

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Fabricação e Caracterização de Dispositivos Baseados em Nanofitas de Óxido de Estanho (SnO_2)

Luana Santos Araujo

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física

São Carlos

Agosto, 2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A663fc

Araujo, Luana Santos.

Fabricação e caracterização de dispositivos baseados em nanofitas de Óxido de Estanho (SnO_2) / Luana Santos Araujo. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
48 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Física da matéria condensada. 2. Dióxido de estanho. 3. Nanofitas. 4. Transporte eletrônico. I. Título.

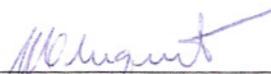
CDD: 530.41 (20^a)

Luana Santos Araujo

**Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestra em Ciências.**

Aprovada em 06/08/2012.

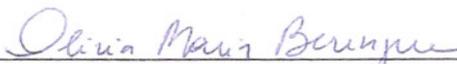
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adenilson José Chiquito
Universidade Federal de São Carlos - DF



Profa. Dra. Márcia Tsuyama Escote
Universidade Federal do ABC - CECS



Profa. Dra. Olivia Maria Berengue
Universidade Estadual Paulista - DF

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adenilson José Chiquito, pela atenção e confiança em mim depositados.

Aos amigos e colegas do Laboratório Nano LaB, Olívia Berengue, Mariana Kayoko, Hanay Kamimura, Riama Gouveia, Isabela Lemos, Edgar Diagonel, Éric Pizzini, Cleber Amorim. Aos amigos e colegas do departamento, pela amizade durante todos esses anos.

À minha família, que sempre me deu apoio e suporte em todos os momentos de minha vida.

A todos aqueles que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização desse trabalho.

Às agências governamentais, CAPES, CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas características estruturais e de transporte eletrônico em nanofitas de óxido estanho sintetizadas pelo método vapor-sólido aliado ao processo de redução carbotérmica. Estudamos as características estruturais das amostras sintetizadas utilizando-se técnicas experimentais como microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão e difração de raios-x e comprovou-se que são monocristais com estrutura do tipo rutilo e apresentam uma direção preferencial de crescimento bem definida. Para as medidas de caracterização eletrônica foram fabricados dispositivos de uma única nanofita e dispositivos constituídos de uma dispersão de nanofitas. O estudo dos mecanismos de transporte eletrônico foi realizado com dispositivos de única nanofita e mostrou características de um material semiconductor, apresentando o mecanismo de *hopping* de alcance variável em um grande intervalo de temperaturas ($77\text{ K} < T < 250\text{ K}$), identificado como principal processo de transporte eletrônico. As características e os processos na interface entre o metal e o semiconductor foram usados como ferramenta básica para as investigações dos mecanismos de condução. Mostrou-se, a partir da teoria da emissão termiônica, um modelo que permitiu descrever bem as curvas experimentais, obtidas através de medidas realizadas em dispositivos com dispersão de nanofitas. O modelo de duas barreiras permitiu uma análise da formação de diferentes barreiras Schottky num mesmo dispositivos permitindo ainda, um estudo sobre a dependência da barreira com a função trabalho do metal e com a existência de estados de interface. Através dos valores experimentais obtidos para as barreiras Schottky observou-se uma independência destes valores com a função trabalho do metal usado, mas uma concordância muito grande com o modelo de Bardeen. Esse resultado é consequência da presença de estados de interface que induzem o nível de Fermi a apresentar um valor fixo em torno do nível neutro de carga tornando a formação da barreira Schottky independente do metal usado para os contatos

ABSTRACT

The structural and transport features of tin oxide nanobelts synthesized by the vapor-solid method combined with the carbothermal reduction process were investigated in this work. The samples synthesized were characterized by using experimental techniques such as scanning and transmission electron microscopy and x-ray diffraction. The nanobelts were found to be single crystals of rutile-type structure with a well defined growth direction. Electronic devices based on single nanobelt and on nanobelts dispersion were fabricated to measure the electronic properties of these samples. The semiconductor behavior was observed by the electron transport measurements data performed on a single nanobelt device, which pointed to the variable range hopping process as the main transport mechanism in a large range of temperature ($77\text{ K} < T < 250\text{ K}$). The characteristics and the charging processes at the interface between metal and semiconductor were used as a basic tool in the investigation of conduction mechanisms. Experimental curves obtained from nanobelts dispersion devices were described by a model based on the thermionic emission theory. The model allowed the analysis of different Schottky barriers on the same device and allowed the study of barrier dependence on the metal work function and the existence of interface states. The experimental values of the Schottky barriers showed independence with the metal work function metal used but a very high correlation with the Bardeen model. This result is a consequence of the presence of interface states that induce Fermi level to show a fixed value around the charge neutral level resulting in the independence between the Schottky barriers and the metal contacts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Na estrutura do tipo rutilo, cada átomo de estanho está ligado a 6 átomos de oxigênio, na forma octaédrica, que por sua vez estão ligados com 3 átomos de estanho, localizados, aproximadamente, nos vértices de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede do cristal de SnO_2 cassiterita são $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,185 \text{ \AA}$; b) Estrutura de bandas do SnO_2 , a energia de Fermi coincide com o ponto zero na escala de energia. Adaptado da Ref.[8] 4

Figura 2: Processos de condução de corrente em semicondutores. Banda de condução significa estados estendidos, livres para a condução de corrente. Estados localizados referem-se a qualquer estado no qual os portadores podem ficar presos, como por exemplo, um defeito na rede. O processo (1) é a conhecida ativação térmica; o processo (2) é o processo conhecido como *nearest neighbour hopping (NNH)* e o processo (3) é conhecido como *variable range hopping (VRH)*. 7

Figura 3: a) Diagramas de energia para um contato metal-semicondutor tipo Schottky: a) antes do equilíbrio térmico com E_F representa a posição do nível de Fermi, E_c a parte inferior da banda de condução; b) após equilíbrio com a formação da barreira Schottky Φ_B e ao lado a região de depleção W 13

Figura 4: a) Esquema de uma estrutura metal/semicondutor/metal e o circuito equivalente com as respectivas quedas de voltagem na primeira barreira (V_1) e na segunda barreira (V_2); b) Diagrama de energia com as alturas de barreira $\Phi_{B1,B2}$ em cada contato, a voltagem total aplicada (V) e a energia do nível de Fermi E_F 16

Figura 5: Aspectos gerais do modelo para dispositivos com estrutura metal/semicondutor/metal: nessa configuração a corrente depende fortemente da polarização da barreira formada: a) o fator de idealidade também tem papel importante para o padrão de curva observado, e no caso de diodos ideais ($n=1$) a corrente não dependeria da voltagem aplicada, e seria apenas determinada pela emissão termiônica; b) já para o caso de barreiras Schottky com alturas iguais e com desvio do fator de idealidade $n=1.2$, a corrente depende da

polarização; c) comportamento observado do modelo de duas barreiras para alturas de barreira diferentes e desvio do fator de idealidade $n=1.2$ 18

Figura 6: Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro Φ_0 19

Figura 7: Mecanismos de crescimento VLS: o material precursor do nanofio, em fase de vapor, é adsorvido pela gota líquida (catalisador) e após o estado de supersaturação esse material forma o nanofio (sólido). 21

Figura 8: Mecanismo vapor-sólido (VS) superfície rugosa: a) processo de deposição do vapor na superfície e nucleação das nanofitas; b) formação de nanofitas. 23

Figura 9: Esquema das etapas e reações durante a síntese das nanofitas utilizando o mecanismo vapor-sólido (VS) associado à redução carbotérmica. A faixa de cores representa as regiões de temperatura do forno tubular, a cor vermelha representa a região central que possui a temperatura mais alta diminuindo até a região de crescimento representada pela cor amarela..... 24

Figura 10: a) Esquema do sistema experimental utilizado no crescimento das nanofitas, no qual está indicado a posição do cadinho contendo o material precursor à síntese ($\text{SnO}_2 + \text{C}$) e o sistema de fluxo de gás e vedação do tubo de alumina; b) perfil de temperatura para diferentes distâncias do forno tubular, considerando a origem no centro do forno. 26

Figura 11: a) Padrão de contatos metálicos obtido após o processo de fotolitografia, o metal é depositado sobre o substrato de silício que possui uma camada de SiO_2 de 500nm de espessura, neste dispositivo depositamos 50nm de níquel para a fabricação dos contatos; b) em detalhe o centro do dispositivo no qual se formam os contatos elétricos com espaçamento de $5\mu\text{m}$ entre eles 28

Figura 12: a) Dispositivo sensor com dispersão de nanofitas com contatos metálicos de alumínio; b) máscara de sombra com afastamento entre os contatos de aproximadamente $600\mu\text{m}$ 29

Figura 13: Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o eletrômetro Keithley 6517A e controlador de temperatura Lake-Shore LS331S; ao lado a estação experimental na qual foram realizadas as medidas.	31
Figura 14: a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras de SnO ₂ ; a morfologia das amostras apresentam características do crescimento pelo método VS; b) o padrão de raio-x indica a concordância do padrão experimental com a rede cristalina do tipo rutilo, indicada na figura pelo picos de difração do padrão PDF 41-1445; (c) imagem de microscopia de transmissão de alta resolução em uma única nanofita de SnO ₂ , em detalhe a medida de alta resolução confirmando o caráter monocristalino da amostra.	32
Figura 15: a) Resistência em função da temperatura para um dispositivo de uma única nanofita de SnO ₂ , no detalhe uma imagem de MEV do dispositivo; b) os pontos circulares representam as medidas experimentais em concordancia com a equação do mecanismo VRH (<i>variable range hopping</i>).	34
Figura 16: Dispositivos de dois terminais baseados na dispersão de nanofitas, os metais utilizados foram: titânio, ferro, paládio e níquel, nos quais foram realizadas as medidas de corrente-voltagem.	36
Figura 17: Medidas de corrente-voltagem realizadas em dispositivos metal/semicondutor/metal para diferentes metais: ferro, paládio, titânio e níquel. A análise pelo modelo de duas barreiras está representada pela linha continua e os valores obtidos para a altura de barreira em cada contato e o fator de idealidade do sistema.	37
Figura 18: a) Barreira Schottky para uma junção metal/SnO ₂ /metal em relação à função trabalho do metal: os pontos quadrados representam os valores experimentais em concordância com o modelo de Bardeen representado pela linha de comportamento linear e os pontos triangulares representam os valores previstos pelo modelo Schottky; b) diagrama dos diferentes níveis de energia na interface metal-semicondutor.	40

PUBLICAÇÕES

1. Kamimura, Hanay ; Araujo, Luana S. ; Berengue, Olivia M. ; Amorim, Cleber A. ; Chiquito, Adenilson J. ; Leite, Edson R. . Growth and electrical characterization of semiconducting Ge nanowires. *Physica. E, Low-Dimensional Systems and Nanostructures (Print)*, v. 44, p. 1776-1779, 2012.
2. Araujo, Luana S. ; Kamimura, Hanay ; Berengue, Olivia M. ; Chiquito, Adenilson J. . Electrical and Structural Characterization of Germanium Nanowires. *Physics Procedia*, v. 2828, p. 6262-6266, 2012
3. Chiquito, Adenilson J. ; Amorim, Cleber A. ; Berengue, Olivia M. ; Araujo, Luana S. ; Eric P Bernardo ; Leite, Edson R. . Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. *Journal of Physics. Condensed Matter (Print)*, v. 2424, p. 2253003, 2012.
4. Amorim, Cleber A. ; Berengue, Olivia M. ; Araujo, Luana S. ; Leite, Edson R. ; Chiquito, Adenilson J. . Gaussian distribution of Schottky barrier heights on SnO₂ nanowires. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, v. 1406, p. 1854, 2011.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Teoria	3
2.1 Dióxido de Estanho	3
2.2 Mecanismos de Transporte Eletrônico	6
2.3 Interface Metal-Semicondutor.....	12
2.4 Modelo de duas Barreiras	14
2.5 Estados de Interface	18
3. Amostras e dispositivos	21
3.1 Crescimento VLS (Vapor-Líquido-Sólido)	21
3.2 Crescimento VS (Vapor-Sólido)	22
3.3 Redução Carbotérmica	23
3.4 Crescimento de nanofitas	24
3.5 Técnicas de caracterização estrutural	26
3.6 Processamento de dispositivos	27
3.7 Transporte de corrente: técnicas e aparatos experimentais	29
4. Resultados	31
4.1 Caracterização estrutural	31
4.2 Caracterização eletrônica	32
4.3 Modelo de duas barreiras	35
5. Conclusões	42
6. Sugestões para trabalhos futuros	43
7. Bibliografia	44

1. Introdução

Dispositivos baseados em nanofios e nanofitas estão no centro dos novos desenvolvimentos das pesquisas em nanotecnologia. Esses sistemas de escala nanométrica são uma plataforma ideal para obter uma interface entre o mundo molecular e dispositivos de estado sólido. Nanoestruturas baseadas em óxidos merecem atenção, pois combinam interesses estruturais e propriedades ópticas e eletrônicas tornando-os uma promessa de dispositivos cada vez menores, rápidos e baratos. Entre os materiais mais estudados, o SnO_2 se destaca e é usado para desenvolvimento de sensores de gás [1], condutores transparentes [2] e células solares [3].

O SnO_2 é um semicondutor e possui um *gap* largo ($E_g = 3,6$ eV em 300 K). Apesar disso, a presença de defeitos intrínsecos como as vacâncias de oxigênio permite a coexistência de condutividade elétrica e transparência ótica no visível criando um novo nível dentro do *gap* de energia que fornece portadores para condução adicionais nestes materiais [4].

Diferentes trabalhos discutem as características elétricas e químicas de nanodispositivos com base em um nanofio individual ou em uma dispersão de nanofios que criam um dispositivo semelhante a um filme. Seja qual for o método de construção dos dispositivos está claro que processos químicos ou físicos (oxidação / redução) na superfície da nanofio são fundamentais para o funcionamento dos sensores neles baseadas [5]. Considerando que o desempenho de um sensor é caracterizado pela sua sensibilidade, estabilidade e seletividade, as estratégias de integração das nanofios em dispositivos sensores são extremamente dependentes das características da interface entre o eletrodo e a nanofio. Certamente, contatos ôhmicos e retificadores (Schottky) afetam decisivamente a resposta dos sensores em função dos parâmetros de ambiente, como temperatura, umidade, iluminação, pressão, entre outros. Por exemplo, na operação em temperatura ambiente, a maioria dos sensores de gás (baseados em SnO_2) ainda apresenta dificuldades na obtenção de uma resposta detectável e estável [6].

Dentro desse panorama, pode-se dizer que as nanoestruturas são sistemas bastante versáteis, mas ainda são necessários grandes esforços científicos e tecnológicos para vencer as atuais barreiras à sua utilização. Neste trabalho desenvolvemos o estudo das propriedades eletrônicas de nanofitas de dióxido de estanho. Serão explorados dispositivos de uma única nanofita assim como aqueles baseados em uma dispersão de nanofitas a qual apresentam uma morfologia tridimensional e, portanto, uma grande relação superfície-volume. Eletrodos de diferentes metais foram utilizados a fim de investigar as características da interface metal/SnO₂ e, adicionalmente, para sondar a sensibilidade e estabilidade térmica dos sensores.

O presente trabalho aborda os processos realizados para o estudo e desenvolvimento dos dispositivos baseados em nanofitas de SnO₂. As amostras foram obtidas por um processo de síntese baseado no método vapor-sólido aliado à redução carbotérmica. Em seguida, a morfologia e a caracterização estrutural das amostras foram realizadas para a determinação das características das nanofitas de SnO₂. Finalmente, construímos dispositivos baseados nas nanofitas que permitiram a explorar as características das amostras como: caráter semiconductor, mecanismo de transporte eletrônico e o comportamento dos contatos elétricos para diferentes metais. Dessa forma, no Capítulo 2 serão abordadas algumas propriedades das nanofitas de SnO₂ que as tornam interessantes tanto para estudos em física básica como para o desenvolvimento de dispositivos. Serão descritos, com algum detalhe, os processos de condução em sistemas de desordem e a localização e a formação da barreira Schottky na interface metal/ SnO₂. No Capítulo 3, serão descritos tanto o processo de obtenção das amostras como o mecanismo físico que leva ao crescimento das estruturas de interesse. Serão apresentados também detalhes das técnicas usadas para a caracterização estrutural e eletrônica e os processos de fabricação dos dispositivos. No Capítulo 4 serão apresentados e analisados os resultados experimentais, visando generalizar os resultados obtidos e finalmente as conclusões serão apresentadas no Capítulo 5.

2. Teoria

Este trabalho está baseado na produção e caracterização de nanofitas de SnO_2 e de dispositivos eletrônicos associados. Neste capítulo, serão abordados algumas características do material SnO_2 e dos mecanismos de transporte que podem ser observados. Também serão discutidas as características das interfaces metal-nanofitas, uma vez que para todos os experimentos de transporte, contatos elétricos devem ser definidos nas amostras.

2.1 Dióxido de Estanho

O SnO_2 vem sendo estudado por apresentar aplicações importantes em muitos campos de alta tecnologia, como para fabricação de dispositivos ópticos eletrônicos, células solares, displays de cristal líquido, catalisadores, sensores de gases entre outros [7]. Seu potencial de utilização se deve a possibilidade do SnO_2 combinar as características de alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível e alta estabilidade térmica, mecânica e química. O SnO_2 apresenta uma estrutura cristalina tetragonal (rutilo) e sua célula unitária é composta por 6 átomos: 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio, conforme ilustra a Figura 1(a).

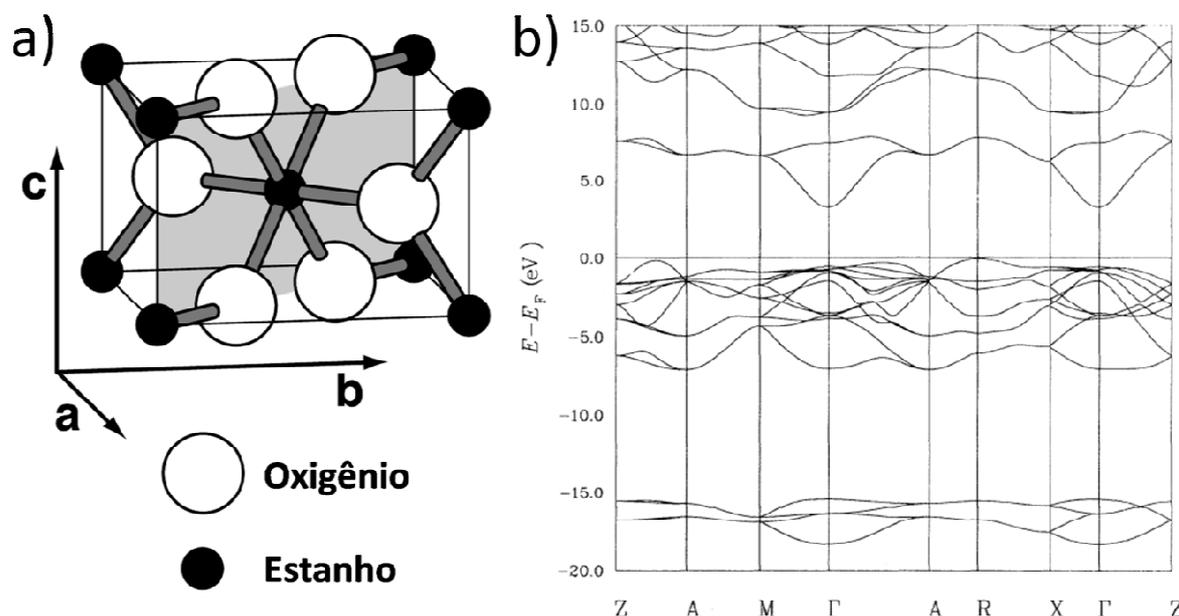


Figura 1: a) Na estrutura do tipo rutilo, cada átomo de estanho está ligado a 6 átomos de oxigênio, na forma octaédrica, que por sua vez estão ligados com 3 átomos de estanho, localizados, aproximadamente, nos vértices de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede do cristal de SnO₂ cassiterita são $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,185 \text{ \AA}$; b) Estrutura de bandas do SnO₂, a energia de Fermi coincide com o ponto zero na escala de energia. Adaptado da Ref.[8].

A estrutura de bandas de energia para o SnO₂, apresentada na Figura 1(b), revela que o material é caracterizado por um *gap* largo e direto de 3,7 eV no centro da 1ª. Zona de Brillouin (ponto Γ). Embora seja notável que o ponto máximo da banda de valência (ponto R) não corresponde ao mínimo da banda de condução (ponto Γ), o que caracteriza um *gap* de energia indireto. Porém os estados no ponto R não são excitados, assim o material se comporta como de *gap* direto com a energia definida no ponto Γ .

Em geral, o dióxido de estanho é considerado um semicondutor do tipo n com uma alta resistência elétrica. Os semicondutores formam uma classe de materiais essencial para aplicações em dispositivos nanoestruturados tais como transistores, diodos, sensores de gases, entre outros. Vale lembrar que, um semicondutor puro monocristalino perfeito é isolante elétrico no zero absoluto ($T = 0 \text{ K}$), e que suas propriedades elétricas surgem por causa, principalmente, da existência de defeitos na rede cristalina, de impurezas, de desvio de

estequiometria e das excitações térmicas [9], além de sua resistividade elétrica depender sensivelmente da temperatura. Na temperatura ambiente, a resistividade elétrica típica apresenta-se na faixa compreendida entre 10^{-2} a 10^9 ohm.cm; estes valores são superiores aos apresentados por bons condutores como os metais, os quais apresentam resistividade em torno de 10^{-6} ohm.cm, mas inferiores aos apresentados pelos materiais isolantes, por volta de 10^{14} ohm.cm [10].

Para entender como a presença de defeitos na rede cristalina permite a coexistência de condutividade e transparência, Kiliç e Zunger [11] estudaram o sistema SnO₂, atribuindo a combinação dessas propriedades à presença e atuação de vacâncias de oxigênio.

A geração de vacâncias de oxigênio pode ter como consequência diferentes efeitos, dependendo do material. Em determinados sistemas, as vacâncias formam níveis não-condutores, tanto em materiais isolantes (como no caso do SiO₂), quanto em materiais semicondutores (como no caso do GaAs). No entanto, vacâncias de oxigênio formam níveis condutores no SnO₂, já que este material tolera uma enorme concentração de defeitos intrínsecos - vacâncias. Esta tolerância estrutural é justificada pela multivalência do átomo de estanho, que varia de Sn²⁺ à Sn⁴⁺, proporcionando a natural não-estequiometria do material. A transparência pode ser explicada pela existência de níveis doadores de elétrons próximos à banda de condução, formados pela grande concentração de vacâncias de oxigênio. Ainda que estes níveis produzam absorção na região do infravermelho, o *gap* permanece inalterado, isto é, o material continua opticamente transparente. A condução elétrica do SnO₂ puro, está relacionada a não-estequiometria do material, causada pela presença de vacâncias de oxigênio na rede cristalina. Este ponto foi observado em estudos com filmes finos de óxido de estanho, nos quais foi observado que com a variação controlada da pressão parcial de oxigênio ocorrem alterações em ordens de magnitude na condutividade de filmes de óxido de estanho [12].

O modelo de Kiliç e Zunger [11] é, na verdade, uma teoria para a coexistência de condutividade e transparência e seus resultados são consistentes com estudos já realizados quanto ao modelo de vacâncias de oxigênio, além de mostrar que o estanho intersticial (Sn_i) e as vacâncias de oxigênio (V_o) são defeitos dominantes na estrutura do SnO₂ devido à

multivalência do estanho. Baseados nesta idéia, outros trabalhos realizaram a descrição teórica e experimental dos efeitos da adição de dopantes (como antimônio, flúor, índio entre outros) na estrutura cristalina do SnO₂ [13-17], levando a um aumento apreciável da condutividade elétrica sem prejudicar a transparência que permanece satisfatória [18].

2.2 Mecanismos de Transporte Eletrônico

Em geral os óxidos, como SnO₂, e outros materiais semicondutores possuem defeitos intrínsecos em suas estruturas cristalinas que contribuem para a resistividade/condutividade fornecendo elétrons livres necessários ao transporte de corrente (como descrito na seção anterior). Estes defeitos podem ser observados por espalhamento de elétrons, que se traduzem em propriedades macroscópicas como a resistividade. Há alguns defeitos que devido à perturbação causada na rede cristalina podem introduzir estados eletrônicos no *gap* do semicondutor [19,20]. Com o objetivo de estudar as características elétricas do SnO₂ e levando em conta a presença de defeitos que podem localizar cargas, segue-se uma descrição geral dos principais processos de condução para um semicondutor.

Na discussão seguinte será considerado um semicondutor tipo n, no qual funções de onda associadas aos defeitos estruturais (que de forma geral podem ser entendidos como uma desordem) possuem forma geral do tipo

$$\psi \propto e^{-\alpha r} \quad (1)$$

A função de onda nesta forma representa estados eletrônicos localizados que são caracterizados por uma extensão finita no espaço, situação descrita por um comprimento de localização (α^{-1}) [21, 22]. Há muitos estados localizados nos quais um portador pode ser capturado e, como estes estados não estão conectados no espaço real, os elétrons precisam “saltar” de um estado a outro onde mais uma vez ficam aprisionados. Os elétrons têm diversas

possibilidades para continuar o movimento: a Figura 2 ilustra os três principais mecanismos de condução que podem ocorrer no sistema em questão.



Figura 2: Processos de condução de corrente em semicondutores. Banda de condução significa estados estendidos, livres para a condução de corrente. Estados localizados referem-se a qualquer estado no qual os portadores podem ficar presos, como por exemplo, um defeito na rede. O processo (1) é a conhecida ativação térmica; o processo (2) é o processo conhecido como nearest neighbour hopping (NNH) e o processo (3) é conhecido como variable range hopping (VRH).

No primeiro mecanismo de condução apresentado na Figura 2, os elétrons são excitados dos estados localizados até a banda de condução, e o mecanismo de transporte eletrônico é descrito por um processo convencional, ou seja, a excitação térmica. O número de portadores excitados acima da banda de condução será,

$$n = k_B T N(E_c) \exp\left(\frac{-(E_c - E_F)}{k_B T}\right), \quad (2)$$

onde E_c representa a borda inferior da banda de condução, E_F é a energia do nível de Fermi, k_B é a constante de Boltzmann e $N(E_c)$ é a densidade de estados na banda de condução. Neste caso, a condutividade possui uma dependência exponencial com a temperatura descrita pelo comportamento termicamente ativado, onde σ_0 representa a condutividade residual e a relação da condutividade e temperatura é dada pela equação (3):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-(E_c - E_f)}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Este tipo de condução torna-se menos importante conforme a temperatura diminui especialmente quando o nível de Fermi estiver distante da banda de condução, pois os estados localizados estão localizados próximos ao nível de Fermi. Assim, a energia necessária para excitar o portador do estado localizado até a banda de condução não é alcançada em baixas temperaturas.

O segundo processo de condução apresentado na Figura 2 ocorre por ativação térmica de um estado localizado para o estado localizado mais próximo, e de forma geral, a condutividade será determinada pela probabilidade de um portador saltar para estados não ocupados, separados por uma distância R . Essa probabilidade depende da sobreposição da função de onda dos dois estados e da dispersão ΔE da energia dos estados localizados, como mostra a equação (4):

$$P \propto \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4)$$

A condutividade, por sua vez pode ser escrita como

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5)$$

e de acordo com essa equação, no caso em que

$$\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 2\alpha R,$$

a probabilidade de salto será máxima para uma distância R , ou seja, os portadores saltam de um estado para outro estado vizinho mais próximo. E assim como no caso anterior o salto pode ser descrito por uma excitação térmica, mas com a diferença de que a excitação não ocorre para uma banda e sim para outro estado localizado. Podemos calcular a condutividade para o mecanismo de condução entre estados localizados mais próximos, que por essa característica é chamado de NNH (*Nearest neighbor hopping*). Dessa forma, a condutividade para o mecanismo NNH será escrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Neste caso, ΔE pode ser interpretado como a energia necessária para o portador superar a energia ou barreira de Coulomb que existe entre os estados.

Quando $\frac{\Delta E}{k_B T}$ não for desprezível comparado a $2\alpha R$, o que ocorre em baixas temperaturas ou para grandes dispersões de energia, a probabilidade de saltos será máxima quando o termo $-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}$ for mínimo. Desenvolvendo a equação (5) para calcular a probabilidade máxima, obtemos uma expressão em termos da distância da densidade de estados $N(E_F)$ calculada na energia de Fermi:

$$\frac{d}{dR} \left(2\alpha R + \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F) k_B T} \right) = 0 \quad (7)$$

e assim obtemos o valor da distância ótima que o portador percorre:

$$R_{hop} = \left(\frac{9}{8\pi N(E_F) \alpha k_B T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8)$$

Levando em conta a densidade de estados $N(E_F)$ para uma partícula num sistema tridimensional, encontramos a relação entre a distância média de *hopping* (R_{hop}) e a dispersão de energia:

$$\Delta E = \frac{3}{4\pi R_{hop}^3 N(E_F)} \quad (9)$$

Usando as equações (8) e (9) em conjunto com a equação (6) e considerando conhecida a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ para o sistema escolhido, obtemos uma expressão para a condutividade como

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T}{T_{1/4}}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (10)$$

onde

$$T_{1/4} = \frac{5,7\alpha^3}{k_B N(E_F)} \quad (11)$$

Mott [23] descreveu que em baixas temperaturas os saltos podem não ocorrer para seu vizinho mais próximo, mas sim entre as energias mais próximas, caracterizando o regime *variable range hopping* (VRH). Podemos supor que nessa região a densidade de estados é constante e ocorre uma competição entre ativação térmica e tunelamento entre sítios, determinando a condição para condução. Ao calcularmos a distância média de *hopping* R_{hop} , observamos que, essa distância é uma função da temperatura, como mostra a equação (8) [24]. Assim, dada uma certa temperatura, os portadores devem saltar não necessariamente para um estado próximo como no caso NNH.

Levando em conta que o processo de transporte descrito aqui depende da densidade de estados como mostra a equação (9) é fácil perceber que dependendo da dimensionalidade do

sistema estudado, a condutividade deverá ser correspondentemente alterada. De forma geral a equação (9) pode ser reescrita como

$$\Delta E \approx \frac{1}{\gamma_d R_{hop}^d N(E_F)}, \quad (12)$$

onde γ_d é um fator numérico que depende da dimensão: $\frac{4\pi}{3}(3D)$; $\pi(2D)$; $2(1D)$.

Finalmente, a condutividade no caso do sistema estudado apresentar o *hopping* como mecanismo de transporte, pode ser escrita como

$$\sigma_d(T) = \sigma_{\frac{1}{1+d}} \exp \left[\left(\frac{T}{T_{\frac{1}{1+d}}} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right]. \quad (13)$$

Nesta equação, d representa a dimensionalidade do sistema ($d = 1, 2$ ou 3). Para finalizar e levar em conta as montagens experimentais (nas quais é mais interessante medir a resistividade que a condutividade) podemos escrever:

$$\text{sistema 1D:} \quad \rho = \rho_0 \exp \left(\frac{T_{1/2}}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$\text{sistema 2D:} \quad \rho = \rho_0 \exp \left(\frac{T_{1/3}}{T} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

$$\text{sistema 3D:} \quad \rho = \rho_0 \exp \left(\frac{T_{1/4}}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (16)$$

2.3 Interfaces Metal-Semicondutor

No centro de todas as aplicações dos dispositivos baseados em nanoestruturas está o desafio de construir um contato elétrico eficiente que permita acesso as propriedades de transporte dessas nanoestruturas. Os contatos entre metal/semicondutor usualmente não apresentam uniformidade, porém quando o semicondutor possui as dimensões de uma nanofita, a desordem natural das superfícies auto-organizadas da amostra contribui decisivamente para a qualidade do contato. Neste trabalho construímos dispositivos de dois terminais, que correspondem aos contatos elétricos da nossa amostra, estes contatos são formados de uma junção entre metal e semicondutor. Para entender o comportamento e as medidas resultantes dos dispositivos fabricados vamos estudar as características e processos que ocorrem na interface metal/semicondutor.

A junção entre metal e semicondutor e suas propriedades são assuntos bem conhecidos e largamente estudados, sendo também este tipo de contato elétrico muito versátil na investigação de propriedades eletrônicas de semicondutores. O contato metal semicondutor do tipo ôhmico apresenta uma curva corrente-voltagem linear e simétrica expressa pela equação $V = RI$, onde a diferença de potencial (V) de dois contatos do sistema é dada pelo produto entre a resistência (R) e a corrente elétrica (I). Os contatos ôhmicos são conseguidos quando a eletroafinidade do semicondutor é maior do que a função trabalho do metal ou através da criação de uma região altamente dopada na superfície do semicondutor por difusão do contato metálico [25]. Em bons contatos ôhmicos, a resistência de contato é pequena em relação à resistência da amostra. O outro contato elétrico produzido entre metal e semicondutor é o contato retificador (Schottky) que é caracterizado por uma curva corrente-voltagem não linear devido à formação de uma barreira Schottky entre metal e semicondutor. Para descrever a formação da barreira Schottky vamos considerar um semicondutor com eletroafinidade menor que a função trabalho do metal (sistema tipo n).

Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor, inicia-se o processo de transferência de cargas de um lado para outro, buscando uma situação de equilíbrio entre os

níveis de Fermi do metal e do semicondutor. O sentido dos portadores depende dos valores relativos da função trabalho do metal (Φ_M) e da eletroafinidade do semicondutor (χ_s), representados no diagrama de energia da Figura 3(a). Na situação de equilíbrio a região do semicondutor imediatamente adjacente, chamada região de depleção, torna-se positivamente carregada devido à presença de impurezas ionizadas [26] e apresentando propriedades diferentes daquelas encontradas no restante do semicondutor. O dispositivo assim construído é chamado de contato Schottky e é caracterizado pela barreira de potencial (barreira Schottky) cuja altura é independente da voltagem aplicada e seu valor é dado por $\Phi_B = \Phi_M - \chi_s$. A Figura 3(b) ilustra a barreira Schottky formada na interface entre o metal e o semicondutor.

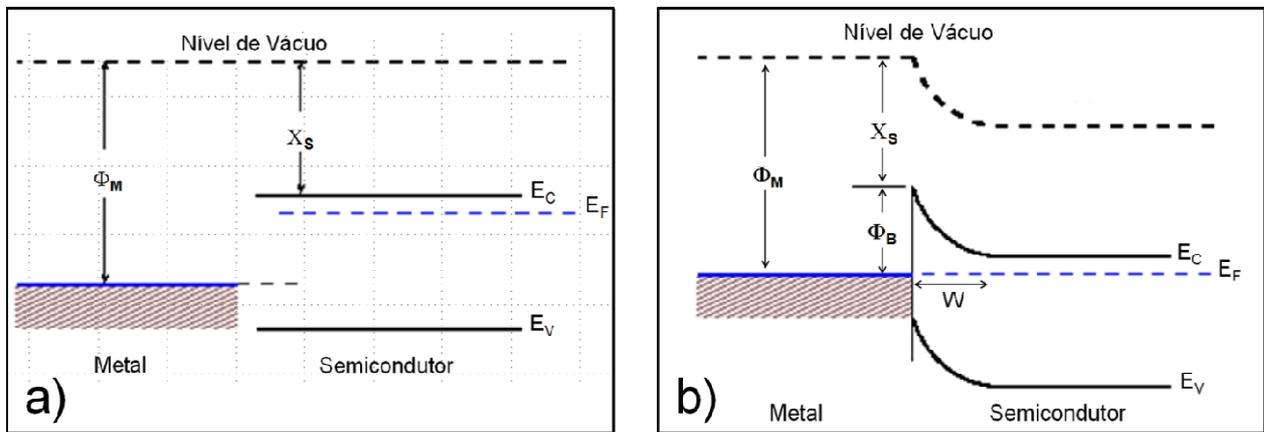


Figura 3: Diagramas de energia para um contato metal-semicondutor tipo Schottky: a) antes do equilíbrio térmico com E_F representa a posição do nível de Fermi, E_c a parte inferior da banda de condução; b) após equilíbrio com a formação da barreira Schottk Φ_B e ao lado a região de depleção W .

O processo dominante de transporte de corrente através da barreira Schottky nas estruturas aqui estudadas é a emissão termiônica pela qual a relação corrente-voltagem é descrita pela corrente de saturação por unidade de área J_0 , a voltagem aplicada V , o fator de idealidade n , e os demais termos têm os significados usuais.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (17)$$

Para modelagem de dispositivos de dois terminais como os estudados aqui, podemos assumir que o dispositivo pode ser descrito como um diodo, no qual existem duas junções elétricas distintas: um contato ôhmico que apresenta um comportamento linear corrente/tensão característico, e um contato retificador, onde há a formação de uma barreira de potencial (Schottky). Dessa forma, a corrente através do dispositivo pode ser descrita pela equação (17). Embora a teoria convencional da emissão termiônica [26] é extremamente bem sucedida na modelagem de dispositivos de uma forma geral, a corrente calculada é dada principalmente pela contribuição da corrente direta, ou seja, quando o dispositivo está em condição de polarização direta. A corrente inversa numa junção Schottky satura em um valor muito baixo, que geralmente pode ser desprezado. Essa situação é muito diferente quando consideramos o transporte em nanoestruturas nas quais a corrente medida na polarização direta é tipicamente da ordem de dezenas nA é comparável à corrente inversa em um diodo Schottky.

De forma geral, em um sistema de nanofitas, as curvas de corrente-voltagem apresentam características não lineares e assimetria nos valores de corrente de cada contato elétrico. Quando se trata de contatos feitos com metais diferentes, não há problema em entender ou tratar comportamentos assimétricos na corrente. A dificuldade aparece quando contatos do mesmo metal produzem barreiras de potencial diferentes em cada interface, mesmo quando ambos foram definidos sob as mesmas condições de fabricação. Esse comportamento foi a motivação central para o desenvolvimento de um modelo para generalizar o transporte eletrônico nessas barreiras, baseado na teoria geral da emissão termiônica.

2.4 Modelo de duas Barreiras

O problema de duas barreiras para o movimento eletrônico em dispositivos foi tratado inicialmente por Oldham e Milnes [27], que abordaram o problema acoplando a teoria de emissão termiônica às junções mistas n-n. Mais recentemente, um modelo simples baseado em dois contatos Schottky em série foi aplicado a dispositivos nanoestruturados, mas com resultados limitados pois a possibilidade de dois contatos com barreiras de alturas diferentes não foi considerada [28]. Sem essa hipótese, o modelo é falho, pois as presenças de desordem na interface e dos estados de superfície afetam decisivamente a formação da barreira Schottky em ambos os contatos, os quais, nessas novas configurações, podem apresentar alturas de barreiras diferentes. Zhang e colaboradores [29] apresentaram um modelo no qual se considera que cada barreira é caracterizada por um processo de transporte diferente: emissão termiônica e a emissão por efeito de campo. Tal proposta de dois modelos de transporte atuando em um mesmo sistema é muito irreal pois, por exemplo, sabe-se que a emissão por efeito de campo é dominante em sistemas cujo nível de dopagem é alto para que a probabilidade de tunelamento através da barreira seja apreciável. Assim, neste modelo exige-se que a amostra tenha um contato elétrico numa região de alta dopagem enquanto que o outro deve estar numa região de baixa dopagem: a aplicabilidade do modelo é absolutamente irreal.

Considerando a existência de duas barreiras diferentes como hipótese inicial, pode-se analisar junções metal/semicondutor/metal utilizando o modelo Schottky para duas barreiras nas quais o processo de transporte é descrito ainda pela teoria de emissão termiônica. A configuração metal/semicondutor/metal está esquematizada na Figura 4(a) e o diagrama de bandas de energia correspondente é esboçado na Figura 4(b). No caso de diodos ideais, a corrente no sistema deveria diminuir até um valor mínimo, devido à presença de duas barreiras, e a voltagem aplicada no dispositivo (entre os contatos) é dividida em duas parcelas, correspondente as duas junções em série.

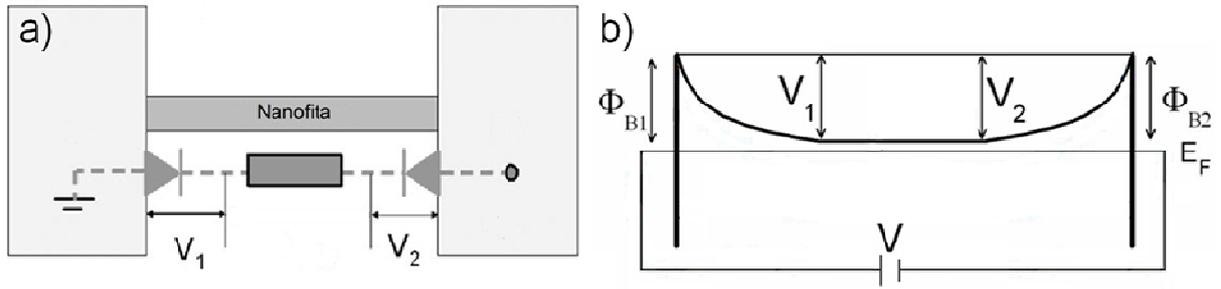


Figura 4: a) Esquema de uma estrutura metal/semicondutor/metal e o circuito equivalente com as respectivas quedas de voltagem na primeira barreira (V_1) e na segunda barreira (V_2); b) Diagrama de energia com as alturas de barreira $\Phi_{B1,B2}$ em cada contato, a voltagem total aplicada (V) e a energia do nível de Fermi E_F .

Logo o dispositivo pode ser analisado como um combinação em série de elementos (barreira 1/nanofita/barreira 2) e a corrente que flui por cada barreira, $J_1 = -J_2$, é igual a corrente total que flui pelo dispositivo, J . Utilizando a teoria de emissão termiônica, a corrente em uma junção pode ser descrita como [26]:

$$J_{1,2}(T) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{B1,B2}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-qV}{nk_B T}\right)\right], \quad (18)$$

onde A^* é a constante de Richardson, Φ_{B1} e Φ_{B2} as alturas das barreiras Schottky, e os outros símbolos têm seus significados usuais. Segundo Rhoderick [26], efeitos de força-imagem sempre resultam em uma dependência da altura de barreira com a voltagem gerando uma barreira efetiva descrita por

$$\Phi_{B1,B2} = \Phi_{B01,B02} + V_{1,2} \left(\frac{1}{n} - 1\right), \quad (19)$$

e nessa equação, Φ_{B01} e Φ_{B02} são as alturas de barreira Schottky em uma junção ideal e $V_{1,2}$ é a queda de potencial nas junções ($V = V_1 + V_2$). Assim, os estados de interface e os efeitos de força-imagem perturbam a distribuição do campo elétrico na interface metal/semicondutor afetando a altura de barreira, ambos os efeitos modelados na equação acima. A corrente total no dispositivo, J , é obtida considerando $J_1 = -J_2 = J$, e tomando a diferença de potencial total como

a soma das quedas de potencial em cada junção ($V = V_1 + V_2$), temos que no sistema metal/semicondutor/metal com ambas as interfaces caracterizadas como junções retificadoras, a corrente total J fica [28, 30, 31]:

$$J(V) = \frac{J_{01}J_{02} \sinh\left(\frac{qV}{2k_B T}\right)}{J_{01} \exp\left(\frac{qV}{2nk_B T}\right) + J_{02} \exp\left(\frac{-qV}{2nk_B T}\right)}, \quad (20)$$

com,

$$J_{01,02} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{B1,B2}}{k_B T}\right) \quad (21)$$

A equação acima pode ser vista como uma generalização da dependência convencional corrente-tensão-temperatura da corrente elétrica que flui em sistema metal/semicondutor. Quando uma tensão externa é aplicada em um terminal e o outro fica fixo em um potencial neutro ($V=0$), um contato Schottky está em polarização direta enquanto o outro está na reversa. Como esperado, o modelo recupera os resultados para um dispositivo com uma barreira Schottky e a curva característica de um diodo é obtida. Tomando o fator de idealidade como $n = 1$, a equação (20) nos retorna valores mínimos de corrente (correntes de saturação) tanto para polarização direta quanto reversa. O modelo proposto pode ser usado diretamente como ajuste para curvas experimentais, retornando os valores das alturas de barreiras como parâmetros ajustáveis, sendo um método sofisticado para aferição de tais valores.

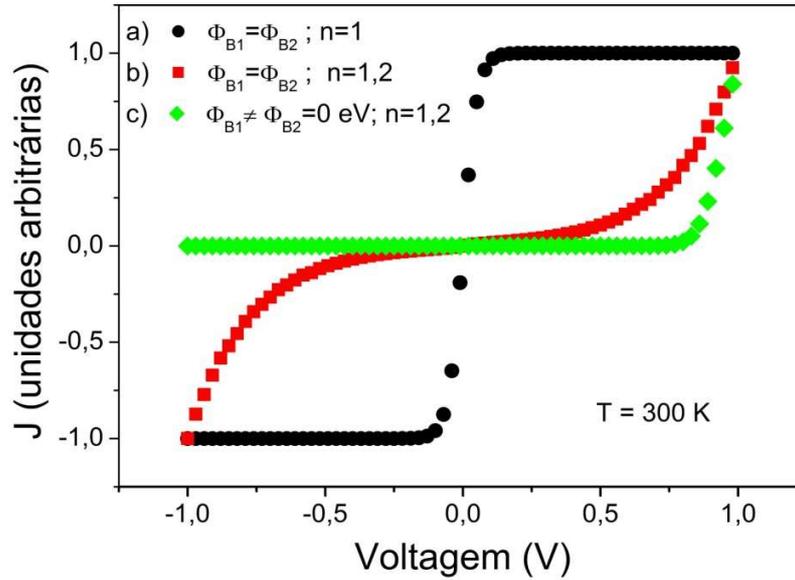


Figura 5: Aspectos gerais do modelo para dispositivos com estrutura metal/semicondutor/metal: Nessa configuração a corrente depende fortemente da polarização da barreira formada: a) o fator de idealidade também tem papel importante para o padrão de curva observado, e no caso de diodos ideais ($n=1$) a corrente não dependeria da tensão aplicada, e seria apenas determinada pela emissão termiônica; b) já para o caso de barreiras Schottky com alturas iguais e com desvio do fator de idealidade $n=1,2$, a corrente depende da polarização; c) comportamento observado do modelo de duas barreiras para alturas de barreira diferentes e desvio do fator de idealidade $n=1,2$.

2.5 Estados de Interface

Diversos estudos indicam que a barreira de potencial formada na junção metal-semicondutor, Φ_B , não depende da função trabalho do metal (Φ_M) como descrito na teoria de Schottky, ocorrendo situações nas quais Φ_B possui pequena dependência com relação ao metal escolhido [25, 32], ou até mesmo a completa independência de Φ_B com relação à função-trabalho do metal [33].

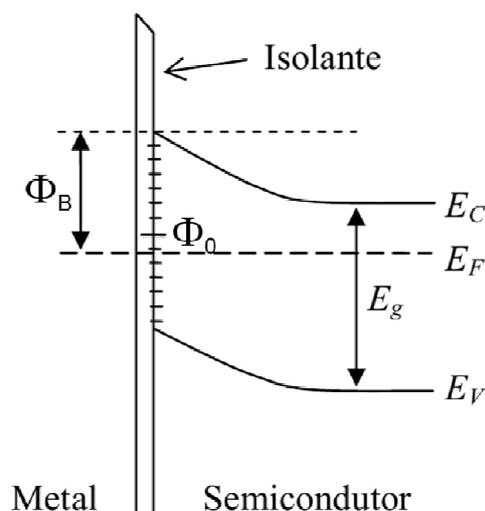


Figura 6: Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro Φ_0 .

Uma explicação para essa fraca dependência de Φ_B como função de Φ_M foi formulada por Bardeen [34], sugerindo que tal discrepância podia ser ocasionada devido aos efeitos de estados de interface. Supondo-se que o metal e o semicondutor permaneçam separados por uma fina camada isolante como mostrado na Figura 6, pode-se definir uma distribuição contínua de estados de superfície (níveis aceitadores ou doadores) presentes na interface entre o semicondutor e o isolante, caracterizada por um nível neutro de potencial Φ_0 (Figura 6)¹.

Na ausência desses estados de superfície, a quantidade de carga negativa presente na superfície do metal, Q_m , deve ser igual à carga positiva (Q_d) gerada na superfície do semicondutor, pois a junção como um todo, é eletricamente neutra. Na presença dos estados de interface deve-se acrescentar uma nova carga Q_{ss} à equação de conservação de carga ($Q_m + Q_d + Q_{ss} = 0$), para manter a neutralidade da junção metal-interface-semicondutor. A distribuição de tais estados de superfície determina o nível de Fermi, o qual deverá ficar constante ao longo da região de barreira. Se o nível neutro Φ_0 estiver acima do nível de Fermi E_f , como mostrado na Figura 6, os estados de interface contém uma carga líquida positiva e a

¹

Φ_0 é medido com relação ao topo da banda de valência. Pode-se também usar como referência o nível de vácuo (elétrons absolutamente livres).

carga Q_d precisa ser menor do que se os estados de interface estivessem ausentes. Isso significa que a largura da região de depleção será correspondentemente reduzida, assim como a altura de barreira existente também se reduzirá. Essa redução de altura tende a aproximar Φ_0 de E_f , isto é, tende a reduzir a quantidade de carga positiva induzida na interface. Por outra análise podemos inferir que se o nível Φ_0 for menor que E_F , a carga Q_{ss} será negativa e a carga Q_d deverá ser maior do que seria no caso da ausência desses estados de interface. Isso acarretaria um aumento na largura da região de depleção, assim como na altura da barreira. Isso reflete uma aproximação de Φ_0 à E_F .

Assim os estados de interface geram um *feedback* negativo entre o nível de Fermi e o estado neutro, definindo-se uma pequena diferença entre E_F e Φ_0 . O quanto esse *feedback* é favorecido é determinado pela densidade de estados de interface por unidade de energia, e quanto maior a densidade de estados, menor o sinal associado ao desvio dos níveis, e $E_F \approx \Phi_0$. É comum mensurar Φ_0 a partir do topo da banda de valência, e assim a altura de barreira será dada por

$$\Phi_B \approx E_g - \Phi_0, \quad (22)$$

conhecido como limite de Bardeen. Assim a altura de barreira fica modificada e definida pela presença de estados de interface.

Uma maneira alternativa de se analisar o efeito causado por tais estados é associá-los a uma 'blindagem' do semiconductor em relação ao campo elétrico na camada isolante, assim a quantidade de carga existente na região de depleção (e conseqüentemente a altura de barreira) será independente da função trabalho do metal. Assim, com essa nova distribuição de estados na interface obtemos contatos com características de transporte eletrônico diferentes das esperadas: há o surgimento de barreiras de potencial para o transporte de carga (junções retificadoras) em ambos os contatos formados, ocasionando as assimetrias observadas experimentalmente.

3. Amostras e dispositivos

Neste capítulo serão tratadas algumas idéias referentes ao mecanismo de crescimento das nanofitas de SnO₂ incluindo o processo de redução carbotérmica. Serão apresentadas também as técnicas de caracterização usadas e detalhes dos aparatos experimentais para as medidas das características de transporte.

3.1 Crescimento VLS (Vapor - Líquido - Sólido)

A síntese de nanoestruturas óxidas é normalmente baseada em métodos de crescimento por fase de vapor. Dentre todos os métodos baseados na cristalização a partir de uma fase de vapor em equilíbrio termodinâmico, o processo VLS (vapor – líquido - sólido) é provavelmente o método mais importante usado atualmente na produção de nanoestruturas, sendo descrito no trabalho pioneiro de Wagner [35]. Nessa abordagem é utilizado um catalisador (impureza) na fase líquida, com o propósito de atuar como sítio preferencial para incorporação do vapor. Os catalisadores são previamente depositados sobre os substratos utilizados na síntese. Nesse processo o vapor contendo o material precursor se depõe sobre o catalisador, formando uma gota líquida que continua adsorvendo os átomos do vapor levando a um estado supersaturado. Então, o material de crescimento difunde-se e precipita-se na interface entre o substrato e o líquido. Esta precipitação continuada irá separar o substrato e a gota líquida, resultando no crescimento unidimensional (nanofio/nanofita).

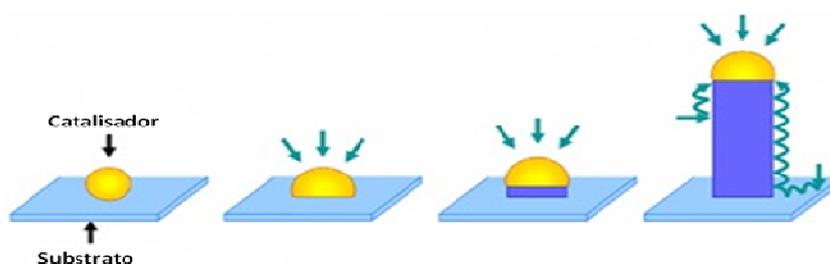


Figura 7: Mecanismos de crescimento VLS: o material precursor do nanofio, em fase de vapor, é adsorvido pela gota líquida (catalisador) e após o estado de supersaturação esse material forma o nanofio (sólido).

3.2 Crescimento VS (Vapor - Sólido)

De modo similar ao método VLS, temos o mecanismo vapor-sólido (VS) cuja diferença em relação ao VLS é possibilitar o crescimento de nanoestruturas a partir da fase de vapor na ausência de um catalisador. A fase de vapor do material a ser crescido é diretamente adsorvido pelo substrato e em seguida, ocorre a nucleação e o crescimento das nanoestruturas. Quando o gás reagente condensa diretamente na estrutura sólida, o mecanismo de crescimento é governado pelo método VS. A probabilidade da formação de um núcleo pelo processo VS pode ser expresso por [36,37]

$$P = A \exp\left(\frac{-\pi\sigma^2}{k_B T^2 \ln \alpha}\right), \quad (23)$$

onde A é uma constante, ρ é a energia de superfície, α é a relação de supersaturação, T é a temperatura em Kelvin, k_B é a constante de Boltzmann. A relação de supersaturação é dada por ρ/ρ_0 , com ρ sendo a pressão de vapor e ρ_0 a pressão de equilíbrio do vapor para a fase de condensação na mesma temperatura. O material precursor das nanoestruturas é colocado no centro do forno, região de alta temperatura e os substratos estão localizados na região com temperatura menor que a região de formação de vapor. Microscopicamente, o local de crescimento pode apresentar superfícies rugosas ou planas: nas superfícies rugosas os átomos não estão dispostos de forma ordenada, de modo que existem degraus e dobras nos quais os átomos do vapor se depositam mais facilmente do que em uma superfície lisa. Em superfícies lisas, a interação com o vapor se processa de forma fraca e a deposição da fase sólida acontece apenas em uma frente de deposição dirigida [38]. No crescimento VS o controle dos níveis de supersaturação do vapor é fundamental para o crescimento de nanoestruturas 1D [39].

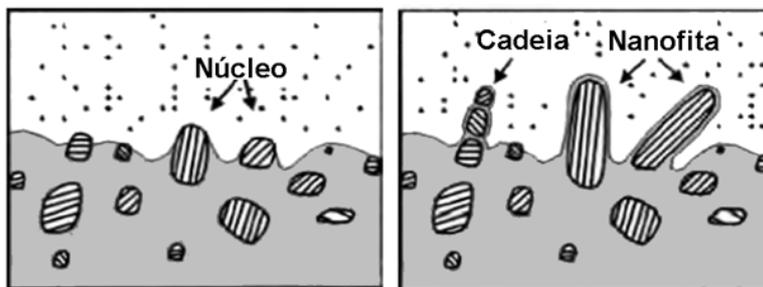


Figura 8: Mecanismo vapor-sólido (VS) em superfície rugosa: a) processo de deposição do vapor na superfície e nucleação das nanofitas; b) formação de nanofitas.

A física do mecanismo que governa o crescimento anisotrópico das nanoestruturas pelo método VS e ainda é objeto de muitos estudos. A morfologia resultante nas nanoestruturas pode ser em grande parte determinada pela anisotropia na taxa de crescimento de diferentes superfícies. Certas superfícies cristalinas têm energia superficial alta e tendem a crescer mais rápido para minimizar a energia total do sistema resultando em um crescimento anisotrópico [40].

3.3 Redução Carbotérmica

No processo experimental de crescimento das nanofitas de SnO_2 , usava-se como fonte de vapor o próprio SnO_2 : apesar de parecer o mais apropriado, esta prática necessitava de aparatos mais sofisticados, devido à alta temperatura de fusão do SnO_2 . Recentemente, um novo tipo de síntese chamada a redução carbotérmica, foi proposto para a obtenção de nanofitas de SnO_2 . Foi descrito que o SnO_2 pode ser reduzido para SnO ou mesmo Sn antes de passar pelo processo de evaporação [41]. Isso faz com que a temperatura de obtenção das nanoestruturas seja sensivelmente diminuída sem que a morfologia das nanofitas seja diferente daquelas obtidas por outras técnicas. Nesse caso, a temperatura da síntese de nanofitas baseadas nestes óxidos cai de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (considerando as pressões de vapor e os estados de oxidação do SnO_2), para $1150\text{ }^\circ\text{C}$. De forma geral, o método de redução carbotérmica consiste basicamente na reação de redução pelo carbono do óxido do qual se deseja produzir as

nanoestruturas, seguido da evaporação do material resultante e da sublimação do vapor do óxido. A Figura 9 ilustra as etapas e as reações que ocorrem para que as diferentes etapas do processo de crescimento pelo método VS ocorram. Primeiramente ocorre a formação de uma fase de vapor cujo material precursor contém carbono, e através da redução carbotérmica a temperatura necessária para evaporação é de 1150 °C. A presença do fluxo de nitrogênio auxilia o transporte da fase de vapor para uma região mais fria do forno, onde ocorre a nucleação diretamente nas paredes do forno feitas de alumina. O vapor saturado pelos precursores sólidos, na presença de um ambiente rico em oxigênio, deve ser continuamente depositado até que o nível de supersaturação ótimo seja atingido, dando origem a nanofitas.

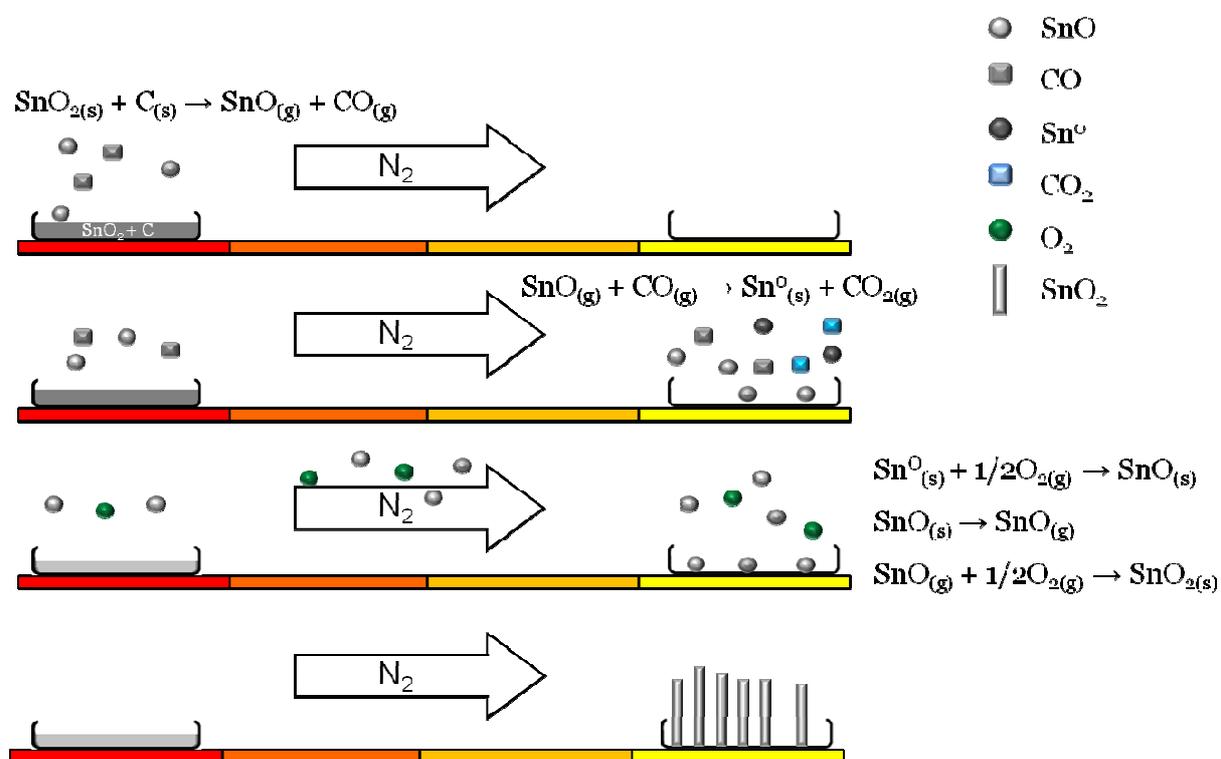


Figura 9: Esquema das etapas e reações durante a síntese das nanofitas utilizando o mecanismo vapor-sólido (VS) associado à redução carbotérmica. A faixa de cores representa as regiões de temperatura do forno tubular, a cor vermelha representa a região central que possui a temperatura mais alta diminuindo até a região de crescimento representada pela cor amarela.

Assim a redução das temperaturas envolvidas, o processo de redução carbotérmica torna possível a síntese de vários tipos de materiais que necessitariam de equipamentos mais sofisticados e caros.

3.4 Crescimento de nanofitas de SnO₂

Baseado na discussão acima as nanofitas de SnO₂ foram sintetizadas pelo método de crescimento VS associado com a redução carbotérmica. Nesta abordagem, o pó de SnO₂ (Aldrich, pureza > 99,9%) foi misturado com negro de fumo (Union Carbide, pureza > 99%) com porcentagem 95:5, em peso, através de um moinho artesanal e esferas de zircônia. A presença do negro de fumo (carbono) tem o objetivo de permitir a evaporação do SnO₂ em temperaturas mais baixas. A mistura obtida foi colocada em um cadinho que depois foi inserido em um tubo (ambos feitos de alumina), com 110 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro. Este conjunto foi colocado no centro de um forno tubular horizontal (Lindberg Blue M), no qual foi realizado um processo de purga com fluxo de nitrogênio em 30 sccm². A temperatura do forno subiu a uma taxa de 10°C/min e foi mantida em 1200 °C por 1 hora. Quando a temperatura do forno atinge 450 °C o fluxo é interrompido para que o interior do forno tenha contato com a atmosfera ambiente, através de um filtro. O contato com o ambiente externo proporciona a atmosfera desejada com a presença de oxigênio, para que este entre em contato com o vapor formado na região quente (centro) do forno e depois condense em uma região mais fria, região em que as nanoestruturas são formadas. A Figura 10 mostra uma seção em corte do forno tubular horizontal usado na síntese das amostras de SnO₂.

² sccm: *standard cubic centimeters per minute*

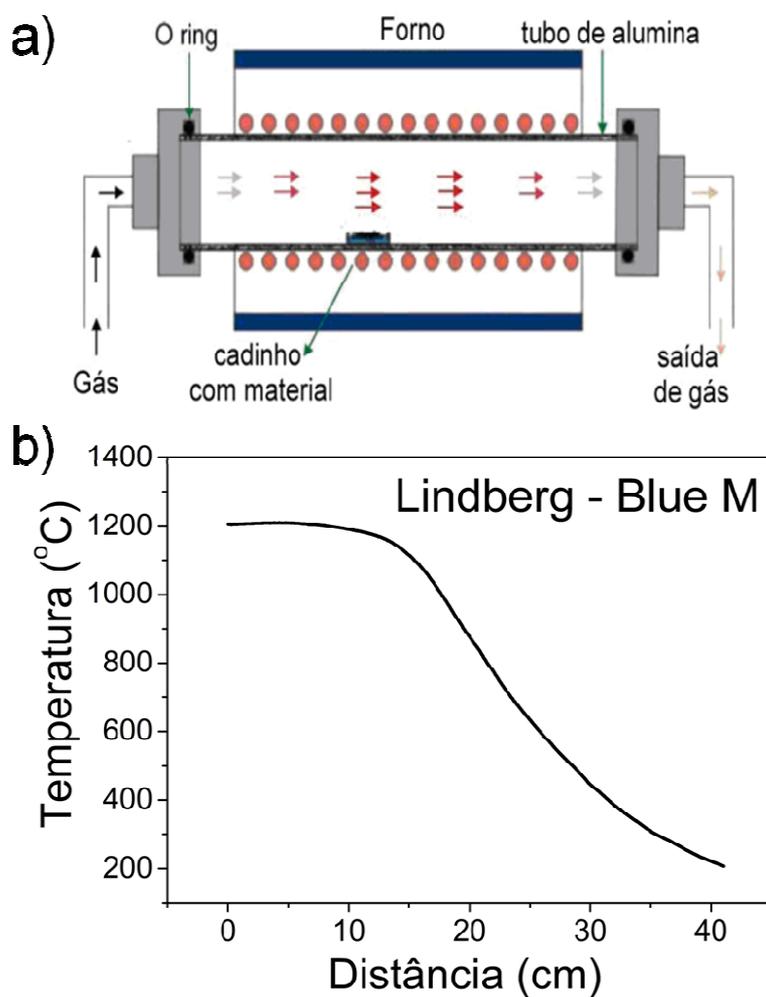


Figura 10: a) Esquema do sistema experimental utilizado no crescimento das nanofitas, no qual está indicado a posição do cadinho contendo o material precursor à síntese ($\text{SnO}_2 + \text{C}$) e o sistema de fluxo de gás e vedação do tubo de alumina; b) perfil de temperatura para diferentes distâncias do forno tubular, considerando a origem no centro do forno.

3.5 Técnicas de caracterização estrutural

A primeira etapa deste trabalho foi a síntese das nanofitas de SnO₂ pelo método VS associado à redução carbotérmica e para confirmar a morfologia e composição do material sintetizado foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X e microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM).

Microscopia eletrônica de varredura: A importância do MEV está na análise topográfica que apresenta excelente profundidade de foco. Através dessa técnica é possível caracterizar a morfologia dos materiais, verificando a homogeneidade superficial e a existência de defeitos macroscópicos (trincas, furos, etc.) nos materiais [42] e no nosso caso, a técnica permite a imediata visualização das nanoestruturas formadas, ou seja, as nanofitas. Foi utilizado um microscópio JEOL JSM 6510 instalado no NanO LaB – DF/UFSCar para as imagens.

Difração de raios-x: Esta técnica foi utilizada para a verificação da cristalinidade e das fases existentes no material. As amostras sintetizadas foram analisadas por esta técnica com vista à determinação da estrutura cristalina das amostras. Os padrões de difração foram obtidos por um equipamento Rigaku, D-Max 2500 e utilizando a radiação K α do cobre ($\lambda = 1.504 \text{ \AA}$). Este equipamento está instalado no LIEC-DQ/UFSCar.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): Esta técnica permite o estudo do tamanho e cristalinidade das partículas obtidas. O MET fornece uma imagem real do material analisado, formada da interação de elétrons colimados com a amostra. Basicamente a imagem é formada quando um feixe de elétrons acelerado, colimado por lentes atinge a superfície da amostra. As medidas foram realizadas em um microscópio de transmissão TECNAI G2 instalado no LIEC-DQ/UFSCar.

3.6 Processamento de dispositivos

A etapa realizada após a caracterização estrutural foi a construção de dispositivos que permitiram a caracterização elétrica das nanofitas e o estudo do comportamento dos contatos elétricos fabricados a partir de diferentes metais. Foram construídos dois tipos de dispositivos, o primeiro foi construído a partir de técnicas conhecidas de fotolitografia que são fundamentais para fabricação de contatos elétricos para dispositivos de uma única nanofita. E o segundo dispositivo construído é composto de uma dispersão de nanofitas e utilizou a evaporação de um filme metálico com o auxílio de uma “máscara de sombra” para a fabricação dos contatos elétricos. As etapas e técnicas utilizadas na fabricação dos dispositivos estão descritas abaixo.

Dispositivo de uma única nanofita

As nanofitas sintetizadas são dispersas por agitação ultra-sônica em etanol e para melhorar a solução é realizado também um procedimento de decantação. Gotas microscópicas (1-2 μL) contendo as amostras são depositadas sobre substratos de Silício com uma camada de SiO_2 , sobre o qual eletrodos metálicos são definidos por técnicas convencionais de fotolitografia reproduzindo o padrão de interesse ilustrado na Figura 11.

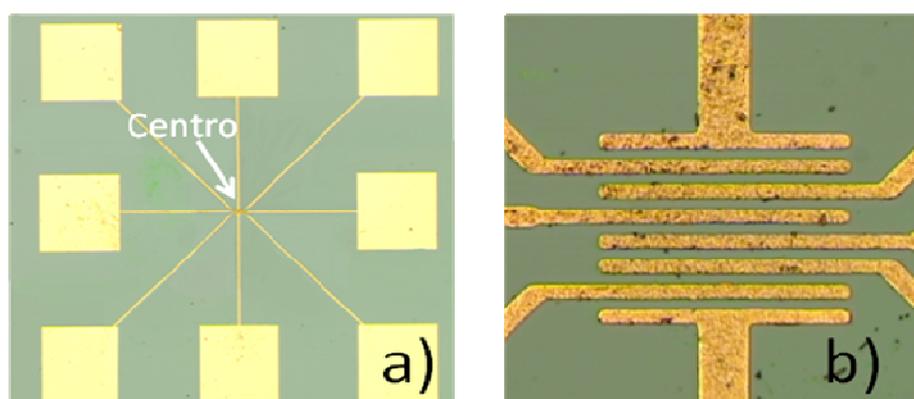


Figura 11: a) Padrão de contatos metálicos obtido após o processo de fotolitografia, o metal é depositado sobre o substrato de silício que possui uma camada de SiO_2 de 500nm de espessura, neste dispositivo depositamos 50nm de níquel para a fabricação dos contatos; b) em detalhe o centro do dispositivo no qual se formam os contatos elétricos com espaçamento de $5\mu\text{m}$.

Dispositivo com dispersão de nanofitas

Buscando um estudo mais geral do comportamento dos dispositivos construídos, agora como sensores, fabricamos outro tipo de dispositivo baseado em uma dispersão de nanofitas. Neste caso, os dispositivos são formados por múltiplas nanofitas criando uma espécie de “filme” de nanofitas. Dadas as características deste novo tipo de dispositivo, não se necessita o uso de litografia para a produção de contatos elétricos que podem ser definidos diretamente por “máscaras de sombra”. Outra alteração em relação ao dispositivo de uma nanofita é que esta amostra foi mantida em 250 °C durante a deposição metálica para garantir a limpeza da superfície das nanofitas (todos estes procedimentos foram realizados em uma evaporadora (Edwards AUTO 306). Esse passo adicional durante a deposição dos contatos garante que resquícios de vapores (água e outros gases) adsorvidos no emaranhado de nanofitas, não deteriorem a qualidade dos contatos elétricos.

A máscara de sombra foi desenhada e confeccionada no próprio laboratório, e apresenta um desenho interdigital com afastamento entre os contatos de aproximadamente 600 μm . Eletrodos de diferentes metais foram utilizadas a fim de investigar as características do contato metal/ SnO_2 . A Figura 12(a) mostra as amostras de SnO_2 ao final do processo de preparo e na Figura 12(b) está a máscara de sombra fabricada.

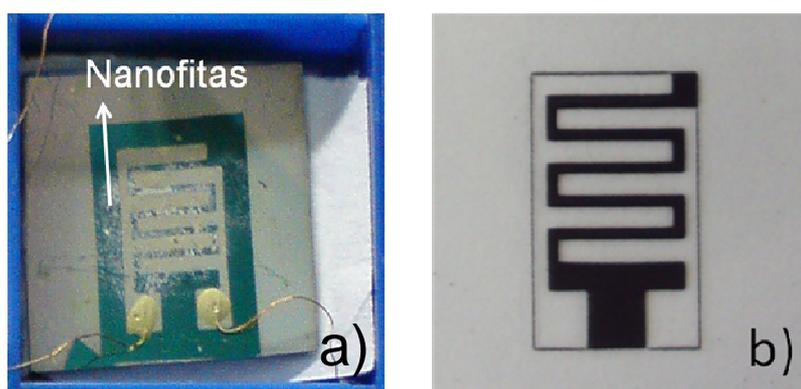


Figura 12: a) Dispositivo sensor com dispersão de nanofitas com contatos metálicos de alumínio; b) Máscara de sombra com afastamento entre os contatos de aproximadamente 600 μm .

3.7 Transportes de corrente: técnicas e aparatos experimentais

A caracterização elétrica das nanofitas baseia-se no método de duas pontas (devido à própria geometria da amostra), sendo uma técnica de monitoramento da corrente entre dois pontos da amostra como função da tensão aplicada neles. Os dados são tomados em várias temperaturas permitindo o cálculo, por exemplo, da resistividade da amostra (quando se conhecem suas dimensões), obtendo assim a curva de resistividade em função da temperatura.

A necessidade de se medir de forma precisa amostras com altas resistências, como as nanofitas de SnO₂, tornou necessário o uso de uma fonte especial de voltagem, conhecido como eletrômetro (Keithley modelo 6517A), o qual é capaz de medir baixíssimas correntes (10⁻¹⁸A). As medidas de corrente-voltagem (IxV) nestas amostras foram feitas aplicando-se uma voltagem contínua, porém alternando-se valores positivos e negativos para evitar que a superfície da amostra fique carregada: a cada valor de voltagem aplicado, mede-se a corrente na amostra sem que contribuições devido a cargas adicionais geradas pela variação do campo prejudiquem a precisão dos resultados obtidos.

O aparato experimental utilizado para medidas com variação de temperatura é um criostato de ciclo fechado de hélio (Janis Research, modelo CCS150), acoplado a controlador de temperatura programável (Lake-Shore, modelo LS331S). Para medir a corrente na amostra usou-se um eletrômetro (Keithley, modelo 6517A) operando no modo de amperímetro. O esquema de montagem dos equipamentos é mostrado na Figura 13.

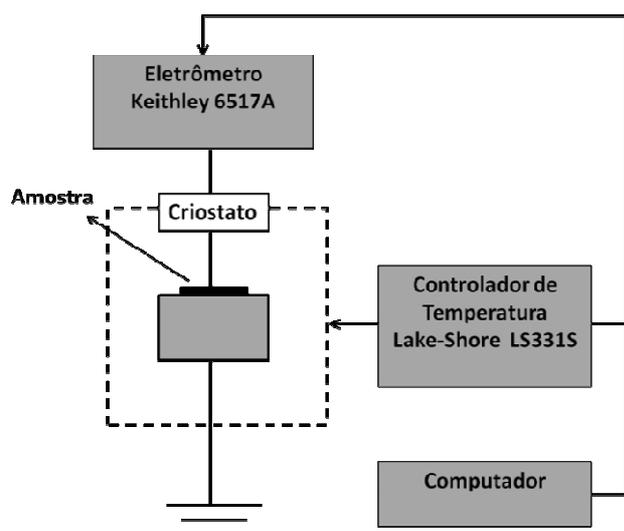


Figura 13: Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o eletrômetro Keithley 6517A e controlador de temperatura Lake-Shore LS331S; ao lado a estação experimental na qual foram realizadas as medidas.

4. Resultados

4.1 Caracterização Estrutural de nanofitas de SnO₂

O material crescido tem uma aparência transparente e lanosa que foi investigada através da combinação de difração de raios-x (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estes dados forneceram informações importantes sobre a composição, morfologia e caráter cristalino da amostra.

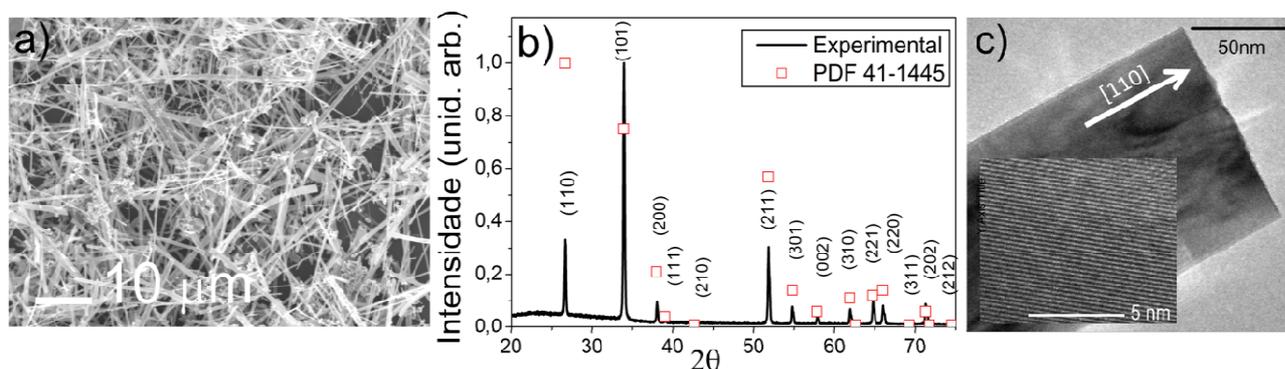


Figura 14: a) Microscopia eletrônica de varredura das amostras de SnO₂, a morfologia das amostras apresentam características do crescimento pelo método VS; b) o padrão de raio-x indica a concordância do padrão experimental com a rede cristalina do tipo rutilo, indicada na figura pelo picos de difração do PDF 41-1445; (c) imagem de microscopia de transmissão de alta resolução em uma única nanofita de SnO₂, em detalhe a medida de alta resolução confirmando o caráter monocristalino da amostra.

As amostras apresentam comprimento transversal de 100 a 500nm como se pode observar nas imagens do MEV na Figura 14(a). Na síntese não utilizamos nenhum tipo de catalisador metálico e como esperado as nanofitas não apresentam partículas esféricas em suas pontas, confirmando o método VS. A partir dos resultados de difração de raios-x, Figura 14(b), pode-se identificar que as amostras são monofásicas, observando-se apenas a fase cristalina para o SnO₂ sintetizado. O padrão de difração de raio-x apresenta os picos de difração, referentes aos principais planos da estrutura tetragonal (rutilo) do SnO₂ concordando com os

dados da rede com parâmetros: $a = 0,4738$ nm e $c = 0,3187$ nm (padrão JCPDS No.: 41-1445). Entretanto não foi possível verificar nenhum plano preferencial de crescimento a partir dos dados da difração de raio-x. As observações das imagens de MET revelaram diferenças no tamanho das nanofitas, na Figura 14(c) a imagem de alta resolução das nanofitas de SnO_2 pode-se observar a presença de diâmetro médio em torno de 100 nm. As análises realizadas também indicam o plano (110) como a direção preferencial de crescimento das nanofitas, esse resultado está em acordo com os dados da difração de raio-x e confirmam a natureza monocristalina da amostra.

Com a síntese bem estabelecida e a confirmação das características estruturais das nanofitas de SnO_2 iniciamos a investigação das características elétricas para um dispositivo baseado em uma única nanofita. Após confirmar o caráter semicondutor da amostra iniciou-se o processo de fabricação de dispositivos para investigar o comportamento do contato entre a nanofita e o eletrodo, utilizando diferentes metais para a construção dos contatos elétricos.

4.2 Caracterização Eletrônica

No presente trabalho os dados de resistividade em função da temperatura, obtidos a partir de um dispositivo de uma única nanofita e utilizando o método de duas pontas, foram utilizados para a análise das propriedades elétricas das nanofitas de SnO_2 . Em geral, o SnO_2 é considerado um semicondutor intrínseco com uma alta resistência elétrica devido à falta de elétrons livres em baixas temperaturas: conforme a temperatura aumenta, a resistência cai devido a transições eletrônicas através do *gap* do material. Pode-se inferir da Figura 15(a) que o caráter semicondutor da amostra é prontamente identificado: conforme a temperatura aumenta, a resistência diminui monotonicamente em todo o intervalo.

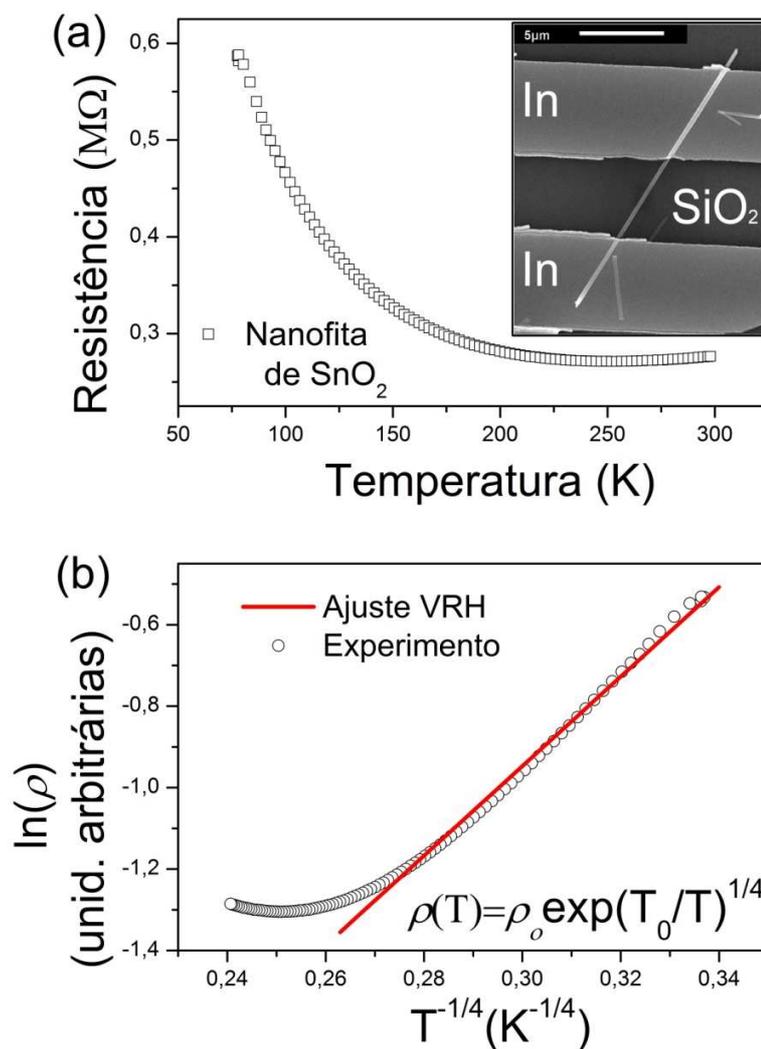


Figura 15: a) Resistência em função da temperatura para um dispositivo de uma única nanofita de SnO_2 , o no detalhe uma imagem de MEV do dispositivo de uma única nanofita com contato de índio; b) os pontos circulares representam as medidas experimentais em concordância com a equação do mecanismo VRH (variable range hopping).

Apesar do comportamento de decréscimo monotônico em função da temperatura, a resistividade medida não pode ser explicada por um mecanismo usual de excitação térmica, como em semicondutores usuais. Tentativas de se ajustar uma equação simples, referente ao mecanismo de ativação térmica como a reproduzida a seguir:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-(E_c - E_F)}{k_B T}\right), \quad (24)$$

foram infrutíferas. O mecanismo de condução nestas amostras parece ser mais complexo como aqueles envolvidos nos processos de *hopping*, abordados no Capítulo 2. De fato, pode-se dizer que este comportamento já era esperado levando-se em conta a tanto a natureza dos processos de condução no SnO₂, sua estrutura peculiar e a presença decisiva e inevitável de vacâncias, geradas durante a síntese. A geração de uma pequena desordem e os efeitos desta desordem tem ação decisiva no mecanismo de transporte das nanofitas.

Dessa forma, passou-se a procurar qual o mecanismo mais adequado a explicar dependência da resistividade com a temperatura e de acordo com as possibilidades já apresentadas. A equação (16), referente ao *hopping* por alcance variável, apresentou-se como a mais adequada e para clareza, a reproduzimos a seguir:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T^{1/4}}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (25)$$

O ajuste desta equação aos dados experimentais está na Figura 15(b), mostrando que o *hopping* é o principal mecanismo de transporte presente nas amostras (numa grande faixa de temperaturas, desde 77 K até ≈250 K) e confirmando o caráter semiconductor das amostras de SnO₂. De acordo com o ajuste aos dados experimentais obtivemos informações adicionais sobre os processos de condução nas amostras como o comprimento de localização dos portadores para as nanofitas, encontramos $\alpha^{-1} = 38 \text{ nm}$, e a distância de *hopping* $R_{hop} = 130 \text{ nm}$ (250 K), valores menores que a seção transversal da amostra (nesse caso aproximadamente 500 nm). Apesar de utilizarmos um dispositivo de uma única nanofita para realizar as medidas, não foi possível obter um bom ajuste considerando a expressão da resistividade para um sistema unidimensional, como abordado no Capítulo 2. Por outro lado, obtemos um bom ajuste com a expressão convencional para um sistema tridimensional, cujos resultados mostram que efetivamente a nanofita se comporta como um sistema tridimensional para o transporte de corrente. Como visto nas imagens de microscopia de varredura, as dimensões da amostra não são nanométricas a ponto do transporte ser unidimensional.

Também observamos que o ajuste não se encaixa em toda a faixa de temperatura, principalmente após 250 K. Nesta região, a resistência da amostra parece aumentar com o aumento da temperatura, indicando um comportamento metálico. Este tipo de comportamento pode estar ligado à presença de vacâncias de oxigênio que podem levar a uma transição metal-isolante, como percebido em amostras semelhantes (In_2O_3) em nosso grupo [43].

4.3 Modelo de duas barreiras

O contato elétrico entre as nanofitas e os eletrodos metálicos é uma questão chave na compreensão das propriedades elétricas apresentadas pelas nanofitas de SnO_2 . Para dispositivos de dimensões nanométricas os efeitos da interface entre o metal e o semicondutor influenciam o comportamento de todo o sistema. A partir das nanofitas construímos dispositivos de dois terminais (Figura 16) com diferentes metais, buscando entender a química da interface e sua relação com a determinação das propriedades de contatos metal/semicondutor, como a altura de barreira Schottky e o valor do fator de idealidade.

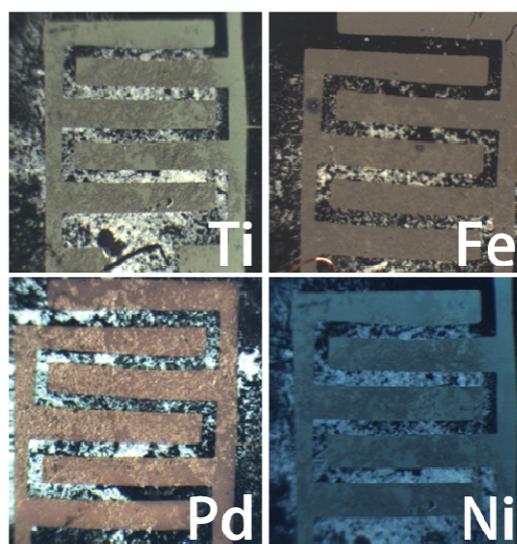


Figura 16: Dispositivos de dois terminais baseados na dispersão de nanofitas, os metais utilizados foram: titânio, ferro, paládio e níquel, nos quais foram realizadas as medidas de corrente-voltagem.

Com os dispositivos fabricados na geometria metal/semicondutor/metal, foram realizadas medidas de corrente-voltagem apresentadas na Figura 17 utilizando diferentes metais como: Titânio, Ferro, Paládio e Níquel.

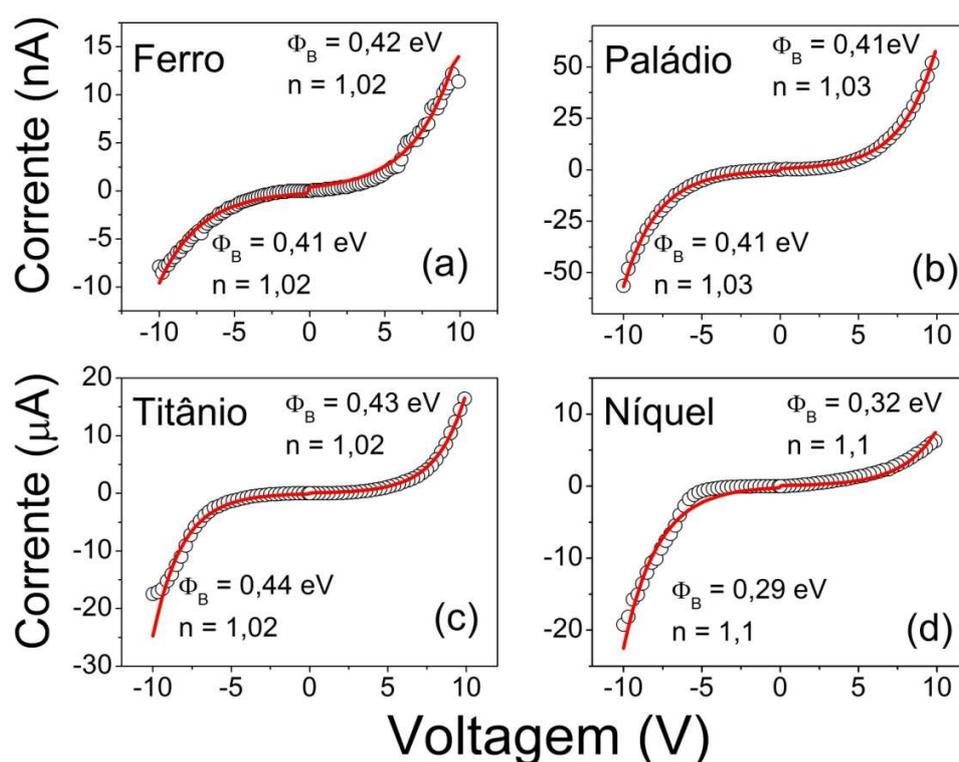


Figura 17: Medidas de corrente-voltagem realizadas em dispositivos metal/semicondutor/metal para diferentes metais: ferro, paládio, titânio e níquel. A análise pelo modelo de duas barreiras está representada pela linha contínua e os valores obtidos para a altura de barreira em cada contato e o fator de idealidade do sistema.

Todos os experimentos foram realizadas utilizando dispositivos baseados em uma dispersão de nanofitas e apresentaram características simétricas, comportamento esperado pelo modelo de duas barreiras. A opção pelo desenvolvimento desta parte do trabalho com uma dispersão de nanofitas teve dois motivadores: primeiro, a facilidade de obtenção de dispositivos evitando-se a necessidade de nanomanipulação dada a quantidade de amostras diferentes a serem processadas. A segunda, e talvez a mais importante, tem relação com a aplicação práticas destas amostras como sensores. Apesar de ser mais indicada a utilização de

dispositivos de uma única nanofita para estudos de física fundamental, normalmente os resultados obtidos nestes sistemas não podem ser aplicados diretamente num dispositivo prático. Dessa forma optamos por estudar um dispositivos que se pode chamar de prático mas que ainda assim, tem nas interfaces metal/nanofitas o fator fundamental de sua operação. Na análise da Figura 16, pode-se destacar a curva obtida para o contato de níquel: apesar das dispersões de nanofitas serem obtidas a partir da mesma síntese e os contatos terem sido depositados ao mesmo tempo, a assimetria na curva de corrente-voltagem é óbvia, indicando a formação de barreiras com alturas diferentes. Esse é um bom exemplo da dificuldade de construção de contatos elétricos em amostras auto-organizadas e nanométricas.

Apresentamos um modelo geral no Capítulo 2, o modelo de duas barreiras, que pode ser aplicado diretamente para dispositivos com dois terminais com contatos retificadores nos quais as medidas corrente-voltagem apresentam características não lineares. O modelo ainda permite determinar independentemente a altura da barreira Schottky em cada contato e determinar, na seqüência, sua dependência com função trabalho. Esses dados são fundamentais para a análise das propriedades dos contatos elétricos entre as nanofitas e os eletrodos metálicos.

O ajuste teórico aos dados experimentais, a partir da equação (20), também está exposto na Figura 17, juntamente com os pontos experimentais. Nota-se a excelente concordância entre o experimento e a teoria. Essa observação pode ser atribuída ao fator de idealidade próximo ao valor unitário no procedimento de ajuste das medidas corrente-voltagem. Como já mencionado, freqüentemente a contribuição da polarização reversa de um dispositivo Schottky é negligenciado e apenas a parte da polarização direta das medidas $I \times V$ é utilizado para extração de parâmetros. Porém com o modelo de duas barreiras as contribuições podem ser analisadas ao mesmo tempo e pela mesma equação que descreve o acoplamento em série de dois diodos Schottky separados pela resistência da nanofita.

	Φ_{B1} (eV)	Φ_{B2} (eV)	n_1	n_2
Ferro	0,42	0,41	1,02	1,02
Paládio	0,41	0,41	1,03	1,03
Titânio	0,43	0,44	1,02	1,02
Níquel	0,32	0,29	1,1	1,1

Tabela 1: Valores encontrados das barreiras Schottky Φ_{B1} e Φ_{B2} e os respectivos fatores de idealidade n_1 e n_2 .

Os valores encontrados para a altura de barreira, apresentadas na Figura 17 e na Tabela 1 estão em concordância com os experimentos realizados por Korber e colaboradores [44] cujos resultados podem ser considerados como uma referência para a altura de barreira no SnO₂:os autores usaram junções de platina/ SnO₂ construídas e testadas por espectroscopia fotoeletrônica em condições de ultra-vácuo. Pode-se descartar, neste tipo de experimento, a influencia de agentes estranhos na formação da barreira de potencial.

Como consequência, nossos resultados comparados com os valores de Korber e colaboradores [44] indicam que a formação de barreira Schottky depende exclusivamente da formação da barreira. Como será discutido na próxima seção, a quase independência do valor de Φ_B em relação aos diferentes metais usados leva a crer que o modelo de Schottky não pode ser aplicado.

A análise destes dados permite a exploração de propriedades intrínsecas dos dispositivos como o processo de formação das interfaces e determinação das barreiras de potencial. Usualmente, a formação das barreiras pode seguir o modelo inicial de Schottky no qual a altura de barreira é determinada pela diferença entre função trabalho do metal e eletroafinidade do semicondutor (considerado uma superfície ideal) ou pelo modelo de Bardeen, no qual a formação da barreira depende fortemente de estados eletrônicos localizados na superfície do semicondutor, dando origem aos chamados de estados de superfície [29].

Posição do nível de Fermi na Interface (*Fermi Level Pinning*)

O valor experimental da barreira de potencial formada na interface entre o metal e semicondutor, calculado para diferentes metais utilizando o modelo de duas barreiras, foi comparado diretamente com os valores calculados a partir do modelo teórico de Schottky. Para todos os dispositivos testados, as alturas de barreira apresentaram valores dentro do intervalo 0,41-0,44 eV independentemente do metal utilizado como contato. Essa é uma primeira evidência que estados de interface estão presentes e afetam a troca de cargas na junção metal/semicondutor. Note que na Figura 18(a) a altura de barreira para o caso do modelo Schottky ($\Phi_B = \Phi_M - \chi_s$) varia linearmente com a função trabalho do metal usado e pode apresentar até valores negativos, o que está em total desacordo com a idéia de barreira de potencial. A divergência observada entre valores experimentais e teóricos para esse modelo confirma a presença de estados de superfície, e devem ser analisados pela teoria de Bardeen [34] na qual se considera a presença de estados de interface.

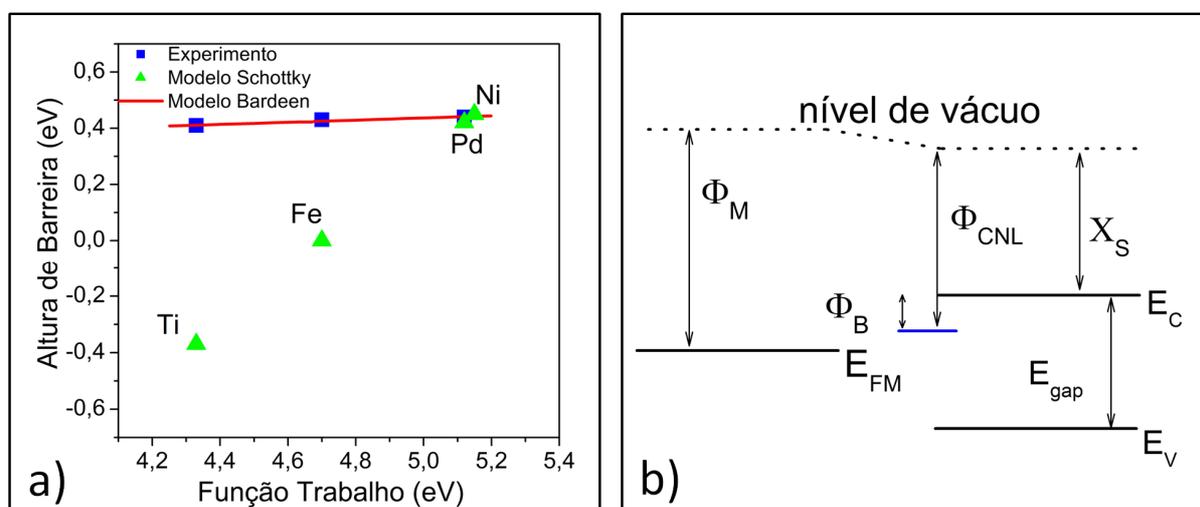


Figura 18: a) Barreira Schottky para uma junção metal/ SnO_2 /metal em relação à função trabalho do metal: os pontos quadrados representam os valores experimentais em concordância com o modelo de Bardeen representado pela linha de comportamento linear e os pontos triangulares representam os valores previstos pelo modelo Schottky; b) diagrama dos diferentes níveis de energia na interface metal-semicondutor.

Podemos calcular a altura de barreira pelo modelo de Bardeen [34] utilizando a expressão

$$\Phi_B = S(\Phi_M - \Phi_{CNL}) + (\Phi_{CNL} - \chi_s), \quad (26)$$

onde

$$S = \frac{\partial \Phi_B}{\partial \Phi_M} \quad (27)$$

e é chamado fator de *pinning* que indica o quanto os estados de interface alteram a altura de barreira Φ_B . O termo Φ_M é a função trabalho do metal, Φ_{CNL} é o nível de carga neutro e χ_s é a eletroafinidade do semiconductor. No diagrama dos diferentes níveis de energia na interface metal-semicondutor, Figura 17(b), é possível observar a posição do nível de carga neutro Φ_{CNL} em relação ao nível de vácuo³. Para encontrar a equação do modelo Schottky, consideramos o caso limite em que $S = 1$ e encontramos a altura de barreira Schottky:

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_s. \quad (28)$$

Assim, no outro limite em que $S = 0$, obtemos a equação conhecida como limite de Bardeen, que considera a presença de estados de superfície na interface metal-semicondutor:

$$\Phi_B = \Phi_{CNL} - \chi_s \quad (29)$$

Considerando como principal a altura de barreira cujo valor é dado por 0,42 eV observada nos valores experimentais e em concordância com o resultado para o modelo de Bardeen, encontramos o valor do nível de carga neutro Φ_{CNL} é estimado valendo 5,1 eV em relação ao nível de vácuo, para o fator de *pinning* $S = 0,03$ [44] e descrito pela curva contínua que regula a transferência de carga na superfície do semiconductor assim como o nível de Fermi.

³ Como explicado anteriormente, pode-se usar o nível de carga neutro (Φ_0 ou Φ_{CNL}) medido a partir do nível de vácuo. A opção entre os dois valores está ligada à conveniência do experimento.

Recentemente, Wager [45] observou que para o SnO_2 $\Phi_{CNL} = 5,15$ eV sendo muito próximo do resultado obtido com as medidas experimentais realizadas neste trabalho. Como consequência do nível de Fermi estar fixo em torno do valor do nível neutro de carga, a altura de barreira se torna quase independente da função trabalho do metal, como observado experimentalmente. Comparando nossos resultados com os de Wager [45] e Korber [44] podemos afirmar que a presença dos estados de superfície está relacionada à desordem intrínseca da superfície das nanofitas, as quais geram também uma desordem eletrônica, localizando cargas e alterando o potencial de superfície e portanto, a altura de barreira.

5. Conclusões

Neste trabalho foram apresentados resultados sobre a síntese e as caracterizações estrutural e eletrônica de nanofitas de SnO_2 obtidos a partir de diferentes técnicas como microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão e experimentos de transporte. As medidas efetuadas pela microscopia eletrônica de varredura mostraram que o comprimento transversal das nanofitas varia entre 100 e 500 nm e a ausência de partículas esféricas nas pontas das amostras confirmaram o crescimento VS. As análises realizadas a partir das medidas da difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão indicaram o plano (110) como a direção preferencial de crescimento das nanofitas com natureza monocristalina.

Com os dispositivos de uma única nanofita realizamos medidas de resistividade em função da temperatura e identificamos o caráter semicondutor da amostra e um comportamento termicamente ativado associado ao mecanismo *hopping* de alcance variável em um grande intervalo de temperaturas ($77 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$). Nos dispositivos fabricados com uma dispersão de nanofitas, observamos a formação da barreira Schottky em ambos os contatos elétricos para diferentes metais e em diferentes temperaturas. Através do modelo de duas barreiras analisamos diferentes dependências entre corrente e voltagem e também determinamos independentemente a altura de barreira Schottky nos contatos e sua dependência com a função trabalho do metal. Observamos que os valores experimentais obtidos para as barreiras Schottky apresentam concordância muito grande com o modelo de Bardeen e independência em relação à função trabalho do metal utilizado no contato. Esse resultado é consequência da presença de estados de interface (causados pela desordem eletrônica superficial) que induzem o nível de Fermi a apresentar um valor fixo em torno do nível neutro de carga tornando a formação da barreira Schottky independente do metal usado para os contatos.

6. Sugestões para trabalhos futuros

As conclusões finais deste trabalho sugerem algumas propostas para trabalhos futuros. Uma das propostas é a continuidade do estudo das propriedades elétricas, utilizando diferentes metais para a caracterização dos estados de interface, buscando obter mais informações sobre o nível neutro de carga Φ_{CNL} . Futuros trabalhos podem também desenvolver o estudo da dependência da barreira Schottky com a função trabalho do metal e a temperatura, e investigar a origem dos estados de interface, considerando a desordem das redes cristalinas e a oxidação externa. Outra proposta é a aplicação dos dispositivos aqui construídos em sensores ativos para a detecção de diferentes espécies químicas tendo como base a alteração da distribuição de carga na superfície das nanofitas. Essa alteração, por sua vez, induz mudanças nas propriedades apresentadas pelas nanofitas.

7. Bibliografia

- [1] COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G. UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures, *Sensors and Actuators B*, v. 78, p. 73-77, 2001.
- [2] LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. *Materials Research Bulletin*, v. 25, 2000.
- [3] HARTNAGEL, H. et al. *Semiconducting transparent thin films*. 1. ed.: Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [4] PENG, X. S. et al. Synthesis of Oxygen-Deficient Indium-Tin-Oxide (ITO) Nanofibers, *Chemical Materials*, v. 14, p. 4490-4493, 2002.
- [5] CHEN, H. T. et al. Tin Oxide Nanoribbons with Vacancy Structures in Luminescence-Sensitive Oxygen Sensing, *Nanoletters*, v. 9, p. 1926 – 1931, 2009.
- [6] L.L. FIELDS, Y. CHENG, P. XIONG, and J.P. ZHENG, Room-Temperature Low-Power⁴ Hydrogen Sensor Based on a Single Tin Dioxide Nanobelt, *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, p. 263102, 2006.
- [7] LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides, *Materials Research Bulletin*, 25, 2000.
- [8] MISHRA, K. C.; JOHNSON, K. H.; SCHMIDT, P. C., Electronic structure of antimony-doped tin oxide, *Physical Review B*, v. 51, p. 13972, 1995.
- [9] FRASER, D. A.; *The Physics of Semiconductor Devices*, 4a Ed., Oxford University Press, New York, 1986.
- [10] KITTEL, C.; *Introduction to Solid State Physics*, 7a Ed., John Wiley, New York, 1996.
- [11] KILIÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂, *Physical Review Letters*, v. 88, p. 095501-1 – 4, 2002.

- [12] B. STJERNA, C. G. GRANQUIEST, A. SEIDEL, and L. HÄGGSTRÖM, *J. Appl. Phys.* 68, 6241 (1990); K. B. Sundaram and G. K. Bhagavat, Optical and electrical properties of sputter-deposited Mo-doped tin oxide thin films, *J. Phys.D*, v. 26, n. 6, p. 1011, 1993.
- [13] BISHT, H. et al. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates, *Thin Solid Films*, v. 351, p. 109, 1999.
- [14] SHOKR, E. K. H. Optimization of the electrical and optical properties of Sb-Sn-O thin films, *Semicond. Sci. Technol.*, v. 15, p. 247, 2000.
- [15] GIRALDI, T. R. et al. Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films, *Thin Solid Films*, v. 515, p. 2678, 2006.
- [16] COX, P. A. et al. Free-electron behavior of carriers in antimony-doped tin(IV) oxide: a study by electron-spectroscopy, *Solid State Commun.*, v. 44, p. 837, 1982. 118.
- [17] EGDELL, R. G.; FLAVELL, W. R.; TAVENER, P. Antimony-doped tin (IV) oxide: surface composition and electronic structure, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 51, p. 345, 1984.
- [18] GIRALDI, T. R., Contribuição da química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes finos de óxidos: Um estudo no sistema SnO₂:Sb, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [19] SINGH, J., *Physics of Semiconductors and their heterostructures*, 1. ed. McGraw-Hill, 1993.
- [20] ROCKETT, A., *The Materials Science of Semiconductor*, 1. ed. New York: Springer, 2008.
- [21] MOTT, N. F. *Metal-Insulator Transition*. 2. ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 1990.
- [22] KAVEH, M. and MOTT, N. F. ; Diffusion and logarithmic corrections to the conductivity of a disordered non-interacting 2D electron gas : power law localization, *J. Phys. C: Solid State Phys*, v. 14, p. 177, 1981
- [23] MOTT, N. F., The electrical properties of liquid mercury, *Philosophical Magazine*, v. 13, p. 989, 1966.

- [24] TESSLER, N. et al. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review, *Advanced Materials*, v. 21, 2009
- [25] SZE, M. S., Physics of Semiconductors Devices, Wiley, New York, 1981.
- [26] RHODERICK, E. H., Metal Semiconductor Contacts, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [27] OLDHAM, W. G., MILNES, A. G., Interface states in abrupt semiconductor heterojunctions, *Solid-State Electronic*, v.7, n.153 (1964).
- [28] RAMIREZ, F. H. et al., Fabrication and electrical characterization of circuits based on individual tin oxide nanowires, *Nanotechnology*, v.17, p. 5577,2006.
- [29] ZHANG, Z. et al., Quantitative Analysis of Current–Voltage Characteristics of Semiconducting Nanowires: Decoupling of Contact Effects, *Advanced Functional Materials*, v. 17, p. 2478,2007.
- [30] TANG, X. L. ; ZHANG, H. W. ; SU, H. ; ZHONG, Z. Y., A novel spin-polarized transport effect based on double-Schottky barriers, *Physica E*, v. 31, p. 103, 2006.
- [31] NAGANO, T.; TSUTSUI, M. ; NOUCHI, R. ; KAWASAKI, N.; OHTA, Y. ; KUBAZONO, Y. ; TAKAHASHI, C. ; FUJIWARA, A., Output Properties of C₆₀ Field-Effect Transistors with Au Electrodes Modified by 1-Alkanethiols, *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 7211, 2011.
- [32] ÇANKAYA, G.; UÇAR, N.; Schottky Barrier Height Dependence on the Metal Work Function for p-type Si Schottky Diodes, *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 59, p. 795-798, Jul. 2004
- [33] GUO, J. D.; FENG, R. J., GUO, R. J.; PAM, F. M., CHANG, C. Y., Study of Schottky barriers on n-type GaN grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, v. 67, n. 18, p.2657-2659, 1995
- [34] BARDEEN, J; Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact, *Physical Review*, v. 10, n. 10, p.717-727, mai. 1947

- [35] WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, v. 4, p. 89-90, 1964.
- [36] DAI, Z. R.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L., *Advanced Functional Materials*, v. 13, n. 9 2003.
- [37] BLAKELY, J. M.; JACKSON, K. A.; *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 428, 1962.
- [38] WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. *Materials Science & Engineering Reports*, v. 60, p. 89-90, 2008.
- [39] LEVITT, A. P., *Whisker Technology*, 1. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1970.
- [40] *Handbook of Nanophysics, Volume 4, Nanotubes and Nanowires*, Editor K. D. Sattler, Taylor & Francis, CRC Press, 2010.
- [41] SUN, S. H. et al. Synthesis of SnO₂ nanostructures by carbothermal reduction of SnO₂ powder, *Journal of physics D: Applied Physics*, v. 37, p. 409 – 412, 2004.
- [42] JORGE, A. M., BOTTA, W. T., *Microscopia eletrônica de vareadura e sua utilização na resolução de problemas industriais, São Carlos: ABM/UFSCar*, 2003.
- [43] BERENGUE, O.M.; LANFRENDI, A. J. C.; POZZI, L.P. et al., Magnetoresistance in Sn-Doped In₂O₃ Nanowires, *Nanoscale Research Letters*, v. 4, p. 91, 2009.
- [44] KORBER, C.; Harvey, S. P.; Mason, T. O.; Klein, A., Barrier heights at the SnO₂/Pt interface: In situ photoemission and electrical properties, *Surface Science*, v. 602, p. 3246, 2008.
- [45] WAGER, J. F., Transparent electronics: Schottky barrier and heterojunction considerations, *Thin Solid Films*, v. 516, p. 1755, 2008.