores na junção p-i-n. Como pode ser observado na figura 8.10, o valor da corrente depende da tensão aplicada aos contatos n e p . Apesar da SAW transportar o mesmo número de portadores para $0 < P_{RF} < 7.5$ dBm, o valor de V_{pn} determina qual a fração desses portadores é coletada. Nota-se que, quanto maior o valor de V_{pn} maior será o valor de I_n e I_p . Para $|V_{pn}| > 4$ V observa-se, entretanto, uma eficiência maior do que 1. Correlacionando esses resultados com os dados apresentados na figura 8.3, pode-se inferir que uma tensão nos contatos do tipo p e n maior que 4V observa-se um aumento na corrente, mesmo na ausência de iluminação. Além disso, sabe-se que, um aumento da tensão reversa na junção p-i-n pode iniciar também o processo de avalanche, o qual consiste na multiplicação de portadores [32]. Nesse trabalho, nenhum estudo detalhado do processo de avalanche foi conduzido. Com o objetivo de evitá-lo nos presentes estudos, a tensão reversa nos contatos do tipo n e p foi limitada em 4 V.

8.4.3. Intensidade do laser

Nas secções anteriores observou-se que a corrente medida nos contatos depende da P_{RF} assim como da voltagem aplicada aos contatos. Nessa secção, serão apresentados os resultados da investigação do transporte acústico detectado eletricamente em função da intensidade de iluminação. A figura 8.11 apresenta a curva característica de detecção elétrica de transporte acústico para diferentes intensidades do laser em função de P_{RF} (para $V_{pn} = 4$ V). Observa-se que, para altos valores de I_L ($I_L > 1\mu W$, não mostrado aqui) a corrente de fundo ($P_{RF} = -30$ dBm) aumentava significativamente.

Dependendo da intensidade de luz, a difusão e o deslocamento de portadores são suficientes para criar uma corrente de I_p e I_n mesmo sem a presença de SAW. Portanto, para reduzir ao máximo a corrente de fundo, a intensidade do laser foi reduzida ao limite de detecção elétrica. Esses resultados mostram que a corrente de fundo reduz a praticamente zero (na ordem de pA) para baixas intensidades de iluminação. As correntes I_p e I_n qualitativamente

se comportam da mesma maneira, como discutido na secção anterior. Entretanto, a medida que I_L aumenta, a P_{RF} a ser aplicada ao IDT para que as correntes I_p e I_n alcancem os valores máximos também aumenta. Esse comportamento é atribuído à redução do campo piezoelétrico devido a uma alta densidade de portadores próximo ao ponto de geração. Além disso, uma amplitude maior da SAW é requerida para aprisionar e transportar um maior número de portadores.

Figura 8.11 - Corrente elétrica medida nos contatos tipo do p (I_p) e n (I_n) em função da potência acústica para diferentes valores de I_L .

A figura 8.12 apresenta a dependência linear entre o valor da corrente elétrica nos contatos e a intensidade do laser para $P_{RF} = 0$ dBm e $V_{pn} = 4$ V. Esse comportamento é o esperado uma vez que a intensidade da luz está diretamente relacionada com o número de fótons presente no feixe de luz. Além disso, observa-se que é necessária uma potência acústica P_{RF} de apenas -10 dBm ($I_L = 50$ nW) para que as correntes nos contatos alcancem o

seu valor de saturação. Este valor é significativamente mais baixo do que os 10 dBm necessários para a saturação requerida quando $I_L = 1 \mu W$ (ver figura 7.9).

Figura 8.12 - Relação entre $I_{p,n}$ e I_L para $P_{RF} = 0$ dBm e $V_{pn} = 4$ Volts.

8.4.4. Eficiência no transporte acústico

A partir dos resultados apresentados é possível determinar as condições necessárias para que o dispositivo seja utilizado de maneira a maximizar a eficiência durante o transporte acústico assim como a coleta dos portadores. Para determinar a eficiência do dispositivo, a figura 8.13 apresenta o valor das correntes I_p e I_n em função de P_{RF} e V_{pn} para $I_L = 50$ nW.

Este resultado foram obtidos usando um baixo valor de intensidade de luz para aproximar ao máximo possível as condições de operação do dispositivo como detector de um único fóton. O valor de I_L utilizado corresponde ao mínimo valor de intensidade de luz para a

qual a corrente gerada pelo transporte acústico possa ser medida sem ruídos utilizando um amperímetro.

Nesse trabalho a eficiência do dispositivo foi definida como sendo a razão entre o número de portadores coletado nos contatos do tipo n e p e o número de fótons presentes no feixe de luz. Por exemplo, uma eficiência de 100 % significa que todos os fótons presente no feixe de luz são absorvidos na camada de GaAs, criando um par elétron-buraco para cada fóton. Em seguida, todos esses portadores são transportados pela SAW e coletados nos contatos n e p .

Figura 8.13 - Curvas de corrente elétrica medidas nos contatos tipo p (I_p) e n (I_n) em função da potência acústica para diferentes tensões nos contatos. A escala vertical à direita mostra a eficiência do dispositivo.

Os resultados mostram que uma eficiência de aproximadamente 75 % é alcançada para as melhores condições de operação, ou seja, $V_{pn} = 4$ V, $P_{RF} = 0$ dBm e $I_L = 50$ nW. Para os outros valores de V_{pn} e P_{RF} , as curvas de I_p e I_n se comportam de maneira semelhante ao apresentado na secção 8.5.2. De acordo com os dados da reflexão (ver figura 8.1), para $\lambda =$

805nm, espera-se que 85 % da luz seja absorvida pelo dispositivo. Ou seja, 85% é o máximo valor esperado para a eficiência, pois apenas 85 % dos fótons que incidem na amostra criam portadores na camada de GaAs.

Dessa forma, 15 % ($100\% \times 0.7 / 0.85$) dos portadores fotogerados são perdidos durante o transporte acústico e/ou não estão sendo eficientemente coletados. A perda de portadores ao longo do caminho pode ser quantificada medindo-se a corrente I_p e I_n em função da posição do ponto G (local de incidência do laser para a geração de portadores) com relação aos contatos p e n , determinando assim a perda de portadores em função da distância em que os portadores são transportados.

8.4.5. Eficiência em função da distância

Os resultados apresentados na figura 8.14 foram obtidos medindo-se as correntes I_p e I_n para diferentes posições de incidência do laser. Os resultados apresentados na figura 8.14-a (região em azul) mostram que a corrente elétrica $I_n = I_p$ é máxima quando o laser está incidindo na área delimitada pelo feixe da SAW. A figura 8.14-b mostra os resultados da eficiência de transporte. A posição do laser varia desde o IDT até aos contatos do tipo n e p em passos de 10 μm . Para cada posição, medimos I_p e I_n em função de P_{RF} com V_{pn} igual a 4 V e $I_L = 50\text{nW}$. Apenas os valores de I_p (igual em módulo ao I_n) para alguns valores de P_{RF} , em função da distância entre o ponto de geração e contatos n e p , são apresentados na figura 8.14-b. A escala vertical direita mostra o valor da eficiência obtida a partir da razão entre o valor de corrente medida e a máxima corrente esperada para $I_L = 50\text{ nW}$. Observa-se que para $x = 100\text{ }\mu\text{m}$ e $P_{\text{RF}} = 0\text{ dBm}$ 50 % dos portadores são transportados e coletados, enquanto que, para $x = 200\text{ }\mu\text{m}$ e $P_{\text{RF}} = 0\text{ dBm}$ uma eficiência de 65% é determinada.

Nota-se assim que a eficiência do dispositivo depende da distância de transporte. À medida que nos aproximamos dos contatos a eficiência aumenta, pois os portadores são

transportados por uma menor distância. Pode-se concluir que 12 % dos portadores são perdidos durante o transporte acústico para um percurso de 100 μm .

Figura 8.14 - Curva de corrente elétrica medida nos contatos tipo p (I_p) e n (I_n) em função da potência acústica (P_{RF}) para $V_{pn} = 4$ V e $I_L = 50$ nW. A escala vertical à direita mostra a eficiência do dispositivo.

8.5. Conclusão

Nesse capítulo foram apresentados os resultados do transporte acústico detectado opticamente e eletricamente utilizando o protótipo II. As características do dispositivo são projetadas para inibir a corrente de fuga através da introdução de um filme de ZnO na

superfície do dispositivo. Além disso, a camada principal de GaAs é fabricada entre duas camadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Com essas alterações, observa-se que a corrente de fuga fica significativamente reduzida. Entretanto tensões aplicadas aos guias metálicos não influenciam o transporte acústico de portadores. Diferentemente do dispositivo apresentado no capítulo anterior, as correntes nos guias metálicos são desprezíveis para todos os valores de P_{RF} . Além disso, a eficiência quântica pode alcançar valores acima de uma unidade, um valor consideravelmente maior do que o obtido utilizando o protótipo I.

Em resumo, a SAW é capaz de transportar os portadores em direção aos contatos n e p . As correntes na junção $p-i-n$ foram medidas em função de P_{RF} , V_{pn} e I_{L} . Nota-se que tensões aplicadas aos contatos n e p ajudam a reduzir a perda de portadores durante o transporte acústico. Os resultados mostram que os portadores são eficientemente transportados por uma distância de 100 μm com uma perda de 12 % para $V_{\text{PN}} = 4\text{V}$ $P_{\text{RF}} = 0$ dBm e $I_{\text{L}} = 50$ nW. Nessas condições, a eficiência do dispositivo é de 75%. É interessante ressaltar que a máxima eficiência, baseados em dados de reflexão, é de 85 %.

Finalmente, para baixos níveis de iluminação o transporte acústico pode ser realizado eficientemente utilizando um valor menor de P_{RF} (entre 10 e 0 = dBm). Esses valores de P_{RF} são consideravelmente menores que os utilizados no protótipo I e são resultado de um aumento do potencial piezoelétrico introduzido pela camada de ZnO. Um pequeno valor de P_{RF} torna-se particularmente importante para evitar o aquecimento e alcançar baixas temperaturas para a operação do SET.

Capítulo 9

Conclusão

Ao longo do texto foram apresentados o projeto, a fabricacao e a caracterizacao de dispositivos semicondutores utilizando os óxidos de estanho e zinco. O primeiro dispositivo semicondutor estudado está relacionado ao desenvolvimento de sensores de pH a partir do efeito de campo. Enquanto que, o segundo consiste na utilizacao de ondas acústicas de superfície para o transporte de portadores voltados para o desenvolvimento de detectores de um único fóton.

Tradicionalmente o ISFET, apresentado por Bergvel em 1970, é reconhecido atualmente como um versátil sensor de pH que utiliza o princípio básico de funcionamento do MOSFET. É importante ressaltar que um grande número de empresas internacionais vêm investigando e produzindo sensores de pH a partir do ISFET. Entretanto, a realidade brasileira nos motiva a procurar por métodos alternativos a fabricacao de dispositivos semicondutores, tais como o ISFET.

Assim, primeiramente, esse trabalho esteve focado no desenvolvimento do EGFET a partir de filmes de SnO_2 obtidos utilizando a técnica de deposição denominada Sol-gel e também pela rota Pechini. Esses métodos de deposição apresentam a característica de baixo custo quando comparadas com as tradicionais técnicas de fabricação de dispositivos semicondutores. Além disso, a vantagem na utilização do EGFET deve-se principalmente ao uso de um MOSFET comercial, reduzindo assim drasticamente os custos envolvidos na produção e pesquisa de sensores de pH, desde que as etapas relacionadas à fabricação do MOSFET não são necessárias.

Indo nessa direção, foram desenvolvidos filmes de SnO_2 obtidos a partir da rota Pechini e pela técnica Sol-gel com o objetivo de investigar a resposta elétrica do EGFET em função da concentração de íons de H^+ . Os sensores fabricados pela técnica sol-gel não apresentaram respostas satisfatórias devido à presença de poros. Por outro lado, a partir dos dados apresentados relacionados à rota Pechini, obtivemos uma sensibilidade de 33mV/pH para o EGFET desenvolvido com uma membrana calcinada à 400°C. Em comparação com a técnica de Sol-Gel, a utilização da rota Pechini para a fabricação de membranas de SnO_2 se mostra eficiente já que a membrana pode ser utilizada em uma faixa de pH entre 2 a 12. Ao contrário do trabalho apresentado na literatura, em que o EGFET utilizando SnO_2 pelo método sol-gel, degrada em pH igual a 9. Em resumo, o método Pechini se mostra um método de baixo custo, entretanto a resposta do EGFET precisa ser otimizada.

Buscando novos materiais para a fabricação de membranas sensíveis aos íons de H^+ , no início do trabalho propomos também a utilização do ZnO como um possível candidato a sensor de pH a partir do EGFET. Os resultados relacionados ao ZnO como sensor de pH representam um dos primeiros trabalhos descrevendo o funcionamento do sensor de pH a partir de ZnO . A melhor resposta do EGFET (uma sensibilidade de 38mV/pH) foi alcançada com a utilização de filmes de ZnO aquecidos a temperatura de 150°C. Apesar de a membrana apresentar uma estrutura amorfa, possui uma baixa sensibilidade quando comparada com a

sensibilidade desejada de 59 mV/pH. Uma das dificuldades encontradas para o desenvolvimento de sensores de pH a partir do ZnO está relacionada a presença de poros, os quais podem danificar o funcionamento do sensor. Em seguida, outros trabalhos com ZnO foram apresentados por diversos pesquisadores. Desde a utilização do ZnO como sensor de pH até detecção e quantificação de glicose.

Desde o início do trabalho estávamos empreendendo esforços para a fabricação de filmes de SnO₂ e ZnO com estrutura amorfa por acreditar que essa característica seria essencial para o funcionamento do sensor de pH. Entretanto, com o teste da FTO observamos que mesmo um filme com uma estrutura cristalina pode apresentar uma resposta de 55mV/pH. A partir desses resultados, tentamos novamente fabricar filmes de ZnO e SnO₂, através da técnica denominada spray pyrolysis, com uma estrutura cristalina mas sem a presença de material orgânico. Para contornar a presença de poros, os filmes foram depositados em substrato de vidro e os resultados preliminares mostrou que uma resposta ao pH. Entretanto, vários parâmetros relacionados a técnica de deposição precisam ser otimizados para alcançar uma reprodutibilidade. Além disso, desde que os filmes são depositados em substratos de vidro, acredita-se que a condutividade dos filmes exerça um papel importante para a otimização dos sensores de pH, a qual pode ser implementada com a dopagem dos materiais envolvidos.

Além dos dispositivos para a detecção de íons de H⁺ apresentamos uma nova abordagem para a detecção de um único fóton a partir da combinação de dispositivos utilizando ondas acústicas de superfície e os transistores de um único elétron. A proposta combina a eficiência de transporte acústico de portadores por ondas acústicas de superfície com a alta sensibilidade de detecção de cargas inerente ao transistor de um único elétron para o desenvolvimento de dispositivos para detecção de um único fóton. Acredita-se que a principal vantagem nessa nova abordagem seja que a área de absorção e detecção podem ser otimizadas separadamente.

Dois protótipos foram projetados e fabricados nesse trabalho. Basicamente os protótipos consistem em uma estrutura de várias camadas otimizadas para uma eficiente absorção de fótons, uma junção p-i-n utilizada para coleta de portadores, IDT para geração da SAW e guias metálicos para controle de portadores durante o transporte acústico. O protótipo I e II foram utilizados para investigar o transporte acústico de portadores a partir de ondas acústicas de superfície utilizando medidas ópticas e elétricas. Por exemplo, o transporte acústico de portadores foi investigado opticamente através de medidas de fotoluminescência. Enquanto que, as medidas de correntes nos contatos foram realizadas para determinar a eficiência na detecção de fótons. A partir dos resultados apresentados para o protótipo I, pode-se concluir que a SAW é capaz de transportar os portadores em direção aos contatos do tipo *n* e *p*. Entretanto, a presença de correntes de fuga nos guias metálicos inviabiliza a operação do detector durante a detecção elétrica de portadores. Assim, as características do protótipo II são projetadas para inibir a corrente de fuga através da introdução de um filme de ZnO na superfície do dispositivo. Além disso, a camada principal de GaAs é fabricada entre duas camadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Os resultados apresentados indicam que, a camada de ZnO reduz a corrente de fuga nos guias metálicos mas também inibe o seu funcionamento elétrico. Os portadores são eficientemente transportados por uma distância de 100 μm com uma perda de 12 % para $V_{\text{PN}} = 4\text{V}$, $P_{\text{RF}} = 0\text{ dBm}$ e $I_{\text{L}} = 50\text{ nW}$. Nessas condições, a eficiência do dispositivo é de 75%. Como perspectivas futuras esse dispositivo pode ser agora integrado ao transistor de um único elétron para o desenvolvimento de detectores de um único elétron. Nesse ponto, é necessário que os guias metálicos responsáveis pelo direcionamento dos portadores até o transistor estejam funcionando eficientemente.

Capítulo 9

Conclusão

Ao longo do texto foram apresentados o projeto, a fabricação e a caracterização de dispositivos semicondutores utilizando os óxidos de estanho e zinco. O primeiro dispositivo semicondutor estudado está relacionado ao desenvolvimento de sensores de pH a partir do efeito de campo, enquanto que o segundo consiste na utilização de ondas acústicas de superfície para o transporte de portadores voltados para o desenvolvimento de detectores de um único fóton.

Tradicionalmente o ISFET, apresentado por Bergvel em 1970, é reconhecido atualmente como um versátil sensor de pH que utiliza o princípio básico de funcionamento do MOSFET. É importante ressaltar que um grande número de empresas internacionais vêm investigando e produzindo sensores de pH a partir do ISFET. Entretanto, a realidade brasileira nos motiva a procurar por métodos alternativos a fabricação de dispositivos semicondutores, tais como o ISFET.

Assim, primeiramente, esse trabalho esteve focado no desenvolvimento do EGFET a partir de filmes de SnO_2 obtidos utilizando a técnica de deposição denominada Sol-gel e também pela rota Pechini. Esses métodos de deposição apresentam a característica de baixo custo quando comparados com as tradicionais técnicas de fabricação de dispositivos semicondutores. Além disso, a vantagem na utilização do EGFET deve-se principalmente ao uso de um MOSFET comercial, reduzindo assim drasticamente os custos envolvidos na produção e pesquisa de sensores de pH, desde que as etapas relacionadas à fabricação do MOSFET não são necessárias.

Indo nessa direção, foram desenvolvidos filmes de SnO_2 obtidos a partir da rota Pechini e pela técnica Sol-gel com o objetivo de investigar a resposta elétrica do EGFET em função da concentração de íons de H^+ . Os sensores fabricados pela técnica sol-gel não apresentaram respostas satisfatórias devido à presença de poros. Por outro lado, a partir dos dados apresentados relacionados à rota Pechini, obtivemos uma sensibilidade de 33mV/pH para o EGFET desenvolvido com uma membrana calcinada à 400°C. Em comparação com a técnica de Sol-Gel, a utilização da rota Pechini para a fabricação de membranas de SnO_2 se mostra eficiente já que a membrana pode ser utilizada em uma faixa de pH entre 2 a 12. Ao contrário do trabalho apresentado na literatura, em que o EGFET utilizando SnO_2 pelo método sol-gel, degrada em pH igual a 9. Em resumo, o método Pechini se mostra um método de baixo custo, entretanto a resposta do EGFET precisa ser otimizada.

Buscando novos materiais para a fabricação de membranas sensíveis ao íons de H^+ , no início do trabalho propusemos também a utilização do ZnO como um possível candidato a sensor de pH a partir do EGFET. Os resultados relacionados ao ZnO como sensor de pH representam um dos primeiros trabalhos descrevendo o funcionamento do sensor de pH a partir de ZnO . A melhor resposta do EGFET (uma sensibilidade de 38mV/pH) foi alcançada com a utilização de filmes de ZnO aquecidos à temperatura de 150°C. Apesar de a membrana apresentar uma estrutura amorfa, possui uma baixa sensibilidade quando comparada com a

sensibilidade desejada de 59 mV/pH. Uma das dificuldades encontradas para o desenvolvimento de sensores de pH a partir do ZnO está relacionada a presença de poros, os quais podem danificar o funcionamento do sensor. Em seguida, outros trabalhos com ZnO foram apresentados por diversos pesquisadores, desde a utilização do ZnO como sensor de pH até detecção e quantificação de glicose.

Desde o início do trabalho estávamos empreendendo esforços para a fabricação de filmes de SnO₂ e ZnO com estrutura amorfa por acreditar que essa característica seria essencial para o funcionamento do sensor de pH. Entretanto, com o teste da FTO observamos que mesmo um filme com uma estrutura cristalina pode apresentar uma resposta de 55mV/pH. A partir desses resultados, tentamos novamente fabricar filmes de ZnO e SnO₂, através da técnica denominada *spray pyrolysis*, com uma estrutura cristalina mas sem a presença de material orgânico. Para contornar a presença de poros, os filmes foram depositados em substrato de vidro e os resultados preliminares mostraram uma resposta ao pH. Entretanto, vários parâmetros relacionados à técnica de deposição precisam ser otimizados para se alcançar uma boa reprodutibilidade. Além disso, desde que os filmes são depositados em substratos de vidro, acredita-se que a condutividade dos filmes exerça um papel importante para a otimização dos sensores de pH, a qual pode ser controlada com a dopagem dos materiais envolvidos.

Além dos dispositivos para a detecção de íons de H⁺ apresentamos uma nova abordagem para a detecção de um único fóton a partir da combinação de dispositivos utilizando ondas acústicas de superfície e os transistores de um único elétron. A proposta combina a eficiência de transporte acústico de portadores por ondas acústicas de superfície com a alta sensibilidade de detecção de cargas inerente ao transistor de um único elétron para o desenvolvimento de dispositivos para detecção de um único fóton. Acredita-se que a principal vantagem nessa nova abordagem seja que a área de absorção e detecção podem ser otimizadas separadamente.

Dois protótipos foram projetados e fabricados nesse trabalho. Basicamente os protótipos consistem em uma estrutura de várias camadas otimizadas para uma eficiente absorção de fótons, uma junção p-i-n utilizada para coleta de portadores, IDT para geração da SAW e guias metálicos para controle de portadores durante o transporte acústico. Os protótipos I e II foram utilizados para investigar o transporte acústico de portadores a partir de ondas acústicas de superfície utilizando medidas ópticas e elétricas. Por exemplo, o transporte acústico de portadores foi investigado opticamente através de medidas de fotoluminescência, enquanto que as medidas de correntes nos contatos foram realizadas para determinar a eficiência na detecção de fótons. A partir dos resultados apresentados para o protótipo I, pode-se concluir que a SAW é capaz de transportar os portadores em direção aos contatos do tipo n e p . Entretanto, a presença de correntes de fuga nos guias metálicos inviabilizava a operação do detector durante a detecção elétrica de portadores. Assim, as características do protótipo II são projetadas para inibir a corrente de fuga através da introdução de um filme de ZnO na superfície do dispositivo. Além disso, a camada principal de GaAs é fabricada entre duas camadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Os resultados apresentados indicam que a camada de ZnO reduz a corrente de fuga nos guias metálicos mas também inibe o seu funcionamento elétrico. Os portadores são eficientemente transportados por uma distância de 100 μm com uma perda de 12 % para $V_{\text{PN}} = 4\text{V}$ $P_{\text{RF}} = 0\text{ dBm}$ e $I_{\text{L}} = 50\text{ nW}$. Nessas condições, a eficiência do dispositivo é de 75%.

Apendice A - Site-Binding Model

A descrição do modelo *siting-binding model* [55] é baseada no equilíbrio entre a os *sites* da superfície e os íons de H^+ presentes na solução. Utilizando a notação **A** para o Sn (estanho), Zn (zinco), ou qualquer outro material que possa ser oxidado, as equações para as reações químicas na superfície podem ser escritas como:

sendo as constantes de equilíbrio das equações 1 e 2 dadas por:

$$K_a = \frac{[AOH][H^+]_S}{[AOH_2^+]} \quad 3$$

$$K_b = \frac{[AO^-][H^+]_S}{[AOH]} \quad 4$$

H_S^+ representa os íons H^+ na solução; K_a , K_b são as constantes de equilíbrio da Eq. (1) e Eq. (2).

Os termos AOH_2^+ , AOH e AO^- representam os *sites* positivos (protonados), neutros e negativos (deprotonados) respectivamente. $[AOH_2^+]$, $[AOH]$ e $[AO]$ referem-se ao número de *sites* por área, $[H^+]_S$ é a atividade dos íons de H^+ .

A relação entre $[H^+]_S$ e a concentração de íons $[H^+]_b$ da solução pode ser determinada pela equação de Boltzmann

$$[H^+]_s = [H^+]_b \exp\left(\frac{-q\Psi}{kT}\right) \quad 5$$

Sendo:

q = carga elementar

k = constante de Boltzmann

T = temperatura

ψ_0 = potencial na superfície relacionado ao pH da solução

A densidade de carga superficial, σ_0 , é dado por:

$$\sigma_0 = q([AOH_2^+] - [AO^-]) \quad 6$$

Sendo o numero total de *sites* por unidade de área, N_s , dado por:

$$N_s = [AOH] + [AOH_2^+] - [AO^-] \quad 7$$

A relação entre Ψ , σ_0 e $[H^+]_b$ pode ser determinada através das equações (3) ~ (7)

em termos de K_a , K_b e N_s , nos quais são os parâmetros que caracterizam a superfície oxida.

$$\ln[H^+]_b - \ln\left(\frac{K_b}{K_a}\right)^{1/2} = \frac{q\Psi}{kT} + \sinh^{-1} \frac{\sigma_0}{qN_s} \left(\frac{q\Psi}{kT} \frac{1}{\beta}\right) \quad 8$$

A maneira correta para derivar a relação entre $pH = -\log[H^+]_b$, ψ_0 e σ_0 seria expressar em termos de ψ_0 . Pode-se mostrar que em casos práticos a capacitância de camada dupla pode ser aproximada por uma simples capacitância C_{DL} (derivada a partir do modelo de Gouy-Chapman-Stern), no qual relaciona σ_0 e ψ_0 :

$$\sigma_0 = \psi_0 C_{DL} \quad 9$$

A equação (9) descreve uma maneira direta para relacionar ψ_0 e o pH, mais precisa de mais explicações para aplicações praticas. Aqui, podemos definir um ponto de referencia na escala de pH. O valor de pH no qual $\psi_0 = 0$, é obtido a partir da equação (10).

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = -\log_{10}(K_a K_b)^{1/2} = \frac{1}{2}(pK_a + pK_b) \quad 10$$

Este valor é denominado pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}), K_a e K_b são as constantes de equilíbrio, $pK_a = -\log_{10}(K_a)$, $pK_b = -\log_{10}(K_b)$, pelo fato de $\psi_0 = 0$ implicar em $\sigma_0 = 0$, ou, em outras palavras, pH_{pzc} representa o valor na qual a concentração de íons de hidrogênio resulta em uma superfície eletricamente neutra. A equação final pode ser escrita como sendo [6,7,8,9]:

$$2.303(\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}) = \frac{q\psi}{kT} + \sinh^{-1}\left(\frac{q\psi}{kT\beta}\right) \quad 11$$

Sendo β um parâmetro que caracteriza a sensibilidade do oxido ao pH da solução, dado por:

$$\beta = \frac{2q2N_s}{C_{dl}kT} \left(\frac{K_b}{K_a}\right)^{1/2} \quad 12$$

sendo C_{DL} a capacitância de dupla camada por unidade de área da superfície isolante. De acordo com a equação (11) os únicos parâmetros que determinam a relação $\frac{\psi_0}{\text{pH}}$ são pH_{pzc} , β . Estes parâmetros dependem principalmente das características da superfície expressas por K_a , K_b e a densidade de sites, N_s . A equação (11) é uma aproximação para superfícies, tais como óxidos, onde o número de *sites* é suficientemente alto para assegurar que a densidade de carga nunca aproxima-se do máximo valor na faixa de pH utilizada. Assuma-se que $\Delta pK = pK_a - pK_b$ é grande para assegurar que $K_a/K_b \ll 1$. Próximo ao ponto de carga zero a equação (11) pode ser

analisada separadamente em duas regiões da curva $\frac{\psi_0}{\text{pH}}$, resultando nas seguintes relações:

Quando $\frac{q\psi_0}{KT} \ll \beta$, resulta em:

$$\psi_0 = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1} (\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}) \quad 13$$

Quando $\frac{q\psi_0}{KT} \gg \beta$, resulta em

$$2.303 (\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}) = \frac{q\psi_0}{KT} + \ln \frac{2q\psi_0}{\beta KT} \approx \ln \frac{2q\psi_0}{\beta KT} \quad 14$$

Essas expressões são válidas para todos os óxidos em que o mecanismo de interação com os íons da solução pode ser descrito pela associação e dissociação de um grupo anfotérico. Os valores de N_s , K_a , K_b e pH_{pzc} são características que dependem do óxido. A tabela 1 mostra os valores encontrados na literatura para as constantes de vários óxidos

	K_a	K_b	N_s	pH_{pzc}
SiO_2	1.10^6	1.10^{-2}	5.10^{18}	2
Al_2O_3	1.10^{10}	1.10^6	8.10^{18}	8
Ta_2O_5	1.10^4	1.10^2	10.10^{18}	3

A partir das equações discutidas acima pudemos fazer um programa de simulação numérica, e observar que para uma grande valor de β (N_s grande), considerando maior que a reatividade da superfície, cada vez mais ψ_0 se comporta de maneira linear, com uma sensibilidade máxima (para pH) de 59mV para uma variação de 1 na escala de pH, como mostra a figura 6.

Superfícies com baixo valor de β comportam-se de maneira não-linear e são caracterizadas por uma baixa sensibilidade para medidas de pH. Existem trabalhos experimentais que mostram que a estrutura da membrana seletiva pode influenciar na sensibilidade do ISFET. Por exemplo, Liao e colaboradores mostraram que a transição de fase amorfa para a cristalina da membrana de SnO_2 do ISFET reduziu a sensibilidade de 58.2 mV/pH para 33.1 mV/pH [53-54]. O mesmo comportamento

pôde ser observado nos trabalhos com Ta₂O₅ obtidos por *sputtering* e com a membrana de PbTiO₃ obtido por sol-gel [59-60].

Portanto, acredita-se que um dos principais motivos que levam a uma baixa sensibilidade no ISFET e EGFET é a utilização de membranas em sua estrutura cristalina. Ao contrário da estrutura cristalina, a utilização de uma estrutura amorfa tem como consequência uma grande quantidade de *sites* por unidade de área. Sendo assim, a principal característica dos óxidos como sensores de pH é a estrutura amorfa da membrana. Utilizando a técnica de *sputtering* vários materiais em sua estrutura amorfa vêm sendo testados como sensores de pH. Esta técnica torna-se bastante eficaz para a obtenção de estruturas amorfas e puras quando comparadas com as técnicas de Sol-Gel e Pechini, onde são utilizados vários compostos que precisam ser retirados durante o processo de

obtenção do filme. Esta característica foi uma das principais dificuldades que encontramos durante o desenvolvimento de EGFETs.

1. Modelando a resposta do ISFET

Um ISFET pode ser tratado como um tipo especial de MOSFET onde o *gate* metálico foi retirado. O princípio básico do MOSFETs pode ser desenvolvido utilizando-se as propriedades da estrutura metal-óxido-semicondutor. Assumindo uma resposta de pH Nestiniana ou quase-Nerstiniana, o ISFET pode ser modelado modificando alguns parâmetros nos modelos para o MOSFET [10,11]

O comportamento da corrente de fonte dreno (I_{DS} , abreviada direto do inglês *source drain current*) do ISFET (baseado no MOSFET) operando na região de não-saturação pode ser expresso pelas equações do MOSFET com uma modificação na tensão de limiar. As equações são:

$$I_{DS} = K \left[2(V_{GS} - V_T)V_{DS} - V_{DS}^2 \right] \quad 15$$

$$K = \frac{\mu_n C_i W}{2L} \quad 16$$

sendo μ_n é a mobilidade eletrônica na camada de inversão, W/L é a razão entre o comprimento e a largura do canal, V_T é a voltagem de limiar (*Threshold*) do ISFET, que pode ser expressa resumidamente como:

17

$$V_T = V_{TM} - \frac{\Phi_M}{q} + E_{Ref} + \chi^{Sol} - \Psi$$

Tensão de Threshold
do MOSFET
Termo modificado
no ISFET

Sendo:

V_{TM} : Tensão de *threshold* do MOSFET.

Φ_M/q : Função trabalho do silício

E_{Ref} : Potencial do eletrodo de referência em relação ao vácuo

χ^{Sol} : Potencial de dipolo da superfície devido à solução

Ψ : Potencial na superfície do ISFET em contato com a solução.

Todos os termos na equação 17 são constantes com exceção de Ψ que depende do pH da solução onde o ISFET está imerso. Substituindo Ψ na equação 17 pela equação 13 a tensão de *Threshold* do ISFET pode ser expressa como:

$$V_T^* = V_T - 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} pH_{pzc} \quad 18$$

Sendo V_T^* a tensão de *threshold* do ISFET. Substituindo a equação 18 em 15 temos:

$$I_{DS} = K \left[2 \left(V_{GS} - 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_{pzc} - pH) - V_T^* \right) V_{DS} - V_{DS}^2 \right] \quad 20$$

Considerando V_{DS} constante uma relação linear entre a corrente e a concentração de pH pode ser escrita como:

$$I_{DS} = \alpha \cdot V_{GS} - S_1 \cdot \text{pH} - \Theta \quad 21$$

Sendo $\alpha = 2KV_{DS}$, $S_1 = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1}$ e $\Theta = \alpha(V_T^* + 0.5V_{DS})$.

Por outro lado, considerando o ISFET operando na região de saturação, a curva I-V ideal para um canal tipo n pode se escrita como:

$$I_{DS} = K(V_{GS} - V_T)^2 \quad 22$$

Do mesmo modo, o termo V_T na equação 22 pode se substituído pela equação 17 resultando na equação 23.

23

$$I_{DS} = K \left[\left(V_{GS} - V_T^* \right)^2 - 4.606 \left(V_{GS} - V_T^* \right) \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1} \text{pH} - \left(2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1} \text{pH} \right)^2 \text{pH}^2 \right]$$

Quando a condição de que $V_{GS} \gg 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1} \text{pH} + V_T^*$ for satisfeita o termo quadrado pode ser desprezado resultando na equação linear dada por:

$$I_{DS} = A - S_2 \times \text{pH} \quad 24$$

Sendo $A = K(V_{GS} - V_T^*)^2$ e $S_2 = 4.606(V_{GS} - V_T^*) \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1}$. Estes termos são constantes para um valor específico de V_{GS} .

Referências

- [001] W.Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, **Sensors A Comprehensive Survey - Chemical and Biochemical Sensors**, Part I Vol 02, pp02 (1991).
- [002] W.Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, **Sensors A Comprehensive Survey - Chemical and Biochemical Sensors**, Part I Vol 02, pp08 (1991).
- [003] W.Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, **Sensors A Comprehensive Survey - Chemical and Biochemical Sensors**, Part I Vol 02, pp 469 (1991).
- [004] Asha Chaubey, B.D. Malhotra, **Mediated Biosensors**, *Biosensors & Bioelectronics* 17 (2002) 441-456.
- [005] Daniel R. Thévenot, Klara Toth, Richard A. Durst, George S. Wilson, **Electrochemical biosensors: recommended definitions and classifications**, *Biosensors & Bioelectronics* 16 (2001) 121-131.
- [006] Alice J. Cunningham, **Introduction to Bionalytical Sensors**, pp 206 (1998).
- [007] A.E.G CASS, **Biosensors A practical approach**, pp 171 (1990) .
- [008] P. Bergvel, **The future of Biosensor**, *Sensors and Actuators A* 56(1996) 65-73.
- [009] Bansi D. Malhotra, Asha Chaubey, **Biosensors for clinical diagnostics industry**, *Sensors and Actuators B* 6931 (2003) 1-1
- [010] M.J. Schöning, A. Poghosian, **Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors**, *Analyst* 127 (2002) 1137-1151.
- [011] P. Berbggeld, **Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years**. *Sensors and Actuators B* (88) 1-20.
- [012] Miao Yuqing, Guan Jianguo, Chen Jianrong, **Ion sensitive field effect transducer-based biosensors**, *Biotechnology Advances* 21 (2003) 527-534.
- [013] Miao Yuqing, Guan Jianguo, Chen Jianrong, **New technology for the detection of pH**, *J. Biochem. Biophys. Methods* 63 (2005) 1-9.
- [014] Sergei V. Dzyadevych, Alexey P. Soldatkin, Anna V. El'skaya, Claude Martelet, Nicole Jaffrezic-Renault, **Enzyme biosensors based on ion-selective field-effect transistors**, *Analytica Chimica Acta* 568 (2006) 248-258.
- [015] Li-Te Yin, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, Kuang-Pin Hsiung, Shen-Kan Hsiung, **Glucose ENFET doped with MnO₂ powder**, *Sensors and Actuators B* 76 (2001) 187-192.
- [016] Sergi V. Dzyadevich, Yaroslav I Korpan, Valentina N. Arkhipova, Marina Yu.

- Alesina, Claudete Martelet, Anna V. El'Skaya, Alexey P. Soldatkin, **Application of enzyme field-effect transistor for determination of glucose concentrations in blood serum**, *Biosensors & Bioelectronics* **14** (1999) 283-287.
- [017] W. Sant, M. L. Pouciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinex, P. Temple-Boyer, **Development of chemical field effect transistor for the detection of urea**, *Sensors and Actuators B* (2003) *Article In Press*.
- [018] O.A. Boubriak, A. P. Soldatkin, N.F. Starodub, A.K. Sandrovsky, A.K. el'skaya, **Determination of urea in blood serum by a urease biosensor based on an ion-sensitive field-effect transistor**, *Sensors and Actuators B* **26-27** (1995) 429-431.
- [019] Jia-Chyi Chen, Jung-Chuan Chou, Tai-Ping Sun, Shen-Kan Hsiung, **Portable urea biosensor on the extended gate field effect transistor**, *Sensors and Actuators B* **91** (2003) 180-186.
- [020] Jun-Qi Wang, Jung-Chuan Chou, Tai-Ping Sun, Shen-Kan Hsiung, Guang-Bin Hsiung, **pH-based potentiometrical flow injection biosensor for urea**, *Sensors and Actuators B* (91) 2006 5-10.
- [021] Jai-Chyi Chen, Jung-Chuan Chou, Tai-Ping Sun, Shen-Kan Hsiung, **Portable urea biosensor based on the extended-gate field effect transistor**, *Sensors and Actuators B* 91 (2003) 180-186.
- [022] Nien Hsuan Chou, Hung Chuan Chou, Tai-Ping Sun and Shen Kan Hsiung, **Study on the Disposable Urea Biosensors Based on PVC-COOH Membrane Ammonium Ion-Selective Electrodes**, *IEEE Sensors Journal*, Vol 6. No. 2, April 2006.
- [023] Chung-We Pan, Jung-Chuan Chou, Tai-Ping Sun and Shen-Kan Hsiung, **Solid-State Urea Biosensor Based on the Differential Method**, *IEEE Sensors Journal*, Vol. 6, No 2, April 2006.
- [024] S. M. Sze, **Semiconductors Sensors** (1994)
- [025] Jacob Fraden, **Handbook of modern sensors, Physics, Designs, and Applications** (1996)
- [026] Bergveld P. **Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements**, *IEEE Trans. Biomet. Engineering*, 1970, 17, 70.
- [027] Yannis P. Tsividis, **Operation and modeling of the MOS transistor** (1988).
- [028] Adel S. Sedra, Kenneth C. Smith, **Microelectronic circuits** (2007).
- [029] Daniel P. Foty, **MOSFET Modeling With Spice Principle and Practice**, 1997 New Jersey.
- [030] Paolo Antognetti, Giuseppe Massobrio, **Semiconductor Device Modeling with**

- SPICE**, Mcgraw-Hill 1988.
- [031] Sergio M. Rezende, **A Física de Materiais e dispositivos eletrônicos**, Editora da Unvirsidade Federal de Pernanbuco – Recife 1996.
 - [032] S. M. Sze, **Phsics of Semiconductor Devices** (1981).
 - [033] Li-Te Yin, Jung-Chuan Chou, Wen-yaw Chung, Tai-Ping Sun, Shen-Kann Hsiung, **Separate structure extended gate H^+ - ion sensitive field effect transistor on a glass substrate**, Sensors and Actuators B 71 (2000) 106-111.
 - [034] Li-Lun Chi, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, Shen-Kann Hsiung, **Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane**, Materials Chemistry and Physics 63 (2000) 19-23.
 - [035] Li-Te Yin, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, Shen-Kann Hsiung, **Study of indium tin oxide thin film for separative extended gate ISFET**, Materials Chemistry and Physics 70 (2001) 12-16.
 - [036] Jung-Chuan CHOU, Pik-Kwan and Zhi-Jie Chen, **SnO_2 Separative Structure Extended Gate H^+ -Ion Sensitive Field Effect Transistor by Sol-Gel Technology and the Readout Circuit Developed by Source Follower**, J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 6790-6794.
 - [037] C.L. Li, B. R. Huang, S. Chattopadhyay, K.H. Chen, L.C. Chen, **Amorphous boron carbon nitride as a pH sensor**, Applied Physics Letters Vol 84, N 14 2004.
 - [038] Batista PD, Mulato M., **ZnO extended-gate field-effect transistor as pH sensors**, **Applied Physics** Letter 87, 1435508 (2005).
 - [039] Batista P. D, Graeff C. F. de O., Fernandez F. J. R., Marques F. das C., Mulato M, **SnO_2 Eextended Gate Field-Effect Transistor as pH sensor**, Brazilian Journal of Physics, vol 36, no. 2A, 2006.
 - [040] Middelhoek, **Celebration of the tenth transducers conference: The past, present and future of transducer research and development**, Sensors and Actuators 82 (2000) 2-23.
 - [041] I. Lundström, M.S Shivaramna, C.H Svensson, **A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor**, J. Appl. Phys, 46 (1975) 3876-3881.
 - [042] T. Matsuo, M. Esashi, K. Linuma, **Biomedical active electrode utilizing field effect of solid state device**, in: **Digest of Joing Meeting of Tohoku Sections of I.E.E.J.**, 1971 (in Japanece)
 - [043] T. Matsuo, K.W. Wise, **An integrated field-effect electrode for bioptential recording**, IEEE. Trans. Biomed. Eng. BME-21 (1974) 485-487.

- [044] Micahel J. Shöning, **Playing around with Field-Effect Sensors on the Basis of EIS Structures**, LAPS and ISFET, Sensors (2005), 5, 126-138.
- [045] Manfred Klein, **Characterization of Ion-sensitive Layer Systems with a C(V) Measurement Method Operating at Constant Capacitance**, Sensor and Actuators, B1 (1990) 354-356.
- [046] Hafeman D.G., Parce J. W, McConnel H.M, **Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems**, Science, 1988, 240, 1182.
- [047] John C. Owicki, Luc. J. Bousse, Dean G. hafeman, Grefory L. Kirk, John D. Olson, H. Garret Wada and J. Wallace Parce, **The Light-Addressable Potentiometric Sensro: Principles and Biological Applications**, Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct 1994 23:87-113.
- [048] J Van Der Spiegel, I Lauks, P Chan and D Babic, **The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe**, Sensors and Actuators, 4 (1983) 291-298.
- [049] Yuan-Lung Chin, Jung-Chuan Chou, Zhen-Ce Lei, Tai-Ping Sun, Wean-Yaw Chung and Shen-Kann Hsiung, **Titanium Nitide Membrane Application to Extended Gate Field Effect Transistor pH Sensor Using VLSI Technology**, J. Appl. Phys, Vol 40 (2001) pp. 6311-6315.
- [050] Li-Te Yin, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, Shen-Kann Hsiung, **Study of indium tin oxide thin film for separative extended gate ISFET**, Materials Chemistry and Physics 70 (2001) 12-16.
- [051] Jung-Fu Hsu, Bohr-Ran Huang, Chien-Sheng Huang and Hsin-Li Chen, **Silicon Nanowires as pH sensors**, Japanse Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 4B. 2005. pp. 2626-2629.
- [052] Chou J.C, Chiang J.L, **Study of the amorphous tungsten trioxide ion-sensitive field effect transistor**, Sensors and Actuators B 66 (2000) 106-108.
- [053] Shium-Sheng Jan, Jung-Lung Chiang, Ying-Chung Chen, Jung-Chuan Chou, Chien-Chuan Cheng, **Characteristics of the hydrogen ion-sensitive field effect transistors with sol-gel-derived lead titanate gate**, Analytica Chimica Acta 469 (2002) 205-216.
- [054] Shium-Sheng Jan, Ying-Chung Chen, Jung-Chuan Chou, Chien-Chuan Cheng and Chun-Te Lu, **Preparation and Properties of Lead Titante Gate Ion-Sensitive Field-Effect Transistor by the Sol-Gel Method**, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41 (2002) pp. 942-948.
- [055] D.E. Yates, S. Levine and T.W. Healy. J. Chem. Soc. Fraday Trans. 1 (1974).

- [055] Clifford D. Fung, Peter W. Cheung and Wen H. Ko, **A Generalized Theory of an Electrolyte-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor**, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol ED-33, NO 1, 1986.
- [056] R. E. G. van Hal, J.C. T. Eijkel, P. Bergvel, **A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces**, Advances in Colloid and Interface Science 69 (1996) 31-62.
- [057] Jung-Lung Chiang, Ying-Chung Chen, Jung-Chuan Chou, **Simulation and Experimental Study of the pH-Sensing Property for AlN Thin Films**, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40 (2001) pp. 5900-5904
- [058] Jung-Lung Chiang, Ying-Chung Chen, Jung-Chuan Chou, Chien-Chuan Cheng, **Temperature Effect on AlN/SiO₂ Gate pH-Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Devices**, Japanese Journal of Applied Physics, 41 (2002) pp. 541-545.
- [059] Hung-Kwei Liao, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, Shen-Kan Hsiung **The influence of isothermal annealing on tin oxide thin film for pH-ISFET sensor**, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 23-25.
- [060] Hung-Kwei Liao, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, Shen-Kan Hsiung, **Study of amorphous tin oxide films for ISFET applications**, *Sensors and Actuators B* 50 (1998) 104-109.
- [061] Chung-We Pan, Jung-Chuan Chou, Tai-Ping Sun, Shen-kan Hsiung, **Development of the real-time pH sensing system for array sensors**, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 870-876
- [062] Li-Lun Chi, Le-Te Yin, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, Kuang-Pin Hsiung, Shen-Kan Hsiung, **Study on separative structure of EnFet to detect acetylcholine**, *Sensor and Actuators B* 71 (2000) 68-72.
- [063] Viviany Geraldo, **Filmes finos de SnO₂ via processo sol-gel: influência de alguns parâmetros na deposição e da dopagem com Sb**, Dissertação de Mestrado – Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais – USP.
- [064] Elaine Cristina Pedreschi, **Caracterização e propriedades eletroquímicas de filmes de SnO₂ (Sb) preparados pelo processo Pechini**, Dissertação de Mestrado USP-FFCLRP-1999.
- [065] Gilberto José Pereira, **Efeito da segregação dos íons magnésio ou ferro nas características de superfície e na sinterização do SnO₂** Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – 2002.
- [066] André Luiz dos Santos, **Investigação das propriedades eletroquímicas de**

- eletrodos de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$: Aplicação para a eletrooxidação de benzoquinona**,
Dissertação de Mestrado USP-FFCLRP-2003.
- [067] **Ingrid Távora Weber**, Síntese e caracterização de sensores para álcoois, a base de SnO_2 . Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- [068] Rodrigues, E.C.P.E; Olivi, P. **Preparation and characterization of Sb-doped SnO_2 films with controlled stoichiometry from polymeric precursors**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 (2003) 1105 – 1112
- [069] Alcántara, R *et al* **Preparation, sintering and electrochemical properties of tin oxide and Al-doped tin dioxides obtained from citrate precursors**. Chem. Mater., 12 (2000) 3044 – 3051.
- [070] Kakihana, M.; Yoshimura, M. **Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method**. Bull. Chem. Soc. Jpn., 72 (1999) 1427 – 1443.
- [071] Jerzy Zarzycki, **Past and Present of Sol-Gel Science and Technology**, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 17-22 (1997).
- [071] Antonio A. S. Alfaya e Lauro T. Kubota, **A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores**. *Química Nova*. Vol. 25. No. 5, 835-841 (2002).
- [072] J. Livage, D. Ganguli, **Sol-Gel electrochromic coating and devices: A review**, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68 (2001) 3265-381.
- [073] Cláudio Airoidi, Robson Fernandes de Farias, **Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel**, *Química Nova*, Vol 27. No. 1, 84-88, 2004.
- [074] J.P. Chatelon, C Terrier and J.A Roger, **Electrical and optical property enhancement in multilayered sol-gel-deposited SnO_2 films**, *Semicond. Sci. Technol* 14 (1999) 642-647.
- [075] J.P. Chatelon, C Terrier and J.A Roger, **Consequence of the Pulling Solution Ageing on the Properties of Tin Oxide Layers Elaborated by the Sol-Gel Dip-Coating Technique**, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10, 185-192 (1997).
- [076] J.P. Chatelon, C Terrier and J.A Roger, **Influence of Elaboration Parameters on the Properties of Tin Oxide Films Obtained by the Sol-Gel Process**, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10, 55-66 (1997).
- [077] M. I. B. Bernardi, C. M. Barrado, L.E.B. Soledade, E.R Leite, E. Longo, J.A. Varela, **Influence of heat treatment on the optical properties of SnO_2 :Sb thin films**

deposited by dip coating using aqueous solution.

- [078] M.A. Dal Santos, A.C. Antunes, C. Ribeiro, C.P.F. Borges, S.R.M. Antunes, A.J. Zara, S.A. Pianaro, **Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process.**
- [079] A. I. Onyia and C E Okeke, **Fabrication and characterization of tin oxide (SnO₂) thin films using simple glass-spray systems**, J. Phys D: Apply. Phys. 22 (1989) 1515-1571
- [080] Jung-Chuan Chou and Yii-Fang Wang, **Preparation of the SnO₂ Gate pH-Sensitive Ion Sensitive Field-Effect Transistor by the Sol-Gel Technology and Its Temperature Effect**, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41 (2002) pp. 5941-5944.
- [081] Dien E *et al*, **Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO₂-based Thin Films Depoisted by Pyrosol from Different Tin Precursors**, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 787-798.
- [082] Jadsadapattarakul D *et al*, **Tin oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis**, *Ceramics International* 34 (2008) 1051-1054.
- [083] Dien E *et al*, **Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO₂-based Thin Films Depoisted by Pyrosol from Different Tin Precursors**, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 787-798.
- [084] Elangovan E *et al*, **Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor**, Thin Solid Films 473 (2005) 231-236.
- [085] Arturo I *et al*, **Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO₂ and ZnO-SnO₂ Thin films prepared by spray pyrolysis**, Thin Solid Films 483 (2005) 107-113.
- [086] Adnane M *et al*, **Beneficial effects of hydrogen peroxide on growth, structural and electrical properties of sprayed fluorine-doped SnO₂ films**, Thin Solid Films 492 (2005) 240-247.
- [087] Moholkar A.V *et al*, **Properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films on glass substrates of different thickness**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1981-1988.
- [088] Russo B. *et al*, **Fabrication and characterization of fluorine-doped thin oxide thin films and nanorod arrays via spray pyrolysis**, Applied Physics A, 90, 311-315

(2008)

- [089] Rakhshani A. E *et al*, **Electronic and optical properties of fluorine doped thin oxide films**. Journal of Applied Physics, 83 (2) 1998.
- [090] Chung-We Pan *et al*, **Development of the tin oxide pH electrode by the sputtering method**, Sensors and Actuators B 108 (2005) 863-869.
- [091] Chung-We Pan *et al*, **Development of the real-time pH sensing system for array sensors**, Sensors and Actuators B 108 (2005) 870-876
- [092] Ozgur U, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Dogan S, Avrutin V, Cho SJ, Morkoc H, **A comprehensive review of ZnO materials and devices**, Journal of Applied Physics, Vol 98, 041301 (2005)
- [093] Pearton SJ, Norton DP, Ip K, Heo YW, Steiner T, **Recent progress in processing and properties of ZnO**, Progress in Materials Science, Vol 50 pp. 293-340 (2005)
- [094] B.J Norris, J. Anderson, J.F Wager and D. A. Keszler, **Spin-coated zinc oxide transparent transistors**, Journal of Physics D: Appl. Phys. 36 (2003) L105-L107
- [095] Y. Natsume, H. Sakata, **Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating**, Thin Solid Films 372 (2000) 30-36.
- [096] G.C. Valle, P. Hammer, S.H Pulcinelli, C.V Santilli, **Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating**. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1009-1013.
- [097] Shane O'Brien, L.H.K Koh, Gabriel M. Crean, **ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process**, Thin Solid Films 516 (2008) 1391-1395.
- [098] S.J. Chen, Y.C. Liu, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z Zhi, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, **High quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn**, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467-472.
- [099] Kazuto Koike, Daisuke Takagi, Motoki Kawasaki, Takahito Hashimoto, Tomoyuki Inoue, Ken-ichi Ogata, Shigehiko Sasa, Masataka Inoue and Mitsuaki Yano, **Ion-Sensitive Characteristics of an Electrolyte-Solution-Gate ZnO/ZnOMgO Heterojunction Field-Effect Transistor as a Biosensing Transducer**, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 36, 2007, pp. L865-L867.
- [100] Shigehiko Sasa, Takeo Hayafuji, Motoki Kawasaki, Kazuto Koike, Mitsuaki Yano and Masataka Inoue, **Performance and Stability of ZnO/ZnMgO Hetero-Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistors**, Japanese Journal of Applied

Physics, Vol. 47, no. 4, 2008, pp. 2845-2847.

- [101] S. M. Al-Hilli, R. T. Ai-Mofarji and M. Willander, **Zinc oxide nanorod for intracellular pH sensing**, Applied Physics Letters 89, 173119 (2006).
- [102] S. M. Al-Hilli, R. T. Ai-Mofarji, M. Willander, N. Gutman and A. Sa'ar, **Zinc oxide nanorods grown on two-dimensional macroporous periodic structures and plane Si as a pH sensor**, Journal of Applied Physics 103, 014302 (2008).
- [103] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S.J. Pearton, T.E Morey, D. M. Dennis, J.W Morey, D. M. Dennis, J.W Johnson, P. Rajagopal, J.C Roberts, E.L. Piner and K. J. Linthicum, **Enzymatic glucose detection using ZnO nanorods on the gate region of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors**, Applied Physics Letters 91, 252103 (2007).
- [104] K. Ogata, K. Koike, T. Tanite, T. Komuro, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano. **High resistive layers toward ZnO-based enzyme modified field effect transistor**, Sensors and Actuators B 100 (2004) 209-211.
- [105] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S.J. Pearton, T.E Morey, D. M. Dennis, J.W Morey, D. M. Dennis, J.W Johnson, P. Rajagopal, J.C Roberts, E.L. Piner and K. J. Linthicum, **Enzymatic glucose detection using ZnO nanorods on the gate region of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors**, Applied Physics Letters 91, 252103 (2007).
- [106] A. Wie, X.W. Sun, J. X. Wang, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li, Z.L. Dong, W. Huang, **Enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorods array grown by hydrothermal decomposition**, Applied Physics Letters 89, 123902 (2006).
- [107] González-Jiménez, A.E.; Urueta, J.A.S, Suárez-Parra, R. **Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique**. Journal of Crystal Growth, 192 (1998) 430 – 438
- [108] Kamalasanan, M.N.; Chandra, S. **Sol-gel synthesis of ZnO thin films**. Thin Solid Films, 288 (1996) 112 – 115.
- [109] Silva, R.F; Zaniquelli, M.E.D. **Aluminum doped zinc oxide films: formation process and optical properties**, Journal of Non-Crystalline Solids, 247 (1999) 248 – 253.
- [110] Silva, R.F.; Zaniquelli, M.E.D. **Aluminum-doped zinc oxide films prepared by inorganic sol-gel route**. Thin Solid Films 449 (2004) 86 – 93.
- [111] Silva, R.F.; Zaniquelli, M.E.D. **Morphology of nanometric size particulate aluminum-doped zinc oxide films**. Colloids and Surfaces A, 198 – 200 (2002) 551 –

- [112] Asakuma N. *et al*, **Photocrystallization of amorphous ZnO**, *Journal of Applied Physics*, 92, 10,(2002)
- [113] Asakuma N. *et al*, **Photoreduction of Amorphous and Crystalline ZnO Films**, *Jpn. J. Appl. Phys*, 41 (2002) pp 3909-3915.
- [114] Imai H *et al*, **Ultraviolet-reduced reduction and crystallization of indium oxide films**, *Journal of Applied Physics*, 85, 1 (1999).
- [115] Ashour, A *et al*. **Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique**, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7844-7848
- [116] Jin-Hong L. *et al*, **Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effect of Al doping and an annealing treatment**, *Materials Science and Engineering B* 106 (2004) 242-245.
- [117] Olvera M. de la L *et al*, **Characteristics of ZnO:F thin films obtained by chemical spray. Effect of the molarity and the doping concentration**, *Thin Solid Films* 394 (2001) 242-249.
- [118] Olvera M. de la L *et al*, **ZnO:F thin films deposited by chemical spray: effect of the fluorine concentration in the starting solution**, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 73 (2002) 425-433.
- [119] Altamirano-Juárez D.C. *et al*, **Low-resistivity ZnO:F:Al transparent thin films**, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 35-43.
- [120] Ciplys D, Rimeika R, Shur MS, Rumyantsev S, Gaska R, Sereika A, Yang J, Khan MA, **Visible-blind light photoresponse of GaN-based surface acoustic wave oscillator**. *Appl. Phys Lett*. Vol 80, No 11, 2002.
- [121] Sharma P, Kumar S and Sreenivas K, **Interaction of surface acoustic waves and ultraviolet light**, *Journal of Material Research* 18, 545-548 (2003)
- [122] Sharma P, Sreenivas K, **Highly sensitive ultraviolet detector based on ZnO/LiNbO₃ hybrid surface acoustic wave filter**, *Applied Physics Letters* 83, 3617-3619 (2003).
- [123] Vellekoop, MJ, **Acoustic wave sensors and their technology**, *Ultrasonics* VI 36, pg 7-14 (1998)
- [124] Michael J. Hoskins, Hadis Morkoc and Bill. J. Hunsinger, **Charge transport by**

- surface acoustic waves in GaAs**, Applied Physics Letter 41 (4), 1982.
- [125] B. C. Beggs, L. Young and R.R Johnson, **Optical charge injection into gallium arsenide acoustic charge transport devices**, Journal Applied Physics, 63 (7) 1988.
 - [126] William J. Tanski, Sears W. Merritt, Robert N. Sacks, Donald E. Cullen, Emilio J. Branciforte, Roger D. Carrol and Timothy C. Eschrich, **Heterojunction acoustic charge transport devices on GaAs**, Applied Physics Letter 52 (1) 1988.
 - [127] A. Wixforth, J. Striba, M. Wassermeier and J.P. Kotthaus, **Surface acoustic waves on GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures**, Physical Review B, V 40, N 11, 1989.
 - [128] Shilton JM, Mace DR, Talyanskii VI, Simmons MY, Pepper M, Churchill AC, Ritchie DA, **Experimental study of the acoustoelectric effects in GaAs-AlGaAs Heterostructures**, Journal of physics-condensed matter, Vol 7, 7675-7685 (1995).
 - [129] R. Roche, A.O. Govorov and A. Wixforth, **Exciton ionization in a quantum well studied by surface acoustic waves**, Physical Review B V. 57, N 12 1998.
 - [130] C. Roche, S. Zimmermann, A. Wixforth, J. P. Kotthaus, G. Bohm and G. Weimann, **Acoustically Driven Storage of Light in a Quantum Well**, Physical Review Letters V. 78, N. 21 1997.
 - [131] M. Streibl, A. Wixforth, J. P. Kotthaus, A. O. Gorov, C. Kadow and A.C. Gossard, **Imaging of acoustic charge transport in semiconductor heterostructures by surface acoustic waves**, Applied Physics Letter, V. 75, N. 26 1999.
 - [132] M. M. de Lima, Jr, R. Hey, J.A. Stotz and P. V. Santos, **Acoustic manipulation of electron-hole pairs in GaAs at room temperature**, Applied Physics Letter V. 84, N. 14, 2004.
 - [133] V I Talyanskii, J. A. Stotz and P. V. Santos, **An acoustoelectric single photon detector**. Semicond. Sci. Technol. 22 (2007) 209-213.
 - [134] J. Cunningham, M. Pepper, V.I. Talyanskii and D. Ritchie, **Acoustoelectric current in submicron-separated quantum wires**, Applied Physics Letter 86, 152105 (2005).
 - [135] Marco Cecchini, Giorgio De Simoni, Vincenzo Piazza, Fabio Beltram, H. E. Beere and D. A. Ritchie, **Acoustic charge transport in a n-i-i three terminal device**, Applied Physics Letter 88, 212201 (2006).
 - [136] V. I. Talyanskii, M. R. Graham and H. E. Beere, **Acoustoelectric Y-branch switch**, Applied Physics Letters 88, 083501 (2006).
 - [137] J. R. Gell, M. B. Ward, A. J. Shields, P. Atkinson, S. P. Bremner, D. Anderson, M. Kotaoka, C.H. W. Barnes, G. A. C. Jones and D. A. Ritchie, **Temporal**

- characteristics of surface-acoustic-wave-driven luminescence from a lateral p-n junction**, Applied Physics Letter 91, 013506 (2007).
- [138] F. J. Ahlers, O. F. O. Kieler, B. E. Sagol, K. Pierz and U. Siegner, **Quantized acoustoelectric single electron transport close to equilibrium**, Journal of Applied Physics 100, 093702 (2006).
 - [139] T. Hosey, V. Talyanskii, S. Vijendran and G. A. C. Jones, **Lateral n-p junction for acoustoelectric nanocircuits**, Applied Physics Letters V. 85, N. 3 2004.
 - [140] G. R. Aizin, Godfrey Cumbs, M. Pepper, **Screening of the surface-acoustic-wave potential by a metal gate and the quantization of the acoustoelectric current in a narrow channel**, Physical Review B, V. 58, N. 16, 1998.
 - [141] Godfrey Gumbs, G. R. Aizin and M. Pepper, **Interaction of surface acoustic waves with a narrow electron channel in a piezoelectric material**, Physical Review B, V. 57, N. 3, 1998.
 - [142] P. V. Santos, M. Ramsteiner and R. Hey, **Spatially Resolved Photoluminescence in Quantum Wells with Surface Acoustic Waves**, Phy. Stat. Sol. b) 215, 253 (1999).
 - [143] P. V. Santos, M. Ramsteiner and F. Jungnickel, **Spatially resolved photoluminescence in GaAs surface acoustic wave structures**, Applied Physics Letter, V. 72, N. 17 1998.
 - [144] P.V Santos, **Acoustic field mapping on GaAs using microscopical reflectance and reflectance anisotropy**, Applied Physics Letters, V. 74. N. 26. 1999.
 - [145] P. V. Santos, M. Ramsteiner, F. Jungnickel and R. Hey, **Photoluminescence in GaAs-Based Quantum Well Structures with Surface Acoustic Waves**, Phys. Stat. Sol. (a) 173, 269 (1999).
 - [146] Rimantas Miskinis, Pavel Rutkowski and Emilis Urba, **Surface acoustic wave on the (11n) cuts of gallium arsenide**, J. Appl. Phys. 80 (9) 1996.
 - [147] A. Garcia-Cristobal, A. Cantarero, F. Alsina and P.V Santos, **Spatiotemporal carrier dynamics in quantum wells under surface acoustic waves**, Physical Review B 69, 205301 (2004).
 - [148] Hua-Zhong Guo, Xiang-Rong Chen, Jie Gao, **Single electron transport driven by surface acoustic waves in quasi-one-dimensional channel**, Physics Letters A 359 (2006) 157-160.
 - [149] Christine Silberhorn, **Detecting quantum light**, Contemporary Physics, Vol. 48, No 3, 143-156 2007.
 - [150] Mayers D, **Unconditional security in quantum cryptography**, Journal of the ACM,

- VI 48, pg. 351-406 (2001)
- [151] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, H. Zbinden, **Quantum cryptography**, Rev. Mod. Phys. **74** (1) 145-195 JAN 2002.
 - [152] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin,[†] Andre´ Villing, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier **Single Photon Quantum Cryptography**, Physical Review Letters Vol. 89, N 18 (2002)
 - [153] E. Knill, L. Laflamme and G.J.Milburn, **A scheme for efficient quantum computation with linear optics**, Nature **409**, 46 (2001)
 - [154] B.C. Sanders and G.J. Milburn, **Optimal Quantum Measurements for Phase Estimation**, Phys. Rev. Letters, **75**, 2944-2947 (1995):
 - [155] J.H. Shapiro, **Phase conjugate quantum communication with zero error probability at finite average photon number**, Physica Scripta T48, **105** (1993)
 - [156] Ravi Kuchibhotla, Amand Srinivasan, Joe C. Campbell, Chun Lei, Dennis G. Deppe, Yue Song He and Ben G. Streetman, **Low-Voltage High-Gain Resonant-Cavity Avalanche Photodiode**, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 3, No 4, 1991
 - [159] J. Kim, S. Takeuchi, Y. Yamamoto and H. H. H. Houge, *Multiphoton detection using visible light photon counter*, Appl. Phys. Lett. **74**, 902 (1999)
 - [161] Shigehito Miki, Mikio Fujiwara, Masahide Sasaki, Burm Baek, Aaron J. Miller, Robert H. Hadfield, Sae Woo Nam and Zhen Wang, **Large sensitive-area NbN nanowire superconducting single-photon detectors fabricated on single-crystal MgO substrates**, Applied Physics Letters 92, 061116 (2008).
 - [162] A. N. Cleland, D Esteve, C. Urbina and M H Devoret, **Very low noise photodetector based on the single electron transistor**, Appl. Phys. Lett. **61** 2820 (1992)
 - [163] Elisabeth Reiger, Sander Dorenbos, Valery Zwiller, Alexander Korneev, Galina Chulkova, Irina Milostnaya, Olga Minaeva, Gregory Gol'tsman, Jennifer Kitaygorsky, Dong Pan, Wojtek Słysz, Arturas Jukna, and Roman Sobolewski, **Spectroscopy With Nanostructured Superconducting Single Photon Detectors**, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol 13, No 4, 2007.
 - [164] Katsumi Kishino, M. Selim Umlu, Jen-Inn Chyi, J. Reed, L. Arsenault and Hadis Morkoc, **Resonant Cavity-Enhanced (RCE) Photodetector**, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol 27, NO. 8. August 1991.
 - [165] Dejan M Gvozdic, Predrag L Nikolic and Jovan B Radunovic, **Optimization of a resonant cavity enhanced MSM photodetector**, Semicond. Sci. Technol. **15** (2000) 630-637.

- [166] Joseph A. Jervase and Hadj Bourdoucen, **Design of Resonant-Cavity-Enhanced Photodetectors Using Genetic Algorithms**, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol 36, NO. 3. March 2000.
- [167] J.B Héroux, X. Yang and W. I. Wang, **GaInNAs resonant-cavity-enhanced photodetector operating at 1.3 μm** , Appl. Phys. Lett. 75 (18), 1 November 1999.
- [168] S. S. Murtaza, R.V Chelakara, R.D Dupuis, and J.C Campbell, A. G. Dentai, **Resonant-cavity photodiode operating at 1.55 μm with Burstein-shifted $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ reflectors**, Appl. Phys. Lett. 69 (17), 21 October 1996.
- [169] D S Golubovic, P S Matavuly and JB Radunovic, **Resonant cavity-enhanced Schottky photodiode – modeling and analysis**, Semecond. Sci. Technol. 15 (2000) 950-956.
- [170] Li Jum, Song Hang, Yixin Jim, Jiang Hong, Gouqing Miao and Haifeng Zhao, **Design of a resonant-cavity-enhanced GaInAsSb/GaSb photodetector**, Semecond. Sci. Technol. 19 (2004) 690-694.
- [171] M. Selim Ünlü and Samuel Strite, **Resonant cavity enhanced photonic devices**, J. Appl. Physy. **78** (2), 15 July 1995.
- [172] Martin Arnold, Dmitry Zimin, and Hans Zogg, **Resonant-cavity-enhanced photodetector for the mid-infrared**, Appl. Phys. Lett. 87, 141103 (2005).
- [173] B. Temelkuran, E. Ozbay, J.P. Kavanaugh, G. Tuttle and K. M. Ho, **Resonant-cavity enhanced detectors embedded in photonic crystals**, Appl. Phys. Lett. 72 (19), 11 May 1998.
- [174] Q. Han, X. H. Yang, Z. C. Niu, H. Q. Ni., Y. Q. Xu, S. Y. Zhang, Y. Du, L. H. Peng, H. Zhao, C. Z. Tong, R. H. Wu and Q. M. Wang, **1.55 μm GaInNAs resonant-cavity-enhanced photodetector grown on GaAs**, Appl. Phys. Lett. 87, 111105 (2005).
- [175] A. Ramam, G. K. Chowdhury, and S. J. Chua, **An Approach to the desing of highly selective resonant-cavity-enhanced photodetectors**, Appl. Phys. Lett. 86, 171104 (2005)
- [176] de Lima MM and Santos PV, **Modulation of photonic crystals by surface acoustic waves**, Reports on Progress in Pysics, VI (21), Issues 2-4, 909-813 (2004)
- [177] H Angus Macleod, **Thin-Film Optical Filters** (2001)
- [178] Jorge Ivan Cisneros, **Ondas eletromagnéticas Fundamentos e aplicacoes** (2001)
- [180] LASI -**L**Ayout System for Individuals, <http://lasihome.com/index.htm> (2008)