

Gustavo A Lombardi

**Propriedades Eletrônicas de Nanofios  
Semicondutores de Fosfeto de Zinco ( $Zn_3P_2$ )**

São Carlos

Março de 2018

Gustavo A Lombardi

**Propriedades Eletrônicas de Nanofios Semicondutores de  
Fosfeto de Zinco ( $Zn_3P_2$ )**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos  
Março de 2018



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

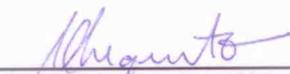
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

## Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gustavo Aparecido Lombardi, realizada em 20/04/2018:



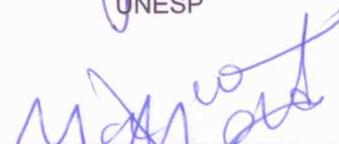
---

Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito  
UFSCar



---

Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi  
UNESP



---

Prof. Dr. Maycon Motta  
UFSCar

Aos meus pais, Antonio e Laurite.

# Agradecimentos

Primeiramente à Deus.

Aos meus pais, Antonio e Laurite por todo apoio incondicional em todos os meus projetos.

Ao meu orientador Adenilson Chiquito pela confiança, amizade e ensinamentos que guiaram a realização deste trabalho.

Aos amigos do NanO LaB, Ivani e Edgar pela amizade, ajuda e compartilhamento de comida.

Aos meus amigos Diego e Marcos pela companhia e pelas cervejas.

À Suelen pela amizade, apoio, ajuda e vários ensinamentos.

Aos amigos que fiz na UFSCar: Felipe, Vanessa, Tiago, Sabrina, Yina, Andrea, Diana, Murilo, Luana e Cléber.

À Dona Alice pelo café de todos os dias e Natália pelas medidas de DRX e pelos cappuccinos.

Aos professores do DF que contribuíram para minha formação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

*“Voici mon secret. Il est très simple: on ne voit bien qu’avec le cœur.  
L’essentiel est invisible pour les yeux.”  
(Antoine de Saint-Exupéry)*

# Resumo

Neste trabalho, foram crescidos nanofios de fosfeto de zinco ( $Zn_3P_2$ ) de excelente qualidade cristalina pelo método Vapor-Líquido-Sólido (*VLS*), utilizando nanoesferas de ouro como catalisador. Os nanofios foram então utilizados na fabricação de dispositivos ôhmicos de um único nanofio, utilizando contatos de níquel. A partir de medidas de resistência por temperatura, constatou-se que ocorrem dois mecanismos de transporte simultâneos no nanofio: ativação térmica e *hopping* de alcance variável (*VRH*), sendo o segundo dominante por estar presente em toda a faixa de temperatura usada para os experimentos. Foram identificados também, níveis de defeito localizados em  $\approx 197\text{ meV}$  devido à vacâncias de  $Zn$ , e, a partir de experimentos de corrente termicamente estimulada, em  $\approx 15\text{ meV}$  e  $\approx 47\text{ meV}$ , devido à presença de átomos de  $P$  intersticiais. O raio médio de *hopping* foi calculado como sendo da ordem de  $58\text{ nm}$  em  $300\text{ K}$ . Esses resultados mostraram como a desordem estrutural afeta profundamente os processos de condução no material. Medidas de fotocorrente foram feitas em um dos dispositivos, onde se pôde observar o potencial destes dispositivos como sensores de luz. Foram observados ganhos de corrente de mais de 400% e 660% para estímulos com luz branca e *laser* de  $660\text{ nm}$ , respectivamente. Após a retirada da luz, houve também uma expressiva queda na corrente, seguida de um tempo de relaxação de cerca de  $45\text{ s}$ , atribuído à presença de níveis de energia localizados dentro do *gap* do material.

# Abstract

Zinc phosphide  $Zn_3P_2$  nanowires with excellent crystalline quality were grown using the Vapor-Liquid-Solid (VLS) method with gold nanoparticles as catalysts. Single nanowire based devices were fabricated with ohmic nickel contacts. Thermally activated and variable range hopping mechanisms were simultaneously identified from temperature dependent transport measurements, with the later being dominant. Energy levels at  $197\text{ meV}$ ,  $47\text{ meV}$  and  $15\text{ meV}$  associated to  $Zn$  vacancies and interstitial  $P$  atoms were identified. Hopping radius were found to be  $58\text{ nm}$  for  $300\text{ K}$ . These results show how the presence of some degree of disorder drastically affects the transport of current through the nanowire. Photocurrent measurements revealed the material potential as light sensors. Current gains as high as 400% and 660% were measured for white light and  $660\text{ nm}$  laser, respectively.

# Publicações

Publicações e trabalhos apresentados em congressos:

1. XVI Brazil MRS Meeting. *Synthesis and Characterization of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> Nanowires*. 2017. (Congresso).
2. Lombardi, G. A.; de Oliveira, F. M.; Teodoro, M. D.; Chiquito, A. J. *Investigation of trapping levels in p-type Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanowires using transport and optical properties*. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 112, n. 19, p. 193103, 2018.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – <b>a)</b> Diagrama de bandas do composto $Zn_3P_2$ onde pode-se ver seu <i>gap</i> direto de $1,5 eV$ no ponto $\Gamma$ . Retirado de (LIN-CHUNG, 1971). <b>b)</b> Espectro de emissão solar. Medido pelo autor na disciplina F740 - Métodos de Física Experimental III, ministrada pelo Prof. Dr. Richard Landers no segundo semestre de 2013, IFGW-Unicamp. <b>c)</b> Célula unitária onde os átomos de zinco estão ilustrados em cinza e os átomos de Fósforo em laranja. Retirado de (YIN; YAN, 2013). . . . .	17
Figura 2 – Esquema do crescimento de um nanofio pelo mecanismo VLS. <b>a)</b> Nanoesferas catalisadoras são depositadas sobre o substrato e <b>b)</b> agem como sítios preferenciais de deposição do material. Após atingirem a supersaturação, <b>c)</b> forma-se um núcleo e <b>d)</b> inicia-se o crescimento de um monocristal com diâmetro limitado pela nanoesfera. Adaptado de (JOYCE et al., 2009). . . . .	18
Figura 3 – No transporte por excitação térmica os portadores são promovidos para a banda de condução. No mecanismo <i>NNH</i> os portadores saltam para os estados desocupados vizinhos e no <i>VRH</i> os portadores saltam para estados desocupados espacialmente distantes. . . . .	22
Figura 4 – <b>a)</b> Diagrama de bandas mostrando as posições dos níveis de <i>Fermi</i> do metal e do semicondutor tipo-n, $E_{FM}$ e $E_{Fs}$ respectivamente. $E_c$ e $E_v$ são, respectivamente, o fundo da banda de condução e topo da banda de valência do semicondutor. <b>b)</b> Diagrama de bandas do contato em equilíbrio. Pode-se ver a curvatura das bandas do semicondutor e o aparecimento da barreira <i>Schottky</i> $e\phi_b$ e da região de depleção $W$ . Adaptado de (BERNARDO, 2017). . . . .	24
Figura 5 – <b>a)</b> Diagrama de bandas do metal e do semicondutor tipo-p. <b>b)</b> Diagrama de bandas do contato em equilíbrio mostrando a curvatura das bandas do semicondutor. Adaptado de (MISHRA; SINGH, 2007). . . . .	24
Figura 6 – Esquema de bandas de energia de um contato metal-semicondutor real mostrando níveis localizados gerados por defeitos na interface e a altura de barreira <i>Schottky</i> . Adaptado de (MISHRA; SINGH, 2007). . . . .	25
Figura 7 – Esquema de bandas de energia de um contato metal-semicondutor ôhmico onde a dopagem do semicondutor próximo ao contato reduz a região de depleção e gera uma barreira <i>Schottky</i> extremamente estreita, possibilitando que os elétrons possam tunelá-la. Adaptado de (MISHRA; SINGH, 2007). . . . .	26

Figura 8 – Esquema de medida utilizando <b>a)</b> duas e <b>b)</b> quatro pontas. $R_F$ , $R_C$ e $R$ são as resistências dos fios, contatos e da amostra, respectivamente. Adaptado de (SCHRODER, 2006). . . . .	27
Figura 9 – <b>a)</b> Perfil de temperatura no interior do reator CVD e <b>b)</b> esquema do reator mostrando como os materiais da síntese são acomodados. O perfil de temperatura do reator foi adaptado de (GOUVEIA, 2016). . . . .	32
Figura 10 – Esquema do reator CVD de 3 zonas com suas respectivas temperaturas e posições dos materiais precursores. . . . .	32
Figura 11 – Uma radiação de comprimento de onda $\lambda$ incide com um ângulo $\theta$ sobre uma estrutura cristalina e é refletida pelos planos atômicos desta. Quando $\theta$ é tal que a lei de <i>Bragg</i> é satisfeita, temos interferência construtiva entre as ondas refletidas. . . . .	34
Figura 12 – Diagrama esquemático de um <b>a)</b> Microscópio Eletrônico de Varredura e de um <b>b)</b> Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (KAMIMURA, 2012). . . . .	35
Figura 13 – <b>a)</b> O substrato coberto com um filme de fotoresiste é iluminado através de uma máscara que contém o padrão que se deseja imprimir sobre o substrato. <b>b)</b> No processo de revelação, a área sensibilizada é removida e em seguida <b>c)</b> se evapora o metal que formará os contatos. <b>d)</b> Processo de <i>lift-off</i> onde o metal restante é removido do substrato. <b>e)</b> Imagem frontal da <i>Durham MicroWriter ML<sup>®</sup> Baby Plus</i> com a tampa aberta. <b>f)</b> Detalhe dos sistemas internos do equipamento. O suporte de amostra é montado sobre dois trilhos que permitem sua movimentação no plano horizontal. As lentes ópticas com aumento de 5 e 40 vezes permitem a localização dos nanofios que serão utilizados para construção dos dispositivos. . . . .	38
Figura 14 – <b>a)</b> Imagem obtida com um microscópio óptico de um dispositivo de 4 contatos após o processo de litografia. No detalhe vemos o dispositivo inteiro. <b>b)</b> Micromanipulador utilizado no teste dos dispositivos. O substrato com os dispositivos é preso com vácuo ao suporte de amostra e as pontas de prova conectam o dispositivo que se quer testar ao eletrômetro <i>Keithley 6517B</i> . . . . .	38
Figura 15 – <b>a)</b> Imagem da estação experimental usada para os experimentos. <b>b)</b> Diagrama esquemático do sistema de medida utilizado na caracterização eletrônica dos dispositivos. . . . .	40
Figura 16 – Substrato parcialmente coberto com um filme de nanofios de $Zn_3P_2$ . . . . .	41
Figura 17 – Substrato coberto com um filme de nanofios de aproximadamente 1 mm de espessura de $Zn_3P_2$ . . . . .	42

Figura 18 – Difratoogramas de raios-X das amostras crescidas utilizando o reator de uma zona. Tanto os nanofios crescidos sobre os substratos quanto os crescidos na parede do tubo de quartzo estão de acordo com os picos do padrão <i>JCPDS #53-591</i> (STACKELBERG; PAULU, 1935). . . . .	43
Figura 19 – Difratoograma de raios-X de uma amostra crescida utilizando o reator de três zonas. Os picos estão totalmente de acordo com o padrão encontrado no <i>JCPDS #53-591</i> (STACKELBERG; PAULU, 1935). . . . .	43
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando os nanofios crescidos sobre substrato de silício. . . . .	44
Figura 21 – <b>a)</b> Imagem de <i>FEG-SEM</i> obtida no <i>LIEC - DQ/UFSCar</i> mostrando alguns poucos nanofios de $Zn_3P_2$ . Pode-se notar que há uma rugosidade na superfície dos nanofios. <b>b)</b> Outra imagem de <i>FEG-SEM</i> obtida na <i>Unesp - Araraquara</i> onde pode-se ver em detalhes a seção transversal do nanofio e sua rugosidade. . . . .	45
Figura 22 – <b>a)</b> Imagem de <i>FEG-SEM</i> obtida no <i>LIEC - DQ/UFSCar</i> mostrando um único nanofio de $Zn_3P_2$ com a nanopartícula catalisadora de ouro em sua ponta. <b>b)</b> Espectro de <i>EDS</i> mostrando a composição química do nanofio e da nanopartícula. . . . .	46
Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão <i>TEM</i> obtida no <i>LIEC-DQ/UFSCar</i> , mostrando os planos cristalinos de um nanofio de $Zn_3P_2$ , e suas distâncias interplanares. No detalhe tem-se a transformada de <i>Fourier</i> da região destacada com as indicações das famílias de planos cristalinos presentes no nanofio. . . . .	47
Figura 24 – Curva $I \times V$ , a 300 K, mostrando o comportamento linear da corrente. O detalhe mostra uma imagem de microscopia de varredura do dispositivo medido. . . . .	48
Figura 25 – <b>a)</b> Curva $R \times T$ , evidenciando o comportamento semicondutor do material. O detalhe mostra uma imagem ampliada de microscopia de varredura mostrando em detalhe o dispositivo medido. . . . .	49
Figura 26 – <b>a)</b> Curva $\ln(R) \times T^{-1}$ ajustada ao mecanismo de ativação térmica de acordo com a Equação 1.17 e <b>b)</b> curva $\ln(R) \times T^{1/4}$ ajustada ao mecanismo <i>VRH</i> de acordo com a Equação 1.16. . . . .	50
Figura 27 – Curvas $I \times T$ medidas em dispositivos de um único nanofio mostrando picos <i>TSC</i> em torno de 90 K e 135 K, correspondendo a níveis em 15 meV e 47 meV, respectivamente. . . . .	51
Figura 28 – <b>a)</b> Espectros do sol e da lâmpada <i>Philips</i> . <b>b)</b> Medidas de fotocondutividade <i>on-off</i> para os tempos de 5 s e 50 s. <b>c)</b> Detalhe da curva de fotocorrente após a iluminação ser desligada mostrando o tempo que a fotocorrente leva para voltar ao valor inicial. . . . .	53

# Sumário

	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>REFERENCIAIS TEÓRICOS</b> . . . . .	<b>16</b>
1.1	<b>Fosfeto de Zinco - <math>Zn_3P_2</math></b> . . . . .	<b>16</b>
1.2	<b>Método Vapor-Líquido-Sólido (VLS)</b> . . . . .	<b>17</b>
1.3	<b>Propriedades de Transporte</b> . . . . .	<b>19</b>
1.4	<b>Contatos Metal-Semicondutor</b> . . . . .	<b>23</b>
1.4.1	Medidas de Duas e Quatro Pontas . . . . .	26
1.5	<b>Corrente Termicamente Estimulada (<i>TSC - Thermally Stimulated Current</i>)</b> . . . . .	<b>27</b>
1.6	<b>Fotocondutividade</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> . . . . .	<b>31</b>
2.1	<b>Síntese</b> . . . . .	<b>31</b>
2.2	<b>Caracterização Estrutural</b> . . . . .	<b>33</b>
2.2.1	Difração de Raios-X . . . . .	33
2.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	34
2.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução . . . . .	35
2.2.4	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia . . . . .	35
2.3	<b>Construção de Dispositivos</b> . . . . .	<b>36</b>
2.4	<b>Caracterização Eletrônica</b> . . . . .	<b>37</b>
2.4.1	Curvas IxV . . . . .	38
2.4.2	Resistividade . . . . .	39
2.4.3	Corrente Termicamente Estimulada . . . . .	39
2.4.4	Fotocondutividade . . . . .	39
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese e Caracterização Estrutural</b> . . . . .	<b>41</b>
3.1.1	Síntese . . . . .	41
3.1.2	Difração de Raios-X . . . . .	42
3.1.3	Caracterização por Microscopia Eletrônica e EDS . . . . .	44
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	47
<b>3.2</b>	<b>Caracterização Eletrônica</b> . . . . .	<b>48</b>
3.2.1	Contatos e Condução . . . . .	48
3.2.2	Corrente Termicamente Estimulada - <i>TSC</i> . . . . .	50
3.2.3	Fotocondutividade . . . . .	52

<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>56</b>

# Introdução

Em 29 de Dezembro de 1959, *Richard Feynman*, que seis anos mais tarde seria laureado com o prêmio Nobel de Física por sua contribuição no desenvolvimento da Eletrodinâmica Quântica, fez uma clássica apresentação na reunião anual da *American Physical Society*, que ocorreu no *California Institute of Technology - Caltech*, com o título "*There's Plenty of Room at the Bottom*"(FEYNMAN, 1960). O objetivo dessa apresentação foi, nas palavras do próprio *Feynman*: "(...) *the problem of manipulating and controlling things on a small scale.*"(FEYNMAN, 1960). Neste seminário, *Feynman* falou sobre como se poderia, um dia, criar dispositivos em escala atômica. Como o caminho para o desenvolvimento de computadores mais rápidos e potentes, era a redução de seu tamanho físico, entre outros assuntos relacionados à miniaturização da tecnologia. Este evento marca então o nascimento das primeiras ideias sobre nanotecnologia.

O que no final da década de 1950 e início de 1960 eram apenas ideias, são, nos dias de hoje, realidade em todo laboratório de desenvolvimento de alta tecnologia. Já se tem hoje computadores de mão que são ordens de grandeza mais potentes que aqueles utilizados na viagem que levou o homem à lua. Há hoje, à venda no mercado, microprocessadores com mais de 21 bilhões de transistores(NVIDIA, 2017) com tamanho de 12 nm, equivalente a aproximadamente 120 átomos de Hidrogênio(ZETTILI, 2003). Isso tudo em uma área de 815 mm<sup>2</sup>. Mas no campo da pesquisa, as coisas estão ainda mais avançadas, com o desenvolvimento de transistores de 7 nm(GUPTA et al., 2014). Todo esse avanço só foi possível pelo desenvolvimento de técnicas que proporcionaram a construção de nanoestruturas, ou seja, pontos quânticos, nanofios e nanotubos e filmes finos.

Dentre as nanoestruturas citadas, os nanofios apresentam certas características que os tornam candidatos únicos para diferentes aplicações. Dentre essas pode-se citar: **i)** elevada área superficial para pequenos volumes, o que o torna um bom candidato para aplicação em sensores de luz e gás; **ii)** baixa refletividade, o que lhe proporciona uma boa eficiência na coleta de luz solar; **iii)** baixo custo de produção, pois é necessária uma quantidade de material muito menor para o desenvolvimento de sensores e células solares, por exemplo; **iv)** fácil funcionalização para usos biológicos, conforme será descrito nos próximos parágrafos; **v)** possibilidade de miniaturização e integração de dispositivos entre outros. O estudo de nanofios se intensificou à partir de 1964, quando *Wagner* e *Ellis* (WAGNER; ELLIS, 1964) desenvolveram um mecanismo simples de crescimento de *whiskers* de Silício, o mecanismo Vapor-Líquido-Sólido *VLS*. Desde então, diversos estudos e aplicações de nanofios dos mais diversos materiais vem sendo desenvolvidos.

Mais recentemente, os nanofios vêm sendo aplicados no desenvolvimento de dis-

positivos eletrônicos, como transistores de efeito de campo (*FET*) baseados em nanofios de Si (GOLDBERGER et al., 2006; CUI et al., 2003) e *InAs* (BRYLLERT et al., 2006), *Single Electron Transistors - SET* (THELANDER et al., 2003), dispositivos onde elétrons tunelam um por vez entre os contatos, entre outros (ZHONG et al., 2005; YANG; ZHONG; LIEBER, 2005; THELANDER et al., 2006; LU; XIE; LIEBER, 2008; LU; LIEBER, 2007). Na área de fotônica, nanofios de diversos materiais são aplicados em *nanolasers* (HUANG et al., 2001; JOHNSON et al., 2002; DUAN et al., 2003; JOHNSON et al., 2003; NAKAYAMA et al., 2007; QIAN et al., 2008; YAN; GARGAS; YANG, 2009) e *LED's* (DUAN et al., 2001; GUDIENSEN et al., 2002), além de fotodetectores, fotodiodos, guias de onda e filtros (WANG et al., 2001; HAYDEN; AGARWAL; LIEBER, 2006; LAW et al., 2004). Na área de sensoriamento químico e biológico, pode-se encontrar nanofios sendo aplicados em sensores de gás (WAN; WANG, 2005), *nanoFETs* sensíveis à variação de pH e que podem ser utilizados no monitoramento de funções intracelulares (TIAN et al., 2010; QING et al., 2014; JIANG et al., 2012), sensores com potencial de identificar proteínas, *DNA*, drogas, vírus e até moléculas isoladas (PATOLSKY; LIEBER, 2005; CUI et al., 2001), entre outros (KOLMAKOV; MOSKOVITS, 2004; KIM et al., 2007). Há inclusive a construção, baseada em nanofios, de nanogeradores de corrente contínua (WANG et al., 2007; WANG; SONG, 2006), que poderão talvez no futuro alimentar nanorobôs que, por sua vez, poderão ser empregados na medicina. Ainda na área de geração de energia, há aplicações de nanofios como anodos em baterias de íons de Lítio, proporcionando altas capacidades de carga, boa retenção de capacidade após vários ciclos e alta taxa de carregamento (LI; TAN; WU, 2008; KIM; CHO, 2008; CUI et al., 2008; CHAN; ZHANG; CUI, 2008). O uso de nanofios também proporciona o desenvolvimento de baterias de alta performance totalmente flexíveis (LIU et al., 2012), o que pode revolucionar a indústria eletrônica e, por fim, nanobaterias (HUANG et al., 2010), que junto aos nanogeradores, podem levar a uma futura revolução da medicina.

Nas últimas décadas devido, entre outros fatores, ao efeito estufa, um grande esforço vem sendo feito para o desenvolvimento de tecnologias que ajudem a prevenir a degradação do meio ambiente. Pode-se dizer que o carro chefe dessas tecnologias, são as células solares, que são fontes de energia limpa e renovável. Porém, as tecnologias de célula solar existentes atualmente, baseadas em filmes de Silício, apresentam certas desvantagens que podem tornar inviável seu uso em larga escala. A primeira desvantagem está relacionada ao custo. Apesar de o Silício ser o material mais abundante na Terra, o que o torna extremamente barato, custando entre *US\$1,75 - US\$2,30* o quilograma, este é também um material bastante impuro. Os processos empregados para que se obtenha Silício com o nível de pureza necessário para a construção de células solares eficientes, eleva seu custo para entre *US\$20 e US\$30* por quilograma (GARNETT; YANG, 2008). Outra desvantagem é a necessidade de uma área de coleta de luz solar muito grande, o que aliado ao alto custo do Silício purificado, torna muito cara a sua utilização em grande escala, impedindo

assim a popularização desta tecnologia. Uma saída para se resolver esse problema é a utilização de nanofios na construção de células solares. Com isso, não se espera que haja um aumento na eficiência máxima das células solares, mas sim a redução da quantidade de material necessário para construção de células com o mesmo potencial de captação, isso devido à sua enorme razão de área superficial por volume. Outro ponto positivo é o fato de a geometria dos nanofios aumentar a tolerância a defeitos (GARNETT et al., 2011; KEMPA et al., 2008), o que torna possível o uso de Silício de menor pureza, reduzindo drasticamente os custos.

Claro que não se deve olhar somente para o Silício, como matéria-prima para construção de células solares. Outros materiais também apresentam características favoráveis para este uso, como é o caso do Óxido de zinco ( $ZnO$ ) (LAW et al., 2005; BAXTER; AYDIL, 2005). Um outro material com grande potencial para uso em células solares é o fosfeto de zinco ( $Zn_3P_2$ ). Semicondutor  $II - V$  tipo-p com *gap* direto em torno de  $1,5 eV$ . Algumas vantagens desse material incluem o baixo custo de produção devido à abundância de  $Zn$  e  $P$ , um grande coeficiente de absorção óptica ( $> 10^4 cm^{-1}$ ) (YANG et al., 2007; BHUSHAN; CATALANO, 1981) e processo de fabricação totalmente amigável ao meio ambiente, pois não utiliza nenhum catalisador tóxico. Apesar de todo esse potencial, os estudos desse material se concentram principalmente na sua forma policristalina, sendo ela *bulk* ou filmes finos. Pouco se tem feito com este material em matéria de nanofios. Assim, este trabalho vem tentar preencher parte desta lacuna com o desenvolvimento de uma rota de síntese reprodutível capaz de gerar nanofios de  $Zn_3P_2$  de alta qualidade cristalina e verificar suas propriedades de transporte eletrônico.

No próximo Capítulo, serão apresentadas as teorias relacionadas à síntese dos nanofios de  $Zn_3P_2$  à caracterização eletrônica, além de uma discussão referente aos contatos metal-semicondutor. No Capítulo 2, serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na síntese, caracterização estrutural dos nanofios, construção de dispositivos e caracterização eletrônica destes. No Capítulo 3, serão apresentados os resultados e discussões referentes às propriedades observadas. Por fim, no Capítulo 4 serão apresentadas as conclusões e perspectivas futuras para a continuidade deste trabalho.

# 1 Referenciais Teóricos

Neste capítulo serão discutidas brevemente as propriedades do  $Zn_3P_2$  e as bases teóricas necessárias para se compreender o processo de síntese e de transporte eletrônico em nanoestruturas semicondutoras, além de uma discussão sobre as propriedades de contatos metal-semicondutor, já que esses são essenciais para que os nanofios possam ser conectados aos instrumentos de medida e para o desenvolvimento de dispositivos.

## 1.1 Fosfeto de Zinco - $Zn_3P_2$

Como já citado na Introdução, o fosfeto de zinco ( $Zn_3P_2$ ) é um composto semicondutor  $II - V$  tipo-p de *gap* direto, ou seja, o mínimo de sua banda de condução coincide com o máximo de sua banda de valência, que conforme mostrado no diagrama de bandas na Figura 1a, ocorre no ponto  $\Gamma$  localizado no centro da primeira Zona de Brillouin. O valor de seu *gap* de  $1,5 eV$  em  $300 K$  encontra-se na região próxima ao infravermelho, isso implica que uma célula solar construída com este material, seria capaz de coletar praticamente todos os comprimentos de onda emitidos pelo sol, que tem faixa de emissão entre  $350 nm$  e  $900 nm$  com pico de emissão em torno de  $500 nm$ , como mostrado no espectro de emissão solar na Figura 1b. O  $Zn_3P_2$  cristaliza numa estrutura tetragonal com  $c/a \approx 1,414$ , mas apresenta uma rede pseudocúbica (MISIEWICZ, 1990). A Figura 1c mostra a complicada estrutura cristalina do  $Zn_3P_2$ , com sua célula unitária tetragonal. Além dos já citados *gap* direto e alto índice de absorção óptica, outra característica que faz do  $Zn_3P_2$  um promissor material para aplicações fotovoltaicas é seu elevado comprimento de difusão de portadores, em torno de  $13 \mu m$  (MISIEWICZ, 1981; WYETH; CATALANO, 1979), o que resulta em uma alta eficiência de coleta de corrente. Sua condutividade tipo-p está associada à presença de defeitos devido à vacâncias ionizadas de zinco e à presença de átomos de Fósforo intersticiais (CATALANO; HALL, 1980; MIROWSKA; MISIEWICZ, 1992).

Outro motivo relevante que torna o  $Zn_3P_2$  um material interessante para o desenvolvimento de dispositivos é a baixa temperatura de síntese. A temperatura de crescimento das amostras é um dos principais fatores da eletrônica baseada em nanofios, pois tem consequências importantes na morfologia, estrutura e na possibilidade de integração com outros dispositivos. Baixas temperaturas de síntese são extremamente vantajosas, pois ajudam a evitar defeitos durante o crescimento, deformações e minimizam a difusão de dopantes. Além disso, levando-se em conta a possibilidade de integração com outras tecnologias, baixas temperaturas podem permitir o processo de integração de maneira mais simples. Independentemente dos materiais a serem estudados é imprescindível a

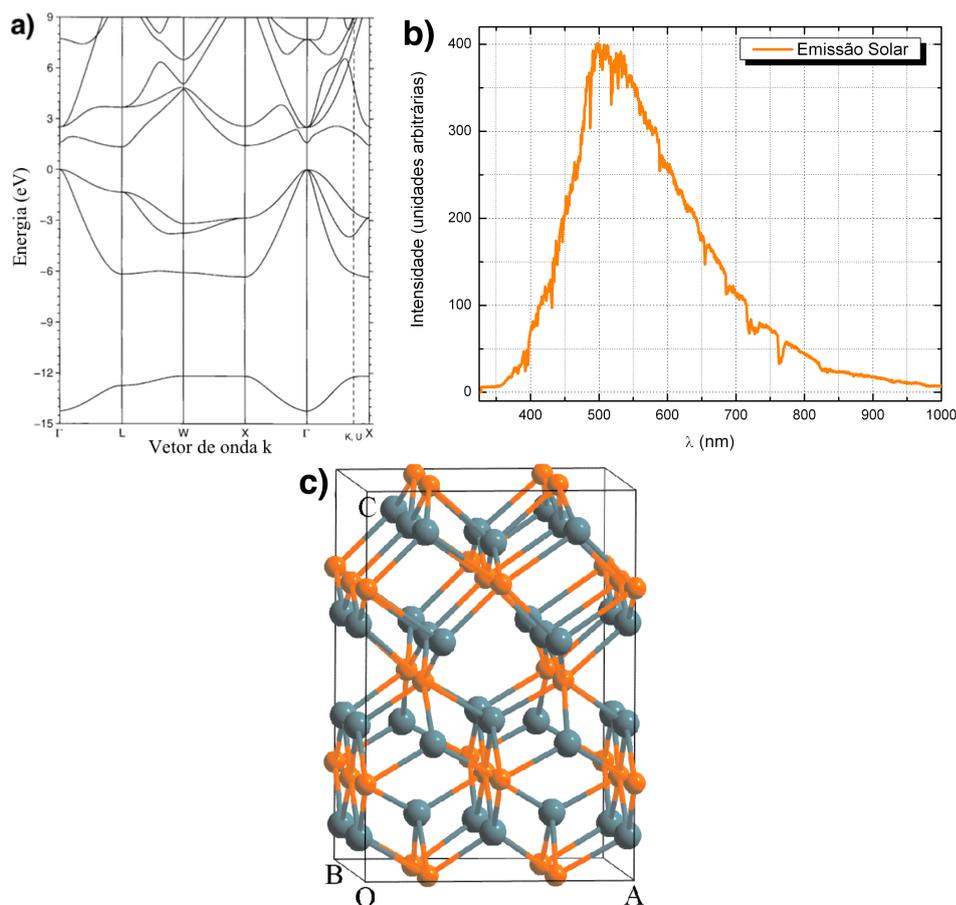


Figura 1 – **a)** Diagrama de bandas do composto  $Zn_3P_2$  onde pode-se ver seu *gap* direto de  $1,5 eV$  no ponto  $\Gamma$ . Retirado de (LIN-CHUNG, 1971). **b)** Espectro de emissão solar. Medido pelo autor na disciplina F740 - Métodos de Física Experimental III, ministrada pelo Prof. Dr. Richard Landers no segundo semestre de 2013, IFGW-Unicamp. **c)** Célula unitária onde os átomos de zinco estão ilustrados em cinza e os átomos de Fósforo em laranja. Retirado de (YIN; YAN, 2013).

necessidade de investigações na área de nanoestruturas tendo como objetivo o ganho de conhecimento em aspectos básicos bem como a proposição e construção de novos e mais eficientes dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

## 1.2 Método Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

Os nanofios de  $Zn_3P_2$  são crescidos pelo método conhecido por Vapor-Líquido-Sólido (VLS), primeiramente reportado por Wagner e Ellis em 1964 (WAGNER; ELLIS, 1964) no qual trataram do crescimento de *whiskers* de Silício utilizando uma impureza como catalisador. Este método auto-organizado consiste na evaporação dos precursores sólidos do nanofio e a deposição destes, utilizando um gás de arraste, sobre substratos cobertos por um catalisador como ilustrado na Figura 2. O catalisador servirá como sítio preferencial de crescimento, pois devido ao grande coeficiente de acomodação em sua

superfície, proporciona a rugosidade em escala atômica necessária para a incorporação dos átomos dos precursores na fase líquida (WACASER et al., 2009). Levando-se em conta que a evaporação se dá de forma contínua e uniforme, a absorção dos materiais precursores pela gota catalisadora irá supersaturá-la.

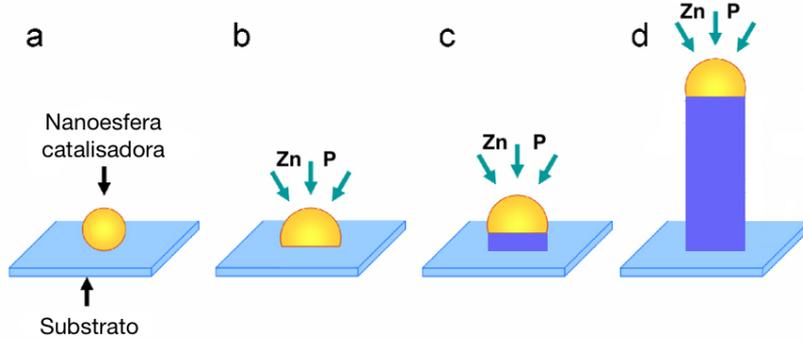


Figura 2 – Esquema do crescimento de um nanofio pelo mecanismo VLS. **a)** Nanoesferas catalisadoras são depositadas sobre o substrato e **b)** agem como sítios preferenciais de deposição do material. Após atingirem a supersaturação, **c)** forma-se um núcleo e **d)** inicia-se o crescimento de um monocristal com diâmetro limitado pela nanoesfera. Adaptado de (JOYCE et al., 2009).

Na configuração de supersaturação, a gota líquida terá uma alta energia livre de *Gibbs*. Para minimizar essa energia ocorrerá a segregação do excesso de reagentes dissolvidos formando uma interface líquido-sólido na base da gota. Enquanto os materiais precursores continuarem chegando à gota e a mantendo supersaturada, essa segregação também continuará e assim haverá o crescimento de um nanofio monocristalino com diâmetro limitado pelo diâmetro da gota líquida. A variação da energia livre de *Gibbs* por unidade de volume da fase sólida é dada por

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln (1 + \sigma), \quad (1.1)$$

onde  $C$  é a concentração do soluto,  $C_0$  a solubilidade,  $\Omega$  é o volume atômico e  $\sigma$  é a supersaturação definida por  $\frac{C-C_0}{C_0}$ . Quando não há supersaturação ( $\sigma = 0$ ),  $\Delta G_v = 0$  e nada ocorre. Quando  $\sigma > 0$ , a variação da energia livre será negativa e haverá a nucleação espontânea do material. Considerando esses núcleos esféricos de raio  $r$ , a variação da energia volumétrica é dada por

$$\Delta \mu_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v. \quad (1.2)$$

Para que haja a formação do núcleo, deve ocorrer a minimização da energia livre de *Gibbs* volumétrica. Isso implica no aumento da energia superficial dada por

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma, \quad (1.3)$$

onde  $\gamma$  é a energia superficial por unidade de área. Finalmente a energia total necessária para a formação do núcleo é

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s. \quad (1.4)$$

O núcleo recém formado somente será estável se ultrapassar um raio crítico  $r_c$  que podemos encontrar minimizando a Equação 1.4:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \Rightarrow r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}. \quad (1.5)$$

Considerando o raio do núcleo menor que  $r_c$ , este se dissolverá na solução reduzindo a energia livre de *Gibbs*, enquanto um núcleo com raio maior que  $r_c$  será estável e continuará crescendo dando origem assim a um nanofio. Substituindo  $r_c$  na Equação 1.4 temos

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}, \quad (1.6)$$

que é a energia crítica necessária para que a formação do núcleo ocorra (HUANG; TU, 2013).

### 1.3 Propriedades de Transporte

Quando tratamos de cristais, estamos considerando estruturas onde os átomos estão periodicamente ordenados de forma perfeita. Porém em um cristal real existem defeitos intrínsecos como deslocamentos de átomos ou mesmo a falta de algum átomo na rede. Esses defeitos quebram a periodicidade da rede e geram um desbalanço local de cargas que darão origem a novos níveis de energia. Alguns defeitos podem gerar níveis extras dentro do *gap*. Esses níveis levam o nome de níveis localizados (SINGH, 1993).

Vamos considerar um cristal onde a densidade de defeitos é pequena de modo que cada defeito possa ser tratado independentemente. A função de onda associada a cada defeito pontual é da forma

$$\psi \propto e^{-\alpha r}, \quad (1.7)$$

onde  $\alpha^{-1}$  é o comprimento de localização que determina a posição espacial do estado

localizado. A condução no cristal pode ocorrer de duas maneiras: excitação térmica onde o portador recebe energia térmica suficiente para saltar da banda de valência para a banda de condução; e por *hopping* onde os portadores saltam de um estado localizado a outro.

No primeiro caso a energia térmica do sistema é suficiente para promover portadores dos estados ao redor do nível de *Fermi* para a banda de condução onde poderão se locomover livremente, porém com uma taxa de espalhamento maior do que em um material totalmente cristalino. Essa maior taxa de espalhamento faz com que os portadores percam energia e sejam novamente aprisionados deixando de participar da condução. O número de portadores (considerando elétrons) excitados termicamente é dado aproximadamente por (ROCKETT, 2007)

$$n = k_B T N(E_C) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1.8)$$

onde  $\Delta E$  é a diferença entre o fundo da banda de condução ( $E_C$ ) e o nível de *Fermi* e  $N(E_C)$  é a densidade de estados na banda de condução. A condutividade por excitação térmica terá uma dependência exponencial com o inverso da temperatura dada por (SINGH, 1993)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right). \quad (1.9)$$

O processo de condução térmica é predominante em altas temperaturas, quando há energia térmica suficiente para a promoção de portadores para a banda de condução. Em baixas temperaturas esse mecanismo é menos importante e a condução por *hopping* começa a aparecer.

Nesse mecanismo o portador salta de um estado localizado para outro estado vazio próximo acima do nível de *Fermi*. A probabilidade desse salto ocorrer é dada pela sobreposição das funções de onda e da dispersão de energia ( $\Delta E$ ) dos dois estados envolvidos. Assim

$$P \propto \exp\left(-2\alpha r - \frac{\Delta E'}{k_B T}\right). \quad (1.10)$$

onde  $r$  é a distância espacial entre os dois estados. Quando  $\frac{\Delta E'}{k_B T} \ll 2\alpha r$ , a probabilidade  $P$  de salto se torna máxima quando  $r$  é mínimo, ou seja, o portador saltará para um estado localizado mais próximo. Esse mecanismo de condução tem o nome de *Hopping para Primeiros Vizinhos* (*Nearest Neighbour Hopping - NNH*) e a condutividade ocorre por saltos termicamente ativados caracterizada por uma energia de ativação constante  $\Delta E$  da mesma forma da Equação 1.9. Essa energia de ativação é interpretada como a

energia necessária para o portador transpor o potencial de *Coulomb* existente entre o estado ocupado e o não ocupado (SATO et al., 2000). Esse mecanismo é predominante em materiais dopados ou caracterizados por quantidades apreciáveis de estados localizados devido a uma maior densidade de defeitos.

Outro caso do mecanismo de transporte por *hopping* ocorre quando o termo de energia da Equação 1.10 não é desprezível em relação ao termo espacial, o que ocorre para baixas temperaturas ou quando há uma grande dispersão de estados em energia. Assim a probabilidade de salto será máxima quando todo o argumento da exponencial da Equação 1.10 for mínimo e o portador não mais saltará para o estado vizinho não ocupado, mas sim para um estado não ocupado espacialmente mais distante porém dentro da faixa de energia  $\Delta E$ . Este mecanismo recebe o nome de *Hopping de Alcance Variável* (*Variable Range Hopping - VRH*).

Considerando a densidade de estados para uma partícula em um sistema tridimensional temos

$$N(E) = \frac{3}{4\pi r^3 \Delta E}, \quad (1.11)$$

então minimizando o termo exponencial da Equação 1.10 temos

$$\frac{d}{dr} \left( 2\alpha r + \frac{3}{4\pi r^3 N(E) k_B T} \right) = 0 \Rightarrow r_{min} = \left( \frac{9}{8\pi \alpha N(E) k_B T} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (1.12)$$

Por fim, substituindo as Equações 1.11 e 1.12 em 1.9 temos a condutividade para o mecanismo *VRH*

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( \frac{T}{T'} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (1.13)$$

onde  $T' = \frac{5,7\alpha^3}{k_B N(E)}$ . Esse mecanismo foi proposto por *Mott* em 1968 (MOTT, 1968) e ocorre em semicondutores desordenados a baixas temperaturas. Juntando-se a isso o fato de os estados eletrônicos serem uniformemente distribuídos, a teoria *VRH* supõe uma densidade de estados constante ao redor do nível de *Fermi*. Outro ponto previsto pela teoria de *Mott* é que a distância média do salto ( $r_{med}$ ) deve ser maior que a separação do defeito vizinho e muito maior que o raio de localização  $\alpha^{-1}$ . Esse raio médio é dado por (GANTMAKHER, 2005)

$$r_{med} = a_0 \left( \frac{9}{8\pi\beta} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{T'}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.14)$$

onde  $a_0$  é o raio de *Bohr*.

Pode-se analogamente determinar a condutividade para sistemas de dimensões menores. Assim se pode escrever uma equação geral da forma

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T'}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}, \quad (1.15)$$

onde  $d$  é a dimensão do sistema.

Experimentalmente, é mais fácil de se medir a resistividade. A partir das Equações 1.15 e 1.9, tem-se que a resistividade para o mecanismo *VRH* é dada por

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T'}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}, \quad (1.16)$$

e a resistividade para o mecanismo de ativação térmica é dada por

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right), \quad (1.17)$$

A Figura 3 resume os diferentes mecanismos de transporte abordados nessa seção.

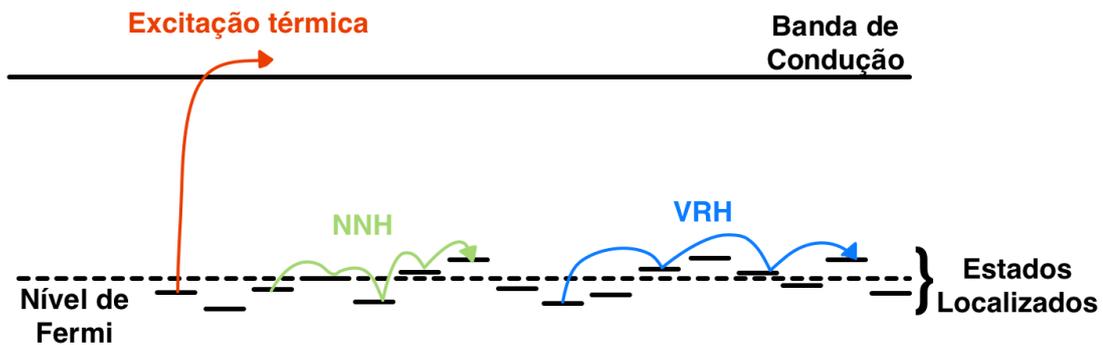


Figura 3 – No transporte por excitação térmica os portadores são promovidos para a banda de condução. No mecanismo *NNH* os portadores saltam para os estados desocupados vizinhos e no *VRH* os portadores saltam para estados desocupados espacialmente distantes.

Como se pode ver, os mecanismos de transporte apresentados nesta seção tem comportamentos bastante distintos o que torna a identificação de cada mecanismo mais evidente nos dados experimentais.

## 1.4 Contatos Metal-Semicondutor

Outro ponto importante de se levar em conta é o que ocorre quando se colocam em contato um metal e um semicondutor. Esse assunto é de fundamental importância, pois os contatos metálicos são parte fundamental dos dispositivos. Ao se colocar um metal e um semicondutor em contato, ocorre o deslocamento de cargas de um lado para o outro a fim de se estabelecer uma situação de equilíbrio. Com esse deslocamento de cargas, ocorre uma mudança nos níveis de energia na região do contato como será visto adiante.

Assumindo um semicondutor ideal, o tipo de contato irá depender da função trabalho (definida como a diferença entre o nível de vácuo e o nível de *Fermi*) do metal  $e\phi_m$  e da eletroafinidade (diferença entre o nível de vácuo e o fundo da banda de condução) do semicondutor  $e\chi_s$ . Considerando primeiramente um semicondutor tipo-n onde  $\phi_m > \phi_s$ , então o nível de *Fermi* do metal está abaixo do nível de *Fermi* do semicondutor. Ao se colocar os dois em contato, os níveis de *Fermi* de ambos devem se alinhar e a energia de vácuo na junção deve ser constante tanto do lado do metal quanto do semicondutor. Para garantir essas condições, elétrons do semicondutor irão se deslocar para o metal deixando para trás cargas positivas na região do contato (região de depleção  $W$ ). Como o metal tem uma densidade de elétrons enorme, seu nível de *Fermi* e seu padrão de bandas não deve se alterar com uma pequena variação da sua quantidade de elétrons. Esse deslocamento de cargas e alinhamento de níveis gera uma curvatura das bandas do semicondutor e o surgimento de uma barreira de potencial no contato. Essa barreira leva o nome de *Schottky* e é definida por

$$e\phi_b = e\phi_m - e\chi_s. \quad (1.18)$$

Os elétrons vindos do semicondutor para o metal irão enfrentar um potencial  $eV_{bi}$  na junção dado por

$$eV_{bi} = -(e\phi_m - e\phi_s). \quad (1.19)$$

A Figura 4 mostra um esquema dos níveis de energia antes e depois do estabelecimento do contato para um semicondutor tipo-n.

Considerando agora um semicondutor tipo-p, tem-se também o aparecimento de barreira para buracos se  $\phi_m < \phi_s$ . Neste caso ao se atingir o equilíbrio, elétrons se deslocarão do metal para o semicondutor deixando uma carga negativa na região do semicondutor próxima ao contato. Mais uma vez ocorre a curvatura das bandas e o aparecimento de uma barreira de potencial para buracos dada por

$$eV_{bi} = e\phi_s - e\phi_m, \quad (1.20)$$

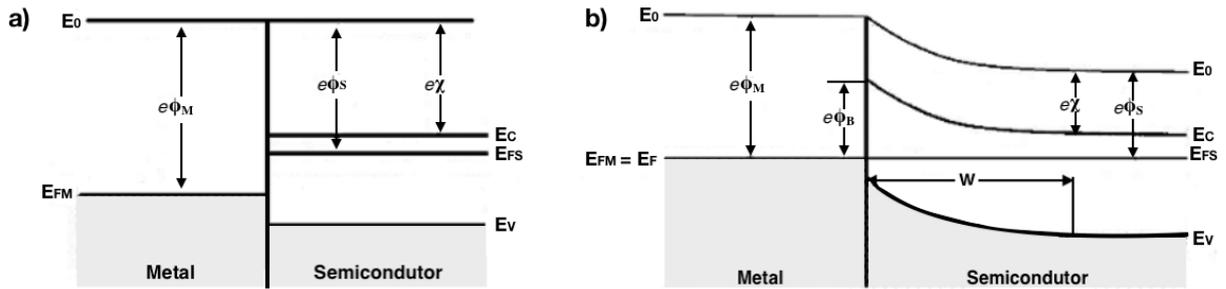


Figura 4 – **a)** Diagrama de bandas mostrando as posições dos níveis de *Fermi* do metal e do semiconductor tipo-n,  $E_{FM}$  e  $E_{FS}$  respectivamente.  $E_c$  e  $E_v$  são, respectivamente, o fundo da banda de condução e topo da banda de valência do semiconductor. **b)** Diagrama de bandas do contato em equilíbrio. Pode-se ver a curvatura das bandas do semiconductor e o aparecimento da barreira *Schottky*  $e\phi_b$  e da região de depleção  $W$ . Adaptado de (BERNARDO, 2017).

esta situação é ilustrada no esquema da Figura 5.

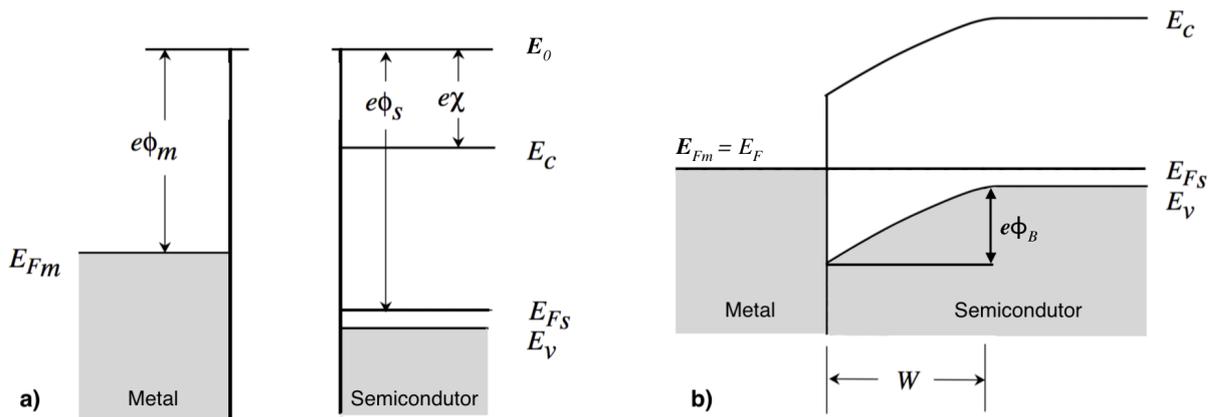


Figura 5 – **a)** Diagrama de bandas do metal e do semiconductor tipo-p. **b)** Diagrama de bandas do contato em equilíbrio mostrando a curvatura das bandas do semiconductor. Adaptado de (MISHRA; SINGH, 2007).

Como visto, a altura de barreira depende unicamente das propriedades dos materiais envolvidos, porém isso somente é válido para um sistema ideal. Quando se considera sistemas reais, tem-se que a altura de barreira *Schottky* geralmente é independente do metal utilizado. Isso ocorre devido aos níveis de defeito localizados no interior do *gap* na interface. Esses defeitos podem ser referentes a ligações químicas incompletas, vacâncias, formação de óxido ou mesmo à presença de uma interface bem definida entre o metal e o semiconductor. Esses níveis de defeito podem ser caracterizados por um potencial neutro  $\phi_0$  na interface tal que todos os estados abaixo de  $\phi_0$  estão ocupados. Se a densidade de estados localizados próximos de  $\phi_0$  for muito alta, uma grande quantidade de carga pode ser transferida do metal para o semiconductor sem que ocorra alteração na posição do nível

de *Fermi*. Esta situação é chamada de *pinning* do nível de *Fermi* (MISHRA; SINGH, 2007). Essa carga transferida ainda causará a blindagem do semiconductor, assim o alinhamento das bandas de energia ocorre em uma posição relativa aos estados de superfície sem sofrer influência do metal utilizado. Neste caso a altura de barreira será dada pelo Limite de *Bardeen* (BARDEEN, 1947)

$$e\phi_b = E_g - e\phi_0, \quad (1.21)$$

onde  $E_g$  é o *gap* do semiconductor. A Figura 6 mostra o esquema dos níveis de energia de em um contato metal-semicondutor real.

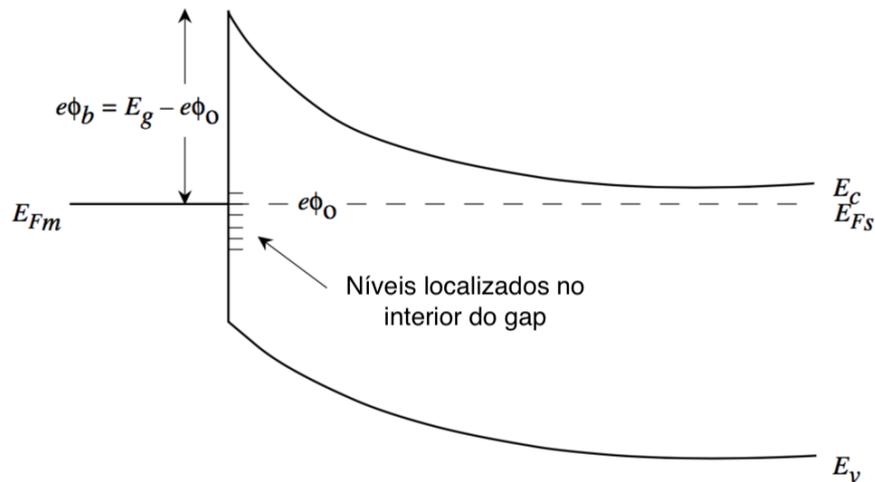


Figura 6 – Esquema de bandas de energia de um contato metal-semicondutor real mostrando níveis localizados gerados por defeitos na interface e a altura de barreira *Schottky*. Adaptado de (MISHRA; SINGH, 2007).

Quando a altura de barreira  $e\phi_b$  é nula ou negativa, os portadores podem fluir livremente pelo contato e a curva  $I \times V$  terá um comportamento linear, caracterizando assim um contato *ôhmico*. No caso de um semiconductor tipo-n, para que isso ocorra a função trabalho do metal deve ser próxima ou menor que a eletroafinidade do semiconductor e para o caso de um semiconductor tipo-p, a função trabalho do metal deve ser próxima ou maior que a soma da eletroafinidade e a energia do *gap* do semiconductor. Porém, mais uma vez, esse caso leva em conta um contato ideal e geralmente não reflete a realidade, pois pode haver ocorrido o *pinning* do nível de *Fermi* devido aos níveis de defeito.

Outra possibilidade para o estabelecimento de um contato *ôhmico* é através de tunelamento de portadores através da barreira. Neste caso a barreira *Schottky* pode ser alterada dopando-se o semiconductor próximo ao contato. Essa dopagem pode fazer com que a região de depleção se torne extremamente estreita, assim mesmo com uma barreira

de potencial os elétrons podem tunelar através dela. A Figura 7 mostra um esquema desta situação.

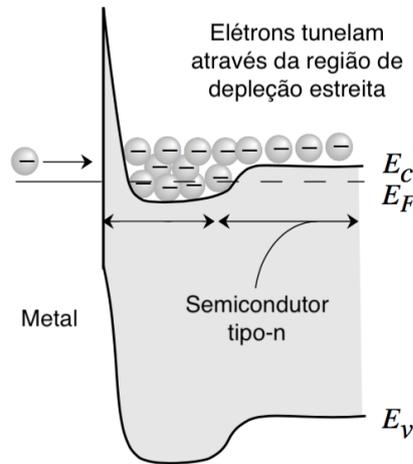


Figura 7 – Esquema de bandas de energia de um contato metal-semicondutor ôhmico onde a dopagem do semicondutor próximo ao contato reduz a região de depleção e gera uma barreira *Schottky* extremamente estreita, possibilitando que os elétrons possam tunelá-la. Adaptado de (MISHRA; SINGH, 2007).

A fabricação de um contato *ôhmico* geralmente ainda inclui um tratamento térmico que faz com que o metal depositado forme uma liga com o semicondutor desfazendo a interface bem definida entre os dois e reduzindo assim a densidade de defeitos no contato.

#### 1.4.1 Medidas de Duas e Quatro Pontas

O método de medida de resistência, e resistividade, de um semicondutor é feito aplicando-se uma corrente na amostra e medindo-se a queda de tensão nesta<sup>1</sup>. Pode-se fazer isso utilizando dois ou quatro pontos de contato na amostra.

No método de 2 pontas, a aplicação de corrente e medida da tensão ocorrem nos mesmos fios, conforme esquematizado na Figura 8a. Assim, a resistência total medida é dada por

$$R_{Total} = 2R_F + 2R_C + R, \quad (1.22)$$

onde  $R_F$ ,  $R_C$  e  $R$  são as resistências dos fios, contatos e amostra, respectivamente. A soma das resistências dos fios e dos contatos, variam tipicamente entre  $10 \text{ m}\Omega$  e  $100 \text{ m}\Omega$ .

<sup>1</sup> Ou aplicando-se uma tensão e medindo-se a corrente.

Quando este método é aplicado a semicondutores de baixa resistência (abaixo de  $100\ \Omega$ ), o erro em  $R$  devido à  $R_F$  e  $R_C$ , não pode ser desprezado. Assim, o método de duas pontas só é recomendável para medidas de amostras que apresentem alta resistência.

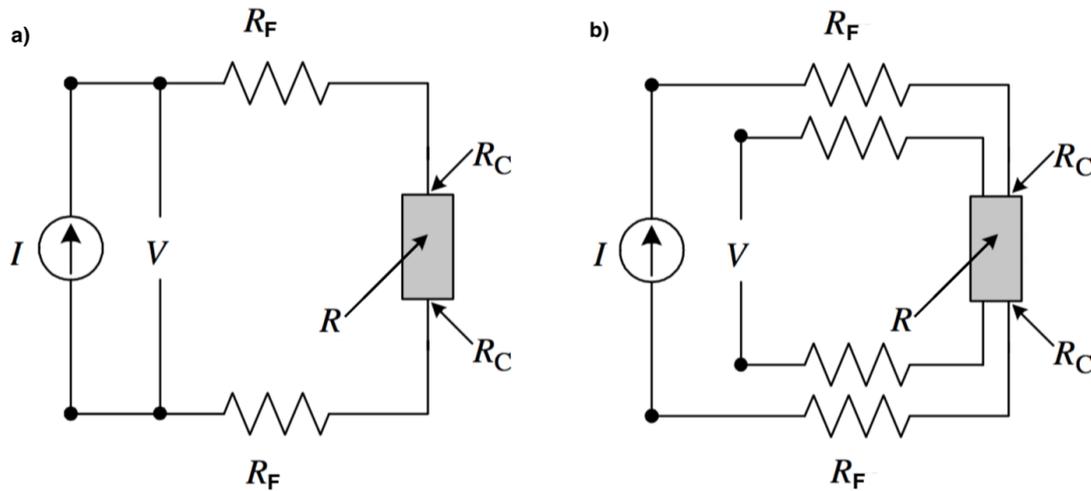


Figura 8 – Esquema de medida utilizando a) duas e b) quatro pontas.  $R_F$ ,  $R_C$  e  $R$  são as resistências dos fios, contatos e da amostra, respectivamente. Adaptado de (SCHRODER, 2006).

Já no método de quatro pontas, usa-se dois fios para a aplicação de corrente e outros dois para se medir a queda de tensão na amostra (Figura 8b). Desta forma a corrente que passa nos fios de medida é suficientemente pequena para que possa ser ignorada, sem gerar erros consideráveis na medida da resistência da amostra. Portanto, o método de quatro pontas é o indicado para a medida de amostras de baixa resistência.

## 1.5 Corrente Termicamente Estimulada (*TSC - Thermally Stimulated Current*)

A técnica de medidas de correntes termicamente estimuladas (*TSC*) consiste basicamente em resfriar um cristal semicondutor até uma temperatura  $T_0$  e irradiá-lo com luz de comprimento de onda próximo ao seu *gap*. Esse processo faz com que portadores sejam aprisionados em níveis localizados no interior do *gap* (*traps*). Em seguida retira-se o estímulo óptico, aplica-se uma tensão no dispositivo e este tem sua temperatura aumentada lentamente no escuro. Os portadores aprisionados nos *traps* serão termicamente excitados para a banda de condução (ou de valência no caso de buracos) gerando um aumento transiente na condutividade. Isso se mostra como picos localizados na curva de corrente por temperatura (CHEN; KIRSH, 2013; WRIGHT; ALLEN, 1966). A corrente no dispositivo durante o aquecimento obedece a equação (BERENGUE et al., 2012)

$$I_{TSC}(T) = I_0 N_c \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T} - \frac{N_c}{N_T \beta \tau} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) dT\right), \quad (1.23)$$

onde  $N_c$  é o número de elétrons na banda de condução (ou buracos na banda de valência),  $\Delta E$  é a energia de ativação necessária para liberar os portadores aprisionados,  $N_T$  é o número de *traps*,  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $\tau$  é o tempo de vida do portador.

Pode-se comprovar que os picos se referem a *TSC*, repetindo a medida no escuro sem a irradiação da amostra. Fazendo-se isso, os *traps* não serão preenchidos e portanto os picos *TSC* não aparecerão novamente na curva  $I \times T$ .

## 1.6 Fotocondutividade

Fotocondutividade se refere à condução elétrica resultante da excitação de portadores pela absorção de luz. Supondo que a condutividade<sup>2</sup> de um material semiconductor, sem excitação óptica, é dada por

$$\sigma_0 = en_0\mu_0, \quad (1.24)$$

onde  $n_0$  e  $\mu_0$  são a densidade e mobilidade de portadores, respectivamente.

Na presença de luz, a condutividade será

$$\sigma = en\mu, \quad (1.25)$$

onde  $\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma$ ,  $n = n_0 + \Delta n$  e  $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$ . Tem-se então que a fotocondutividade  $\Delta\sigma$  é dada por (BUBE, 2012)

$$\Delta\sigma = e(\mu_0\Delta n + n\Delta\mu), \quad (1.26)$$

o que mostra que a fotocondutividade pode ser gerada tanto pela variação da densidade  $\Delta n$  quando da mobilidade  $\Delta\mu$  dos portadores.

Expressando a variação da densidade de portadores  $\Delta n$  em função do tempo de vida  $\tau_n$ , tem-se

$$\Delta n = f\tau_n, \quad (1.27)$$

<sup>2</sup> Considerando, por simplicidade, que a condução é dominada por elétrons.

onde  $f$  é a taxa de excitação por volume por segundo. Diferenciando a Equação 1.27 tem-se

$$\delta(\Delta n) = \tau_n \delta f + f \delta \tau_n, \quad (1.28)$$

isto é, a variação do número de portadores pode ser gerada tanto pela variação  $f$  da taxa de excitação quanto do tempo de vida  $\tau_n$ . A variação do número de portadores devido a variação de  $f$  define o que pode-se chamar de fotocondutividade "normal". Uma variação de  $\tau_n$  junto com uma variação em  $f$  também pode ocorrer, já que os mecanismos que governam a taxa de recombinação, o que implica na variação de  $\tau_n$ , também podem se alterar com variações em  $f$ . Desta forma, três intervalos podem ser distinguidos:

$$\Delta n \propto f \quad ; \quad \tau_n \text{ constante, independente de } f \quad (1.29)$$

$$\Delta n \propto f^{<1} \quad ; \quad \tau_n \propto f^{-a}, \quad 0 < a < 1 \quad (1.30)$$

$$\Delta n \propto f^{>1} \quad ; \quad \tau_n \propto f^a, \quad a > 1. \quad (1.31)$$

O comportamento do  $\Delta n$  descrito na Equação 1.29 tem o nome de variação *linear* e ocorre em semicondutores típicos. O comportamento da Equação 1.30 leva o nome de variação *sublinear* e ocorre normalmente em isolantes e semicondutores com *traps*. Já o comportamento da Equação 1.31 leva o nome de *superlinear* e envolve processos de excitação e recombinação mais complexos que não serão discutidos aqui, mas podem ser encontrados na referência (BUBE, 2012).

Substituindo a Equação 1.27 na Equação 1.26 temos que a fotocondutividade  $\Delta\sigma$  será escrita como

$$\Delta\sigma = e(f\tau_n\mu_0 + n\Delta\mu). \quad (1.32)$$

Geralmente o primeiro termo da Equação 1.32 domina, assim pode-se aproximar a intensidade da fotocondutividade como proporcional a  $\tau_n\mu_0$ .

Outro ponto importante na caracterização de fotodispositivos é sua fotosensibilidade que pode ser descrita de três formas diferentes. A primeira considera a fotosensibilidade como uma propriedade do material e a descreve em termos do produto  $\tau\mu$ , sendo relacionada à variação da condutividade por fóton absorvido. A segunda forma recebeu o nome de *detectividade* e se relaciona à capacidade do fotodetector de detectar sinais de baixa intensidade equivalentes ao nível considerado.

Por fim, a fotosensibilidade pode ser descrita em função do ganho. Este é definido como o número de portadores que passam entre os contatos por fóton absorvido. Pode-se expressar o ganho como

$$G = \frac{\Delta i}{eF}, \quad (1.33)$$

onde  $\frac{\Delta i}{e}$  é o número de elétrons passando entre os contatos por segundo e  $F$  é o número total de fótons absorvidos por segundo que geram pares elétron-buraco.

## 2 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritas as principais técnicas experimentais utilizadas na síntese e caracterização dos nanofios de fosfeto de zinco. Também serão descritos os processos utilizados na fabricação de dispositivos baseados nesses nanofios e as técnicas de caracterização elétrica e eletrônica.

### 2.1 Síntese

As amostras de  $Zn_3P_2$  foram crescidas sobre substratos de  $Si$  cobertos com uma camada de  $500\text{ nm}$  de  $SiO_2$  (*Silicon Sense*, tipo-n,  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$ ). Primeiramente os substratos foram limpos quimicamente utilizando-se na sequência: isopropanol, acetona e metanol, todos à temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Em seguida os substratos foram lavados em etanol e secos com fluxo de  $N_2$ . Por fim foram submetidos à limpeza por plasma em alta intensidade ( $20\text{ W}$ ) por  $5\text{ min}$ . Após a limpeza, um filme fino da ordem de  $20\text{ \AA}$  de ouro (*Balzers, 99,99%*) foi depositado sobre os substratos. Fazendo-se um tratamento térmico em aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , o filme fino de ouro coalesce formando nanoesferas que agirão como sítios preferenciais para o crescimento do nanofio pelo método *VLS*.

A síntese dos nanofios foi feita utilizando-se dois diferentes métodos. No primeiro, massas iguais de  $Zn$  metálico e  $InP$  em pó foram misturados em um misturador mecânico por aproximadamente  $30\text{ min}$ . Em seguida os substratos e a mistura dos materiais precursores foram acomodados em um tubo de quartzo e este foi posicionado no interior de um reator CVD que apresenta um gradiente de temperatura conhecido (*Lindberg/Blue-M*). O tubo de quartzo foi inserido no reator de modo que os materiais precursores ficassem posicionados em seu centro, ponto onde a temperatura é máxima e igual à configurada no controlador de temperatura. Os substratos cobertos com as nanoesferas de ouro foram posicionados na região que apresentava temperatura ideal para a nucleação e crescimento dos nanofios (entre  $630^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ ) (KAMIMURA et al., 2013), como pode ser visto na Figura 9. O reator foi então evacuado até atingir a pressão de  $100\text{ mTorr}$ . Em seguida um gás de arraste foi inserido no tubo com um fluxo de  $140\text{ sccm}$  (*standart cubic centimeter per minute*) e após o interior do reator voltar à pressão ambiente, este foi programado para aquecer até  $850^\circ\text{C}$  em  $40\text{ min}$  e manter essa temperatura durante  $1\text{ h}$ . O gás de arraste utilizado foi uma mistura de  $He/H_2$  na proporção volumétrica 90:10. O hidrogênio é misturado ao hélio para que sejam preenchidas possíveis ligações eletrônicas não completas na superfície das amostras (KAMIMURA et al., 2013).

No segundo método, foi utilizado um reator CVD de 3 zonas (*Thermo Scientific Lindberg/Blue-M*) de forma que cada precursor e os substratos ficassem em zonas de

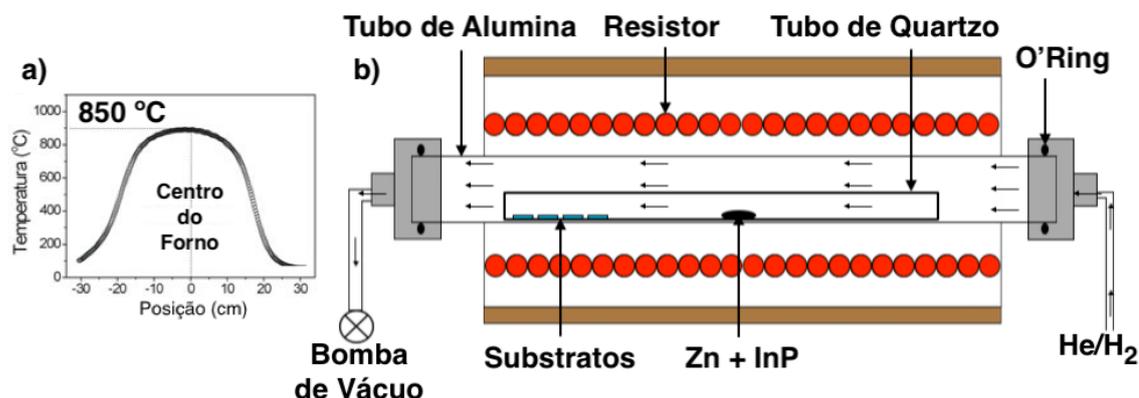


Figura 9 – a) Perfil de temperatura no interior do reator CVD e b) esquema do reator mostrando como os materiais da síntese são acomodados. O perfil de temperatura do reator foi adaptado de (GOUVEIA, 2016).

temperaturas independentes. Como a temperatura de cada zona do reator é controlada individualmente, foi possível fazer o tratamento térmico necessário para a formação das nanoesferas junto ao processo de síntese. Também pôde-se ter um controle maior na evaporação dos materiais precursores. Após diversas tentativas com diferentes temperaturas, encontramos que as temperaturas ideais de cada zona seriam de 870 °C, 750 °C e 630 °C respectivamente para o *InP*, *Zn* e os substratos (WU et al., 2011a), conforme mostrado na Figura 10.

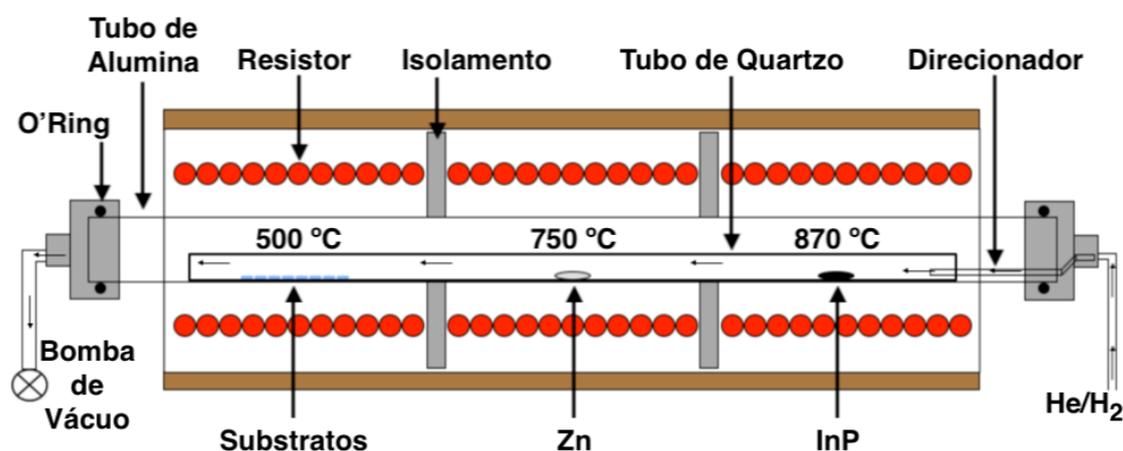
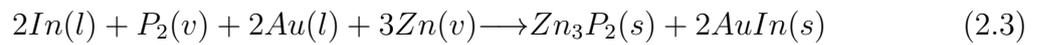
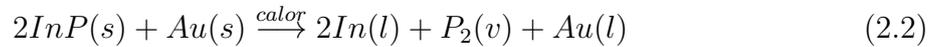


Figura 10 – Esquema do reator CVD de 3 zonas com suas respectivas temperaturas e posições dos materiais precursores.

Cada zona foi aquecida individualmente de modo que alcançassem as temperaturas finais em 40 min e as mantivessem por 1 h. O gás de arraste foi o mesmo utilizado no primeiro método com fluxo de 150 sccm direcionado no interior do tubo de quartzo.

A reação química responsável pelo crescimento dos nanofios é descrita pelas seguintes equações (KAMIMURA et al., 2013):



Pode-se identificar, nas equações acima, todas as etapas de crescimento do nanofio pelo método *VLS*. Tem-se a formação do *Zn* e *P* na forma de vapor e, após a adsorção destes pelas nanoesferas de ouro, a formação da gota líquida supersaturada. Por fim os materiais se precipitam e se solidificam formando o fosfeto de zinco ( $Zn_3P_2$ ) e ocorre a sobra da liga *AuIn*.

## 2.2 Caracterização Estrutural

Nesta seção serão discutidas brevemente as técnicas utilizadas na caracterização estrutural dos nanofios de  $Zn_3P_2$ .

### 2.2.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos, onde analisando-se a interação da amostra com um feixe de raios-X podemos obter informações a respeito da estrutura cristalina do material. Ao incidir um feixe de raios-X de comprimento de onda  $\lambda$  sobre uma amostra, a radiação é espalhada pelos elétrons dos átomos que formam o material. Considerando que os átomos estão dispostos em planos paralelos igualmente espaçados por uma distância  $d$  e que a radiação incidente sofre espalhamento elástico, ou seja, não há alteração no comprimento de onda espalhado, pequenas frações da radiação incidente serão refletidas pelos planos atômicos. Quando a diferença de caminho óptico das ondas refletidas for um número inteiro do comprimento de onda, haverá interferência construtiva dessas ondas refletidas (KITTEL, 2005). Variando-se o ângulo de incidência do feixe de raios-X (ou seu comprimento de onda  $\lambda$ ), teremos padrões de reflexão que são característicos de cada material. A condição para reflexão construtiva da radiação é descrita pela lei de Bragg (BRAGG; BRAGG, 1913)

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (2.4)$$

onde  $n$  é um número inteiro e  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios-X. A Figura 11 mostra um esquema geométrico da lei de Bragg.

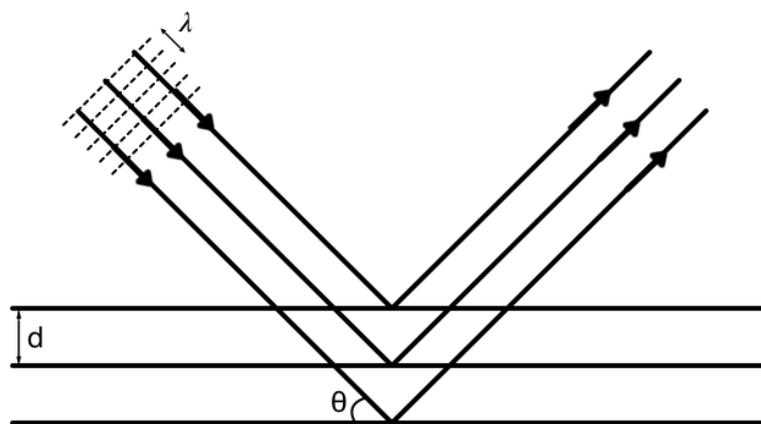


Figura 11 – Uma radiação de comprimento de onda  $\lambda$  incide com um ângulo  $\theta$  sobre uma estrutura cristalina e é refletida pelos planos atômicos desta. Quando  $\theta$  é tal que a lei de *Bragg* é satisfeita, temos interferência construtiva entre as ondas refletidas.

As medidas de DRX que serão apresentadas no próximo capítulo, foram feitas usando um difratômetro *Rigaku DMAX 2500PC*, 40 *kV*, 150 *mA*, com a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre, que tem comprimento de onda  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Esse difratômetro é um equipamento multi-usuários instalado no *DF/UFSCar*.

### 2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma técnica muito importante na caracterização de materiais é a microscopia eletrônica de varredura (*SEM*, sigla em inglês para *Scanning Electron Microscope*). Com ela podemos determinar morfologia, homogeneidade, visualização de defeitos superficiais e, no caso da nanotecnologia, as dimensões das estruturas estudadas. O funcionamento do microscópio eletrônico é análogo ao de um microscópio óptico, porém este utiliza elétrons no lugar de luz visível. Os elétrons são emitidos termicamente por um filamento de tungstênio e acelerados por um potencial de aproximadamente 20 *kV*. O feixe eletrônico é então colimado por lentes magnéticas e focado sobre a amostra por lentes objetivas. O ponto focado é varrido pelo feixe e os elétrons secundários emitidos pelos átomos do material no ponto de foco são captados por detectores. A análise desse sinal captado junto com a posição de varredura do feixe permite ao *software* do microscópio compor uma imagem ponto a ponto da amostra que se quer observar.

A Figura 12a mostra um esquema simplificado do funcionamento de um microscópio de varredura. As imagens apresentadas neste trabalho foram capturadas usando um microscópio *JEOL JSM 6510* com resolução de poucos nanômetros instalado no *NanO LaB-DF/UFSCar*.

### 2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

Outra técnica de microscopia muito útil é a microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*, sigla para *Transmission Electron Microscope*). Diferentemente da *SEM*, a *HRTEM* (*High Resolution TEM*) possui resolução atômica e podemos obter informações da estrutura cristalina do material, como distância interplanar e direção cristalográfica de crescimento. Neste equipamento, os elétrons também são emitidos termicamente por um filamento de tungstênio e acelerados por um potencial que pode ir de 200 *kV* a 400 *kV*. O feixe passa por um conjunto de lentes magnéticas e incide sobre a amostra atravessando-a. O feixe transmitido passa então por um conjunto de lentes objetivas, que são responsáveis pelo ajuste de ampliação, e forma uma imagem em uma tela fluorescente. Uma câmera *CCD* digitaliza essa imagem. Como o feixe de elétrons tem que atravessar a amostra, esta deve ser preparada sobre um suporte especial que consiste em uma grade de cobre (*400 Mesh*). A Figura 12b mostra um esquema simplificado do funcionamento de um *TEM*.

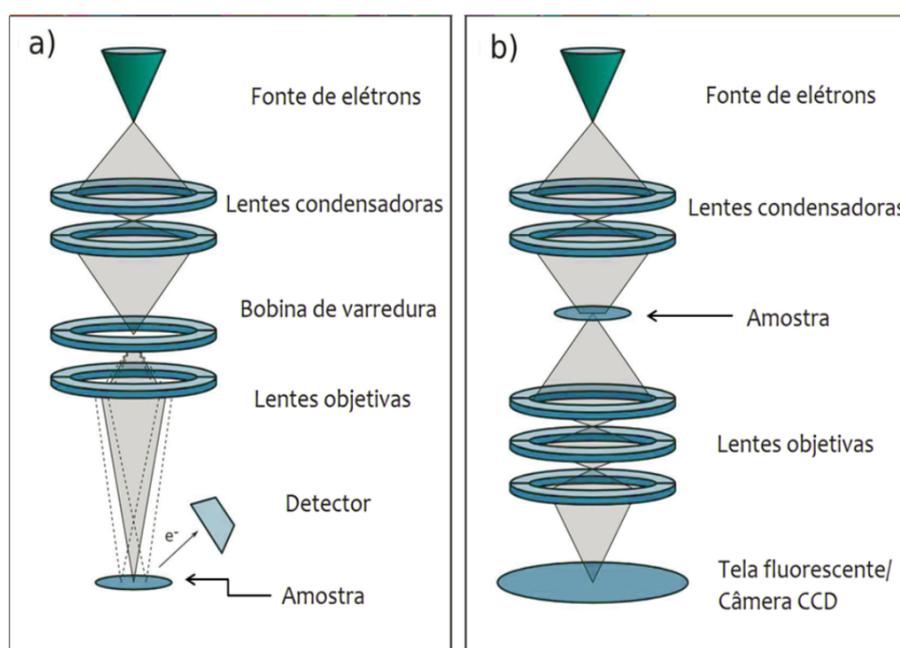


Figura 12 – Diagrama esquemático de um a) Microscópio Eletrônico de Varredura e de um b) Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (KAMIMURA, 2012).

O microscópio utilizado na captura das imagens de alta resolução apresentadas aqui foi um *FEI Tecnai G2* instalado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica *LIEC* do Departamento de Química da *UFSCar*.

### 2.2.4 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (*EDS*, sigla para *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) é uma técnica analítica que nos permite determinar a

composição química dos materiais. Funciona da seguinte forma: um feixe de elétrons é varrido sobre uma determinada área da amostra que se deseja estudar. O feixe incidente é espalhado inelasticamente na amostra e retira elétrons das camadas internas dos átomos. Quando elétrons de camadas mais externas decaem para preencher os estados vazios, emitem fótons de raios-X com energia característica de cada material. Assim, pela análise e contagem dos fótons emitidos é possível determinar quais átomos estão presentes no material e suas proporções.

Como esta técnica depende de um feixe de elétrons, o sistema de análise de *EDS* costuma vir acoplado em microscópios eletrônicos. Os espectros de *EDS* apresentados neste trabalho foram coletados usando um *FEG-SEM Zeiss Supra 35* instalado no *LIEC-DQ/UFSCar*. O *FEG* na sigla vem de *Field Emission Gun* que é o método utilizado para emissão do feixe de elétrons. Diferentemente de um *SEM* onde os elétrons são emitidos termicamente de um filamento de tungstênio, em um *FEG-SEM* os elétrons são emitidos aplicando-se um elevado campo elétrico (até  $10\text{ kV/nm}$ ) próximo da ponta do filamento de tungstênio. Assim o *FEG-SEM* gera um feixe eletrônico mais intenso, o que melhora a resolução e ampliação do microscópio.

## 2.3 Construção de Dispositivos

Devido à grande dificuldade de se manipular estruturas nanométricas, a construção de dispositivos foi feita usando técnicas de litografia óptica. Os dispositivos fabricados foram de um único nanofio. Embora esse tipo de dispositivo não seja adequado para uso comercial, é de fundamental importância para o estudo das propriedades físicas do material. Os dispositivos foram fabricados sobre substratos de Silício limpos por limpeza química e por plasma<sup>1</sup>.

O processo de fabricação começa com a dispersão dos nanofios em isopropanol. A solução resultante é agitada por ultrassom por cerca de  $30\text{ min}$  e, em seguida, é deixada "descansando" por até  $48\text{ h}$  para que os fios com dimensões micrométricas decantem, deixando assim os nanofios suspensos na solução. Em seguida utilizou-se uma micropipeta para depositar de  $1\ \mu\text{l}$  a  $2\ \mu\text{l}$  dessa solução sobre os substratos limpos. Após a evaporação do isopropanol, os nanofios ficam aderidos ao substrato por forças de *van der Waals*. Sobre esse substrato é depositada uma gota de fotoresiste *Shipley S-1805* e, em seguida, o substrato é colocado em um *spinner (Laurell, WS 400)* de alta rotação de forma que um filme homogêneo de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  de espessura de fotoresiste se forme sobre o substrato. O fotoresiste é composto por um polímero sensível à luz ultravioleta. Quando este é iluminado, há a quebra das moléculas do polímero e este se torna solúvel a um

<sup>1</sup> O substrato sobre o qual foram crescidos os dispositivos é do mesmo tipo utilizado na síntese. Suas especificações técnicas e o procedimento de limpeza são os mesmos descritos na Seção 2.1.

determinado solvente (revelador *Shipley MIF-319*). Assim podemos imprimir um padrão sobre o substrato iluminando-o através de uma máscara.

Os dispositivos fabricados durante este trabalho foram feitos utilizando um sistema de litografia comercial *Durham MicroWriter ML<sup>®</sup> Baby Plus*. Com esse equipamento, pode-se localizar a posição do nanofio que se deseja utilizar e desenhar o padrão de contatos que mais se adequa a cada situação. Esse padrão é desenhado em um *software* de desenho vetorial (CAD) e, em seguida, carregado no *software* do equipamento, que imprime esse padrão sobre o substrato com um *laser* de 442 nm e resolução de até 0,6  $\mu\text{m}$ . A Figura 13e-f mostra em detalhe os componentes deste equipamento. Após a sensibilização do fotoresiste, os substratos são mergulhados no revelador até que se possa ver a superfície do substrato<sup>2</sup>. Todo esse processo é feito em ambiente de sala limpa *ISO 8*.

Após a revelação foi evaporado sobre os substratos o metal que se deseja usar como contato. A evaporação foi feita utilizando uma evaporadora *Edwards Auto 306* e foram fabricados dispositivos com contatos de prata e níquel, pois estes metais são os de mais fácil manipulação dentre os que formam contatos ôhmicos com o fosfeto de zinco (WYETH; CATALANO, 1980). A última etapa do processo é retirar o metal que não faz parte do contato, esse processo é chamado de *lift-off* e é feito banhando-se os substratos em acetona aquecida entre 85 °C e 100 °C. A Figura 13a-d mostra um esquema do processo todo de litografia.

Depois que os dispositivos estão prontos todos são testados individualmente para se verificar o estabelecimento dos contatos. Esse teste é feito conectando-se o dispositivo aos instrumentos de medida através do micromanipulador e levantando-se curvas de corrente por tensão conforme descrito na Seção 2.4.1. A Figura 14 mostra um dispositivo pronto e o equipamento utilizado no teste de contatos.

Caso não haja estabelecimento dos contatos, pode-se resolver isso, em alguns casos, submetendo os dispositivos a um tratamento térmico. Esse tratamento térmico é feito em 300 °C por 10 *min* sob atmosfera de Nitrogênio.

## 2.4 Caracterização Eletrônica

Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas e os procedimentos de medida, na caracterização eletrônica dos dispositivos baseados em um único nanofio de  $Zn_3P_2$ . Todas as medidas descritas nesta seção foram feitas utilizando a montagem experimental mostrada na Figura 15.

<sup>2</sup> Geralmente nesta etapa se controla o tempo em que o substrato está mergulhado no revelador, porém em vários testes notou-se que esse tempo varia de acordo com o tempo que o revelador ficou no béquer aberto e quantos substratos já foram revelados naquela quantidade de revelador. Provavelmente, a eficiência do revelador decai com a quantidade de fotoresiste dissolvido. Assim os melhores resultados foram obtidos fazendo-se um controle visual do processo de revelação.

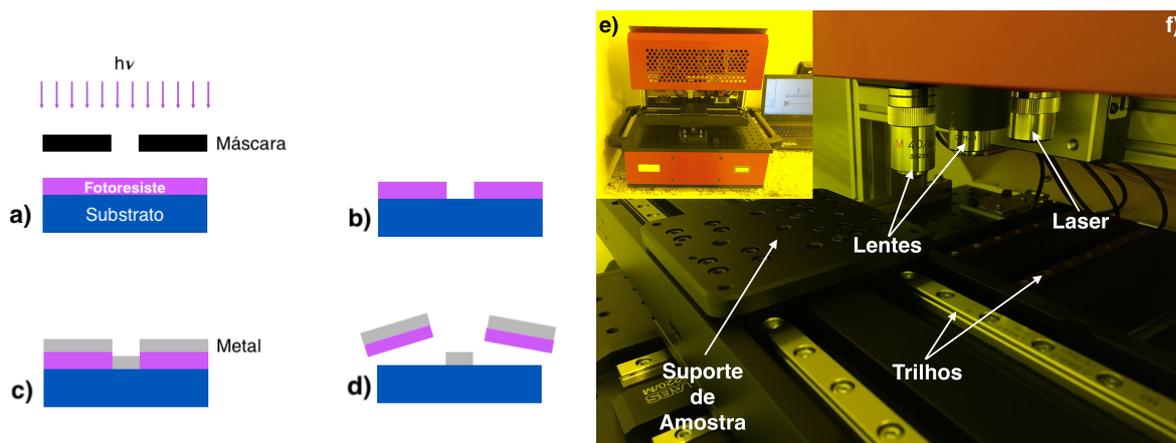


Figura 13 – **a)** O substrato coberto com um filme de fotoresiste é iluminado através de uma máscara que contém o padrão que se deseja imprimir sobre o substrato. **b)** No processo de revelação, a área sensibilizada é removida e em seguida **c)** se evapora o metal que formará os contatos. **d)** Processo de *lift-off* onde o metal restante é removido do substrato. **e)** Imagem frontal da *Durham MicroWriter ML<sup>®</sup> Baby Plus* com a tampa aberta. **f)** Detalhe dos sistemas internos do equipamento. O suporte de amostra é montado sobre dois trilhos que permitem sua movimentação no plano horizontal. As lentes ópticas com aumento de 5 e 40 vezes permitem a localização dos nanofios que serão utilizados para construção dos dispositivos.

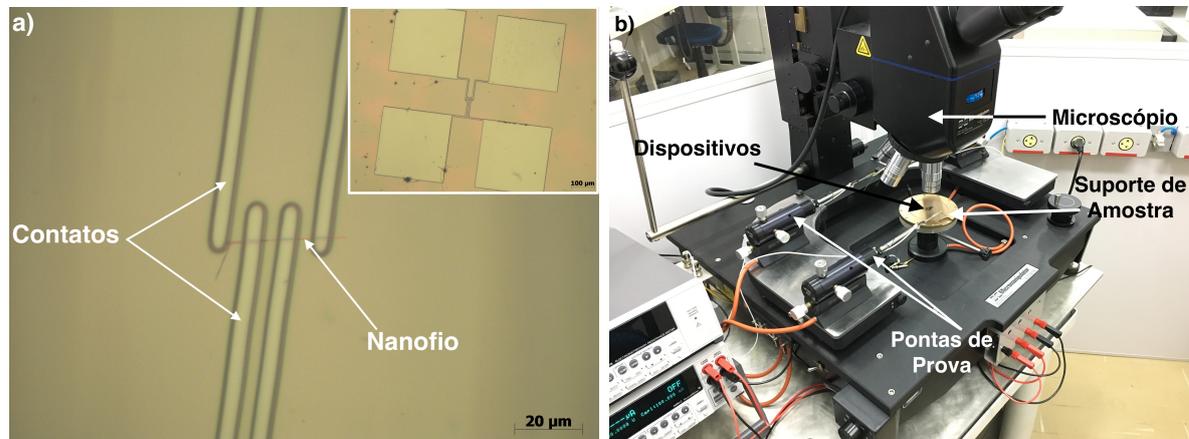


Figura 14 – **a)** Imagem obtida com um microscópio óptico de um dispositivo de 4 contatos após o processo de litografia. No detalhe vemos o dispositivo inteiro. **b)** Micromanipulador utilizado no teste dos dispositivos. O substrato com os dispositivos é preso com vácuo ao suporte de amostra e as pontas de prova conectam o dispositivo que se quer testar ao eletrômetro *Keithley 6517B*.

#### 2.4.1 Curvas IxV

Este tipo de caracterização é utilizado para se determinar o comportamento dos contatos elétricos do dispositivo. Neste processo varia-se uma tensão sobre o dispositivo e mede-se a corrente que passa por ele. Para essas medidas foi utilizado um eletrômetro *Keithley 6517B* e a tensão aplicada foi de  $-3\text{ V}$  a  $3\text{ V}$  com passo de  $0,1\text{ V}$ . Todos os dados

de medidas elétricas foram capturados por um computador utilizando *software* criado com *Agilent VEE*.

### 2.4.2 Resistividade

Medidas de resistividade dependentes da temperatura são utilizadas para se verificar o comportamento característico (semicondutor, metálico) da amostra e determinar o mecanismo de transporte eletrônico. Essa medida foi feita utilizando um criostato de ciclo fechado de Hélio *Janis CCS 400H* controlado por um controlador de temperatura *LakeShore 332* mostrado na Figura 15a. O substrato com os dispositivos deve ser colado com tinta prata em um suporte especial para o criostato. Os dispositivos tem os contatos soldados utilizando tinta prata e fios de ouro para que possam ser conectados ao sistema de medida. Uma tensão fixa de  $3\text{ V}$  foi aplicada sobre o dispositivo e a temperatura foi variada de  $20\text{ K}$  a  $300\text{ K}$  com taxa de  $4\text{ K/min}$  e mediu-se a corrente com um eletrômetro *Keithley 6517B*.

### 2.4.3 Corrente Termicamente Estimulada

Esta técnica permite que sejam detectadas armadilhas eletrônicas e níveis de energia adicionais no material. A montagem experimental para as medidas de *TSC* foi a mesma descrita na Seção 2.4.2 e o procedimento de medida iniciou-se com a aplicação de um pulso de luz de comprimento de onda  $660\text{ nm}$  por cerca de  $10\text{ min}$  no dispositivo em baixa temperatura ( $20\text{ K}$ ) para que houvesse o preenchimento de todos os níveis de energia. Em seguida as janelas do criostato foram fechadas com folha de alumínio para que o dispositivo não sofresse influencia da iluminação ambiente do laboratório. Então uma tensão fixa de  $3\text{ V}$  foi aplicada no dispositivo e a temperatura foi elevada até  $300\text{ K}$  com taxa de  $4\text{ K/min}$  a fim de promover o esvaziamento dos estados por excitação térmica. Por fim a temperatura do criostato foi novamente reduzida até  $20\text{ K}$  e a medida foi repetida no escuro.

### 2.4.4 Fotocondutividade

Os experimentos de fotocondutividade realizados nos dispositivos nos permite avaliar seu potencial para aplicação em sensores de luz. As medidas foram efetuadas monitorando a corrente no dispositivo em ciclos *on-off* com tensão aplicada de  $3\text{ V}$  utilizando um *laser* de comprimento de onda  $660\text{ nm}$  com potência nominal de  $10\text{ mW}$  e luz branca *Philips 100 W*. Os intervalos do ciclo *on-off* foram de  $5\text{ s}$  e  $50\text{ s}$ .

A Figura 15b mostra um diagrama simplificado do sistema utilizado na realização de todas as medidas de caracterização eletrônica apresentadas nesta seção.

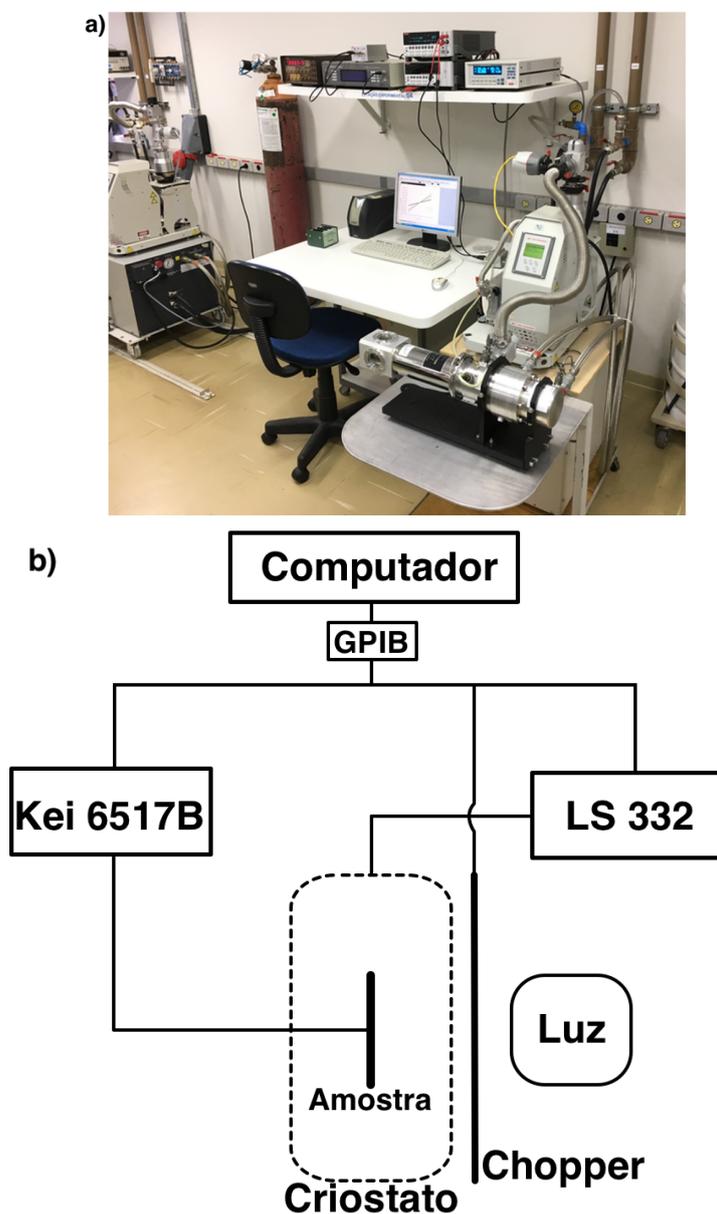


Figura 15 – a) Imagem da estação experimental usada para os experimentos. b) Diagrama esquemático do sistema de medida utilizado na caracterização eletrônica dos dispositivos.

## 3 Resultados e Discussões

### 3.1 Síntese e Caracterização Estrutural

Nesta seção, serão apresentados os resultados, e discussões, referentes a síntese e a caracterização estrutural dos nanofios de  $Zn_3P_2$ , segundo os métodos descritos na Seção 2.2.

#### 3.1.1 Síntese

As sínteses realizadas pelo primeiro processo descrito na Seção 2.1 (utilizando o reator de uma zona), resultaram no crescimento de nanofios apenas no substrato que estava posicionado mais próximo ao centro do reator. Este ficou com metade da sua superfície coberta com um filme de nanofios marrom de aproximadamente 1 mm de espessura, como se pode ver na Figura 16. Também houve crescimento de nanofios na parede interna do tubo de quartzo<sup>1</sup>.

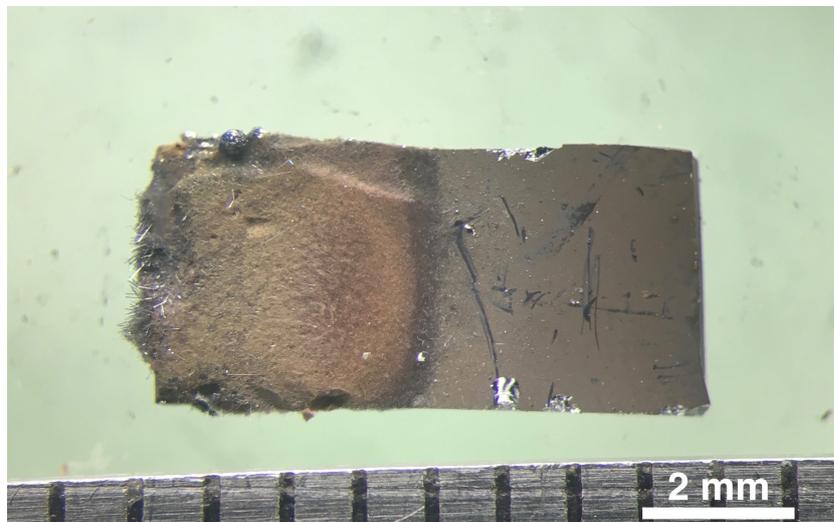


Figura 16 – Substrato parcialmente coberto com um filme de nanofios de  $Zn_3P_2$ .

Os resultados obtidos utilizando-se o segundo método de síntese (reator de 3 zonas) foram consideravelmente melhores. Ao final do processo foram obtidos oito substratos completamente cobertos por um filme de nanofios de aproximadamente 1 mm de espessura. Houve também crescimento de uma pequena quantidade de nanofios na parede interna do

<sup>1</sup> O mecanismo responsável por esse crescimento não é o *VLS* descrito na Seção 1.2, mas sim o mecanismo *Vapor-Sólido (VS)*. Neste mecanismo a nucleação e crescimento dos nanofios ocorre diretamente na superfície rugosa do quartzo sem a necessidade de um catalisador líquido. Uma descrição mais detalhada do mecanismo *VS* pode ser encontrada em (ARAÚJO, 2012).

tubo de quartzo e não houve sobra de materiais precursores. A Figura 17 mostra um dos substratos resultantes.

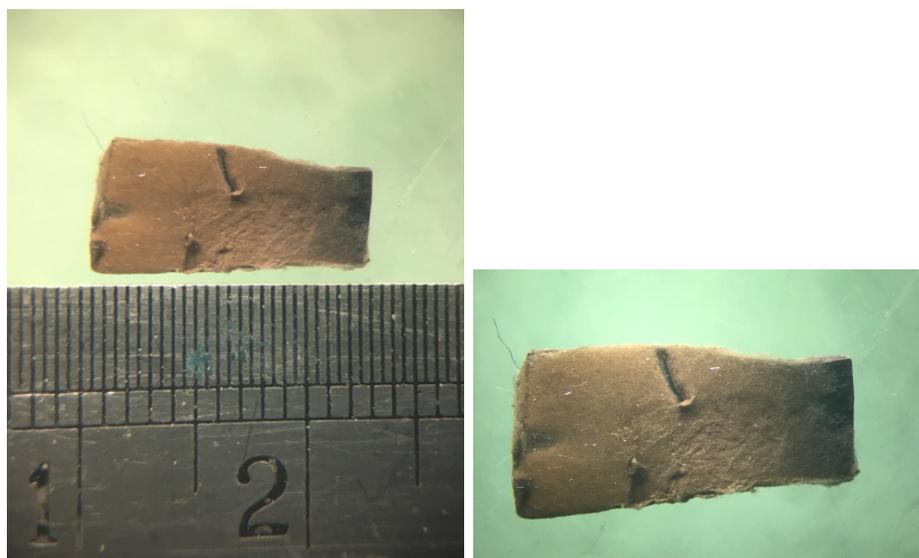


Figura 17 – Substrato coberto com um filme de nanofios de aproximadamente 1 mm de espessura de  $Zn_3P_2$ .

Como visto na Figura 17, o processo de síntese utilizando o reator de 3 zonas, se mostrou muito mais eficiente que o processo utilizando o reator de uma única zona. Isso se deve principalmente a dois fatores: *(i)* como cada zona do reator tem sua temperatura controlada individualmente, pode-se programá-lo de forma que os materiais precursores (zinco metálico e  $InP$ ) comecem a evaporar ao mesmo tempo, assim os vapores precursores chegam juntos à região de síntese com a estequiometria correta; *(ii)* a temperatura de cada zona do reator é mantida constante em toda a sua extensão, assim tem-se uma região muito maior com a temperatura ideal para a síntese, diferentemente do reator de uma zona, que como pode-se ver no perfil de temperatura mostrado na Figura 9, possui uma região de síntese de apenas poucos centímetros de extensão.

### 3.1.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 18 correspondem aos nanofios crescidos no reator de uma zona. Os picos de difração correspondem à estrutura tetragonal do  $Zn_3P_2$  e estão de acordo com o padrão cristalográfico *JCPDS #53-591* (STACKELBERG; PAULU, 1935). Os parâmetros de rede são:  $a = 8,121 \text{ \AA}$  e  $c = 11,398 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $P4_2/nmc$ . Nota-se que tanto os nanofios crescidos sobre o substrato quanto os crescidos na parede do tubo de quartzo, são formados por  $Zn_3P_2$  monofásico.

A Figura 19 mostra o difratograma de uma amostra crescida no reator de três zonas. Pode-se ver que nesta síntese, também houve a formação de uma única fase do material. O difratograma apresenta picos mais resolvidos e apenas dois pequenos picos

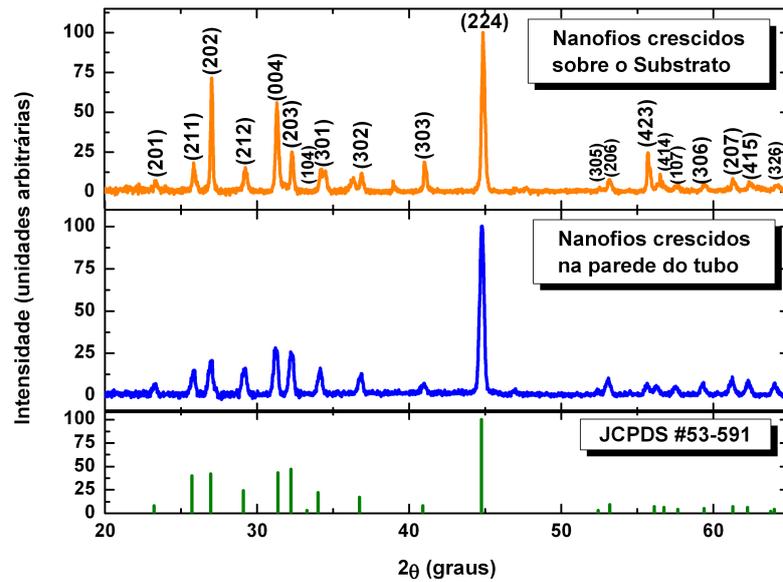


Figura 18 – Difratomogramas de raios-X das amostras crescidas utilizando o reator de uma zona. Tanto os nanofios crescidos sobre os substratos quanto os crescidos na parede do tubo de quartzo estão de acordo com os picos do padrão *JCPDS #53-591* (STACKELBERG; PAULU, 1935).

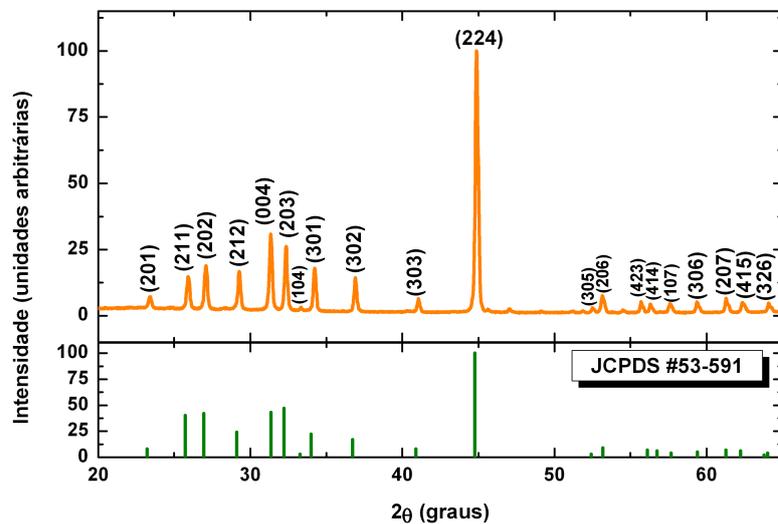


Figura 19 – Difrátograma de raios-X de uma amostra crescida utilizando o reator de três zonas. Os picos estão totalmente de acordo com o padrão encontrado no *JCPDS #53-591* (STACKELBERG; PAULU, 1935).

extras. A boa resolução dos picos presentes em todos os difratogramas apresentados, é um primeiro indício de que os nanofios apresentam uma boa qualidade cristalina.

### 3.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica e EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) na Figura 20 mostram nanofios bastante longos, chegando a algumas dezenas de micrometros, e com largura média  $\approx 230\text{ nm}$ . Pode-se ver também que há uma densidade muito grande de nanofios. Porém, uma análise quantitativa do número de nanofios por micrometro quadrado, se mostrou impossível devido à elevada "espessura" do filme de nanofios formado sobre o substrato (pouco mais de  $1\text{ mm}$ ).

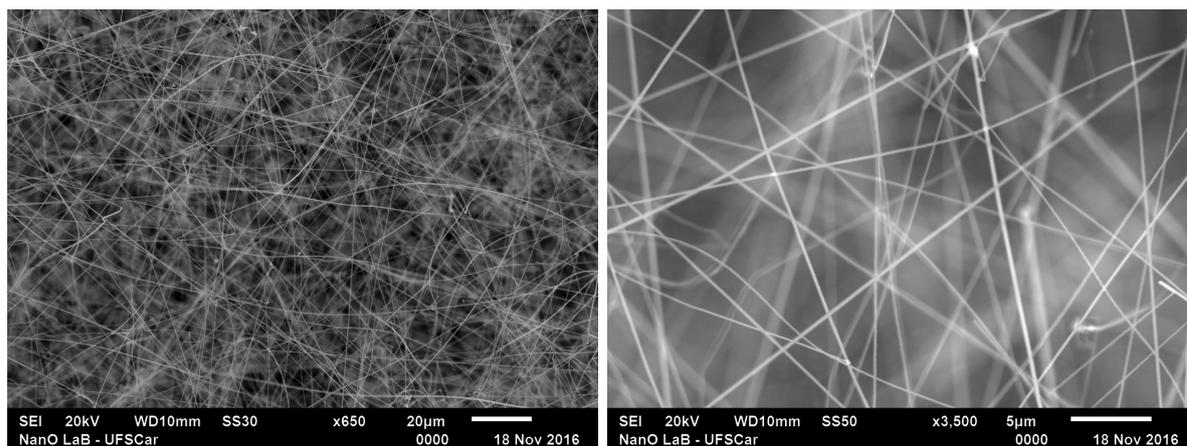


Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando os nanofios crescidos sobre substrato de silício.

Ainda pelas imagens de *SEM*, pode-se ver que os nanofios apresentam uma superfície aparentemente lisa e não apresentam ramificações laterais. Essas características são ideais para a construção de dispositivos pelo método apresentado na Seção 2.3.

Para obter maiores detalhes da morfologia das amostras, os nanofios foram retirados dos substratos, por agitação ultrassônica, e diluídos em solução de isopropanol. Essa solução foi então depositada sobre um substrato limpo de forma que apenas alguns nanofios ficassem sobre este. Foram obtidas, então, algumas imagens de microscopia eletrônica por emissão de campo (*FEG-SEM*). Juntamente a esse processo, uma análise por *EDS* foi realizada.

As imagens na Figura 21, mostram em detalhes a superfície dos nanofios. Pode-se ver que estes tem uma seção transversal retangular, o que se espera de uma rede tetragonal. Diferentemente do que aparentava nas imagens de *SEM*, nota-se que há uma certa rugosidade na superfície dos nanofios.

As estruturas semicirculares observadas na superfície do nanofio mostrado na Figura 21b, podem ser pontos onde se iniciaram o crescimento de uma ramificação. Como o método *VLS* é um processo auto-organizado, ou seja, não se tem controle sobre o crescimento das estruturas, em certo ponto, a formação de uma ramificação ou mudança abrupta na direção de crescimento do nanofio pode ser favorável para a minimização local da energia do sistema.

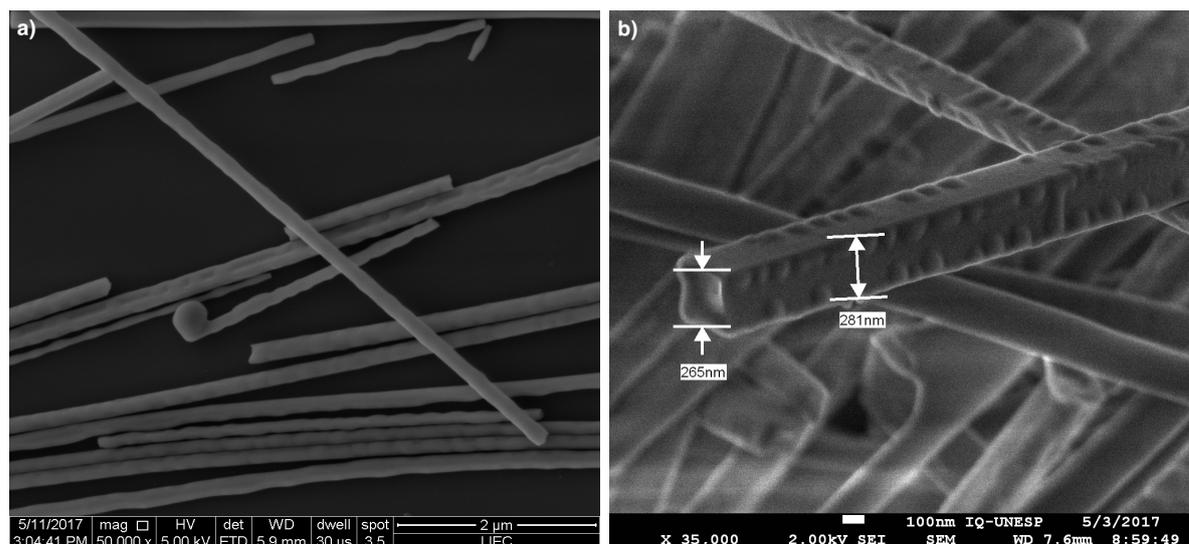


Figura 21 – **a)** Imagem de *FEG-SEM* obtida no *LIEC - DQ/UFSCar* mostrando alguns poucos nanofios de  $Zn_3P_2$ . Pode-se notar que há uma rugosidade na superfície dos nanofios. **b)** Outra imagem de *FEG-SEM* obtida na *Unesp - Araraquara* onde pode-se ver em detalhes a seção transversal do nanofio e sua rugosidade.

Essas estruturas superficiais podem influenciar na formação dos contatos elétricos, induzindo uma maior densidade de defeitos na interface metal-semicondutor. Pode ainda induzir defeitos na própria rede cristalina, o que influencia diretamente na condução eletrônica do material.

A Figura 22a mostra um único nanofio de  $\approx 237 \text{ nm}$  de largura e uma nanopartícula catalisadora de  $\approx 491 \text{ nm}$  de diâmetro em sua ponta. A presença da nanopartícula comprova que o crescimento do nanofio se deu pelo método *VLS*.

O espectro de *EDS* na Figura 22b mostra a composição química do nanofio, sendo 32,51 % de zinco e 19,55 % de Fósforo, o que dá uma razão  $\approx 3 : 2$ . Assim tem-se que o nanofio se formou com a estequiometria correta do  $Zn_3P_2$ . Na composição química da nanopartícula catalisadora, tem-se a presença de uma liga de ouro e  $Zn_3P_2$ . Isso é totalmente esperado segundo a teoria *VLS* apresentada na Seção 1.2. Como visto, o material deve formar uma liga com o catalisador e, após a saturação deste, ocorre a precipitação e crescimento do nanofio. Porém, a presença de  $Zn_3P_2$  na nanopartícula catalisadora deveria se manter apenas durante o crescimento do nanofio. Encontrar o material após a síntese é um indicativo de que o processo de crescimento do nanofio foi interrompido, pois mostra que ainda havia material para continuar a precipitação.

Há também uma pequena quantidade de Índio na nanopartícula, o que é esperado como visto na Equação 2.3. Este, porém, não interfere no crescimento do material, já que sua presença não é vista no nanofio. Por fim, o oxigênio que aparece nos dois espectros vem da câmara de medida, já que é impossível criar uma atmosfera totalmente livre deste gás.

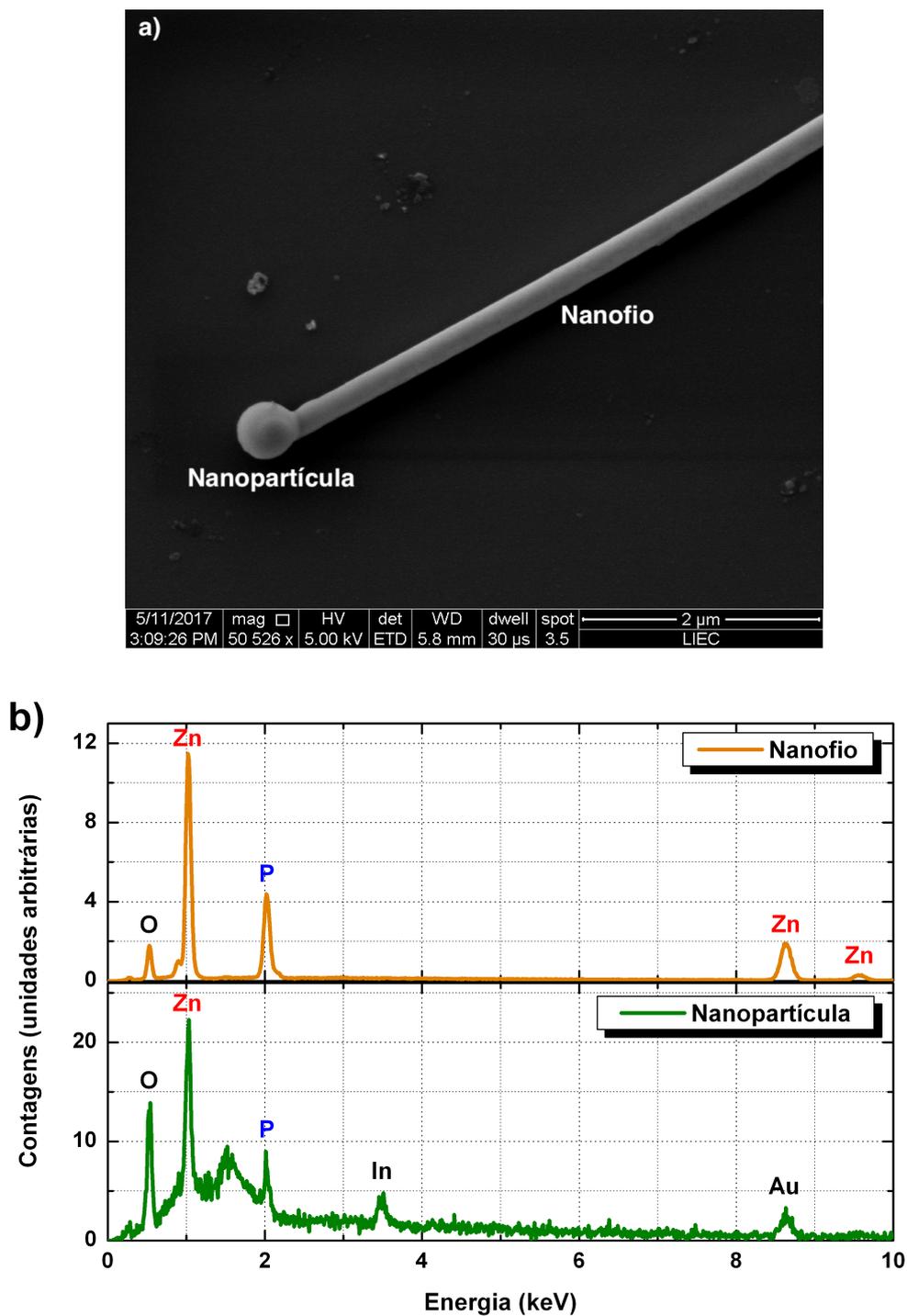


Figura 22 – a) Imagem de *FEG-SEM* obtida no *LIEC - DQ/UFSCar* mostrando um único nanofio de  $Zn_3P_2$  com a nanopartícula catalisadora de ouro em sua ponta. b) Espectro de *EDS* mostrando a composição química do nanofio e da nanopartícula.

### 3.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A imagem de *TEM* na Figura 23 confirma o caráter monocristalino do nanofio visto nos resultados de *DRX*. De acordo com os dados do arquivo *JCPDS #53-591* (STACKELBERG; PAULU, 1935), o crescimento do cristal ocorreu na direção (301) enquanto o crescimento do nanofio se deu na direção (004), com distâncias interplanares de 0,26 nm e 0,28 nm, respectivamente.

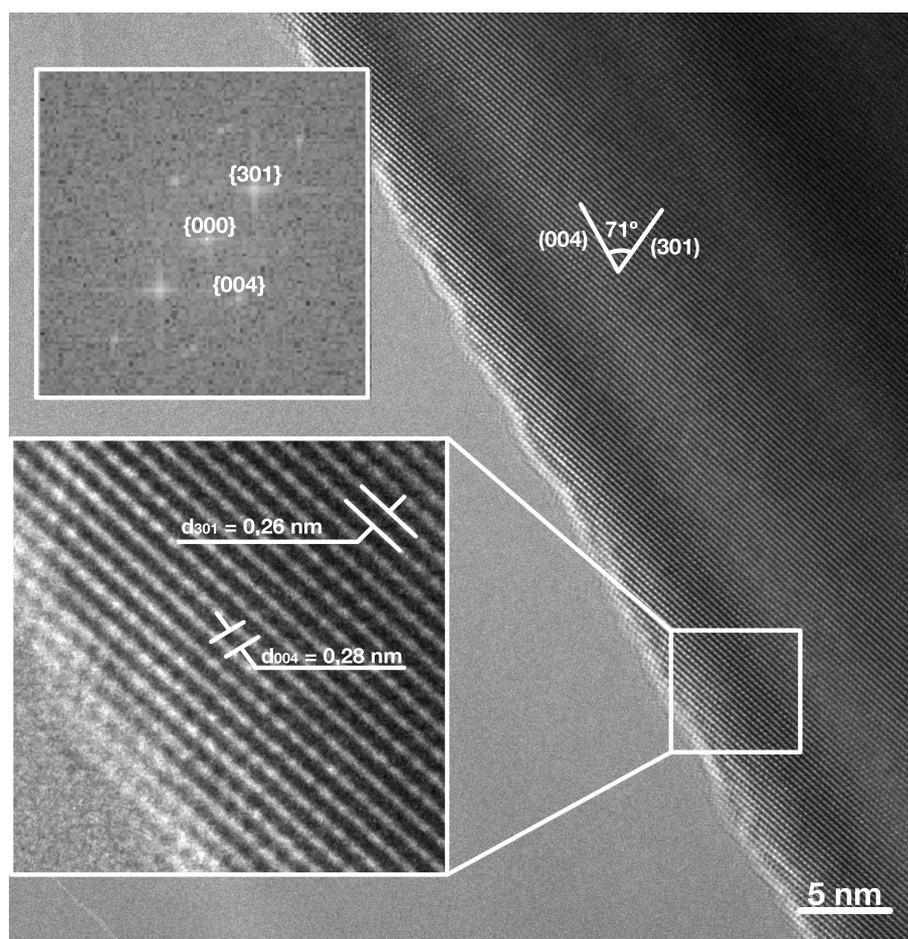


Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão *TEM* obtida no *LIEC-DQ/UFSCar*, mostrando os planos cristalinos de um nanofio de  $Zn_3P_2$ , e suas distâncias interplanares. No detalhe tem-se a transformada de *Fourier* da região destacada com as indicações das famílias de planos cristalinos presentes no nanofio.

O  $Zn_3P_2$  não parece ter uma direção preferencial de crescimento quando sintetizado por método auto-organizado. Pode-se encontrar na literatura nanofios de  $Zn_3P_2$  crescidos nas direções (010)(LIU et al., 2008; YU et al., 2013), (102)(WU et al., 2011a), (101)(BROCKWAY et al., 2013; SHEN et al., 2008a), (020)(WU et al., 2011b) e (110)(IM et al., 2015). Já a direção (301) encontrada neste trabalho, parece ser a primeira ocorrência registrada na literatura.

## 3.2 Caracterização Eletrônica

Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussões referentes à caracterização elétrica dos dispositivos baseados em um único nanofio de  $Zn_3P_2$ , seguindo os métodos descritos na Seção 2.4.

### 3.2.1 Contatos e Condução

Foram construídos dispositivos ôhmicos de um único nanofio com contatos de níquel. A Figura 24 mostra o comportamento linear da curva  $I \times V$ .

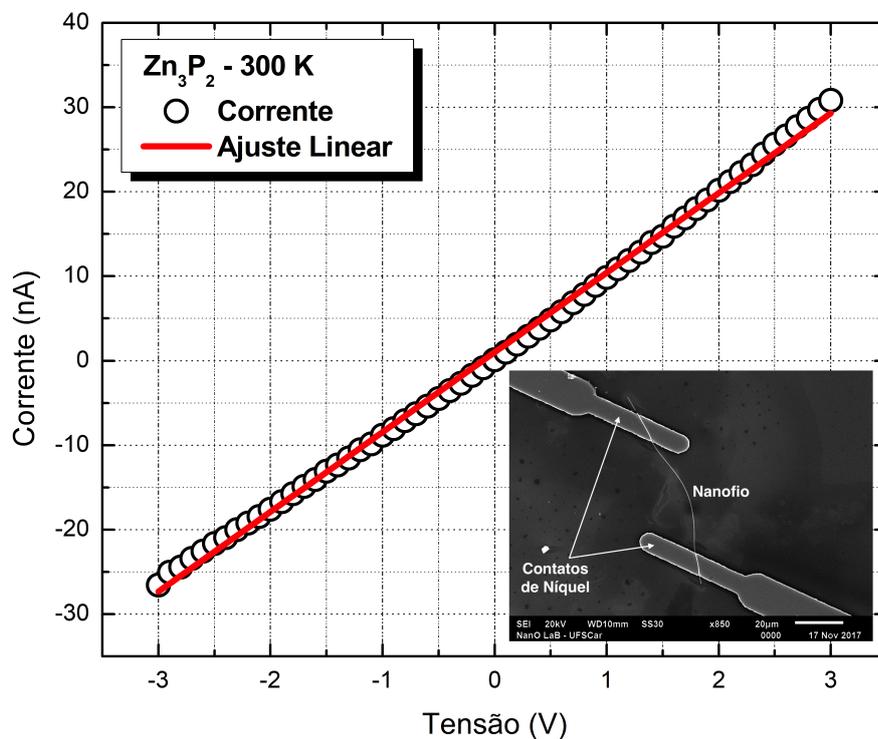


Figura 24 – Curva  $I \times V$ , a 300 K, mostrando o comportamento linear da corrente. O detalhe mostra uma imagem de microscopia de varredura do dispositivo medido.

Pode-se ver que a corrente que passa pelo nanofio obedece a *Lei de Ohm*, comprovando, assim, o caráter ôhmico dos contatos de níquel. Segundo o ajuste linear da curva, tem-se que o nanofio apresenta uma resistência da ordem de  $100 M\Omega$ . Devido a esse elevado valor de resistência, foi utilizado o método de medida de duas pontas, como mostrado no detalhe da Figura 24, para as caracterizações eletrônicas.

A Figura 25 mostra uma curva de resistência<sup>2</sup> em função da temperatura. Pode-se ver que a resistência apresenta uma queda exponencial com o aumento da temperatura,

<sup>2</sup> Apesar de a teoria estar desenvolvida para a resistividade, experimentalmente é mais fácil se medir a resistência. Como esta difere da resistividade apenas por uma constante, a teoria apresentada no Capítulo 1 continua válida.

caracterizando assim o comportamento de um material semiconductor. Diferentemente de um metal, que apresenta um aumento na resistência com o aumento da temperatura, em um semiconductor ocorre o comportamento inverso. Maiores temperaturas aumentam a mobilidade, mas também as colisões entre portadores. Como nos semicondutores o número de portadores é muito menor em comparação a um metal, o efeito do aumento da mobilidade se torna dominante, causando assim a diminuição da resistência deste.

As medidas foram iniciadas em  $120\text{ K}$ , pois, devido à alta resistência do material, a corrente abaixo desta temperatura foi muito pequena, sendo da ordem do ruído presente no sistema.

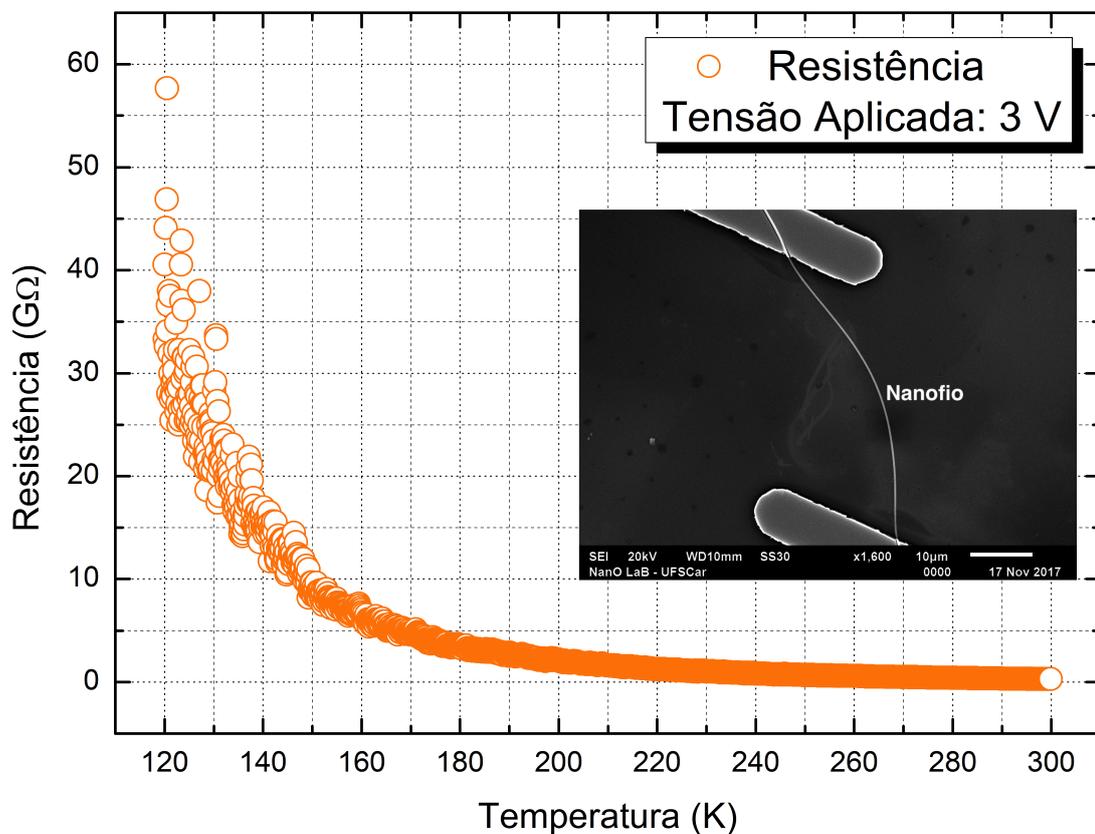


Figura 25 – a) Curva  $R \times T$ , evidenciando o comportamento semicondutor do material. O detalhe mostra uma imagem ampliada de microscopia de varredura mostrando em detalhe o dispositivo medido.

As Figuras 26a-b, mostram que existem dois mecanismos de transporte, ativados pela temperatura, ocorrendo simultaneamente no material. A Figura 26a, mostra a situação para altas temperaturas (acima de  $200\text{ K}$ ), onde ocorre o processo de ativação térmica descrito pela Equação 1.17, com energia de ativação  $\approx 197\text{ meV}$ . Isso significa que nesta faixa de temperatura, os portadores têm energia térmica suficiente para serem excitados, do nível localizado em  $197\text{ meV}$ , para a banda de condução. Já a Figura 26b, mostra o comportamento da resistência ajustado à Equação 1.16, com dimensionalidade  $d = 3$ , que

descreve a condução por *Hopping de Alcançe Variável - VRH* em sistemas tri-dimensionais. Neste mecanismo, a condução ocorre via tunelamento assistido por fônons entre estados localizados no interior do *gap*. Esses estados são gerados por defeitos na estrutura cristalina do material, conforme discutido na Seção 1.3.

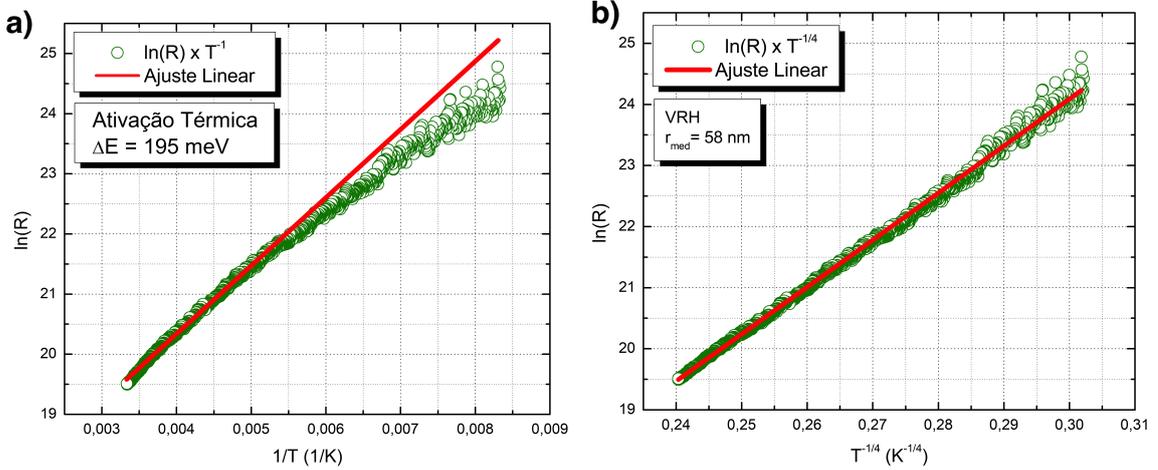


Figura 26 – **a)** Curva  $\ln(R) \times T^{-1}$  ajustada ao mecanismo de ativação térmica de acordo com a Equação 1.17 e **b)** curva  $\ln(R) \times T^{1/4}$  ajustada ao mecanismo VRH de acordo com a Equação 1.16.

A distância média que um portador pode saltar, deve ser maior que o comprimento de localização  $\alpha^{-1}$ , que se assume ser da ordem do raio de *Bohr*. Utilizando a Equação 1.14, pode-se determinar que o raio médio de *hopping* é da ordem de  $\approx 58$  nm em 300 K. Este valor é menor que a seção transversal do nanofio, o que confirma o comportamento tri-dimensional do sistema.

Como visto também na Figura 26b, o mecanismo VRH se ajusta perfeitamente à curva experimental em toda a faixa de temperatura utilizada. Isso mostra que os mecanismos de ativação térmica e VRH ocorrem simultaneamente, mas o mecanismo VRH é o dominante, enquanto o mecanismo de ativação térmica só se torna detectável em temperaturas próximas à ambiente.

É conhecido na literatura, que o  $Zn_3P_2$  bulk apresenta níveis aceitadores, entre 190 meV e 290 meV, devido à vacâncias ionizadas de zinco, e entre 15 meV e 50 meV, devido à Fósforos intersticiais (MISIEWICZ, 1989; KAMIMURA et al., 2013). A energia de ativação de 197 meV encontrada no ajuste da Figura 26a, pode ser então atribuída à níveis aceitadores devido à vacâncias de zinco. Níveis originados pela presença de átomos de Fósforo intersticiais não puderam ser encontrados por este método experimental.

### 3.2.2 Corrente Termicamente Estimulada - TSC

Para tentar encontrar a presença de níveis adicionais no interior do *gap* do material, medidas de TSC foram efetuadas seguindo a metodologia apresentada na Seção 2.4.3. A

Figura 27, mostra as curvas de corrente por temperatura de dois dispositivos, onde se pode ver picos em torno de  $90\text{ K}$  e  $135\text{ K}$ .

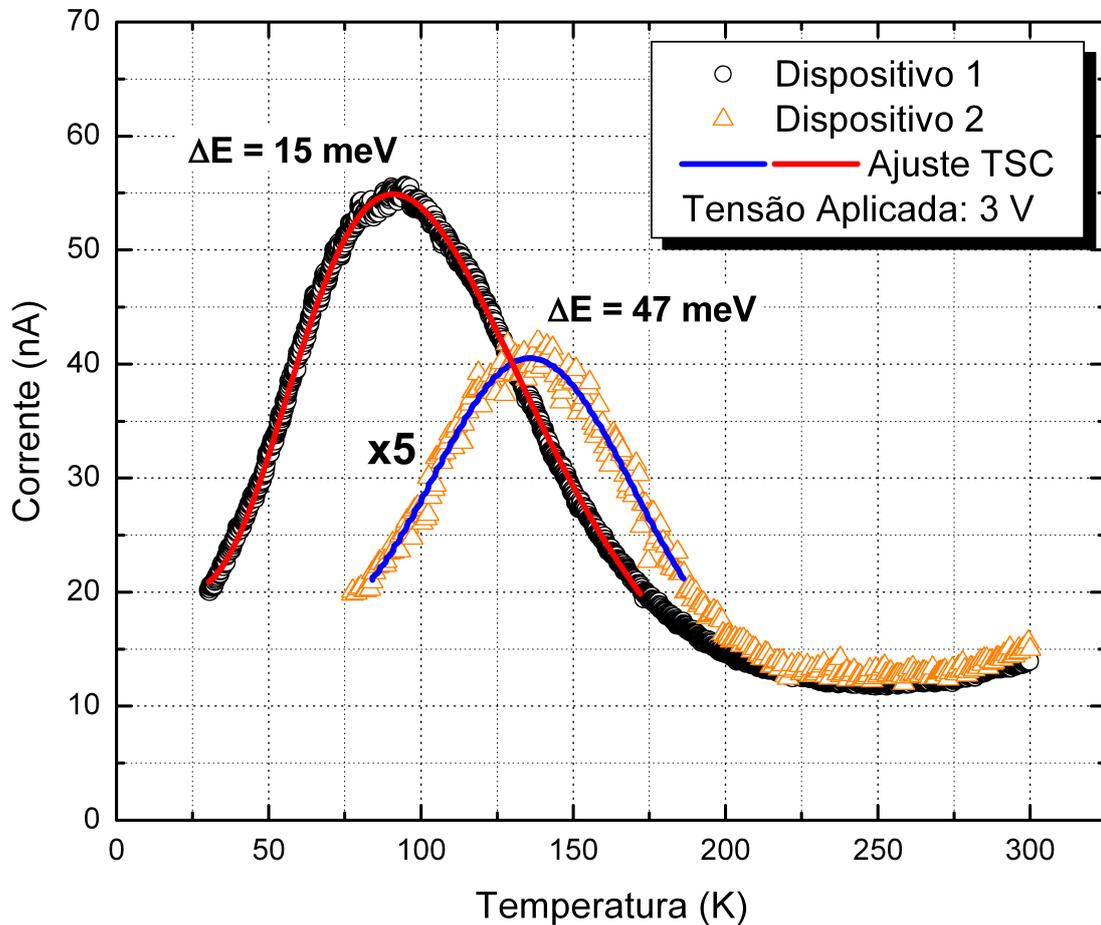


Figura 27 – Curvas  $I \times T$  medidas em dispositivos de um único nanofio mostrando picos TSC em torno de  $90\text{ K}$  e  $135\text{ K}$ , correspondendo a níveis em  $15\text{ meV}$  e  $47\text{ meV}$ , respectivamente.

A Equação 1.23 foi utilizada para ajustar os picos apresentados na Figura 27. Os dados experimentais ajustam-se perfeitamente à curva teórica, fornecendo uma energia de ativação de  $\approx 15\text{ meV}$ , para o pico em  $90\text{ K}$  e  $\approx 47\text{ meV}$ , para o pico em  $135\text{ K}$ . Estes valores estão totalmente de acordo com os níveis de defeito gerados pela presença de átomos de Fósforo intersticiais, conforme citado no final da seção anterior. Na literatura (CATALANO; HALL, 1980; SHEN et al., 2008b), os níveis localizados devidos à átomos de Fósforo intersticiais são apontados como principal provedor de portadores (buracos) para a condução no  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .

Como visto, praticamente todos os níveis localizados, previstos na literatura para o  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  bulk, foram encontrados neste trabalho em um sistema nanoestruturado. Porém, a verificação experimental, em nanoestruturas, do nível localizado em  $15\text{ meV}$  devido à Fósforos intersticiais, ainda não foi reportada na literatura. Apenas o nível localizado em

47 meV pode ser encontrado na literatura para nanoestruturas de  $Zn_3P_2$  (KAMIMURA et al., 2013). Devido ao fato de valores próximos a estas energias terem sido detectados anteriormente em amostras de  $Zn_3P_2$  tipo *bulk* (MISIEWICZ, 1989), os resultados apresentados aqui confirmam o caráter tipo-p do material. De fato, parece que independentemente da dimensionalidade das amostras, a condutividade do  $Zn_3P_2$  deve ser associada aos buracos provenientes de defeitos de  $Zn$  e de  $P$ .

### 3.2.3 Fotocondutividade

Uma simples medida de fotocondutividade, foi feita no dispositivo mostrado no detalhe da Figura 24, para se verificar seu potencial como sensor de luz. O método experimental utilizado, foi o descrito na Seção 2.4.4. A lâmpada *Philips*, se mostrou uma boa fonte de luz para se simular o comportamento do dispositivo quando exposto à luz solar, pois seu espectro se aproxima do espectro do sol, como visto na Figura 28a.

O dispositivo apresentou um tempo de resposta bastante rápido aos estímulos de luz, como pode ser visto na Figura 28b. Para os intervalos de 5 s entre estímulos, a corrente no dispositivo passou de 25 nA para 107 nA em 1 s em média, para luz branca. O aumento na corrente corresponde a um ganho de mais de 400%. Já para o *laser* o ganho foi ainda maior, passando de 660%. A corrente no dispositivo passou de 55 nA para 365 nA em 1 s. O tempo de resposta quando a iluminação foi retirada foi maior, apresentando uma queda inicial bastante expressiva seguida de um decaimento exponencial. Como se pode ver no detalhe da curva na Figura 28c, com o intervalo de 5 s não foi possível medir este tempo, para isso novas medidas com intervalo de 50 s foram efetuadas. Destas medidas, pôde-se determinar que o tempo de resposta para que a corrente retornasse ao valor inicial foi de  $\approx 45$  s para ambas as fontes de luz.

Quando o dispositivo é iluminado, os fótons que chegam ao material excitam portadores da banda de valência para banda de condução gerando pares elétron-buraco. Esse aumento do número de portadores gera uma diminuição na resistividade do material, tem-se então, um aumento da corrente que passa por este. Quando se retira a incidência de fótons, espera-se que os portadores gerados se recombinem diretamente e que a resistividade volte ao valor inicial. Porém, quando há a presença de níveis de defeito localizados no interior do *gap*, como é o caso do  $Zn_3P_2$ , os portadores podem ser aprisionados temporariamente nestes níveis, levando assim um tempo maior para se recombinarem. A queda expressiva da corrente logo após a retirada da iluminação, indica uma taxa de geração de pares elétron-buraco muito maior que o número de níveis localizados disponíveis. Assim, do número total de portadores promovidos para a banda de condução, poucos são aprisionados no meio do processo de recombinação. Esse comportamento permite que este dispositivo ainda possa ser utilizado como um nanosensor de luminosidade em sistemas digitais.

O dispositivo apresentou, também, uma sensibilidade muito grande, fato esse que

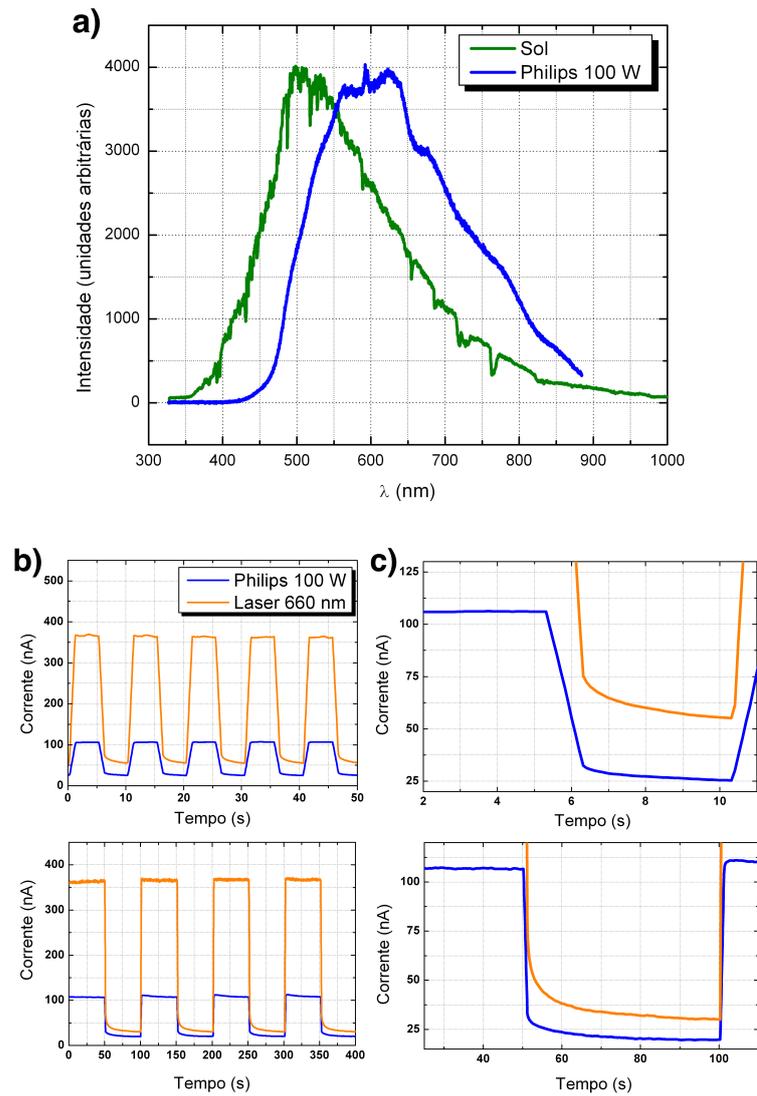


Figura 28 – a) Espectros do sol e da lâmpada *Philips*. b) Medidas de fotocondutividade *on-off* para os tempos de 5 s e 50 s. c) Detalhe da curva de fotocorrente após a iluminação ser desligada mostrando o tempo que a fotocorrente leva para voltar ao valor inicial.

pode ser visto na diferença entre os mínimos de corrente das duas medidas. Esta diferença ocorreu devido à mudanças da luz ambiente do laboratório entre as medidas.

## 4 Conclusões e Perspectivas Futuras

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram crescidos nanofios de fosfeto de zinco ( $Zn_3P_2$ ) pelo método *VLS*, utilizando-se nanoesferas de ouro como catalisador. Foram utilizados dois tipos de reatores CVD para os crescimentos: um reator convencional e um reator CVD de três zonas que possibilitou o controle individual das temperaturas de cada material precursor (Zn metálico e InP em pó) e da região de síntese. O segundo método se mostrou muito mais eficiente, resultando numa grande quantidade de nanofios com excelente qualidade cristalina, e largura média de  $\approx 230\text{ nm}$  conforme mostrados nas medidas de *DRX*, *TEM* e *SEM*. O mecanismo de crescimento *VLS* foi comprovado a partir das medidas de *FEG-SEM*, onde foi possível ver uma nanoesfera de ouro na ponta de um nanofio. Medidas de *EDS* mostraram que a formação dos nanofios se deu com a estequiometria correta, apresentando uma razão  $Zn : P$  de  $\approx 3 : 2$ .

Os nanofios crescidos foram utilizados na fabricação de dispositivos ôhmicos de um único nanofio, utilizando níquel na fabricação dos contatos, nos quais foram estudados os mecanismos de transporte eletrônico. A partir das medidas de corrente por tensão, foi verificado o caráter ôhmico dos contatos e medidas de resistência por temperatura foram utilizadas para se determinar os mecanismos de transporte que atuam no dispositivo. Foi visto que ocorrem dois mecanismos de transporte simultâneos no nanofio, ativação térmica e *hopping* de alcance variável (*VRH*). O mecanismo dominante, constatou-se ser o *VRH*, que pode ser identificado em toda a faixa de temperatura medida (de  $120\text{ K}$  a  $300\text{ K}$ ). O raio médio de *hopping* encontrado foi de  $\approx 58\text{ nm}$  em  $300\text{ K}$ , valor menor que a seção transversal do nanofio, indicando que este se comporta como uma estrutura 3D. O processo de ativação térmica só pôde ser verificado em altas temperaturas (próximas à temperatura ambiente) com uma energia de ativação de  $\approx 197\text{ meV}$ . Este nível localizado é gerado por vacâncias de  $Zn$ . Para se identificar níveis localizados mais profundos no *gap* do material, foram feitas medidas de *TSC*, onde foi possível se identificar níveis localizados em  $\approx 15\text{ meV}$  e  $\approx 47\text{ meV}$ , gerados pela presença de átomos de  $P$  intersticiais, sendo este o primeiro trabalho a identificar, experimentalmente em nanoestruturas de  $Zn_3P_2$ , o nível em  $15\text{ meV}$ . Esses resultados mostraram como a desordem estrutural afeta profundamente a condução no material.

Por fim, medidas de fotocorrente foram feitas em um dos dispositivos, onde pôde se ver o potencial deste para a criação de detectores de luz. Foram observados ganhos de corrente de mais de 400% e 660% para estímulos com luz branca e *laser* de  $660\text{ nm}$ , respectivamente. O dispositivo respondeu aos estímulos de luz, com um expressivo aumento da corrente em um tempo de  $\approx 1\text{ s}$ . Após a retirada da luz, houve também uma expressiva queda na corrente, seguida de um tempo de relaxação de cerca de  $45\text{ s}$ , para que a corrente

voltasse ao valor inicial, para ambas fontes de luz utilizadas. Esse tempo de relaxação se deve à presença dos níveis localizados presentes no nanofio e que agem como *traps* que aprisionam temporariamente os portadores.

Há, porém, muito ainda a se fazer com este material. Em relação à síntese, um estudo sistemático do crescimento dos nanofios utilizando diferentes catalisadores e substituindo o *InP* (que possui um custo muito elevado) por *P* vermelho, pode otimizar ainda mais o processo de crescimento, além de prover uma redução drástica dos custos, tornando esse material ainda mais atraente para o desenvolvimento de dispositivos em larga escala. Na construção de dispositivos, pode-se estudar a influência de diferentes metais na formação dos contatos elétricos, abrindo-se assim, novas possibilidades de aplicação do  $Zn_3P_2$ . Um estudo mais aprofundado das propriedades ópticas pode ser desenvolvido através de medidas de foto luminescência (PL), determinando-se assim as propriedades optoeletrônicas dos nanofios de  $Zn_3P_2$ . Apesar dos dispositivos de um único nanofio serem essenciais para o estudo das características eletrônicas do material, no fim do dia este claramente não é o caminho para a aplicação destes em larga escala, pois dispositivos desta natureza são extremamente frágeis. Então, é importante se construir e estudar dispositivos baseados em redes de nanofios, onde o rompimento de um nanofio, não afetará o funcionamento do dispositivo, já que haverão milhares de outras conexões para a condução eletrônica.

# Referências

- ARAUJO, L. S. Fabricação e caracterização de dispositivos baseados em nanofitas de óxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>). Universidade Federal de São Carlos, 2012. Citado na página 41.
- BARDEEN, J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 10, p. 717, 1947. Citado na página 25.
- BAXTER, J. B.; AYDIL, E. S. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 86, n. 5, p. 053114, 2005. Citado na página 15.
- BERENGUE, O. M. et al. Detection of oxygen vacancy defect states in oxide nanobelts by using thermally stimulated current spectroscopy. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 27, n. 6, p. 065021, 2012. Citado na página 27.
- BERNARDO, É. P. Dispositivos eletrônicos baseados em nanofitas de SnO<sub>2</sub>: construção e investigação de suas propriedades. Universidade Federal de São Carlos, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 24.
- BHUSHAN, M.; CATALANO, A. Polycrystalline Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> Schottky barrier solar cells. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 38, n. 1, p. 39–41, 1981. Citado na página 15.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, JSTOR, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913. Citado na página 33.
- BROCKWAY, L. et al. Large-scale synthesis and in situ functionalization of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> and Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> nanowire powders. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 17, p. 6260–6267, 2013. Citado na página 47.
- BRYLLERT, T. et al. Vertical wrap-gated nanowire transistors. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 17, n. 11, p. S227, 2006. Citado na página 14.
- BUBE, R. *Electronic properties of crystalline solids: an introduction to fundamentals*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- CATALANO, A.; HALL, R. Defect dominated conductivity in Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 41, n. 6, p. 635–640, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 51.
- CHAN, C. K.; ZHANG, X. F.; CUI, Y. High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 307–309, 2008. Citado na página 14.
- CHEN, R.; KIRSH, Y. *The analysis of thermally stimulated processes*. [S.l.]: Elsevier, 2013. Citado na página 27.
- CUI, L.-F. et al. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 491–495, 2008. Citado na página 14.

- CUI, Y. et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 293, n. 5533, p. 1289–1292, 2001. Citado na página 14.
- CUI, Y. et al. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano letters*, ACS Publications, v. 3, n. 2, p. 149–152, 2003. Citado na página 14.
- DUAN, X. et al. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 421, n. 6920, p. 241, 2003. Citado na página 14.
- DUAN, X. et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 409, n. 6816, p. 66, 2001. Citado na página 14.
- FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, California Institute of Technology, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960. Citado na página 13.
- GANTMAKHER, V. F. *Electrons and disorder in solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 2005. Citado na página 21.
- GARNETT, E. C. et al. Nanowire solar cells. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, v. 41, p. 269–295, 2011. Citado na página 15.
- GARNETT, E. C.; YANG, P. Silicon nanowire radial p-n junction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 130, n. 29, p. 9224–9225, 2008. Citado na página 14.
- GOLDBERGER, J. et al. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 5, p. 973–977, 2006. Citado na página 14.
- GOUVEIA, R. C. Nanofios de germânio: síntese, caracterização estrutural, propriedades elétricas e aplicações. Universidade Federal de São Carlos, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 32.
- GUDIENSEN, M. S. et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 415, n. 6872, p. 617, 2002. Citado na página 14.
- GUPTA, S. et al. 7-nm FinFET CMOS design enabled by stress engineering using Si, Ge, and Sn. *IEEE Transactions on Electron Devices*, IEEE, v. 61, n. 5, p. 1222–1230, 2014. Citado na página 13.
- HAYDEN, O.; AGARWAL, R.; LIEBER, C. M. Nanoscale avalanche photodiodes for highly sensitive and spatially resolved photon detection. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 5, p. 352, 2006. Citado na página 14.
- HUANG, J. Y. et al. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO<sub>2</sub> nanowire electrode. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 330, n. 6010, p. 1515–1520, 2010. Citado na página 14.
- HUANG, M. H. et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 292, n. 5523, p. 1897–1899, 2001. Citado na página 14.

HUANG, Y.; TU, K.-N. *Silicon and Silicide Nanowires: Applications, Fabrication, and Properties*. [S.l.]: CRC Press, 2013. Citado na página 19.

IM, H. S. et al. Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>-Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> Solid Solution Nanowires. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 2, p. 990–997, 2015. Citado na página 47.

JIANG, Z. et al. Kinked p-n junction nanowire probes for high spatial resolution sensing and intracellular recording. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 1711–1716, 2012. Citado na página 14.

JOHNSON, J. C. et al. Single gallium nitride nanowire lasers. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 2, p. 106, 2002. Citado na página 14.

JOHNSON, J. C. et al. Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides. *The journal of physical chemistry B*, ACS Publications, v. 107, n. 34, p. 8816–8828, 2003. Citado na página 14.

JOYCE, H. et al. Process to grow nanowires controls key properties. *SPIE Newsroom*, p. 1776, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 18.

KAMIMURA, H. Nanofios de Ge: síntese e dispositivos. Universidade Federal de São Carlos, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 35.

KAMIMURA, H. et al. Synthesis and electrical characterization of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanowires. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 29, n. 1, p. 015001, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 31, 33, 50 e 52.

KEMPA, T. J. et al. Single and tandem axial pin nanowire photovoltaic devices. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3456–3460, 2008. Citado na página 15.

KIM, A. et al. Ultrasensitive, label-free, and real-time immunodetection using silicon field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 91, n. 10, p. 103901, 2007. Citado na página 14.

KIM, H.; CHO, J. Superior lithium electroactive mesoporous Si@Carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 11, p. 3688–3691, 2008. Citado na página 14.

KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley, 2005. Citado na página 33.

KOLMAKOV, A.; MOSKOVITS, M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. *Annu. Rev. Mater. Res.*, Annual Reviews, v. 34, p. 151–180, 2004. Citado na página 14.

LAW, M. et al. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 6, p. 455, 2005. Citado na página 15.

LAW, M. et al. Nanoribbon waveguides for subwavelength photonics integration. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 305, n. 5688, p. 1269–1273, 2004. Citado na página 14.

LI, Y.; TAN, B.; WU, Y. Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 265–270, 2008. Citado na página 14.

- LIN-CHUNG, P. Energy band structures of Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> and Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 47, n. 1, p. 33–39, 1971. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 17.
- LIU, B. et al. Hierarchical three-dimensional ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays/carbon cloth anodes for a novel class of high-performance flexible lithium-ion batteries. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 6, p. 3005–3011, 2012. Citado na página 14.
- LIU, C. et al. Synthesis of high quality p-type Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanowires and their application in MISFETs. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 33, p. 3912–3914, 2008. Citado na página 47.
- LU, W.; LIEBER, C. M. Nanoelectronics from the bottom up. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 841, 2007. Citado na página 14.
- LU, W.; XIE, P.; LIEBER, C. M. Nanowire transistor performance limits and applications. *IEEE transactions on Electron Devices*, IEEE, v. 55, n. 11, p. 2859–2876, 2008. Citado na página 14.
- MIROWSKA, N.; MISIEWICZ, J. Defect-related transitions in Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> studied by means of photovoltaic effect spectroscopy. *Semiconductor science and technology*, IOP Publishing, v. 7, n. 11, p. 1332, 1992. Citado na página 16.
- MISHRA, U.; SINGH, J. *Semiconductor device physics and design*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 8, 24, 25 e 26.
- MISIEWICZ, J. Minority-carrier diffusion length in Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. *Physica Status Solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 65, n. 1, 1981. Citado na página 16.
- MISIEWICZ, J. Optical and electrical investigations of imperfection levels in Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 50, n. 10, p. 1013–1022, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 52.
- MISIEWICZ, J. Inter-band transitions in zn<sub>3</sub>p<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 2, n. 8, p. 2053, 1990. Citado na página 16.
- MOTT, N. Conduction in glasses containing transition metal ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 1–17, 1968. Citado na página 21.
- NAKAYAMA, Y. et al. Tunable nanowire nonlinear optical probe. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 447, n. 7148, p. 1098, 2007. Citado na página 14.
- NVIDIA. *NVIDIA TESLA V100 GPU ARCHITECTURE*. 2017. Disponível em: <<http://images.nvidia.com/content/volta-architecture/pdf/volta-architecture-whitepaper.pdf>>. Acesso em: 26.02.2018. Citado na página 13.
- PATOLSKY, F.; LIEBER, C. M. Nanowire nanosensors. *Materials today*, Elsevier, v. 8, n. 4, p. 20–28, 2005. Citado na página 14.
- QIAN, F. et al. Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 9, p. 701, 2008. Citado na página 14.
- QING, Q. et al. Free-standing kinked nanowire transistor probes for targeted intracellular recording in three dimensions. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 2, p. 142, 2014. Citado na página 14.

- ROCKETT, A. *The materials science of semiconductors*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado na página 20.
- SATO, T. et al. Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 19, p. 12970, 2000. Citado na página 21.
- SCHRODER, D. K. *Semiconductor material and device characterization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 27.
- SHEN, G. et al. Bicrystalline Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> and Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanobelts and their electronic transport properties. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 20, n. 23, p. 7319–7323, 2008. Citado na página 47.
- SHEN, G. et al. Single-crystalline and twinned Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanowires: Synthesis, characterization, and electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 42, p. 16405–16410, 2008. Citado na página 51.
- SINGH, J. *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*. [S.l.]: McGraw-Hill College, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- STACKELBERG, M. v.; PAULU, R. Untersuchungen an den phosphiden und arseniden des zinks und cadmiums. das zn<sub>3</sub>p<sub>2</sub>-gitter. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, De Gruyter Oldenbourg, v. 28, n. 1, p. 427–460, 1935. Citado 4 vezes nas páginas 10, 42, 43 e 47.
- THELANDER, C. et al. Nanowire-based one-dimensional electronics. *Materials today*, Elsevier, v. 9, n. 10, p. 28–35, 2006. Citado na página 14.
- THELANDER, C. et al. Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 83, n. 10, p. 2052–2054, 2003. Citado na página 14.
- TIAN, B. et al. Three-dimensional, flexible nanoscale field-effect transistors as localized bioprobes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 329, n. 5993, p. 830–834, 2010. Citado na página 14.
- WACASER, B. A. et al. Preferential interface nucleation: an expansion of the VLS growth mechanism for nanowires. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 2, p. 153–165, 2009. Citado na página 18.
- WAGNER, R.; ELLIS, W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 4, n. 5, p. 89–90, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- WAN, Q.; WANG, T. Single-crystalline Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanowires: synthesis and gas sensor application. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 30, p. 3841–3843, 2005. Citado na página 14.
- WANG, J. et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 293, n. 5534, p. 1455–1457, 2001. Citado na página 14.

WANG, X. et al. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 316, n. 5821, p. 102–105, 2007. Citado na página 14.

WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 312, n. 5771, p. 242–246, 2006. Citado na página 14.

WRIGHT, H.; ALLEN, G. Thermally stimulated current analysis. *British Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 17, n. 9, p. 1181, 1966. Citado na página 27.

WU, P. et al. Fast-speed and high-gain photodetectors of individual single crystalline Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 8, p. 2563–2567, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 47.

WU, P. et al. Novel type-II Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>/ZnO core/shell nanowires: synthesis, characteristic, and photoluminescence properties. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 11, n. 5, p. 1417–1421, 2011. Citado na página 47.

WYETH, N. C.; CATALANO, A. Spectral response measurements of minority-carrier diffusion length in Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 50, n. 3, p. 1403–1407, 1979. Citado na página 16.

WYETH, N. C.; CATALANO, A. Barrier heights of evaporated metal contacts on Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 51, n. 4, p. 2286–2288, 1980. Citado na página 37.

YAN, R.; GARGAS, D.; YANG, P. Nanowire photonics. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 10, p. 569, 2009. Citado na página 14.

YANG, C.; ZHONG, Z.; LIEBER, C. M. Encoding electronic properties by synthesis of axial modulation-doped silicon nanowires. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 310, n. 5752, p. 1304–1307, 2005. Citado na página 14.

YANG, R. et al. Single-crystalline branched zinc phosphide nanostructures: synthesis, properties, and optoelectronic devices. *Nano letters*, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 269–275, 2007. Citado na página 15.

YIN, W.-J.; YAN, Y. The electronic properties of point defects in earth-abundant photovoltaic material zn<sub>3</sub>p<sub>2</sub>: A hybrid functional method study. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 113, n. 1, p. 013708, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 17.

YU, G. et al. Contact printing of horizontally-aligned p-type Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanowire arrays for rigid and flexible photodetectors. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 24, n. 9, p. 095703, 2013. Citado na página 47.

ZETTILI, N. *Quantum mechanics: concepts and applications*. [S.l.]: AAPT, 2003. Citado na página 13.

ZHONG, Z. et al. Coherent single charge transport in molecular-scale silicon nanowires. *Nano letters*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 1143–1146, 2005. Citado na página 14.