Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA CORRENTE DE FUGA DA CAMADA DE ZrO_2 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Lucas P. Fonseca[1], Luz M. A. Maruoka[1,2], Luis V. A. Scalvi[2*]

1 – Universidade Estadual Paulista (UNESP) POSMAT e Depto. de Física, FC Campus Bauru, CP: 369, 17033-360, Bauru, SP, Brasil.
2 –Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas, DAINFRA, Campus CMC, Av. Sete de Setembro,1975, 69020-120, Manaus, AM, Brasil
luis.scalvi@unesp.br

RESUMO

Filmes finos de ZrO_2 e SnO_2 são depositados pela técnica sol-gel dip-coating tanto na forma individual como acoplados na forma de heteroestruturas aplicadas em transistores transparentes de efeito de campo (FETs). A melhor temperatura de tratamento térmico para os filmes de ZrO_2 encontrada foi de 400^{o}C, juntamente com número pequeno de camadas, com espessura da ordem de 100 nm. Isso leva a um dispositivo com menor corrente de fuga, no qual a corrente fonte-dreno (da ordem de décimos de μA) é 3 ordens de magnitude maior que a corrente fonte–gate. Nanopartículas de poliestireno são propostas para aliviar essa corrente de fuga, diminuindo a porosidade da interface, que é causada por fissuras na camada de ZrO_2 e pelo uso do surfactante Triton X-100 na camada de SnO_2.

Palavras-chave: *dióxido de zircônio, dióxido de estanho, filmes finos, transistor*

INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxidos com boas propriedades dielétricas podem ser usados para a confecção de dispositivos optoeletrônicos, tais como transistores de efeito de campo (FET) transparentes. O óxido de zircônio (ZrO_2) possui alta constante dielétrica e alta estabilidade térmica, além de um bandgap relativamente largo, apresentando baixa corrente de fuga quando aplicado em transistores [1,2]. O bandgap largo de ZrO_2 está no intervalo de 5,2 a 7,1 eV [3] e este óxido também apresenta alta transparência no visível e infravermelho próximo [4], principalmente na forma de filmes finos. A constante dielétrica do ZrO_2 está no intervalo 20 a 47, o que depende da estrutura cristalina [1,4]. Filmes de ZrO_2 depositados pela técnica de dip-coating foram investigados para uso como camada isolante em capacitores MIM (metal–isolante–metal) [5], com boa performance.

As condições de tratamento térmico influenciam as propriedades da camada de ZrO_2. Filmes finos de ZrO_2 nanocristalinos preparados por sol-gel dip-coating exibem transmitância da ordem de 85%, quando tratados em atmosfera de ar, O_2 ou N_2 [6]. Boratto et al [5] concluíram que a temperatura de 350 ^{o}C é a melhor para o tratamento térmico de filmes de ZrO_2. Recentemente verificamos que a temperatura de tratamento térmico e o número de camadas depositadas determinam as propriedades deste filme óxido com relação a sua aplicabilidade em dispositivos FET, em conjunção com SnO_2. A melhor temperatura de TT para o filme de

ZrO_2 foi de 400°C, em conjunção com a posição dos filmes dentro do forno, o que determina o fenômeno de transporte de calor dominante [7].
Em relação a dióxido de estanho (SnO_2) trata-se de um semicondutor com bandgap largo (3,6–4,0 eV [8]), com boa estabilidade química e propriedades ópticas e elétricas muito úteis, como alta transparência na faixa do visível, e tem sido amplamente utilizado em diversos tipos de dispositivos [9]. A combinação de SnO_2 com outros materiais, constituindo heteroestruturas, tem sido motivo de pesquisa nos dias de hoje e a combinação com filmes finos de Al_2O_3 por exemplo, outro óxido isolante, é útil para a fabricação de MOSFETS transparentes [10].
O uso do surfactante não-iônico Triton X-100 na deposição de SnO_2 melhora as propriedades de fixação e crescimento dos filmes sobre substratos de vidro Isso é claramente observado via resultados de EDX e difração de raios-X [11], mostrando melhorias no grau de cristalinidade. Apesar de filmes apresentarem maior porosidade, o uso de Triton também leva a maior transparência, o que sugere aplicação em dispositivos transparentes.
A combinação de filmes de SnO_2 e ZrO_2 processados via sol-gel resulta em um transistor de filme fino (TFT) de alto desempenho, com mobilidade da ordem cerca de 100 cm^2/Vs [12]. De modo geral, o desempenho dos TFTs baseados em SnO_2 tem sido melhorado pela adição de uma camada de ZrO_2 entre camadas ativas de SnO_2.
A aplicação de nanopartículas com a função de isolamento térmico é crescente [13]. Nanopartículas de poliestireno (PS) podem ter condutividade térmica modulada [14], e podem ser usadas como alternativa para elaboração de dispositivos, ou seja, atuando para prevenir a influência na camada inferior do dispositivo, já que o tratamento térmico feito em camadas superiores, muitas vezes pode danificar as camadas já depositadas. Além disso, também podem ajudar no isolamento elétrico, devido a apresentarem alta resistividade elétrica, diminuindo (ou até evitando) a corrente de fuga.
Neste trabalho analisamos a introdução do surfactante Triton X-100 em SnO_2 e a temperatura de tratamento térmico de ZrO_2 e suas contribuições para a corrente de fuga em transistores do tipo FET transparentes, e a possível melhora nesta performance pela introdução de nanopartículas de PS .

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução de ZrO_2 foi obtida misturando-se butóxido de zircônio (IV), ácido cítrico e etileno glicol por um processo descrito em detalhes em outro trabalho [5]. A solução precursora de SnO_2 foi preparada com e sem a adição do surfactante Triton X-100 em meio aquoso, o qual tem revelado um aumento fundamental na área superficial e na adesão do SnO_2 ao substrato [11]. O SnO_2 foi obtido pela dissolução de tetracloreto de estanho pentahidratado ($SnCl_4.5H_2O$), e hidrólise do íon Sn^{4+} com hidróxido de amônio (NH_4OH) sob agitação magnética até pH 11. 1% do volume de Triton X-100 foi opcionalmente adicionado a esta solução, gerando soluções e filmes com e sem Triton. O líquido resultante foi preenchido em membranas de celulose semipermeáveis que foram imersas em água deionizada, por cerca de duas semanas, eliminando íons Cl^- e NH^{4+}.
Para a deposição de filmes finos, SiO_2 (sílica) e vidro borossilicato foram usados como substratos. Filmes finos de ZrO_2 foram depositados por dip-coating com taxa de 1mm/min, enquanto para a deposição de SnO_2 a taxa foi de 10 cm/min.
Medidas de transmitância óptica foram feitas num espectrofômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 Uv/Vis/Nir, na faixa de 1800–250 nm. Para analisar a homogeneidade e rugosidade da superfície, bem como a presença de poros e rachaduras na superfície, os filmes foram analisados por microscopia confocal, com equipamento Leica DCM 3D e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um Carl Zeiss modelo LS15. Caracterização elétrica dos

dispositivos foi realizada através da medida de corrente em função da tensão aplicada no gate e no dreno com auxílio de eletrômetros Keithley modelos 6517 e 6517A.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra resultados de absorbância em função da energia da luz incidente para diversos tipos de filmes de ZrO_2 e também para filmes de SnO_2 depositados com e sem a adição do surfactante Triton X100. Os filmes de ZrO_2 foram produzidos com números diferentes de camadas e tratamento térmico, e descrito na legenda da figura 1. De modo geral o bandgap de SnO_2 é da ordem de 3,7 eV e do ZrO_2 varia de 4,2 a 4,6 eV.

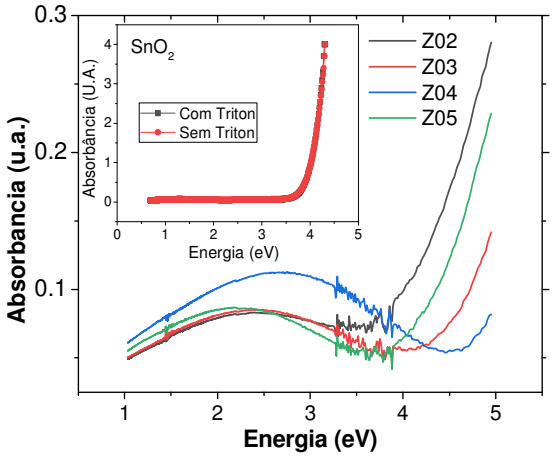

Figura 1: absorbância para filmes de ZrO2: Z02 tem 3 camadas e tratamento térmico (TT) a 400°C, Z03: 2 camadas e TT a 400°C, Z04 : 1 camada e 400°C, Z05: 05 camadas e 350°C. Detalhe: absorbância para filmes finos de SnO_2 com e sem inclusão de Triton-X100

A figura 2 traz imagens de microscopia confocal para filmes de SnO_2 cuja solução contém o surfactante Triton X-100. Conforme pode ser verificado, o filme possui alta rugosidade, advindo da evaporação dos componentes orgânicos durante o tratamento térmico.

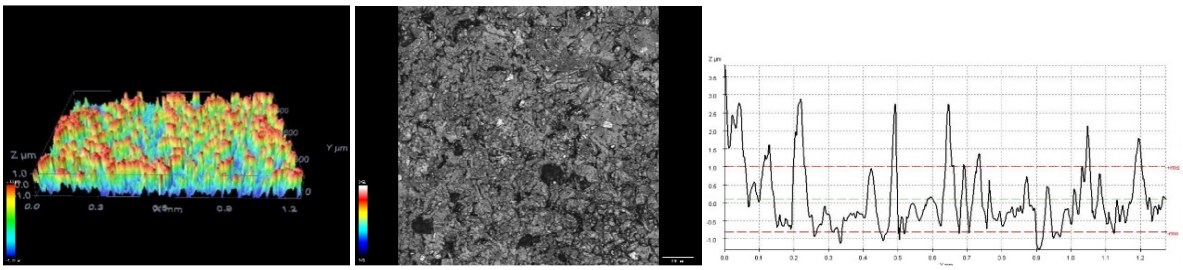

Figura 2: Microscopia confocal para filmes finos de SnO_2 produzidos com adição de Triton X-100 na solução: (esquerda) perfil em três dimensões (centro) superfície, (direita) distribuição de alturas

<u>Dispositivo SnO_2/ZrO_2</u>

A figura 3 mostra um diagrama do dispositivo proposto para o sistema de ZrO_2 com SnO_2 e uma imagem de microscopia confocal da interface SnO_2/ ZrO_2.
A figura 4 mostra características corrente voltagem relativa (corrente fonte dreno dividida pela corrente fonte /gate) para um dispositivo com 3 camadas de ZrO_2 e 10 camadas de SnO_2, onde pode-se verificar que a corrente no gate chega a atingir 3 ordens de magnitude menor que a corrente fonte –dreno, e diminui para maiores voltagens aplicadas no dreno. O

funcionamento como transistor é evidente, uma vez que o aumento da tensão no gate diminui a corrente no dreno, ou seja, aumenta a largura da região de depleção no canal de condução [7]. A camada de ZrO_2 foi tratada a 400°C, que é a temperatura encontrada como a melhor no que se refere a evitar defeitos na superfície dos filmes de zircônia. A voltagem aplicada é alta, pois esse dispositivo suporta correntes relativamente altas, conferindo melhor eficiência ao dispositivo, já que a magnitude da corrente no canal de condução é da ordem de 0,1 µA. Dispositivos similares, em que a camada de ZrO_2 possui tratamento térmico em temperaturas mais baixas leva a correntes de fuga mais significativas [7].

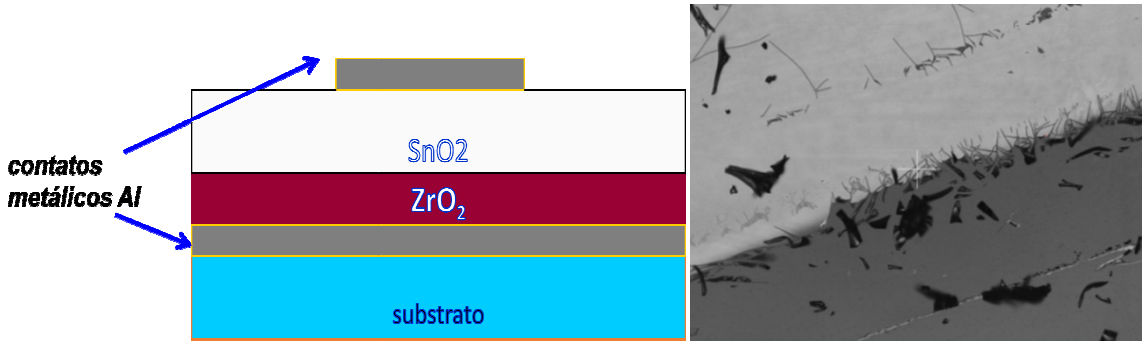

Figura 3: diagrama do dispositivo e microscopia confocal da interface SnO_2 /ZrO_2

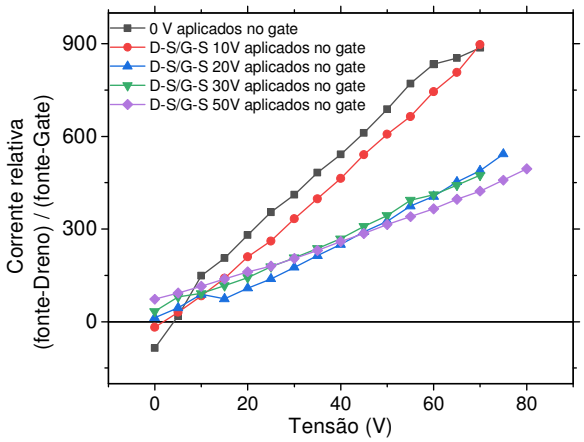

Figura 4: Corrente fonte –dreno e fonte-gate, para um dispositivos onde a camada de ZrO_2 foi tratada a 400°C

Nanopartículas de poliestireno podem ser utilizadas como camadas intermediárias entre o material isolante ZrO_2 e SnO_2, visando principalmente diminuir os efeitos das fissuras nesses óxidos, principalmente aquela relacionada à presença de Triton X-100 (figura 2). Após dissolver os copos de poliestireno em acetato de etila a 60 ºC e agitação constante, com posterior adição de álcool etílico, foi obtida a solução contendo as nanopartículas de poliestireno. Após evaporação total dos solventes da solução, as partículas obtidas foram devidamente trituradas e a o MEV pode ser visto na figura 5, juntamente com o diagrama do dispositivo sugerindo seu uso. Pode-se verificar o formato esférico das partículas de poliestireno e através da escala utilizada de 1 µm é possível estimar um tamanho médio de 350nm. A figura 5 traz também dados no infravermelho típicos de poliestireno.

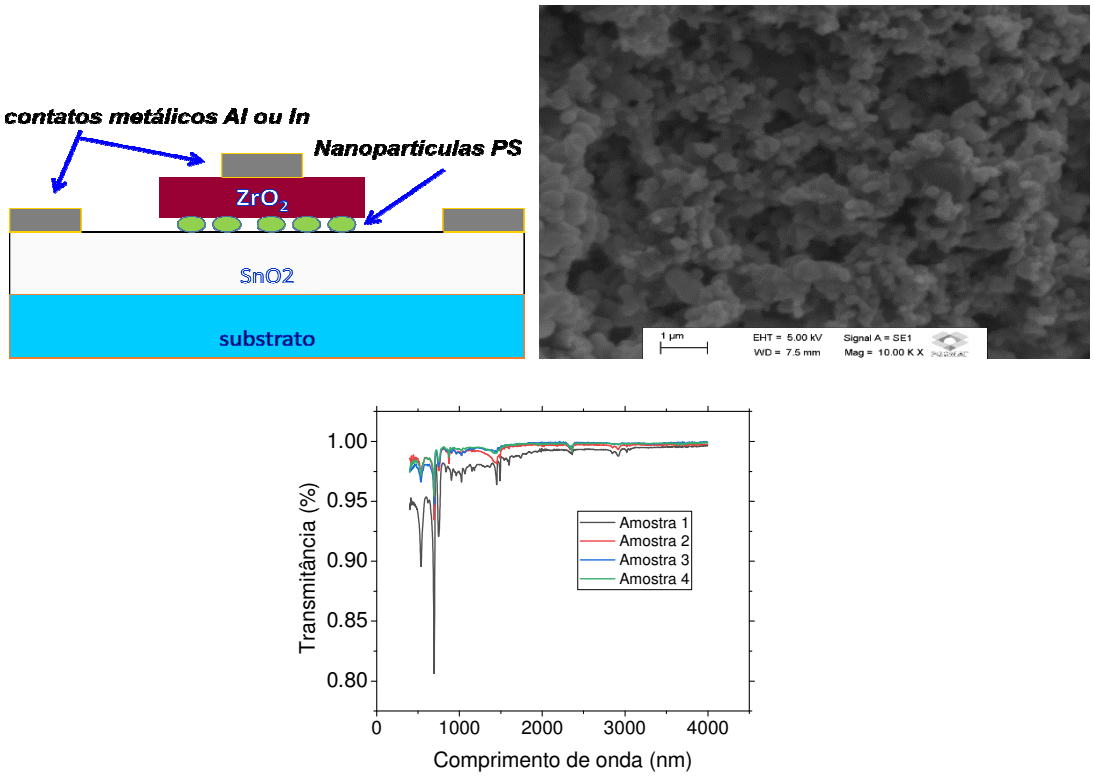

Figura 5: (esquerda) diagrama do FET proposto com adição de nanoparticulas de PS. (direita) MEV das nanopartículas de poliestireno (ampliação de 10000x) (abaixo) FTIR de amostras de copinhos plásticos descartados antes de serem processados para obtenção de nanopartículas de poliestireno.

CONCLUSÕES

A qualidade de filmes de óxido de zircônia está relacionada à temperatura de tratamento térmico e número de camadas depositadas pelo processo sol-gel dip-coating. A presença de fraturas na superfície pode definir uma performance ruim quando aplicado em dispositivos optoeletrônicos. Já o dióxido de estanho pode ter a aderência melhorada pela adição do surfactante Triton X-100 no processamento, porém isso resulta em poros que podem aumentar a corrente de fuga quando aplicado a FETs. A melhor performance para um FET mostra corrente de fuga de cerca de 3 ordens de magnitude menor comparado a corrente do canal de condução. A introdução de nanopartículas de poliestireno pode melhorar essa performance, impedindo a percolação de poros e defeitos nas camadas adjacentes de ZrO_2 e SnO_2.

AGRADECIMENTOS

CNPq e FAPESP (proc 2021/04144-3) pelo suporte.

REFERÊNCIAS

1. ENCINAS-SÁNCHEZ, V.; MACÍAS-GARCÍA, A.; PÉREZ, F.J. Effect of withdrawal rate on the evolution of optical properties of dip-coated yttria-doped zirconia thin films, Ceram. Int., v. 43, n. 16, p. 13094- 13100, 2017
2. LIN, C.; ZHANG, C.; LIN, J. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO_2 Powders Prepared via the Pechini-type Sol–Gel Process, J. Phys. Chem. C v. 111, n.8, p. 3300-3307, 2007

3. IOSIF, L.; BARBINTA-PATRASCU, M.E. ; ISPAS, A., Zirconia, from optoelectronics to oral environment applicability, J. Optoelectron. Adv. Mater v. 22, n. 11-12, p. 635 – 646, 2020
4. PANDA, D.; TSENG, T.-Y.**,** Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO_2 thin films**,** Thin Solid Films **v.** 531, p.1-20, 2013
5. M. H. BORATTO, M.H., et. al., Low-temperature ZrO2 thin films obtained by polymeric route for electronic applications, J. Mater. Scie.: Mater Electron. v. 31, p. 16065-16072, 2020.
6. LAKSHMI, J.S.; et. al. , Effect of calcination atmosphere on photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO_2 thin films prepared by sol–gel dip coating method, Physica B v. 406, n. 15-16, p. 3050-3055, 2011
7. FONSECA, L P.; SCALVI, L.V.A.; Zirconium oxide deposition properties to build transparent electronic devices in conjunction with tin dioxide, Int. J. Modern Phys. B, v. 36, n. 22, p. 2250135 1-15, 2022
8. YADAV, J.B. ; et. al., Studies on undoped SnO_2 thin film deposited by chemical reactive evaporation method, Mater Sci Eng B v. 139, p. 69-73, 2007
9. WANG, H., et. al.**,** Synthesis and gas sensitivities of SnO_2 nanorods and hollow microspheres, J Solid State Chem v. 81, n. 1, p. 122-129, 2008
10. MACIEL Jr., J.LB. ; et. al., Growth of Al_2O_3 thin film by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO_2, and electrical properties of the heterojunction SnO_2/Al_2O_3, J Mater Sci v. 46, 6627-6632, 2011
11. FONSECA, L.P.; et al, Enhancement of surface properties of sol gel tin dioxide thin films with addition of surfactant in the precursor solution, Appl. Phys. A, v. 127: p.503 1-12, 2021
12. JANG, J. et. al., Transparent High-Performance Thin Film Transistors from Solution-Processed SnO_2 /ZrO_2 Gel-like Precursors, Adv. Mater.*v* 25, P. 1042-1047, 2013
13. YUE, X., et. al., Ag nanoparticles coated cellulose membrane with high infrared reflection, breathability and antibacterial property for human thermal insulation , J. Colloid and Interface Scie. v. 535, p. 363-370, 2019
14. CAO, J.P. et. al.**,** Improved Thermal Conductivity and Flame Retardancy in olystyrene/Poly(vinylidene fluoride) Blends by Controlling Selective Localization and Surface Modification of SiC Nanoparticles, ACS Appl. Mater. Interfaces v. 5, p. 6915- 6924, 2013,

THERNAL ANNEALING INFLUENCE ON THE LEAK CURRENT OF THE ZrO_2 FOR APPLICAION IN OPTOELECTRONIC DEVICES

ABSTRACT

Thin films of ZrO_2 and SnO_2 are deposited by sol-gel dip-coating technique either individually or coupled in the form of heterostructures applied to transparent field effect transistors (FETs). The best thermal annealing temperature for the ZrO_2 films was found to be 400^oC, along with a small number of layers, with a thickness of the order of 100 nm, which leads to a device with a lower leakage current, in which the source-drain current (of the order of tenths of a μA) is 3 orders of magnitude greater than the source–gate current. Polystyrene nanoparticles are proposed to reduce this leakage current, decreasing the porosity of the interface, which is caused by cracks in the ZrO_2 layer and by the use of Triton X-100 surfactant in the SnO_2 layer.

Keywords: *zirconium dioxide, tin dioxide, thin films, transistor*