

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física
NanOLaB

*Transporte eletrônico em nanofios de SnO₂
dopado com Sb: transição metal-isolante
induzida pela dopagem e fotocondutividade
persistente*

Ivani Meneses Costa
Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos, Março de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*Transporte eletrônico em nanofios de SnO₂
dopado com Sb: transição metal-isolante
induzida pela dopagem e fotocondutividade
persistente*

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Doutora em Física.

Ivani Meneses Costa

Orientador:
Prof. Dr. Adenilson J. Chiquito

São Carlos
Março/2019

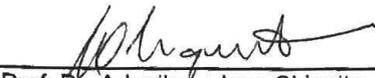


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

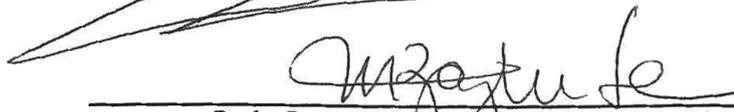
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Ivani Meneses Costa, realizada em 15/03/2019:



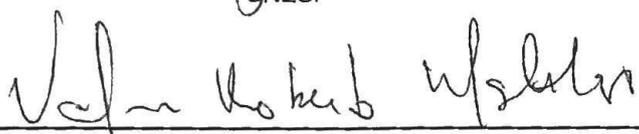
Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito
UFSCar



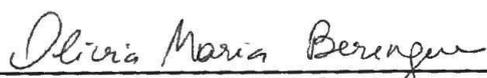
Prof. Dr. Elson Longo da Silva
UFSCar



Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi
UNESP



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP



Profa. Dra. Olivia Maria Berengue
UNESP

*Aos meus pais, Aprígio e Maria de Lourdes, e às minhas irmãs, Fabiana, Tatiana,
Vanusa e Vanessa.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela conclusão desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adenilson José Chiquito pela oportunidade, pela confiança depositada em mim durante toda a realização desse trabalho, pelos valiosos ensinamentos e enriquecedoras discussões. Agradeço também pela amizade, pela presença constante e pelo exemplo de profissionalismo.

À minha família, por todo incentivo e por ser minha maior inspiração de vida: meu pai, Aprígio, minha mãe, Maria de Lourdes e minhas irmãs Fabiana, Tatiana, Vanusa e Vanessa. Um obrigado especial aos meus pequenos sobrinhos que encheram nossa família de muito amor: Lorena, Victor e Joaquim. Obrigada família por acreditar tanto em mim.

Ao meu amor e parceiro de vida Thiago, por sempre estar ao meu lado me apoiando nessa intensa e desafiadora trajetória. Agradeço pelo apoio nos momentos mais difíceis, por dividir comigo todos os momentos de insegurança e também as alegrias presentes em cada conquista.

Às minhas queridas amigas que, de perto ou de longe, se fizeram presentes em toda trajetória: Edielma, Erilaine, Helena e Ylla.

A todos os colegas do NanOLab que tive a oportunidade de conhecer, compartilhar experiências de trabalho e pela boa convivência no laboratório: André Pedersoli, André Melzi, Cléber, Dryca, Edgar, Eric, Estácio, Gustavo, Hanay, Luana, Manuela e Riama.

Aos amigos da pós-graduação Ana Laura, Fernando Maia, David e Renilton por todos os momentos compartilhados.

Ao professor Dr. P. S. Pizani pela colaboração com as medidas de espectroscopia Raman e também pelo acesso ao espectrofotômetro UV-Vis e ao professor Dr. Márcio Daldin pelos experimentos de fotoluminescência.

Ao professor Dr. Valmor R. Mastelaro do IFSC da USP pelas medidas de XPS e a Nathaly por todas as discussões sobre a técnica e pela amizade.

Ao Leónelio pelas imagens de mapeamento elementar.

Ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) pelas imagens de microscopia.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade.

Ao CDMF (Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais) pela cessão de equipamentos.

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

“Quando recebemos um ensinamento devemos receber como um valioso presente e não como uma dura tarefa. Eis aqui a diferença que transcende.”
(Albert Einstein)

Publicações

Trabalhos desenvolvidos e publicados durante a execução desta Tese:

1. I. M. Costa, E. P. Bernardo, B. S. Marangoni, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, *Metal to insulator transition in Sb doped SnO₂ monocrystalline nanowire thin films*, J. Appl. Phys. 120, 225109 (2016).
2. I. M. Costa, Y. N. Colmenares, P. S. Pizani, E. R. Leite and A. J. Chiquito, *Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Chemical Physics Letters 695, 125 (2018).
3. F. M. de Oliveira, I. M. Costa, E. R. C. de Oliveira, A. J. Chiquito, G. E. Marques and M. D. Teodoro *Photocurrent enhancement and magnetoresistance in indium phosphide single nanowire by zinc doping*, J. Phys. D: Appl. Phys. 51 255106 (2018).
4. C. C. S. Barbosa, E. B. Peixoto, A.C.B.Jesus, J.R.Jesus, F.A.Fabian, I. M. Costa, J. M. A. Almeida, J. G. S. Duque and C. T. Meneses, *Effect of doping in Ce_{1-x}TM_xO₂ (TM = Mn, Cr, Co and Fe) nanoparticles obtained by hydrothermal method*, Materials Chemistry and Physics 225, 187-191 (2019).
5. A.C.B.Jesus, C. C. S. Barbosa, E. B. Peixoto, I. M. Costa, J. G. S. Duque and C. T. Meneses, *Influence of Ag on the Magnetic Anisotropy of Fe₃O₄ Nanocomposites*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2019).

Capítulo de Livro

C. A. de Amorim, K. C. Blanco, I. M. Costa, A. J. Chiquito, Biosensores à base de óxidos metálicos transparentes: transistores de efeito de campo (FETs) e nanofios, aceito para publicação no livro eletrônico Agroecologia, Meio Ambiente e Sustentabilidade, Atena Editora.

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais, ópticas e o transporte eletrônico de nanofios de SnO₂ intrínsecos e dopados com diferentes concentrações de antimônio (Sb) crescidos pelo mecanismo VLS (Vapor-Líquido-Sólido). Imagens de MEV destacaram as características morfológicas dos nanofios e as imagens de MET confirmaram o caráter monocristalino dos nanofios. Resultados de Difração de Raios X (DRX) aliados ao método de refinamento Rietveld comprovaram a formação da fase única para todas as amostras correspondente à fase Rutila do SnO₂ com simetria tetragonal e grupo espacial P42/mnm. Além disso, verificou-se que não houve mudanças significativas nos parâmetros de rede com a incorporação do antimônio na estrutura do SnO₂. De forma complementar, medidas de espectroscopia Raman também indicaram a formação da fase rutila corroborando com as medidas de DRX bem como o aparecimento de modos vibracionais inativos (242 and 284 cm⁻¹) somente para as amostras dopadas atribuídos a efeitos de desordem. Análises de XPS confirmaram a presença de Sb nas amostras dopadas. Valores da energia de ligação do nível 3d_{5/2} do Sn são consistentes com os valores reportados para o Sn tetravalente oxidado como SnO₂. A presença de Sb foi evidenciada pela sobreposição das regiões O1s e Sb3d e somente um estado de oxidação Sb⁵⁺ foi detectado e caracterizado pelas energias de ligação 530,60 eV (3d_{5/2}) e 540,04 eV (3d_{3/2}). Através dos espectros de absorbância verificou-se que as amostras dopadas apresentaram um leve aumento no valor do *gap* de energia (~ 3,40 - 3,66 eV) quando comparados ao *gap* da amostra pura (3,3 eV). O resultado é consistente com o modelo de Burstein-Moss o qual descreve o deslocamento do limite de absorção em virtude do aumento da densidade de portadores de carga. Foi observado através das medidas de fotoluminescência, que a amostra de SnO₂ é composta de três centros emissores relacionados a vacâncias de oxigênio, V₀⁺ (vermelho), (V₀⁺)_{iso} (amarelo/laranja) e V₀⁺⁺ (verde). O centro emissor verde torna-se ativo somente abaixo de T = 100 K. As amostras de ATO apresentaram somente dois centros emissores: o centro emissor vermelho (V₀⁺) também presente na amostra pura e um centro emissor azul-violeta relacionado a dopagem localizado em ~ 2,58 - 2,84 eV. Resultados da resistividade em função da temperatura mostraram que as amostras de SnO₂ apresentaram um comportamento típico de um material semicondutor, enquanto que as amostras de ATO apresentaram uma transição de um estado isolante (dR/dT < 0) para um estado metálico (dR/dT > 0) em torno de 90 - 170 K dependendo do nível de dopagem. A fase semicondutora dos nanofios foi caracterizada por dois mecanismos de condução eletrônica: ativação térmica e *hopping* de alcance variável. A fase metálica foi caracterizada por espalhamento elétron-elétron e espalhamento elétron-fônon (teoria de Bloch-Gruneisen) predominante em altas temperaturas levando ao cálculo da temperatura de Debye para as amostras (Θ_D = 602 - 657 K). Todas as amostras dopadas foram caracterizadas por níveis de dopagem acima do limite de Mott (n_c^{Mott} = 6,7 x 10²³ m⁻³) satisfazendo assim o critério de Mott para observação da transição metal-isolante baseada na interação elétron-elétron. Adicionalmente foi observado que tanto o dispositivo de um nanofio quanto o dispositivo de uma rede de nanofios de SnO₂ apresentaram o efeito de

fotocondutividade persistente (PPC) o qual está diretamente relacionado à presença de vacâncias de oxigênio. No caso de uma rede de nanofios o efeito PPC só foi observado quando os experimentos foram realizados sob vácuo, uma vez que em condições ambiente a junção nanofio-nanofio interfere de forma acentuada na corrente elétrica de uma rede de nanofios. Porém, somente no dispositivo de um único nanofio o efeito PPC pode ser observado também em condições de alta temperatura. O nível de energia atribuído ao centro emissor V_0^{++} pode ser visto, então, como o responsável pelo comportamento anômalo nas curvas de resistividade em baixa temperatura ($T < 100$ K).

Palavras-Chave: Nanofios; SnO_2 ; ATO; transporte eletrônico; transição metal-isolante; fotocondutividade persistente.

Abstract

In this work we studied the structural, optical and electronic transport properties of intrinsic and doped SnO₂ nanowires with different concentrations of antimony (Sb) grown by the Vapor-Liquid-Solid mechanism (VLS). SEM images highlighted the morphological characteristics of the nanowires and TEM images confirmed the monocrystalline character of the nanowires. Results from X-ray diffraction (XRD) combined with Rietveld refinement, indicated the formation of single phase samples corresponding to the tetragonal Rutile structure of SnO₂ belonging to the P42/mmm spatial group. In addition, no significant changes in the lattice parameters with the incorporation of Sb in the SnO₂ structure was observed. Raman spectroscopy data also indicated the formation of rutile phase corroborating the XRD measurements. The appearance of inactive vibrational modes (242 and 284 cm⁻¹) only for the doped samples was attributed to the effects of disorder. XPS analyzes confirmed the presence of Sb in doped samples. Observed binding energies of the 3d_{5/2} level of Sn are consistent with the reported values for the tetravalent Sn oxidized as SnO₂. The presence of Sb was evidenced by the superposition of the O1s and Sb3d regions and only one oxidation state (Sb⁵⁺) was detected and characterized by the binding energies 530,60 eV (3d_{5/2}) and 540,04 eV (3d_{3/2}). Absorbance spectra indicated that the doped samples exhibited an energy gap (3,40 - 3,66 eV) greater than that for pure samples (3,3 eV). This result is consistent with the Burstein-Moss model which describes the shift of the absorption limit due to the increase of the density of charged carriers. From photoluminescence spectra it was observed that the SnO₂ samples presented three emission peaks related to oxygen vacancies, V₀⁺ (red), (V₀⁺)_{iso} (yellow/orange) and V₀⁺⁺ (green). The green emitter center was activated only below T = 100 K. ATO samples showed only two emission peaks: the red emitting center (V₀⁺) also present in pure samples and a doping-related blue-violet emitter center located at 2,58 - 2,84 eV. Temperature dependent resistivity data showed that the SnO₂ samples presented a typical behavior of a semiconductor material, while ATO samples presented a transition from an insulating state (dR/dT < 0) to a metallic one (dR/dT > 0) around 90 - 170 K depending on the doping level. The semiconductor phase was characterized by two electron conduction mechanisms: thermal activation and variable range hopping (VRH). The metal phase was characterized by electron-electron and electron-phonon scatterings. The electron-phonon process was predominant at high temperatures leading to the calculation of the Debye temperature of the samples (Θ_D = 602 - 657 K). All doped samples were characterized by doping levels above the Mott limit (n_c^{Mott} = 6,7 x 10²³ m⁻³) thus satisfying the Mott criterion for observation of the metal-insulator transition based on the electron-electron interaction. In addition, it was observed that both the nanowire device and the SnO₂ nanowire network device exhibit persistent photoconductivity (PPC) which is directly related to the presence of oxygen vacancies. For the nanowire network, the PPC effect was only observed under vacuum conditions, since under room environment conditions the nanowire-nanowire junctions strongly affect the electric current through the device. However, only for the single nanowire device we observed PPC also under high tempera-

tures. The energy level attributed to the emitting center V_0^{++} can be seen as responsible for the anomalous behavior in the low temperature resistivity curves ($T < 100$ K).

Keywords: Nanowires; SnO_2 ; ATO; electronic transport; metal-insulator transition; persistent photoconductivity.

Lista de Figuras

- 2.1 *Estrutura cristalina do SnO₂ tipo rutila: cada átomo de estanho é cercado por seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio é cercado por três átomos de estanho. (Figura construída com o programa VESTA [60]).* p. 7
- 2.2 *Comparação da estrutura de bandas (a) e densidades de estados (b) do SnO₂ bulk como sendo um cristal perfeito (região sombreada) e um cristal com vacâncias de oxigênio (representado pelas linhas). As vacâncias são responsáveis pelo surgimento de um nível de energia totalmente ocupado situado a 1 eV acima da banda de valência (BV) do cristal ideal e um nível vazio ressonante com a banda de condução (BC) do cristal ideal [55].* p. 8
- 2.3 *Estrutura de bandas do (a) SnO₂ e (b) ATO. O zero da escala de energia é o nível de Fermi, E_F, do SnO₂ puro [61].* p. 9
- 2.4 *Perfil da densidade de estados do SnO₂ e ATO. A área hachurada indica estados ocupados. A banda de valência O2p e banda de condução são intrínsecas do SnO₂ livre de defeito [64].* p. 10
- 2.5 *O cristal perfeito é descrito por estados estendidos. A presença de desordem no material dá origem aos estados localizados [72].* p. 11
- 2.6 *Esquema dos mecanismos de condução ilustrados somente para um elétron e/ou buraco [74].* p. 12
- 2.7 *Duas diferentes configurações eletrônicas onde os círculos sombreados representam os núcleos dos íons e as cruces representam as posições dos elétrons de valência. Na aproximação de elétrons independentes, ambas as configurações apresentam a mesma energia, uma vez que nesta aproximação o que importa é a posição de cada elétron dentro de sua célula unitária. Porém, levando em consideração a interação coulombiana elétron-elétron, a configuração (b) apresenta uma energia maior devido a repulsão entre pares de elétrons [79].* p. 15

2.8	<i>Espalhamento entre dois elétrons: dois elétrons de vetores de onda \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 após sofrerem colisão têm vetores de onda \mathbf{k}_3 e \mathbf{k}_4. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, a colisão ocorre apenas se os estados \mathbf{k}_3 e \mathbf{k}_4 não estiverem ocupados antes da colisão [68].</i>	p. 16
2.9	<i>Trajетórias fechadas percorridas por elétrons. O espalhamento elástico é representado por asteriscos. (a) Existência de dois caminhos para o elétron ir de r para r' com amplitudes de probabilidade diferentes ($A_i \neq A_j$); (b) As sequências e comprimentos de dispersão são idênticos para os pares de trajetórias (+ e -) e suas amplitudes de probabilidade são idênticas $A^+ = A^-$, levando à interferência construtiva resultando na localização fraca [84]; (c) Analogia mecânica: ondas em um canal circular conectado a uma lagoa de água [23].</i>	p. 18
2.10	<i>Esquema da transição de Mott. Aumentando a distância entre os átomos, há uma diminuição da largura de bandas (B) dos elétrons. Quando B é menor do que a energia de interação elétron-elétron (U), há predominância do efeito de localização. Em (a) os estados são estendidos (comportamento metálico) e em (b) os estados são localizados (comportamento isolante); (c) Energia de Hubbard [79].</i>	p. 21
2.11	<i>Transição de Anderson. Quando a largura da desordem (W) excede a largura da banda (B), a localização é induzida por desordem ($W > B$). Em (a) os estados são estendidos (metal) e em (b) os estados são localizados (isolantes) [79].</i>	p. 23
2.12	<i>Diagrama da concentração de impurezas (n) em função do nível de desordem (W). O raio de Bohr é considerado uma constante. A linha inclinada descreve a transição de Anderson e a linha horizontal descreve a transição de Mott [23].</i>	p. 24
2.13	<i>Conservação do momento do elétron e do fônon envolvidos no espalhamento elétron-fônon [77].</i>	p. 25
2.14	<i>(a) Geometria de um fotodetector mostrando os fótons incidentes e a resistência de carga; (b) Um pulso de luz em função do tempo [91].</i>	p. 27
2.15	<i>Diagrama esquemático do modelo de coordenada de configuração (CC) representando a captura de um elétron por um defeito.</i>	p. 29

2.16	<i>Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio para um semicondutor do: (a) tipo n com $\Phi_s < \Phi_m$ e (b) tipo p com $\Phi_s > \Phi_m$ [94].</i>	p. 30
2.17	<i>Junção metal-semicondutor para um semicondutor do tipo n ($\Phi_m > \Phi_s$) com uma camada interfacial relacionada a presença de estados de superfície e caracterizados pelo potencial Φ_m [74, 98].</i>	p. 32
3.1	<i>Representação esquemática das principais etapas do processo de crescimento dos nanofios via mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS): (a) deposição do filme metálico que após o tratamento térmico dá origem as (b) nanopartículas catalisadoras; (c) As nanopartículas adsorvem o material precursor em forma de vapor formando uma liga líquida que após atingir o estado de supersaturação precipita-se resultando no (d) crescimento axial dos nanofios.</i>	p. 34
3.2	<i>(a) Diagrama de fase binário usado como guia na escolha de um catalisador para o crescimento do nanofio [6]; (b) Esquema ilustrativo da variação da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_V$, energia livre superficial, $\Delta\mu_S$, e da energia livre total, ΔG, em função do raio do núcleo [102].</i>	p. 35
3.3	<i>Esquema do forno tubular utilizado para a síntese das amostras crescidas pelo método VLS indicando as condições otimizadas de síntese. O cadinho de alumina, contendo o material precursor que dista 5 cm dos substratos com Au, é posicionado no centro do forno tubular.</i>	p. 37
3.4	<i>Diagrama ilustrando a distribuição de temperatura ao longo do tubo de alumina cujo diâmetro é igual a 50 mm. O zero (0 cm) corresponde ao centro do forno. Nesse caso a curva foi levantada com base em uma programação cujo patamar de temperatura é de 950°C.</i>	p. 38
3.5	<i>(a) Imagem obtida das amostras crescidas logo após serem retiradas do forno; pode-se observar que os substratos ficam completamente cobertos pela rede de nanofios; (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da lateral do substrato destacando a formação da camada espessa de nanofios ($\sim 0,3$ mm).</i>	p. 39

- 3.6 (a) Esquema ilustrativo da construção do dispositivo de uma rede de nanofios: uma camada metálica é depositada no substrato coberto de nanofios, utilizando uma máscara de sombra; (b) Imagem óptica do dispositivo; os contatos metálicos são representados pelas áreas circulares escuras; (c) Imagem de MEV obtida na região entre dois contatos metálicos destacando um aglomerado de nanofios. p. 43
- 3.7 Diagrama esquemático representando as principais etapas do processo de fotolitografia: (a) substrato, (b) deposição do filme fotossensível, (c) fotografação, (d) revelação (e) deposição do metal e (f) processo de lift-off. p. 44
- 3.8 Dispositivo de um único nanofio: (a) Definição dos contatos elétricos utilizando uma máscara padrão com espaçamento de $5 \mu\text{m}$; (b) Destaque do nanofio entre dois contatos elétricos e (c) Imagem ilustrativa do dispositivo de um nanofio. p. 45
- 3.9 Dispositivos com diferentes designs construídos pelo método de gravação direta: (a) rede de nanofios; (b) quatro pontas; (c) e (d) duas pontas. p. 46
- 3.10 (a) Esquema ilustrativo representando os equipamentos necessários para a realização de medidas de corrente-voltagem. São necessários: um medidor de corrente e fonte de voltagem (Keithley 2400), criostato, controlador de temperatura e o computador para coletar os dados; (b) Esquema representando o aparato experimental para realizar medidas envolvendo campo magnético. Esse aparato é semelhante ao anterior porém necessita de dois itens adicionais: magneto e um amplificador lock-in [109]. p. 48
- 3.11 Esquema ilustrativo da realização de medidas de efeito Hall em uma amostra na forma de um filme fino usando o método de van der Pauw. B representa o campo magnético aplicado, I a fonte de corrente elétrica aplicada em dois contatos (3 e 4) e V representa o voltímetro usado para medir a voltagem Hall entre os contatos 1 e 2 [69]. p. 50
- 4.1 Imagens de MEV: (a) nanopartículas catalisadoras de Au em um substrato de Si/SiO₂; (b) Rede de nanofios, como crescidos, de SnO₂; (c) nanofios cujos comprimentos são da ordem de dezenas de micrômetros e diâmetros da ordem de dezenas a centenas de nanômetros e; (d) nanofios com a nanopartícula catalisadora em sua extremidade comprovando o crescimento dos nanofios via mecanismo VLS. p. 52

4.2	(a) Imagem de MEV de um nanofio de SnO_2 com uma nanopartícula catalítica de Au em sua extremidade. (b) Espectros de EDS obtidos na superfície do nanofio (composto por átomos de estanho e oxigênio) e na nanopartícula catalisadora composta por Au. (c) Nanofio sem a nanopartícula catalisadora de Au; o espectro de EDS mostrou que a extremidade desse nanofio é composta por Sn e O.	p. 53
4.3	Imagens de MEV das amostras como crescidas: (a) SnO_2 ; (b) ATO3 e (c) ATO10. O painel (d) exhibe os espectros de EDS das amostras de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb.	p. 54
4.4	(a) Padrões de difração de raios-X e refinamento Rietveld das amostras de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de antimônio crescidas por VLS.	p. 56
4.5	(a) Imagem de MET e (b) HRTEM de um único nanofio de SnO_2 . A inserção # 1 mostra franjas claras da região marcada e a inserção # 2 corresponde a transformada de Fourier. A distância interplanar calculada foi igual a $d = 0,26 \text{ nm}$ e o plano atribuído ao padrão FFT foi (1 0 1); (c) Imagem de MET do nanofio de ATO e em (d) é representado o seu correspondente padrão SAED confirmando o caráter monocristalino do nanofio.	p. 58
4.6	Espectros Raman à temperatura ambiente das amostras, na forma de rede de nanofios, de SnO_2 puro e dopado com Sb.	p. 59
4.7	Espectro Raman à temperatura ambiente de nanofios de SnO_2 puro comparado ao espectro de SnO_2 na forma de pó (Sigma Aldrich, 99,9%).	p. 61
4.8	Espectros survey de XPS obtidos das amostras (rede de nanofios) de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb.	p. 62
4.9	Espectros de alta resolução de XPS das amostras de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb destacando duas regiões principais: (a) o duplete Sn 3d e (b) duplete Sb 3d cuja componente Sb $3d_{5/2}$ está convolucionada com o pico O 1s.	p. 63
4.10	Deconvolução das componentes do O 1s e do duplete Sb 3d referente aos espectros de alta resolução de XPS obtidos das redes de nanofios de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb.	p. 64

4.11	<i>Mapeamento elementar ao longo de um nanofio de SnO₂: Sb (ATO8) (a) indicando a distribuição uniforme dos elementos químicos: (b) Estanho, (c) Oxigênio e (d) Antimônio.</i>	p. 67
4.12	<i>Espectros de absorvância, na região UV-Vis, das amostras (a) SnO₂; (b) ATO1; (c) ATO3 e (d) ATO10. Os gráficos destacados em cada figura correspondem aos respectivos "Tauc plots" de cada curva de absorvância, dos quais foram estimados os valores de energia do gap de cada amostra.</i>	p. 68
4.13	<i>Curvas de Tauc para as amostras de SnO₂ e SnO₂:Sb com diferentes concentrações. O valor de energia do gap foi estimado extrapolando a região de máxima inclinação em relação à abscissa. O gráfico em destaque mostra que os valores do gap aumentam conforme aumenta a concentração de Sb nas amostras.</i>	p. 69
4.14	<i>Esquema ilustrativo do diagrama de bandas para explicar o deslocamento de Burstein-Moss observado nas amostras dopadas. A área sombreada corresponde aos estados ocupados. A dopagem contribui para o aumento da concentração de portadores e conseqüentemente ocorre um deslocamento do nível de Fermi para um valor maior de energia. O gap efetivo (E_g^{eff}) das amostras dopadas passa a ter um leve aumento ΔE em relação ao gap da amostra pura.</i>	p. 70
4.15	<i>Espectros de PL em diferentes temperaturas (10 a 300 K) obtidos da rede de nanofios de SnO₂ puro.</i>	p. 72
4.16	<i>Deconvolução em diferentes Gaussianas dos espectros de PL, da amostra de SnO₂ puro, em diferentes temperaturas: (a) T = 10 K; (b) T = 100 K; (c) T = 120 K e (d) T = 300 K.</i>	p. 73
4.17	<i>Área integrada em função da temperatura, obtida da deconvolução dos espectros da amostra de SnO₂, para as bandas verde, amarelo/laranja e vermelha em duas regiões diferentes: (a) T < 100 K e (b) T > 120 K. O erro obtido das análises é menor que o tamanho dos pontos da curva.</i>	p. 74
4.18	<i>(a) Espectros de PL das amostras de SnO₂ puro e dopado com Sb em T = 10 K; (b) Espectros de PL para a amostra ATO3 em diferentes temperaturas (10 a 300 K); Deconvolução do espectro referente à amostra ATO3 em (c) T = 10 K e (d) T = 300 K.</i>	p. 75

- 4.19 *Diagramas de bandas das amostras de (a) SnO₂ e (b) SnO₂: Sb (ATO3) construídos com base nas análises dos espectros de absorbância na região UV-Vis e fotoluminescência.* p. 76
- 4.20 *(a) Imagem óptica de um dispositivo de uma rede de nanofio com contatos elétricos de Au/In (80/20 nm); (b) imagem de MEV realizada na região entre dois contatos elétricos, destacando um grande número de nanofios; (c) Curvas da corrente em função da voltagem indicando que os dispositivos apresentaram um contato ôhmico.* p. 77
- 4.21 *Curvas da resistividade em função da temperatura para os dispositivos de uma rede de nanofio de SnO₂ puro e dopado com diferentes concentrações de Sb, tomadas de 10 à 300 K. A amostra pura apresentou um comportamento esperado para um material semicondutor enquanto que a resistividade para as amostras dopadas foi praticamente independente da temperatura e seu valor é inferior a resistividade da amostra pura.* p. 79
- 4.22 *Dependência da resistividade em função da temperatura de um dispositivo de rede de nanofios (ATO1) antes e depois de um tratamento térmico a 1000°C sob atmosfera de Oxigênio. A resistência permanece invariável depois do tratamento térmico.* p. 80
- 4.23 *Análise da curva de resistividade em função da temperatura para a rede de nanofios de SnO₂ puro, revelando a existência de dois comportamentos distintos de transporte: (a) ativação térmica (tipo Arrhenius) predominante em altas temperaturas e (b) mecanismo VRH presente em baixas temperaturas. As linhas vermelhas representam os ajustes realizados com as Eqs. 2.1 e 2.8.* p. 81
- 4.24 *Curvas da resistividade em função da temperatura para quatro dispositivos de rede de nanofios: (a) ATO1, (b) ATO4,7, (c) ATO6 e (d) ATO10. O dopante (Sb) induz uma transição de uma fase isolante ((dR/dT < 0)) para uma fase metálica ((dR/dT > 0)). As curvas pretas são referentes aos ajustes dos dados utilizando a Eq. 4.4. Bons ajustes foram obtidos de acordo com os valores do fator r^2* p. 82

- 4.25 *Valores da densidade de portadores, obtidos por medidas de efeito Hall, em função da quantidade de Sb presente nas amostras em forma de rede de nanofios. De forma comparativa, também estão ilustrados os valores do gap das amostras (obtidos por medidas de absorbância na região UV-Vis) em função do nível de dopagem. Este resultado mostra uma correlação da quantidade de dopante inserido na matriz do SnO₂ com o aumento do gap efetivo das amostras.* p. 84
- 4.26 *Imagens de MEV dos dispositivos de um nanofio com contatos elétricos de Au/In (80/20 nm), construídos por fotolitografia: (a) SnO₂; (b) ATO1; (c) ATO3; (d) ATO_{4,7}; (e) ATO_{6,5} e (f) ATO8.* p. 85
- 4.27 *(a) Curvas da corrente (I) em função da voltagem (V) para os dispositivos de um nanofio de SnO₂ puro e dopado com diferentes concentrações de antimônio. O gráfico em destaque mostra que a corrente elétrica da amostra pura é duas ordens de grandezas menor que o valor da corrente elétrica das amostras de ATO; (b) Curvas de I × V em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio ATO10. O comportamento linear indica que todos os dispositivos apresentaram um contato ôhmico.* p. 86
- 4.28 *Curvas da resistividade em função da temperatura para os dispositivos de um nanofio de SnO₂ puro e dopado com diferentes concentrações de Sb, tomadas de 10 a 300 K. De forma análoga ao dispositivo de uma rede de nanofios, a amostra pura apresentou um comportamento esperado para um material semiconductor enquanto que a resistividade para as amostras dopadas foi praticamente independente da temperatura e seu valor é inferior a resistividade da amostra pura.* p. 88
- 4.29 *Análise da curva de resistividade em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio de SnO₂ puro, também revela a existência de dois comportamentos distintos de transporte: (a) ativação térmica (tipo Arrhenius) predominante em altas temperaturas e (b) mecanismo VRH presente em baixa temperatura. As linhas vermelhas representam os ajustes realizados com as Eqs. 2.1 e Eq. 2.8.* p. 89
- 4.30 *Curvas da resistividade em função da temperatura evidenciando a transição metal-isolante observada também nos dispositivos de um nanofio (a) ATO1, (b) ATO3, (c) ATO_{4,7} (d) ATO_{6,5} (e) ATO8 e (f) ATO10. As curvas pretas são referentes aos ajustes dos dados utilizando a Eq. 4.4.* p. 90

- 4.31 *Três diferentes dispositivos (device) de um nanofio, construídos com nanofios de uma mesma amostra (ATO6). À esquerda encontram-se as imagens de MEV para os três dispositivos e à direita suas respectivas curvas de resistividade em função da temperatura. Observar-se que os três dispositivos apresentaram valores diferentes da temperatura de transição mesmo sendo de uma mesma amostra. p. 92*
- 4.32 *Três diferentes configurações de dispositivos baseados em nanofios de SnO₂ puro: (a) rede de nanofios composto por um aglomerado de nanofios e contatos elétricos de Au/Ni; (b) microfio construído com apenas um fio cujo comprimento é da ordem de micrômetros e contatos elétricos de In e um (c) dispositivo construído com apenas um nanofio cujas dimensões são da ordem de nanômetros e contatos elétricos de Au/Ni. . p. 93*
- 4.33 *Curvas de resistividade (ρ) em função da temperatura (T) para dispositivo de (a) rede de nanofios medida no escuro e com a presença da (b) luz ambiente; (c) microfio medido no escuro e (d) na luz ambiente e (e) nanofio medido no escuro e com a presença da (f) luz ambiente. . . . p. 94*
- 4.34 *Corrente termicamente estimulada (TSC) em um dispositivo de um nanofio, obtida de 10 a 300 K, com a aplicação de 1 mV. Foi encontrado dois diferentes níveis com energia de ativação 11 meV e 55 meV. . . . p. 95*
- 4.35 *(a) Curva de fotocorrente em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio. As medidas foram realizadas com aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV cuja duração foi de 10 minutos; (b) Curvas de decaimento em diferentes temperaturas, a curva sólida preta representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. 4.5. O destaque da figura corresponde ao gráfico de Arrhenius (Eq. 4.6) do qual foi possível determinar os valores das energias de ativação. p. 97*

- 4.36 (a) Corrente em função da voltagem aplicada em diferentes temperaturas confirmando o comportamento ôhmico em todo o intervalo de temperatura; (b) Curva de fotocorrente em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio. As medidas foram realizadas com aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV cuja duração foi de 10 minutos; (c) Curvas de decaimento em diferentes temperaturas, a curva sólida preta representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. 4.5; (d) gráfico de Arrhenius (tempo de relaxação em função da temperatura) do qual foi determinado os valores das energias de ativação. p. 99
- 4.37 Figura esquemática ilustrando a geração de cargas de um dispositivo de um nanofio na presença e ausência da luz UV. Os nanofios de SnO₂ adsorvem moléculas de oxigênio e como consequência os nanofios apresentam uma curvatura das bandas de energias referente à sua superfície (Surface Band Bending, SBB). p. 100
- 4.38 Curvas da corrente em função do tempo, com aplicação de 1 V e com pulsos de UV durante 10 mim, para (a) uma rede de nanofios e (c) um nanofio, tomadas em uma atmosfera saturada de ar em $T = 300$ K. A Figura (b) e a Figura (d) exibem as curvas de decaimento para uma rede de nanofios e para o nanofio isolado, respectivamente. O tempo de recombinação de um nanofio é cerca de três ordens de grandeza maior que o de uma rede de nanofios. p. 101
- 4.39 (a) Imagem de MEV de uma rede de nanofios mostrando ser composta por junções nanofio-nanofio (JNN); (b) Imagem de MEV destacando uma JNN entre dois nanofios; (c) Esquema ilustrativo de uma barreira de JNN em uma rede de nanofios destacando o comportamento da banda de valência(BV) e banda de condução (BC) na JNN, na presença e na ausência da luz UV. p. 102
- 4.40 Curvas de fotocorrente realizadas em ambiente de vácuo, tomadas em (a) $T = 15$ K e (b) $T = 300$ K referente ao dispositivo de uma rede de nanofios. Curvas de decaimento referentes as curvas de fotocorrente relativa a (c) $T = 15$ K e (d) $T = 300$ K. A curva sólida representa o ajuste feito utilizando a Eq. 4.5 do qual foi possível obter o tempo de recombinação (τ). p. 104

- 4.41 *Curvas de fotocorrente em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio em altas temperaturas: $T = 300\text{ K}$, $T = 350\text{ K}$ e $T = 400\text{ K}$. As medidas foram realizadas com aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV cuja duração foi de 10 minutos. p. 105*
- 4.42 *(a) Curvas de decaimento referentes às medidas realizadas em $T = 300\text{ K}$ e $T = 350\text{ K}$, do dispositivo de um nanofio, seguidas de seus respectivos ajustes utilizando a Eq. 4.5, onde foi observado um bom ajuste entre os pontos experimentais e o modelo. Em (b) encontra-se a curva de decaimento em $T = 400\text{ K}$, nesta o ajuste com a Eq. 4.5 não se dá de maneira satisfatória. p. 106*

Lista de Tabelas

1	Parâmetros de rede a, b e c do SnO ₂ puro e dopado com Sb obtidos a partir do método de refinamento Rietveld.	p. 57
2	Energia de ligação (eV) correspondente a cada componente dos elementos presentes nas amostras (Sn, Sb e O).	p. 65
3	Concentração atômica em porcentagem (%) obtida dos espectros de alta resolução de XPS.	p. 66
4	Parâmetros obtidos do ajuste utilizando a Eq. 4.4, para os dispositivos de uma rede de nanofios	p. 83
5	Parâmetros obtidos do ajuste utilizando a Eq. 4.4 para os dispositivos de um nanofio.	p. 89
6	Parâmetros obtidos do ajuste utilizando a Equação de Bloch-Grüneisen (Eq. 2.18) para os dispositivos de um nanofio.	p. 91

Sumário

1	Introdução	p. 1
1.1	Objetivos	p. 4
2	Conceitos teóricos	p. 6
2.1	Óxidos Condutores Transparentes: SnO ₂ e ATO	p. 6
2.2	Mecanismos de Condução	p. 10
2.3	Correções Quânticas à Condutividade	p. 14
2.3.1	Interação Elétron-Elétron	p. 14
2.3.2	Localização Fraca	p. 17
2.4	Transição Metal-Isolante	p. 19
2.5	Interação Elétron-Fônon	p. 24
2.6	Fotocondutividade	p. 26
2.7	Junção Metal-Semicondutor	p. 29
3	Detalhes Experimentais	p. 33
3.1	Método Vapor-Líquido-Sólido (VLS)	p. 33
3.1.1	Crescimento dos Nanofios	p. 37
3.2	Caracterização Estrutural	p. 40
3.3	Microscopia Eletrônica	p. 41
3.4	Espectroscopia de Fotoelétrons	p. 41
3.5	Caracterização Óptica	p. 42
3.6	Microfabricação por Fotolitografia	p. 42
3.7	Caracterização Elétrica	p. 47

4 Resultados e Discussão	p. 51
4.1 Caracterização Morfológica e Estrutural	p. 51
4.2 Análise Química: XPS	p. 61
4.3 Propriedades Ópticas	p. 67
4.3.1 Espectroscopia UV-Vis	p. 67
4.3.2 Fotoluminescência	p. 71
4.4 Transição Metal-Isolante (TMI)	p. 77
4.5 Fotocondutividade Persistente (PPC) - SnO ₂	p. 92
Conclusões	p. 108
Referências	p. 110

1 *Introdução*

A manipulação da matéria numa escala atômica e molecular comumente chamada de nanotecnologia é hoje o instrumento mais usado para o desenvolvimento de dispositivos menores, mais rápidos e mais baratos. Com o avanço das técnicas modernas, a miniaturização dos dispositivos se aproxima da escala nanométrica e o papel do confinamento quântico torna-se significativo. É preciso conhecer e investigar as propriedades das nanoestruturas que são a base para a fabricação desses novos dispositivos. Por definição, nanoestruturas ou nanomateriais são sistemas que apresentam pelo menos uma de suas dimensões com tamanhos inferiores a 100 nm e que apresentam características completamente diferentes daquelas encontradas em materiais na forma *bulk* uma vez que são influenciadas pela Mecânica Quântica. São exemplos sistemas 0 D (pontos quânticos), 1 D (nanofios, nanotubos) e 2 D (filmes finos). De forma geral, pode-se atribuir essas mudanças além dos efeitos de confinamento quântico, principalmente, ao aumento da razão superfície-volume que contribui para o aumento da reatividade química dos nanomateriais [1, 2, 3, 4].

Dentre os diversos tipos de nanoestruturas conhecidas, os nanofios semicondutores ocupam uma posição de destaque em virtude de suas propriedades físicas particulares como a alta mobilidade de portadores em alguns tipos de material como InP [5], elevada densidade de estados eletrônicos e também aumento dos processos de espalhamento. Além disso, os nanofios semicondutores podem ser sintetizados e utilizados na forma de cristal único, com todos os principais parâmetros controlados durante o crescimento: composição química, diâmetro, comprimento e dopagem [1, 6, 7, 8].

Nas últimas décadas têm se verificado grandes progressos tanto no que diz respeito ao aperfeiçoamento das metodologias para a fabricação dos nanofios quanto na sua caracterização que podem dar informações sobre a estrutura, a geometria e também sobre defeitos presentes nestas nanoestruturas [1, 9]. Neste sentido, diferentes métodos de crescimento de nanofios foram desenvolvidos e têm sido reportados na literatura; como exemplos se destacam o método epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição eletroquímica e méto-

dos de deposição de vapor químico incluindo os mecanismos VLS (Vapor-Líquido-Sólido) e VS (Vapor-Sólido) [10]. Em particular, o método VLS ganha destaque pela boa relação custo-benefício, além de garantir uma alta cristalinidade permitindo também o controle do diâmetro e o comprimento dos nanofios [11, 12]. Como resultado, observa-se na literatura sínteses envolvendo nanofios de vários tamanhos e formas e de diferentes tipos de materiais [5, 7, 13, 14].

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas os nanofios semicondutores podem ser empregados em dispositivos nanoeletrônicos de alta-mobilidade eletrônica [15], sensores de gás, baterias de íon-lítio, fotodetectores [16]. Uma classe de materiais que chama a atenção para estas aplicações é a dos óxidos condutores transparentes (TCO's) tais como SnO_2 , ZnO , In_2O_3 e ITO (*Indium Tin Oxide*) por combinarem alta transparência óptica no espectro visível com alta condutividade elétrica, tornando-os promissores para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos [17, 18]. Dentro da classe dos TCO's o ITO (formado tanto por óxido de índio dopado com estanho quanto por óxido de estanho dopado com índio) é o mais estudado e utilizado em aplicações optoeletrônicas; porém em virtude da escassez do Índio e portanto do elevado preço desse material o dióxido de estanho (SnO_2) surge como uma excelente alternativa de baixo custo [16].

O SnO_2 pode ser considerado um material semicondutor tipo-n, embora apresentando um *gap* relativamente grande (3,0 - 4,3 eV), e sua condutividade é geralmente atribuída a vacâncias de oxigênio ou átomos de estanho intersticiais presentes na estrutura do SnO_2 associados a não-estequiometria [16]. Em virtude da dificuldade de controlar as vacâncias de oxigênio nos materiais, a incorporação de dopantes na estrutura do dióxido de estanho é um importante e alternativo processo para modificar suas propriedades elétricas [19, 20]. Neste sentido, uma das formas para melhorar a condutividade elétrica do material é usar como dopantes átomos doadores, por exemplo, Sb, F, In que favorecem o aumento da concentração de portadores livres do material permitindo então a diminuição da resistência elétrica do material [16, 21]. Particularmente, o Antimônio (Sb) e o Flúor (F) são considerados bons candidatos devido à sua elevada estabilidade [20]. No primeiro caso, o Sn é substituído pelo Sb de forma a doar elétrons para a rede e no caso da dopagem com F (*FTO-fluor doped tin oxide*) os íons de F substituem os átomos de oxigênio na rede do SnO_2 também criando um nível doador no *gap*. Diante das diferentes possibilidades de dopagem é importante destacar que a compreensão da dinâmica da incorporação do dopante é essencial para controlar as propriedades de transporte de nanofios de SnO_2 dopado com diferentes impurezas [22].

O estudo das propriedades de transporte dos nanofios semicondutores é de impor-

tância fundamental para sua aplicação nos dispositivos eletrônicos principalmente devido aos fenômenos incomuns de transporte decorrentes de efeitos quânticos unidimensionais [1]. Contudo, apesar do grande número de trabalhos publicados acerca do transporte eletrônico, inclusive envolvendo o SnO_2 , muitas questões abertas ainda existem no que diz respeito aos mecanismos de transporte eletrônico responsáveis pela condutividade elétrica observada nas nanofitas ou nanofios baseados em SnO_2 puro e dopado. Dois principais mecanismos de condução são os mais prováveis: ativação térmica e *hopping* de alcance variável. O primeiro é relacionado à excitação dos portadores de carga devido à energia térmica sendo predominante em altas temperaturas e o último observado em sistemas com estados eletrônicos localizados oriundos da desordem existente no material e geralmente observado em temperaturas mais baixas (da ordem de 100 K) [23].

Um dos grandes atrativos tanto do SnO_2 quanto dos TCO's de forma geral é a presença de vacâncias de oxigênio [24, 25, 26]. Elas podem contribuir de forma significativa para a condutividade do material podendo estar relacionadas a algumas propriedades fotocondutoras, como por exemplo, o efeito de fotocondutividade persistente. Esse efeito basicamente ocorre quando mesmo após a retirada da fonte de excitação, a corrente do material não volta ao seu valor inicial [27]. Ultimamente esse efeito tem sido relatado em muitos sistemas de óxidos condutores transparentes, tais como ZnO [28, 29, 30] e SnO_2 [31, 32]. A origem física desse efeito apresenta diferentes abordagens na literatura. Alguns autores atribuem esse efeito a um fenômeno microestrutural atribuídos a defeitos metaestáveis [33] e outros a efeitos de estados de superfície [34, 35].

O SnO_2 apresenta um comportamento eletrônico típico de um material semiconductor que muito se assemelha ao de um material isolante. Em virtude de alguns efeitos tais como efeito de desordem e/ou aumento da concentração de portadores esse comportamento pode ser alterado levando o material a apresentar uma transição de um estado isolante para o estado metálico: transição metal-isolante (TMI). A transição metal-isolante é um tópico de muito interesse na comunidade científica e já vem sendo investigado há algumas décadas [36, 37]. No entanto, algumas questões não estão ainda esclarecidas quanto aos mecanismos que expliquem sua origem. Mott propôs um modelo descrevendo a transição metal-isolante considerando interações elétron-elétron [38, 39]. De acordo com sua teoria, para que ocorra uma transição de fase devido ao efeito de interação elétron-elétron é necessário que a densidade de portadores no material seja maior que o valor de densidade crítica de portadores, ou seja, $n_c^{1/3} a_B = 0,25$ onde a_B é o raio de Bohr do material [23, 39]. Nesse caso a TMI é conhecida como transição de Mott ou transição de Mott-Hubbard. Materiais fortemente desordenados com forte espalhamento por impurezas,

como semicondutores altamente dopados, apresentam efeitos de localização de elétrons devido a desordem. O efeito de localização de elétrons devido à desordem também pode levar a uma transição metal-isolante. Quando isso acontece a TMI é conhecida como transição de Anderson [41, 42, 88]. É válido mencionar que o grande interesse em investigar essa transição se deve a fato de existir uma coleção de dispositivos que usam a TMI como princípio de funcionamento: dispositivos de comutação eletrônica de dois terminais, dispositivos de comutação eletrônica com três terminais (fechados), dispositivos ópticos, osciladores eletrônicos, dispositivos de metamateriais, dispositivos memristivos, sensores térmicos e sensores químicos [43].

Neste contexto, este trabalho apresenta um estudo das propriedades eletrônicas dos nanofios de SnO_2 puro e dopado com antimônio crescidos a partir da deposição química de vapor. Inicialmente será feita uma análise das propriedades estruturais de forma a verificar a produção de nanoestruturas de alta qualidade. Algumas técnicas complementares serão empregadas para sondar a dopagem nos nanofios. Será feito uma abordagem das propriedades ópticas do SnO_2 puro e a influência da dopagem com Sb. Depois de exploradas as propriedades estruturais e ópticas, será descrita a construção de dispositivos baseados em nanofios através do processo de fotolitografia. Serão estudados dispositivos com diferentes configurações, ou seja, construídos com um nanofio e construídos por uma rede deles. Será destacado que a incorporação de átomos de Sb na rede de SnO_2 leva a uma transição metal-isolante. Deste modo, serão investigados os mecanismos de espalhamento presentes na fase metálica e na fase isolante serão analisados os mecanismos de condução via ativação térmica e via *hopping*. Por fim será abordado o efeito de fotocondutividade persistente presente nos nanofios de SnO_2 .

1.1 Objetivos

De forma geral, o objetivo desse trabalho consiste em sintetizar nanofios de ATO e subsequentemente explorar suas propriedades de transporte eletrônico. A ideia principal desse trabalho é investigar a origem da transição metal-isolante induzida pela dopagem com Antimônio e a origem do efeito de fotocondutividade persistente presentes nos nanofios. Para tanto faz-se necessário conhecer previamente suas propriedades estruturais, composição química bem como suas propriedades ópticas. De forma detalhada, os objetivos específicos deste trabalho podem ser definidos como segue:

- Síntese e caracterização estrutural de nanofios de SnO_2 intrínsecos e dopados com

Antimônio (ATO- *Antimony Tin Oxide*); os nanofios serão crescidos através do método VLS (Vapor-líquido-sólido) e suas propriedades estruturais serão investigadas utilizando as seguintes técnicas: Difração de Raios X aliada ao método de refinamento Rietveld, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). A dopagem será sondada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

- Investigar as propriedades ópticas dos nanofios semicondutores utilizando as técnicas de fotoluminescência (PL) e espectros de absorção na região UV-Vis;
- Desenvolvimento de dispositivos em escala micrométrica baseados em nanofios. Serão construídos dispositivos de um único nanofio e de uma rede de nanofios utilizando o processo de fotolitografia; busca-se fazer uma análise comparativa das propriedades de transporte eletrônico envolvendo essas duas configurações de dispositivos eletrônicos, uma vez que a rede de nanofios leva em seu formato a presença de junções entre nanofios que podem interferir no resultados de transporte eletrônico.
- Investigar as propriedades de transporte eletrônico de forma a quantificar os mecanismos presentes nas amostras e correlacioná-los com a presença de dopagem e desordem. A presença de impurezas (dopagem) atua tanto no incremento da quantidade de portadores livres nas amostras como também no aumento da desordem nestas estruturas. Em qualquer uma dessas situações o resultado será a alteração das propriedades de transporte com a influência de diferentes mecanismos de espalhamento o que deverá afetar, por exemplo, a resistividade do material. Sendo sistemas nanométricos, a sensibilidade das amostras à mudanças de ordem estrutural (desordem) é, de certa forma, aumentada.
- Correlacionar as propriedades ópticas com as propriedades de transporte eletrônico (resistividade/condutividade) em função da temperatura e sob a influência da luz como fonte de excitação. Serão investigados os possíveis níveis de vacâncias de oxigênio naturalmente presentes no SnO₂ e sua relação com o efeito de fotocondutividade persistente.

2 *Conceitos teóricos*

Neste capítulo serão apresentados os conceitos teóricos pertinentes a este trabalho. Inicialmente será feita uma breve descrição das propriedades do SnO_2 de forma a explicar a coexistência da condutividade elétrica e alta transmissividade óptica na região visível presente nesse tipo de material. Serão discutidos os mecanismos responsáveis pelo transporte eletrônico nestas estruturas: ativação térmica e *hopping*. Processos como interação elétron-elétron, localização fraca, interação elétron-fônon também serão apresentados. Atenção especial será dada a transição metal-isolante que se baseia na interação elétron-elétron e efeitos de desordem. Adicionalmente, será feita uma breve descrição sobre o efeito de fotocondutividade. Na parte final será abordada a teoria sobre junção metal-semicondutor que também é necessária para entender os resultados obtidos ao longo desse trabalho.

2.1 Óxidos Condutores Transparentes: SnO_2 e ATO

Óxidos condutores transparentes (TCO's) são materiais óxidos que combinam baixa resistência elétrica com alta transparência óptica na região visível do espectro eletromagnético. Essas características tornam esses materiais muito atraentes para serem aplicados no desenvolvimento de displays, sensores, células solares e transistores [44, 45, 46, 47, 48]. Os TCO's mais conhecidos e estudados são os sistemas binários, tais como ZnO , In_2O_3 , ITO (In_2O_3 dopado com In), CdO , SnO_2 , ATO (SnO_2 dopado com Sb) [47, 48, 49, 50, 51, 52]. A coexistência de alta condutividade elétrica e transparência óptica dos TCO's deve-se à combinação das propriedades relacionadas à estrutura de bandas desses materiais podendo ser resumidas em dois pontos principais: (1) os TCO's exibem um largo *gap* de energia que proíbe as transições interbandas na faixa visível; (2) Os defeitos intrínsecos (deficiência de oxigênio, estanho intersticiais) ou impurezas dão origem a níveis eletrônicos na *gap* do material e doam elétrons para a banda de condução [47, 52, 53, 54].

O dióxido de estanho, SnO_2 , é um dos TCO's mais simples e mais utilizados para

o desenvolvimento de sensores de gás e foi o primeiro óxido condutor transparente a ter significativa comercialização [52, 55, 56, 57]. É um semicondutor de *gap* direto cujo valor varia de 3,0 - 4,3 eV a depender do método de crescimento utilizado e muitas de suas propriedades físicas são atribuídas a defeitos, principalmente devido à facilidade com que a quantidade de oxigênio pode ser variada [52, 55, 58]. Em sua forma estável, apresenta estrutura cristalina do tipo rutila [52], na qual cada átomo de estanho é cercado por seis oxigênios em uma matriz octaédrica, e cada oxigênio é cercado por três átomos de estanho em uma matriz planar [47, 59] como pode ser observado na Fig. 2.1.

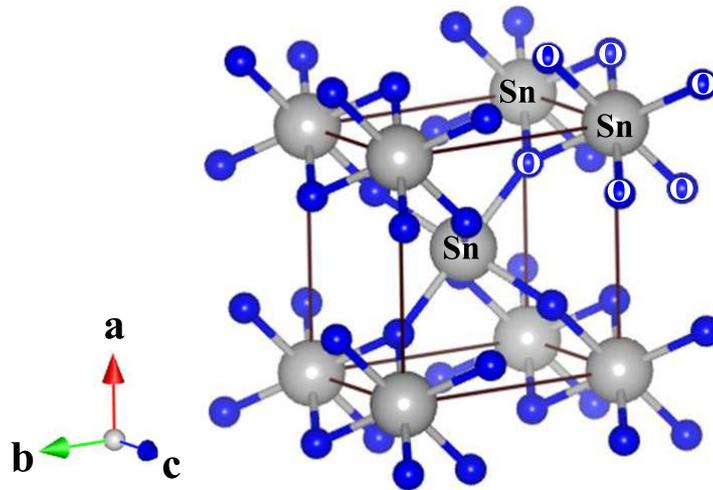


Figura 2.1: *Estrutura cristalina do SnO_2 tipo rutila: cada átomo de estanho é cercado por seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio é cercado por três átomos de estanho. (Figura construída com o programa VESTA [60]).*

A alta condutividade elétrica da maioria dos TCO's é geralmente atribuída a defeitos intrínsecos do material, como por exemplo vacâncias de oxigênio. Como exemplo, o SnO_2 que em sua forma estequiométrica e em virtude do grande valor de seu *gap* é considerado um bom isolante. Porém, a não-estequiometria devido às vacâncias de oxigênio e/ou a estanhos intersticiais que apresentam baixas energias de formação, faz dele um bom condutor [47, 52, 53]. F. Trani et al. mostraram a influência das vacâncias de oxigênio na estrutura de bandas e densidades de estados do SnO_2 *bulk* [55]. A Fig. 2.2(a) traz a estrutura de bandas e a Fig 2.2 (b) a densidade de estados tanto do cristal ideal (representado pelas regiões sombreadas) quanto do material com defeitos (representado pelas linhas). Em $T = 0$ K todos os níveis localizados em energias negativas estão ocupados e os localizados em energias positivas estão vazios. O estado ocupado superior da estrutura defeituosa é tomado como energia de referência. Fazendo uma comparação da estrutura de bandas do SnO_2 perfeito com a do SnO_2 com defeitos (vacâncias) observar-se que as

vacâncias são responsáveis pelo surgimento de um nível de energia totalmente ocupado situado 1 eV acima da banda de valência do cristal ideal e um nível vazio ressonante com a banda de condução do cristal ideal. O pico correspondente a densidade de estados desses níveis é observado na Fig. 2.2 (b), que exibe uma distribuição estreita e bem definida. O acoplamento entre a banda de condução e o nível ressonante empurra o fundo da banda de condução para uma energia mais alta [55].

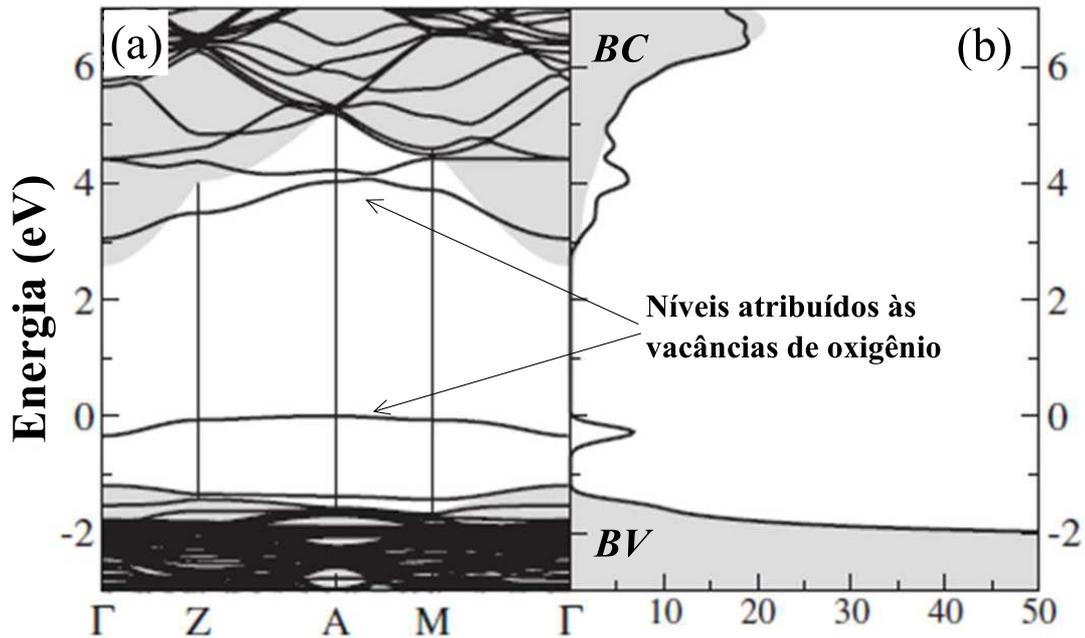


Figura 2.2: Comparação da estrutura de bandas (a) e densidades de estados (b) do SnO_2 bulk como sendo um cristal perfeito (região sombreada) e um cristal com vacâncias de oxigênio (representado pelas linhas). As vacâncias são responsáveis pelo surgimento de um nível de energia totalmente ocupado situado a 1 eV acima da banda de valência (BV) do cristal ideal e um nível vazio ressonante com a banda de condução (BC) do cristal ideal [55].

Um dos objetivos mais comuns em se estudar esses materiais é otimizar as condições de síntese do material de forma a obter uma maior condutividade elétrica para aprimorar as aplicações destes materiais. Isso pode ser obtido aumentando-se a concentração de portadores de carga no material que se dá pelo processo de dopagem [48]. No caso do SnO_2 , é comum usar como dopante átomos de Antimônio para substituir o Sn e átomos de Flúor que substituem os átomos de Oxigênio na estrutura do SnO_2 [47]. Para entender como a dopagem e a geração de portadores altera as propriedades elétricas dos TCO's é necessário investigar a estrutura de bandas do material [49]. De forma particular, trabalhos têm investigado a influência dos íons de Sb na estrutura eletrônica do óxido de estanho [61, 62, 63] usando cálculos baseados em primeiros princípios altamente precisos. Mishra et al. observaram que o íon antimônio é o responsável pela formação de uma banda

de impurezas (parcialmente preenchida) no *gap* resultando no aumento da banda proibida do SnO_2 como pode ser visto na Fig. 2.3 que ilustra de forma comparativa o diagrama da estrutura eletrônica tanto do SnO_2 puro e quanto do SnO_2 dopado com Sb [61]. Li et al. [62] estudaram a estrutura eletrônica do SnO_2 em dois casos: o primeiro levando em consideração somente a presença do Sb como impureza e o segundo caso considerando a coexistência dos íons de Sb com vacâncias de oxigênio. No primeiro caso, verificou-se que quando um átomo de Estanho é substituído por um átomo de Antimônio, o nível de Fermi se move em direção à banda de condução e o composto exibe características metálicas. O mesmo foi observado no segundo caso, quando há a coexistência de vacâncias de oxigênio com impurezas de Sb, isto é, o nível de Fermi também se encontra localizado na banda de condução e a densidade de estados próximos ao nível de Fermi é aumentada se comparada à estrutura do SnO_2 sem vacâncias de oxigênio [62].

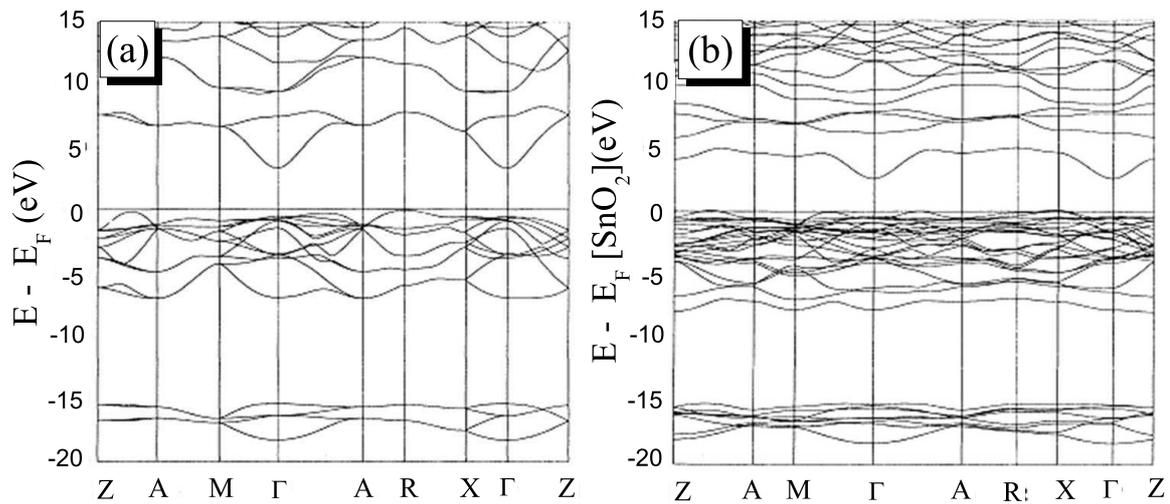


Figura 2.3: Estrutura de bandas do (a) SnO_2 e (b) ATO. O zero da escala de energia é o nível de Fermi, E_F , do SnO_2 puro [61].

P.A. Cox et al investigaram a estrutura eletrônica do SnO_2 e ATO levando em consideração estados de superfície associados aos íons Sn e Sb bem como efeito de dopagem no material *bulk* [64]. A Fig. 2.4 exibe o perfil da densidade de estado desses dois materiais na qual as áreas hachuradas representam os estados ocupados. A banda de valência (O2p) e banda de condução (Sn 5s/5p) são intrínsecas do SnO_2 livre de defeito. Os níveis doadores surgem de elétrons aprisionados em íons de Sn juntamente a vacâncias de oxigênio no material *bulk*. Os estados híbridos 5s-5p estão associados com íons de Sn na superfície com coordenação IV. No caso da estrutura de ATO, os elétrons introduzidos na estrutura do SnO_2 pela dopagem de Sb ocupam a banda de condução de caráter atômico predomi-

nantemente metálico 5s. Os estados híbridos Sb 5s-5p estão associados a íons de Sb na superfície com coordenação V (superior) e IV (inferior). Além disso, foi observado que os elétrons localizados associados aos átomos de Sb na superfície estão mais fortemente ligados do que os elétrons que ocupam os estados de superfície do estanho; este resultado pode ser especulado como sendo a força motriz termodinâmica para o enriquecimento superficial em Sb [64, 65].

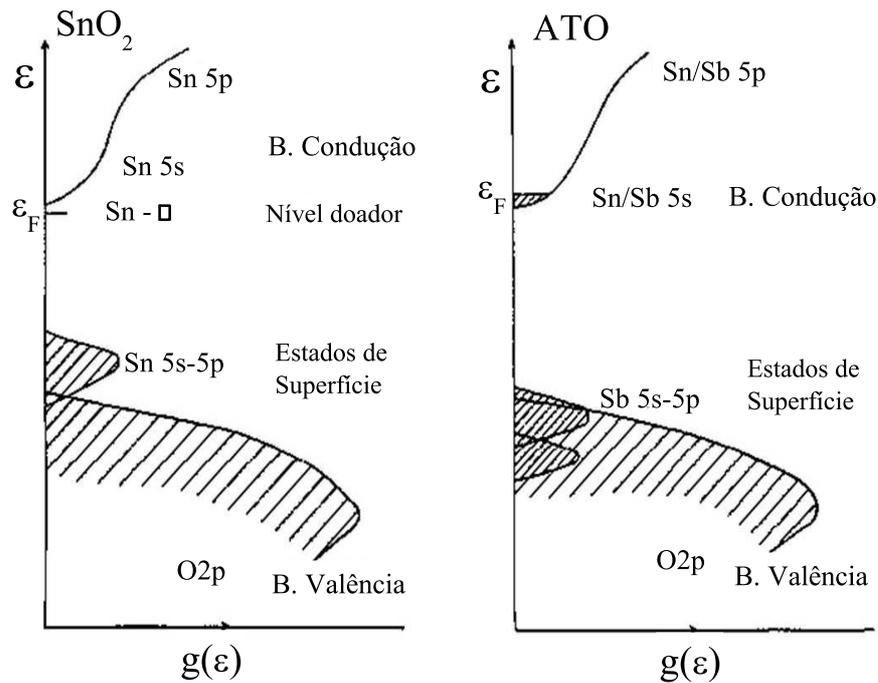


Figura 2.4: Perfil da densidade de estados do SnO_2 e ATO. A área hachurada indica estados ocupados. A banda de valência $\text{O}2\text{p}$ e banda de condução são intrínsecas do SnO_2 livre de defeito [64].

2.2 Mecanismos de Condução

A condutividade elétrica em materiais semicondutores geralmente é decorrente da excitação térmica de elétrons que saem da banda de valência para a banda de condução do material. Com a redução da temperatura há uma diminuição da concentração dos portadores de carga livres e conseqüentemente uma diminuição da condutividade ou aumento da resistividade do material. Esse mecanismo é predominante em altas temperaturas e é denominado ativação térmica. A resistividade (ρ) em função da temperatura (T) é determinada pela seguinte equação

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual, E_a é a energia de ativação e k_B a constante de Boltzmann [67].

Materiais desordenados englobam tanto os materiais amorfos quanto os materiais cristalinos que apresentam concentrações elevadas de qualquer tipo de impureza ou dopante. Em particular, este último apresenta uma forma de desordem induzida pelas impurezas quando sua concentração atinge uma fração significativa da concentração atômica da rede hospedeira. A ideia central relacionada à desordem induzida por impurezas é que a perturbação da estrutura introduz variações no potencial cristalino de tal forma que o espectro de níveis de energia permitido é significativamente modificado originando níveis eletrônicos localizados no *gap* de energia e próximo aos limites das bandas de energia [71]. Um estado localizado pode ser entendido como sendo um estado no qual os elétrons se encontram presos numa determinada região do cristal e não se acoplam com outros estados eletrônicos [72, 73]. A Fig. 2.5 esquematiza os estados localizados produzidos pelo aumento de desordem no material. E_1 e E_2 representam os valores das energias que separam os estados localizados dos estados estendidos [72].

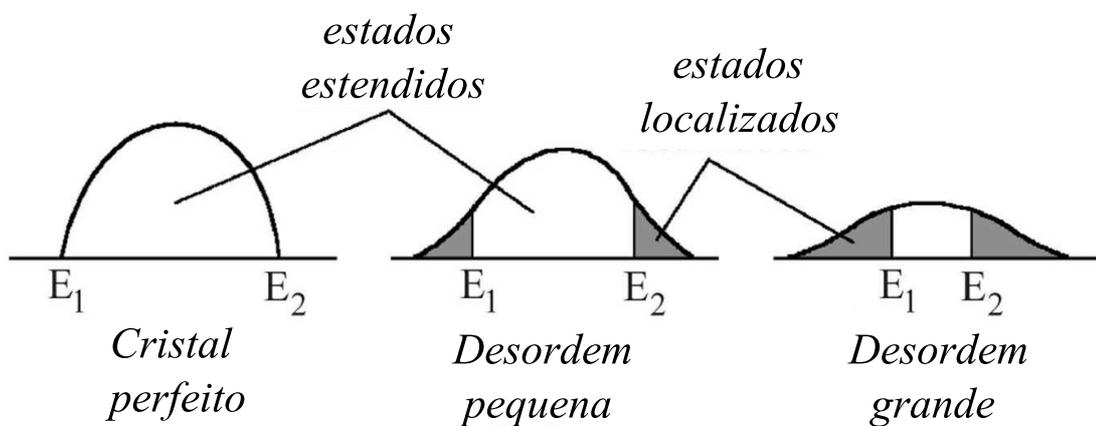


Figura 2.5: O cristal perfeito é descrito por estados estendidos. A presença de desordem no material dá origem aos estados localizados [72].

Uma vez que a energia térmica não é mais suficiente para promover a ativação dos portadores diretamente para a banda de condução, os estados localizados dão sua contribuição para o processo de transporte eletrônico e novos mecanismos de condução tornam-se possíveis além da ativação térmica. O transporte entre estados localizados surge como um resultado do salto de um portador de um estado ocupado para um estado desocupado assistido por fônons, caracterizando, dessa forma, a condutividade *hopping* (saltos) [23]. Como ilustrado na Fig. 2.6 esses saltos podem ocorrer entre vizinhos mais próximos (*Nearest Neighbor Hopping* - NNH) e entre vizinhos mais distantes (*Variable Range Hopping*

- VRH) dependendo das características do sistema, como por exemplo a localização do nível de Fermi, a densidade de estados localizados, a energia dos estados e a temperatura.

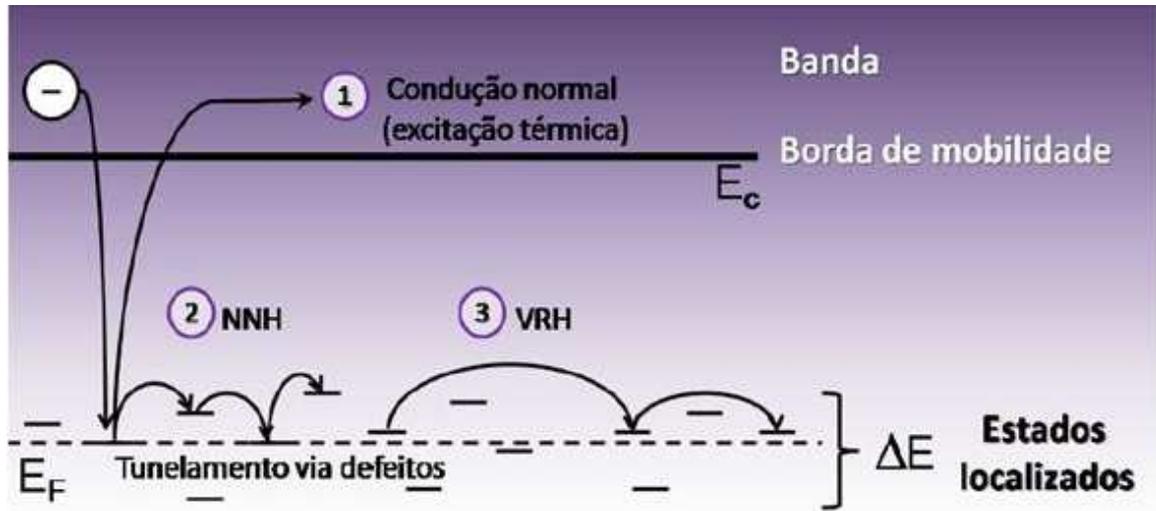


Figura 2.6: Esquema dos mecanismos de condução ilustrados somente para um elétron e/ou buraco [74].

O mecanismo NNH representa a forma mais simples da condução realizada por *hopping*. A condição necessária para a realização desse processo é a existência de um grande número de pares de vizinhos próximos sendo um deles necessariamente livre [23]. A equação que descreve a condutividade ou resistividade obedecendo esse processo de condução é similar a Eq. 2.1 porém com uma energia de ativação necessária para o portador "saltar" para um sítio mais próximo (E_{NNH}) menor que E_a ou seja, $E_{NNH} < E_a$.

No processo de *Variable Range Hopping* introduzido por Mott (1968), a condução eletrônica ocorre quando os "saltos" para os vizinhos mais próximo são energeticamente menos favoráveis do que "saltos" para vizinhos mais distantes os quais apresentam energias menores. Neste caso, a taxa de probabilidade (W_{ij}) de "salto" em VHR depende tanto da separação espacial entre o sítio i e o sítio j (R_{ij}) quanto da separação energética (E_{ij}) entre o estado i e o estado j , a uma temperatura constante, ou seja,

$$W_{ij} = \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R_{ij} - \frac{E_{ij}}{kT}\right), \quad (2.2)$$

onde ν_{ph} é a frequência característica do fônon e α é o inverso do comprimento de localização (a) da função de onda de um estado localizado, ou seja, $\alpha = (1/a)$ [23, 75].

A Eq. 2.2 deixa claro que mesmo quando R_{ij} é suficientemente grande para fazer com que a integral de sobreposição das funções de onda seja muito pequena, "saltos" de um

sítio i para o sítio j ainda ocorrerem se a diferença de energia $E_{ij} = E_i - E_j$ é compensada pela absorção ou emissão de um fônon.

Quando um portador salta de um sítio para outro dentro de uma banda de energia com largura ΔE centrada no nível Fermi E_F ele tem aproximadamente $4/3 \pi R^3 N(E_F)\Delta E$ sítios possíveis. Para garantir que o salto ocorra é necessário que o sítio alvo exista dentro do intervalo de

$$\frac{4}{3}\pi R^3 N(E_F) \Delta E \approx 1. \quad (2.3)$$

Inserindo esta condição na Eq. 2.2 obtemos a taxa de probabilidade como função da distância R_{ij} , isto é,

$$W_{ij} = \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R_{ij} - \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F) K_B T}\right). \quad (2.4)$$

Maximizando esta equação com a condição $dW/dR_{ij} = 0$, são obtidos dois parâmetros importantes para o mecanismo VRH: a energia média de *hopping* ΔE_{hop} e o comprimento *hopping* R_{hop} (distância que um elétron deve saltar para participar do processo de condução), dados por

$$\Delta E_{hop} = k_B (T_M T^3)^{\frac{1}{4}} \quad (2.5)$$

e

$$R_{hop} = \frac{3}{8} \left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}} (\alpha)^{-1}. \quad (2.6)$$

Substituindo as expressões acima na Eq. 2.2, a seguinte expressão para W_{ij} pode ser obtida:

$$W_{ij} \propto \exp\left[-\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right], \quad (2.7)$$

Essa taxa está diretamente relacionada à condutividade elétrica do material e nos fornece a equação de Mott para a resistividade relacionada ao mecanismo VRH [23, 75], dada por:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right], \quad (2.8)$$

onde $T_M = \frac{18\alpha^3}{k_B N(E_F)}$, $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e α^{-1} é comprimento de localização [23, 75].

Em resumo vale destacar que os dois últimos mecanismos de condução descritos explicam a condução eletrônica por "*hopping*" nos quais portadores tunelam a partir de níveis localizados ocupados para níveis localizados vazios, sem a necessidade de ir para a banda de condução. Visto que esses estados localizados são oriundos de defeitos presentes no material conclui-se, portanto, que esses mecanismos dependem fortemente da quantidade de impurezas presentes no material.

2.3 Correções Quânticas à Condutividade

Ao longo dos últimos anos, à medida que os tamanhos de dispositivos se tornaram menores e as densidades de portadoras maiores, dois efeitos se mostraram muito importantes no transporte eletrônico dos dispositivos semicondutores: interação elétron-elétron e a localização de portadores devido à desordem [76]. Quando o livre caminho médio de um material se torna comparável ao comprimento de Fermi ($k_F \ell \geq 1$) correções quânticas na condutividade envolvendo interação elétron-elétron e localização fraca devem ser levadas em consideração. Este último efeito é definido como resultado da interferência construtiva de elétrons viajando ao longo de caminhos fechados em direções opostas.

2.3.1 Interação Elétron-Elétron

Quando a concentração de portadores é alta, como em metais e semicondutores altamente dopados, os elétrons de condução estão sujeitos a colisões com outros elétrons. Em um metal típico os elétrons de condução, embora separados em média por menos de 2\AA , percorrem grandes distâncias sem sofrer espalhamento com outros elétrons. Em temperaturas baixas ($\sim 1\text{ K}$) um elétron percorre em média 10 cm sem espalhar com outro elétron, como se não interagissem e se comportassem como partículas independentes. Os efeitos das interações elétron-elétron são geralmente descritos pela teoria de Landau de um líquido de Fermi que considera um sistema de férmions independentes [68, 77].

O tratamento dado ao gás de elétrons, no qual as interações elétron-elétron são desprezadas, consiste em resolver um problema de N partículas que pode ser reduzido a N

problemas de uma partícula. Nesse caso, o hamiltoniano ($H = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2$) será uma soma de operadores de uma partícula e a função de onda será um produto de funções de uma partícula ($\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N)$) de forma que o resultado será uma soma de energias cinéticas individuais ($E = - \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$). O problema se torna bem mais complexo quando é levado em consideração um termo adicional no hamiltoniano relacionado à interação de um elétron com todos os outros do sistema. O problema de N elétrons não pode mais ser decomposto em N problemas de um elétron. Agora é um problema de muitos corpos. Esse problema é então resolvido com base na aproximação de Hartree-Fock para o gás de elétrons que considera a interação elétron-elétron de forma aproximada: é considerado um potencial médio, mas que depende da posição do elétron que o sente de forma que o potencial médio será diferente para cada elétron do gás. O formalismo matemático desse problema foge ao escopo deste trabalho, mas pode ser consultado nas referências [78, 80].

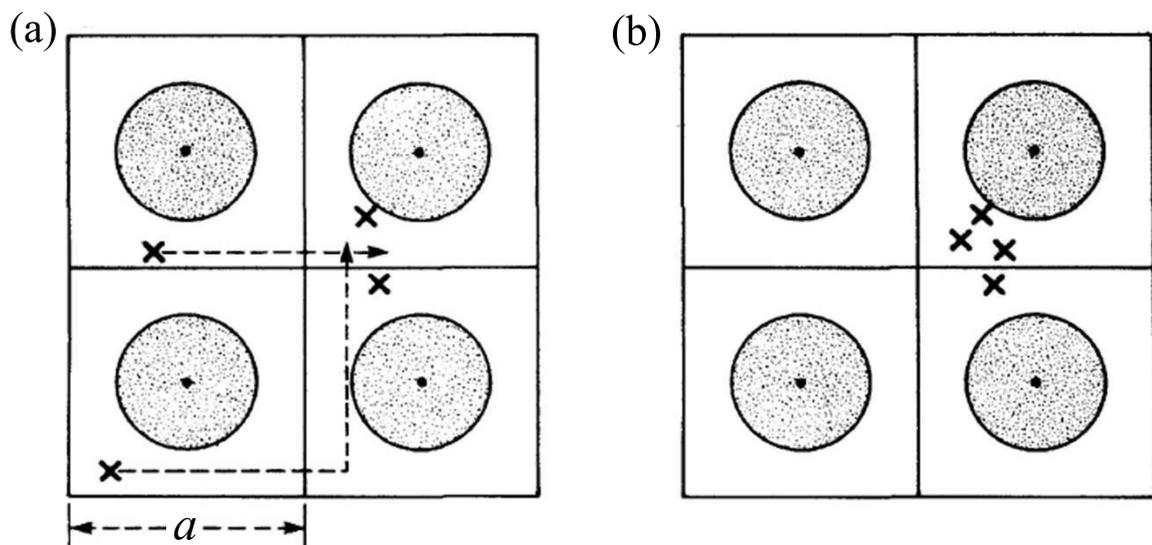


Figura 2.7: Duas diferentes configurações eletrônicas onde os círculos sombreados representam os núcleos dos íons e as cruzes representam as posições dos elétrons de valência. Na aproximação de elétrons independentes, ambas as configurações apresentam a mesma energia, uma vez que nesta aproximação o que importa é a posição de cada elétron dentro de sua célula unitária. Porém, levando em consideração a interação coulombiana elétron-elétron, a configuração (b) apresenta uma energia maior devido a repulsão entre pares de elétrons [79].

O problema, entretanto, pode ser entendido de forma ilustrativa. A Fig. 2.7 ilustra duas diferentes configurações eletrônicas destacando uma região de quatro células de um cristal. Os círculos sombreados representam os núcleos dos íons e as cruzes representam as posições dos elétrons de valência (elétrons mais externos). Inicialmente dois dos elétrons de valência são deslocados de suas posições iniciais para posições translacionalmente

equivalentes em outra célula unitária (Fig. 2.7a). Na aproximação de elétrons independentes ambas as configurações (a e b) apresentam a mesma energia, uma vez que nesta aproximação o que importa é a posição de cada elétron dentro de sua célula unitária. Porém levando em consideração a interação coulombiana elétron-elétron, a configuração (b) certamente apresenta uma energia maior devido a repulsão entre pares de elétrons. Esse custo de energia, associado com o aglomeração de elétrons mostrado em (b), é um efeito de muitos corpos, que é ignorado no modelo de partículas independentes da teoria de um elétron [79].

Essa "aglomeração" de elétrons é um fenômeno definido como blindagem e é uma das mais simples e mais importantes manifestações das interações elétron-elétron. Suponha que uma partícula carregada positivamente seja colocada em dada posição no gás de elétrons e mantida rigidamente ali. Ela, então, atrairá elétrons, criando um excesso de carga negativa em sua vizinhança, o que reduz (ou blindar) seu campo. O potencial total mantém a forma coulombiana mas multiplicado por um fator exponencial de amortecimento que o reduza a um tamanho desprezível em distâncias maiores que $1/k_0$, ou seja, $U = \frac{q}{r} e^{-k_0 \cdot r}$. k_0 é definido como vetor de onda de Thomas-Fermi e está relacionado ao comprimento de blindagem do material [80]. Este potencial é conhecido como potencial coulombiano blindado pois os elétrons blindam o campo da carga externa [80].

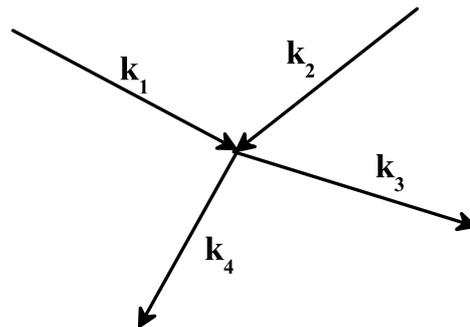


Figura 2.8: *Espalhamento entre dois elétrons: dois elétrons de vetores de onda \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 após sofrerem colisão têm vetores de onda \mathbf{k}_3 e \mathbf{k}_4 . De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, a colisão ocorre apenas se os estados \mathbf{k}_3 e \mathbf{k}_4 não estiverem ocupados antes da colisão [68].*

Além da blindagem da interação eletrostática entre dois elétrons, um outro fator responsável pelos grandes caminhos médios dos elétrons no metal deve ser levado em consideração aqui: princípio de exclusão de Pauli [68]. A Fig. 2.8 ilustra o espalhamento entre dois elétrons: inicialmente dois elétrons com vetores de onda \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 interagem e são espalhados com vetores de onda finais \mathbf{k}_3 e \mathbf{k}_4 . Considerando que esses dois elétrons

ocupam orbitais 1 e 2 na esfera de Fermi (esfera representando os estados eletrônicos no espaço dos momentos), de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, a colisão ocorre apenas se os estados \mathbf{k}_3 e \mathbf{k}_4 não estiverem ocupados antes da colisão [68]. A conservação do momento cristalino implica que $k_1 + k_2 = k_3 + k_4$ e a conservação da energia nos diz que $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4$. Em $T = 0$ K, os estados finais dos elétrons após a colisão (3 e 4) devem estar do lado de fora da esfera de Fermi, pois todos os orbitais no interior da esfera estão ocupados [68].

2.3.2 Localização Fraca

Localização fraca é um efeito de origem quântica onde os elétrons após uma série de eventos de espalhamento elástico experimentam uma probabilidade maior de retornar ao ponto de origem. Essa tendência de sempre retornar mantém o elétron parcialmente localizado de forma que a resistência elétrica será maior do que a prevista pelo modelo de Drude. A teoria de Boltzmann negligencia interferências entre as ondas parciais espalhadas e assume que o momento da onda do elétron desaparece exponencialmente após o tempo τ_0 (tempo de vida elástico) [23, 81, 82, 83, 84, 85].

Para uma partícula clássica, a probabilidade $P(r, r', t)$ de um elétron sair de um ponto r a um ponto r' durante um intervalo de tempo t é a soma das probabilidades de sua chegada no ponto final ao longo de diferentes trajetórias. O elétron participa do movimento difusivo com velocidade de Fermi (v_F) e livre caminho médio dado por $\ell = v_F \tau$ onde τ é o tempo de relaxação do elétron. Depois de um tempo $t \gg \tau$ a probabilidade de encontrar esse elétron no ponto r é dada pelo somatório da amplitude de probabilidade (A_j) para os diferentes caminhos (Eq. 2.9). Essa probabilidade está diretamente relacionada ao coeficiente de difusão definido com $D = \ell v_F / d$, onde d refere-se a dimensionalidade do espaço no qual ocorre o movimento difusivo. A Fig. 2.9 (a) representa a existência de dois caminhos diferentes (i e j) que o elétron pode percorrer até chegar ao ponto r . Na Mecânica Quântica, deve ser levada em consideração a interferência das funções de onda dos elétrons de tal forma que nesse caso as funções de onda devem ser somadas e a probabilidade $P(r, r', t)$ é a magnitude quadrada da soma (Eq. 2.10) [23, 83, 84]. Assim, no caso clássico

$$P(r, r', t) = [A_1]^2 + [A_2]^2 = 2A^2 \quad (2.9)$$

e no caso quântico

$$P(r, r', t) = [A_1 + A_2]^2 = [A_1]^2 + [A_2]^2 + 2[A_1 + A_2] = 4A^2 \quad (2.10)$$

O problema pode ser entendido da seguinte forma: considerando a possibilidade do elétron retornar ao ponto de origem, ou seja, $r = r'$, as trajetórias dos elétrons podem ser agrupadas em pares de caminhos idênticos no espaço com direção opostas (os sinais + e - são usados como subscrito para representar as diferentes direções de propagação). Uma vez que estes caminhos são idênticos em termos da sequência de espalhamento e comprimento, seu coeficiente de transmissão e fase são os mesmos e a probabilidade de retorno é $P(r, r', t) = 4 A^2$. O tempo mínimo necessário para um elétron retornar a origem é o tempo de espalhamento elástico (τ). O elétron pode participar do processo de interferência se retornar antes do tempo de quebra de fase ($t < \tau_\phi$). O resultado mostra que a probabilidade de encontrar um elétron na origem deve ser o dobro por causa da interferência entre as funções de onda dos elétrons. Essa maior probabilidade de retorno à origem implica em uma diminuição na condutividade e esse efeito é chamado de localização fraca [23, 83, 84].

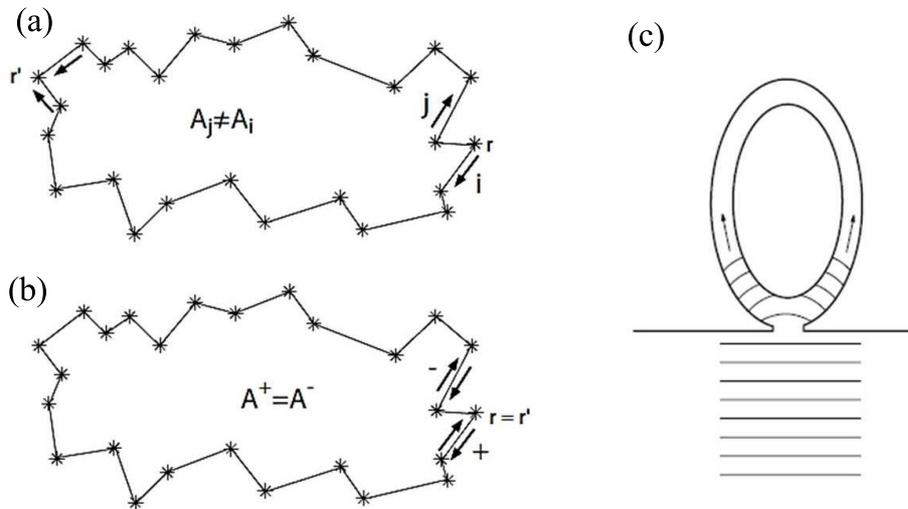


Figura 2.9: Trajetórias fechadas percorridas por elétrons. O espalhamento elástico é representado por asteriscos. (a) Existência de dois caminhos para o elétron ir de r para r' com amplitudes de probabilidade diferentes ($A_i \neq A_j$); (b) As sequências e comprimentos de dispersão são idênticos para os pares de trajetórias (+ e -) e suas amplitudes de probabilidade são idênticas $A^+ = A^-$, levando à interferência construtiva resultando na localização fraca [84]; (c) Analogia mecânica: ondas em um canal circular conectado a uma lagoa de água [23].

Na Figura 2.9 os asteriscos representam os espalhamentos elásticos dos elétrons. Na Fig. 2.9 (a) considera-se a existência de dois caminhos para o elétron ir de r para r' . Uma

vez que estes apresentam diferentes eventos de espalhamentos durante o movimento do elétron, não haverá a possibilidade de interferência na chegada, logo suas amplitudes de probabilidade serão diferentes ($A_i \neq A_j$). Quando $r = r'$ (Fig. 2.9 (b)) as sequências e comprimentos de dispersão são idênticos para os pares de trajetórias (+ e -) e suas amplitudes de probabilidade são idênticas $A^+ = A^-$, levando à interferência construtiva e resultando na localização fraca [84]. A Fig. 2.9 (c) traz uma ilustração a partir da qual é possível fazer uma analogia do efeito de localização fraca com um efeito clássico. Imagine um canal circular conectado a uma grande lagoa de água. Uma onda que se aproxima do canal da lagoa entra em ambos os braços e forma duas ondas parciais. Se as ondas não se sobrepuserem ($\tau_\varphi > t$) ambas as ondas parciais passam pelo canal e se encontram novamente na entrada [23].

Outra grandeza que deve ser mencionada aqui é o comprimento de quebra de fase ou comprimento de difusão (L_φ). Este comprimento característico é comparado com o tamanho de uma amostra particular. Um elétron pode se mover entre dois eventos de espalhamentos elástico ao longo de uma direção arbitrária se as dimensões da amostra (por exemplo, um filme de espessura b e um fio com um diâmetro b) são muito menores que L_φ , ou seja, $b \ll L_\varphi$ [23, 84]. Isso explica o fato do efeito de localização fraca ser observado em amostras de baixa dimensionalidade, seja um filme fino ou nanofios, por exemplo [85, 86, 87]. O efeito de localização fraca é afetado pela aplicação de um campo magnético, uma vez que sua presença introduz uma diferença de fase entre dois caminhos idênticos de direções contrárias, ou seja, modifica a coerência das funções de onda dos elétrons [23, 84, 85].

2.4 Transição Metal-Isolante

O modelo de elétrons livres permite explicar algumas propriedades físicas dos materiais como, por exemplo, capacidade térmica, condutividade térmica e condutividade elétrica [68]. Porém o modelo não consegue distinguir a diferença entre um material isolante e um metal. Essa distinção só se tornou possível com o surgimento da teoria de bandas que tem como princípio básico a periodicidade cristalina. De acordo com a teoria de bandas de energia, isolantes são materiais que apresentam bandas de energias permitidas completamente preenchidas ou completamente vazias. Nesse caso nenhum elétron pode se mover em resposta à aplicação de um campo elétrico. Por outro lado, o material se comporta como um metal quando uma ou mais bandas está parcialmente preenchida. É possível também distinguir um isolante de um metal, considerando que os estados

eletrônicos ao redor do nível de Fermi em isolantes são localizados, enquanto que em metais eles são livres [68, 80].

A teoria de bandas não leva em consideração a existência de dois fatores principais que podem afetar as funções de onda eletrônicas e cuja variação pode dar origem a uma transição metal-isolante: desordem e interação elétron-elétron. Uma transição induzida por desordem em um sistema de elétrons não interativos é chamada de transição de Anderson [41, 42, 88], enquanto que uma transição induzida pela interação elétron-elétron é chamada de transição Mott [23, 38, 39]. Parâmetros como, por exemplo, concentração de impureza, pressão e campo magnético, podem afetar um ou ambos os fatores. Tanto a desordem quanto a interação elétron-elétron podem variar simultaneamente, de modo que as transições reais podem ser chamadas de transições de Anderson-Mott [23].

Para compreender a transição de Mott consideramos um sistema de doadores cujas funções de onda dos elétrons têm a forma:

$$\varphi \propto \frac{e^{(-r/a_B)}}{r}, \quad a_B = \frac{k\hbar^2}{m^*e^2} \quad (2.11)$$

onde a_B é o raio de Bohr, \hbar é a constante de Planck, m^* a massa efetiva dos elétrons e k a permissividade. Na Fig. 2.10, os átomos são representados por poços de potencial. No limite de um átomo isolado, elétrons de valência de cada átomo ocupam um nível de energia, em cada poço, representado pela linha horizontal. No cristal, isto é, quando os átomos são aproximados um do outro, há o desdobramento de energia dando origem a uma banda de energia de largura B como representada à esquerda. Em relação aos níveis de energia dos átomos livres, a banda de energia de um cristal se estende aproximadamente de $-B/2$ para $+B/2$. Considerando que a banda está apenas semi-preenchida, a energia média de um elétron de valência no cristal é de aproximadamente $-B/4$. Este valor de energia é menor, em relação aos elétrons no átomo livre, e é responsável pela coesão metálica. Variando-se a distância entre os átomos (a), a largura de banda (B) desaparece no limite atômico ($a \rightarrow \infty$) [23, 79].

O nível de energia nas Fig. 2.10 (a) e 2.10 (b), representado pela linha horizontal em cada poço de potencial, é duplamente degenerado podendo acomodar dois elétrons de spins opostos. O mesmo nível pode ser ocupado por um, dois ou nenhum elétron. O princípio de Pauli admite a presença de dois elétrons com spins opostos nesse nível. No entanto, se o nível já tiver um elétron, o outro elétron poderá ser acomodado ao nível apenas superando a repulsão eletrostática (energia omitida na teoria de bandas). Portanto, o nível do segundo elétron é maior por um valor de $U \approx e^2/ka_B$, a chamada

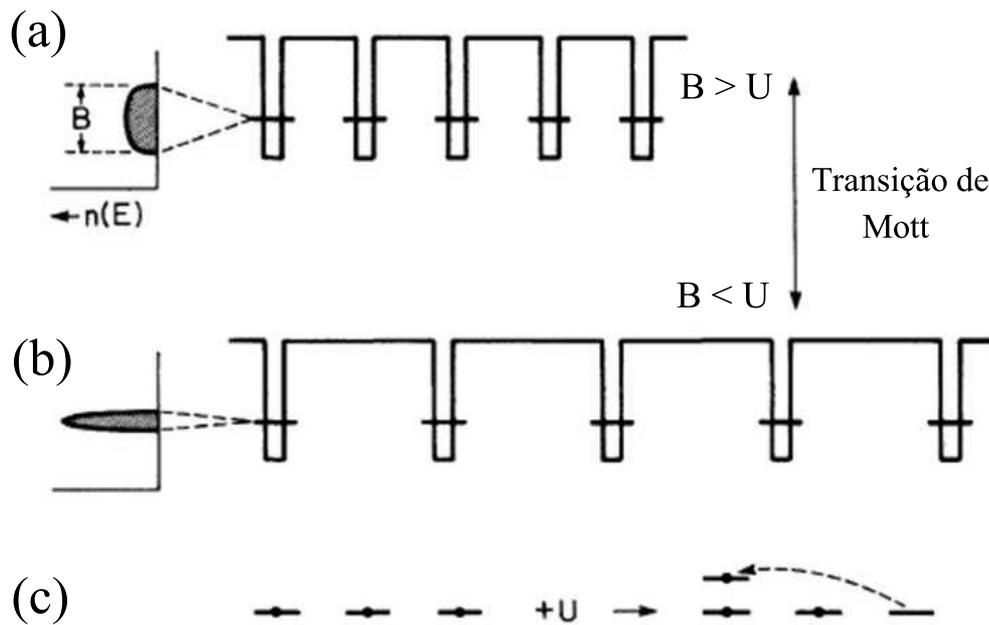


Figura 2.10: Esquema da transição de Mott. Aumentando a distância entre os átomos, há uma diminuição da largura de bandas (B) dos elétrons. Quando B é menor do que a energia de interação elétron-elétron (U), há predominância do efeito de localização. Em (a) os estados são estendidos (comportamento metálico) e em (b) os estados são localizados (comportamento isolante); (c) Energia de Hubbard [79].

energia de Hubbard. Esse comportamento está representado pelo diagrama de dois níveis equivalente na Fig. 2.10 (c). Cada sítio está associado a dois níveis de energia. O nível inferior, que corresponde ao nível utilizado nas Fig. 2.10 (a) e (b), está disponível para o primeiro elétron ocupar. O nível superior, que realmente existe apenas quando o nível inferior é preenchido, é elevado pela energia U e está disponível para o segundo elétron ocupar o sítio [23, 79].

A condição para o critério da transição de Mott é que $U > B$ (localização induzida pela interação elétron-elétron). Se este critério de desigualdade for satisfeito, os elétrons são localizados. Logo, a transição de Mott ocorre quando uma mudança na separação interatômica causa uma mudança relativa das duas energias características do sistema: a largura de banda B e a energia de correlação eletrônica do elétron U [79].

A teoria de Mott [39] criou um simples e importante critério para verificar quando a transição metal-isolante ocorre com base em duas grandezas físicas com dimensões de comprimento: raio de Bohr (a_B) e o comprimento de blindagem (r_e). Quando todos os elétrons estão localizados o sistema é descrito por a_B e quando os elétrons são livres, o sistema é descrito pelo r_e dado por:

$$r_e = \frac{4me^2 n^{1/3}^{-1/2}}{kh^2} = \frac{1}{2} (a_B n^{-1/3})^{1/2}, \quad (2.12)$$

onde $n^{-1/3}$ é a distância média entre os elétrons [23, 39, 79].

Os potenciais de impurezas são efetivamente blindados em altas concentrações de portadores livres, ou seja, quando aumenta-se a concentração de dopagem, os potenciais Coulombianos das impurezas se sobrepõem e os elétrons podem se transferir mais facilmente de um doador para outro. A probabilidade disso acontecer aumenta com a diminuição da separação dos doadores. Exceto quando $r_e > a_B$, a blindagem não é fundamental pois cada elétron está na vizinhança de seu doador e o material é um isolante. Quando $r_e < a_B$, o estado isolante se tornará instável. Se todos os n elétrons abandonarem seus doadores, eles não poderão retornar, porque não seriam capazes de encontrar seus doadores devido à forte blindagem. Assim, a energia de ionização efetiva diminui devido a blindagem. A transição isolante para metal ocorre para um valor de concentração de impurezas na qual a distância entre elas se torna comparável ao raio de Bohr [23, 27, 79]. Portanto, igualando o raio de Bohr com o comprimento de blindagem ($r_e = a_B$), define-se:

$$a_B n_c^{1/3} = 0,25 \quad (2.13)$$

Esta é a condição para a ocorrência da transição metal-isolante, ou seja, a transição de Mott só ocorre quando a concentração n é maior que o valor crítico n_c [23, 27].

Como foi visto anteriormente a força motriz da transição de Mott é a interação intereletrônica. Diferentemente da transição de Mott, o modelo de Anderson ignora a interação elétron-elétron e leva em consideração a localização oriunda de desordem. A Fig. 2.11 traz uma ilustração da transição de Anderson em um formato similar ao da transição de Mott (Fig. 2.10). Em seu modelo, Anderson considera uma rede periódica de poços retangulares com diferentes profundidades e concentração $N = a^{-d}$ (a é o período da rede e d são as dimensões da rede). Na Fig. 2.11 os poços de potencial representam os sítios atômicos sendo que suas profundidades variam de sítio para sítio de maneira aleatória. Diferentemente do caso cristalino (potencial periódico) onde os poços apresentam a mesma profundidade (Fig. 2.11 (a)), no potencial aleatório há uma distribuição de energia. A largura desta distribuição (W) especifica a faixa de energia das flutuações espaciais, induzidas pela desordem, da energia potencial vista por um elétron nos sítios atômicos [23, 79].

A competição entre a energia cinética e a energia potencial é modificada por um fator W/B . W representa a magnitude do potencial aleatório e B a largura da banda do

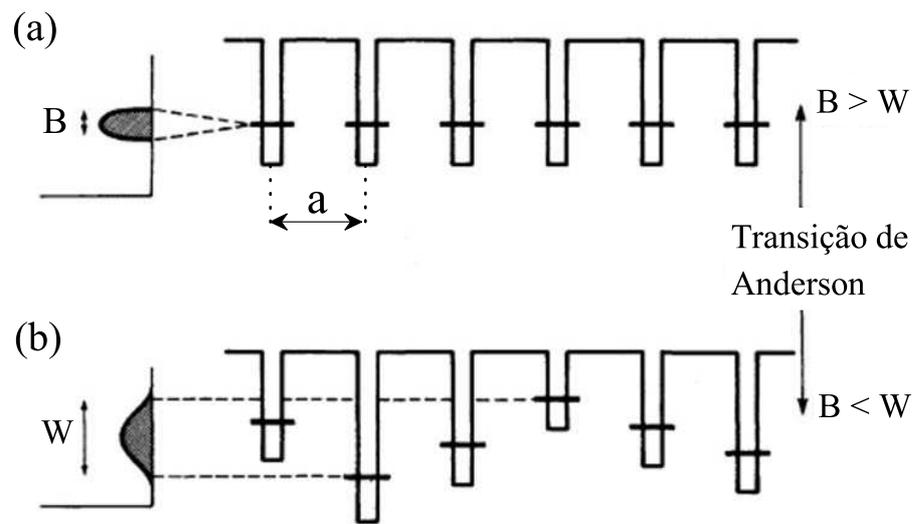


Figura 2.11: *Transição de Anderson*. Quando a largura da desordem (W) excede a largura da banda (B), a localização é induzida por desordem ($W > B$). Em (a) os estados são estendidos (metal) e em (b) os estados são localizados (isolantes) [79].

crystal na ausência de desordem. Segundo a teoria de Anderson, quando o parâmetro de desordem adimensional W/B é suficientemente grande, todos os estados na banda de valência se tornam localizados [79, 88].

A Fig. 2.12 exibe o diagrama de fases ilustrativo do qual é possível identificar a diferença entre a transição de Mott e a transição de Anderson em função de dois fatores: concentração de portadores (n) representada ao longo do eixo vertical e desordem (W) representada pelo eixo horizontal. O raio de Bohr a_B é suposto constante. A linha inclinada referente a transição de Anderson separa os estados do isolante (à direita) e os estados do metal (à esquerda). A linha horizontal descreve a transição de Mott. Se o nível de desordem é grande ($W > W_0$) a transição metal-isolante é controlada pela desordem e para concentrações $n < n_{Mott}$ nenhum estado metálico existe independentemente do nível de desordem. A desordem criada por deslocamentos atômicos tem um certo limite superior, que é alcançado na ausência de quaisquer correlações entre as posições atômicas. Na Fig. 2.12 este limite é indicado como W_{max} . Pelo diagrama de fases, a desordem W_{max} determina a concentração n_{max} . Se $n > n_{max}$, nenhuma desordem estrutural pode levar a uma transição de Anderson [23].

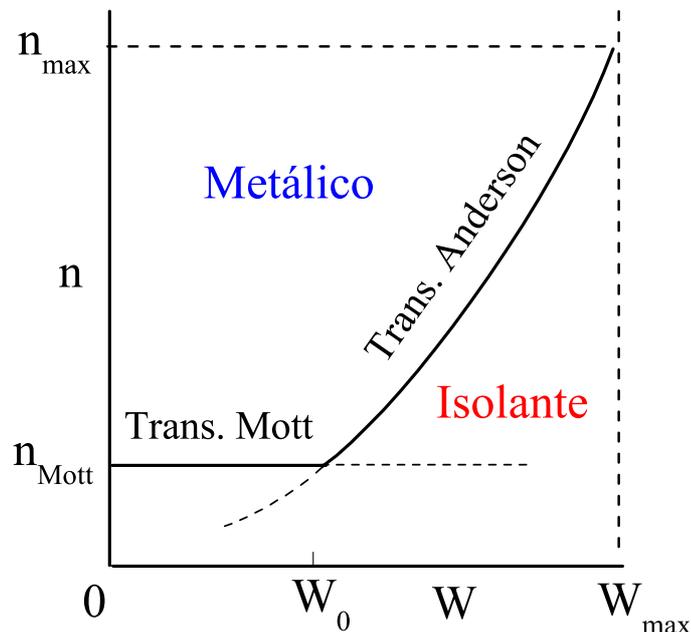


Figura 2.12: Diagrama da concentração de impurezas (n) em função do nível de desordem (W). O raio de Bohr é considerado uma constante. A linha inclinada descreve a transição de Anderson e a linha horizontal descreve a transição de Mott [23].

2.5 Interação Elétron-Fônon

A condutividade finita de metais se deve ao espalhamento eletrônico relacionado às vibrações térmicas dos íons da rede (fônons) em torno de suas posições de equilíbrio. Um elétron é afetado pela mudança da posição dos íons e, portanto, está sujeito a ser defletido ou espalhado. Uma vibração longitudinal, por exemplo, comprime ou expande a rede em vários pontos e assim, o potencial eletrostático efetivo agindo sobre o elétron é alterado com o conseqüente processo de espalhamento [80, 89, 90].

As transições causadas por vibrações da rede podem ser consideradas aqui como processos nos quais um elétron absorve ou emite um fônon, alterando sua energia pela energia do fônon e seu vetor de onda pelo vetor de onda do fônon (\mathbf{q}). O elétron só pode ser espalhado se um fônon for emitido ou absorvido e o vetor de onda total não for alterado, exceto por um vetor da rede recíproca. Levando em consideração a conservação de energia (Fig. 2.13), se a transição eletrônica ocorre de um estado \mathbf{k} para um estado com vetor ondulatório (\mathbf{k}') a conservação do momento cristalino requer que a seguinte condição [77, 80] seja satisfeita no caso de emissão:

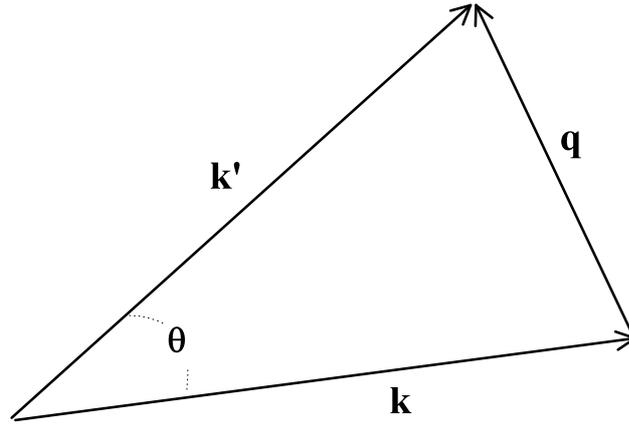


Figura 2.13: *Conservação do momento do elétron e do fônon envolvidos no espalhamento elétron-fônon [77].*

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q} \quad (2.14)$$

e no caso de absorção:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} \quad (2.15)$$

Para temperaturas maiores que a temperatura de Debye ($T \gg \Theta_D$) o número de fônons, $n(\mathbf{q}) \approx k_B T / w(\mathbf{q})$, em qualquer modo normal é diretamente proporcional a temperatura (T). Assim, já que o número de espalhadores aumenta linearmente com T , a resistividade (ρ) de um metal apresentará a mesma dependência com a temperatura [80], ou seja,

$$\rho \propto \frac{T}{\Theta_D}, T \gg \Theta_D. \quad (2.16)$$

Em baixas temperaturas ($T \ll \Theta_D$), os fônons com vetores de onda menores (\mathbf{q}) se tornam dominantes e, portanto, a magnitude do vetor de espalhamento também é diminuída no processo normal de um fônon [89]. Como resultado, o ângulo de espalhamento torna-se cada vez menor com a diminuição da temperatura e a resistividade será dependente de um fator T^5 [80, 89]

$$\rho \propto T^5, T \ll \Theta_D. \quad (2.17)$$

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura levando em consideração o espalhamento elétron-fonon para um metal cristalino perfeito a temperaturas finitas é conhecida como lei de Bloch-Grüneisen e representada pela expressão abaixo:

$$\rho(T) = \rho_0 + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^n \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{z^n e^z}{(e^z - 1)} dz, \quad (2.18)$$

ou de forma simplificada ($T \ll \Theta_D$),

$$\rho(T) \simeq \rho_0 + A \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5, \quad (2.19)$$

onde ρ_0 é a resistência residual, A é um parâmetro proporcional ao acoplamento elétron-fônon e Θ_D é a temperatura de Debye. O valor de n varia de 3 a 5 quando a interação elétron-fônon é o principal evento de espalhamento da amostra. A lei de Bloch-Grüneisen é um fenômeno característico de um metal cristalino, onde o caminho livre médio do elétron de condução é muito maior que a distância atômica. Ela não se aplica em sólidos não-periódicos (ligas amorfas e quase-cristais) onde o livre caminho médio dos elétrons de condução é diminuído por causa da quebra da validade do teorema de Bloch e muitas vezes se torna comparável a uma distância atômica média [89].

2.6 Fotocondutividade

Fotocondutividade é o fenômeno no qual há um aumento da condutividade elétrica do material em virtude do excesso de portadores gerados pela iluminação da amostra com fótons. Este fenômeno levou ao desenvolvimento de detectores de fótons altamente sensíveis, transdutores que convertem um sinal de fótons em um sinal elétrico. A Fig. 2.14 (a) ilustra um fotodetector, isto é, o dispositivo que absorve fótons e gera corrente elétrica. Considerando o semicondutor intrínseco, a fotocondutividade é resultado da excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Nesse caso o aumento do número de elétrons e buracos é responsável pelo aumento da condutividade da amostra. Assim, quando uma voltagem externa é aplicada, uma fotocorrente é gerada. É importante mencionar também que no caso de semicondutores extrínsecos, a excitação de portadores de níveis de impurezas para a banda de condução ou de valência também resultará em fotocondutividade [67, 91].

Para um fotodetector semicondutor não dopado, a fotocorrente é dada por:

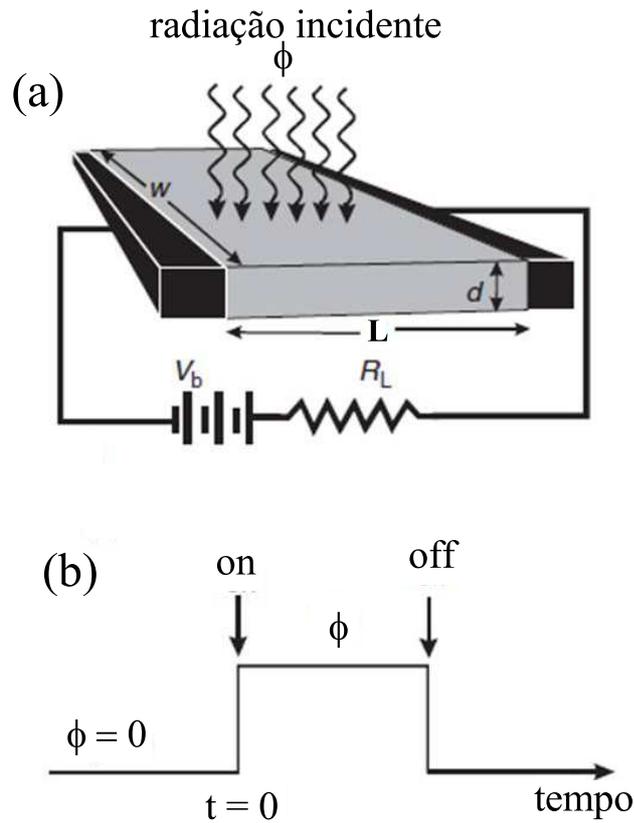


Figura 2.14: (a) Geometria de um fotodetector mostrando os fótons incidentes e a resistência de carga; (b) Um pulso de luz em função do tempo [91].

$$I_{ph} = e\eta wL\phi G, \quad (2.20)$$

onde ϕ é o fluxo de irradiação óptica, G é o ganho fotocondutor, wL é a área de detecção ativa e η é a eficiência quântica [91].

Uma vez que os fótons incidentes geram pares de elétrons-buracos em materiais semicondutores, a fotocondutividade é um processo de dois tipos de portadores (elétrons e buracos) e portanto a corrente fotocondutora pode ser escrita como

$$I_{ph} = e w d (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \frac{V_b}{L}, \quad (2.21)$$

onde $w d$ é a seção transversal do detector, V_b é a voltagem aplicada, L é a distância entre dois eletrodos, μ_n e μ_p são as mobilidades dos elétrons e buracos, respectivamente. O excesso da concentração de cargas são representados por Δn ($n = n_0 + \Delta n$) e Δp ($p = p_0 + \Delta p$) onde n_0 e p_0 são as concentrações de carga no equilíbrio térmico [91].

Levando em consideração que as propriedades de transporte dos fotodetectores são geralmente dominadas por elétrons e que a corrente de difusão e de deriva podem ser

negligenciadas em comparação com os termos de geração-recombinação, foi obtido que o ganho fotocondutor (G) depende de algumas grandezas como por exemplo, o tempo de recombinação (τ) [91], ou seja,

$$G = \frac{\tau \mu_n V_b}{L^2} \quad (2.22)$$

A Fig. 2.14 (b) exibe um gráfico representando o ganho fotocondutor que pode ser entendido como o efeito da radiação na corrente elétrica, ou seja, incidindo-se uma radiação cuja energia seja suficiente para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, há um aumento considerável da corrente elétrica e ao retirar a fonte de excitação espera-se que a corrente volte a seu valor inicial. Existe casos de materiais que apresentam um efeito conhecido como fotocondutividade persistente (PPC)¹, isto é, mesmo após a retirada da radiação, a corrente elétrica não volta ao seu valor inicial de imediato. O que acontece é o seguinte: após a fotoexcitação, o elétron ocupa os estados da banda de condução contribuindo para a condutividade do semiconductor. Quando a fotoexcitação é retirada, o elétron tende a se recombinar. Imagine que exista uma barreira de captura térmica que o elétron precisa vencer para se recombinar. A recombinação pode ser muito lenta e pode durar mais de 24 horas, uma vez que os portadores não podem superar a barreira de captura térmica se a temperatura não é alterada. Esse efeito pode ser atenuado aquecendo a amostra a temperaturas mais altas nas quais os portadores têm energia térmica suficiente para superar essa barreira de captura [27].

O modelo de "*grande relaxamento da rede*" de centros profundos pode ser usado satisfatoriamente para explicar o efeito PPC [27]. Nesse modelo, uma suposição geral é feita de que a configuração atômica do centro e da rede hospedeira circundante depende do estado de carga do centro profundo, que por sua vez pode ser alterado de acordo com sua posição ou configuração eletrônica. Isso pode ser representado como uma variação da energia total de uma armadilha/defeito ao longo do eixo de coordenada de configuração (CC). O movimento ao longo desse eixo implica a mudança contínua da configuração atômica da armadilha profunda, bem como de sua rede circundante. Por exemplo, uma mudança na coordenada de configuração pode representar o deslocamento de uma impureza fora de sua posição de equilíbrio, a quebra de uma ligação eletrônica, a distorção da estrutura ou um efeito similar [27, 92, 93].

O gráfico da Fig. 2.15 ilustra a energia do defeito para duas configurações eletrônicas (ou dois estados de carga) em função da coordenada de configuração: estado fundamental

¹PPC - *Persistent PhotoConductivity*

e estado excitado. Para excitar um portador do estado fundamental (ponto A) para o estado excitado (ponto B) é necessária a incidência de um fóton ($h\nu$). Uma vez que o defeito tenha minimizado sua energia no estado excitado (ponto C), o defeito não pode retornar ao estado fundamental por meio de uma transição óptica (ou seja, vertical): deve, então, passar pelo ponto D, através de uma transição térmica que não precisa necessariamente ser uma transição vertical, uma vez que durante a excitação térmica pode haver um deslocamento da posição de equilíbrio pela energia vibracional. Assim para que o portador do estado excitado retorne ao estado fundamental ele deve superar a barreira de captura térmica representada por E_c , ou em outras palavras, antes de voltar ao ponto A, passa pelo ponto D através de uma excitação térmica.

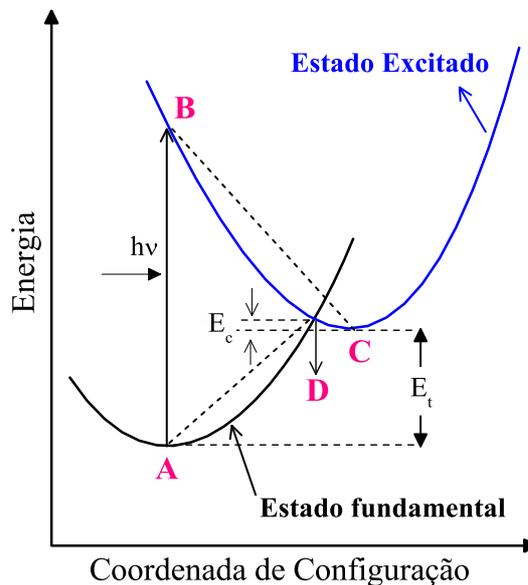


Figura 2.15: Diagrama esquemático do modelo de coordenada de configuração (CC) representando a captura de um elétron por um defeito.

2.7 Junção Metal-Semicondutor

Quando se trabalha desenvolvendo dispositivos semicondutores é importante fazer a caracterização dos contatos elétricos. Um dos contatos elétricos mais comuns em dispositivos semicondutores corresponde a uma junção de um metal com um material semicondutor. Quando um metal é colocado em contato direto com um semicondutor ocorre uma transferência de cargas de um lado para o outro buscando igualar os dois níveis de Fermi. Essa transferência de carga cria camadas de cargas nos dois lados da junção dando origem a uma barreira de potencial, chamada barreira de Schottky em homenagem ao físico Schottky por ter desenvolvido a primeira teoria aceitável nos anos 1930 sobre

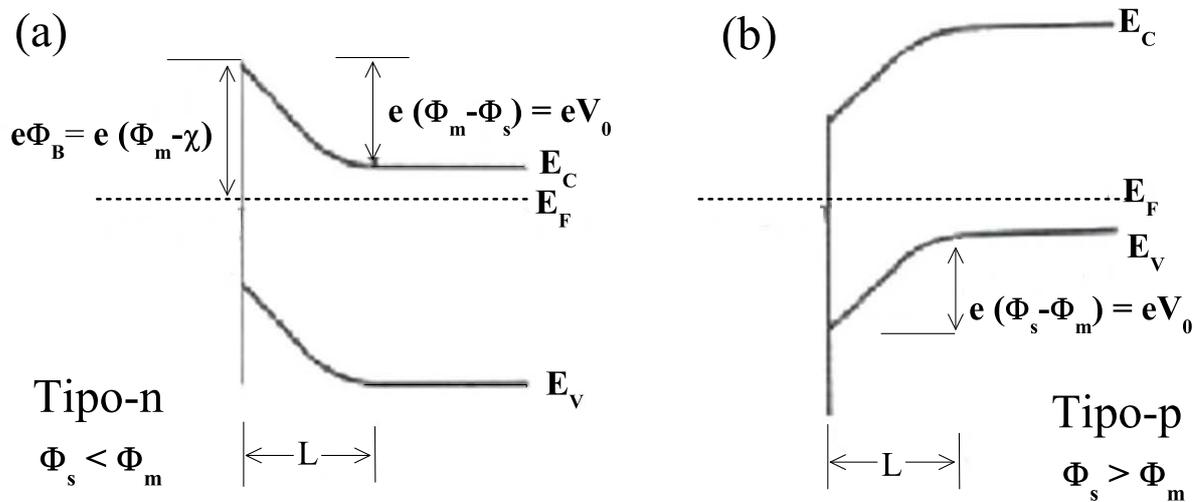


Figura 2.16: Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio para um semicondutor do: (a) tipo n com $\Phi_s < \Phi_m$ e (b) tipo p com $\Phi_s > \Phi_m$ [94].

contato metal-semicondutor. Vale ressaltar que a forma da barreira depende do tipo de semicondutor, dos valores relativos das funções trabalho nos dois materiais e da afinidade eletrônica [70, 94].

A Fig. 2.16 ilustra a formação da barreira Schottky para os dois tipos de semicondutores: tipo n e tipo p. Considerando primeiro o caso de um semicondutor do tipo n (Fig. 2.16 (a)) que apresenta a função trabalho (Φ_s) menor que a função trabalho do metal (Φ_m), ou seja, ($\Phi_s < \Phi_m$). Sabendo que $e\Phi_m$ é a energia necessária para retirar um elétron do metal e $-e\chi$ a energia necessária para introduzi-lo no semicondutor, o elétron precisa vencer uma barreira de energia $e\Phi_B$, cuja altura é dada por $e\Phi_B = e(\Phi_m - \chi)$, para passar do metal para o semicondutor. A diferença de energia entre o pico da barreira e o mínimo da banda de condução caracteriza o potencial de contato entre o metal e o semicondutor em equilíbrio, $V_0 = \Phi_m - \Phi_s$, que impede a passagem de elétrons do semicondutor para o metal. A Fig. 2.16 (b) representa a formação de barreira Schottky para um semicondutor do tipo p levando em consideração que $\Phi_s > \Phi_m$. Para ocorrer o equilíbrio dos níveis de Fermi é necessário que haja um acúmulo de cargas positivas no lado do metal e de cargas negativas no lado do semicondutor. Isso acontece em virtude da transferência de elétrons do metal para o semicondutor, onde eles ionizam as impurezas aceitadoras numa camada de depleção. As camadas de carga nos dois lados produzem uma barreira de potencial $V_0 = \Phi_s - \Phi_m$ em equilíbrio que impede a continuação do movimento de transferência [94].

Normalmente nesses casos em que há a formação de barreira, os contatos são chamados

de contatos Schottky e as curvas de corrente em função da tensão apresentam comportamento não linear. Agora considerando os casos dos contatos metal-semicondutor tipo n com $\Phi_m > \Phi_s$ e metal-semicondutor tipo p com $\Phi_s < \Phi_m$, o potencial de contato é negativo e portanto não há formação da barreira de potencial. Estes contatos são denominados contatos ôhmicos uma vez que sua resistência não depende do sentido da corrente [94]. Pode se dizer que um contato ôhmico possui uma resistência de junção desprezível em relação à resistência total do dispositivo semicondutor [95].

Toda essa discussão foi feita supondo o semicondutor ideal, isto é, considerando que não exista nenhuma camada interfacial entre o metal e o semicondutor. Porém, sabe-se que em casos reais os materiais apresentam níveis de impurezas ou qualquer outro tipo de defeito na rede cristalina que representam estados nos quais os elétrons se encontram localizados. Além dos níveis de impureza no interior do cristal, pode haver estados localizados na superfície de um semicondutor. Estes estados de superfície também podem ser resultados de imperfeições superficiais como por exemplo átomos estranhos na superfície [96].

Diferentemente do que descreve a teoria de Schottky, alguns trabalhos mostram que a barreira de potencial formada na junção metal-semicondutor não depende somente da função trabalho do metal e também há casos que mostra a completa independência com relação à função trabalho do metal [95, 97]. Uma das primeiras explicações para a discrepância dos resultados foi dada por Bardeen, que apontou a importância de levar em consideração a existência dos efeitos de estados de interface [96, 98].

Supondo, por exemplo, que o material semicondutor apresente uma pequena desordem em sua superfície causada por uma fina camada isolante (Fig. 2.17). Nesse caso, pode-se pensar numa distribuição de estados eletrônicos na interface da junção metal-semicondutor. Os estados da superfície são geralmente distribuídos em energia dentro do *gap* do material e são caracterizados por um nível neutro Φ_0 , tal que, se os estados superficiais estiverem ocupados até Φ_0 e vazios acima de Φ_0 , a superfície é eletricamente neutra [74, 98]. Em geral, o nível de Fermi não coincide com o nível neutro e, nesse caso, haverá uma carga líquida nos estados de superfície o que significa, que uma carga adicional será acrescentada à equação da conservação de carga para que a neutralidade da junção seja mantida. A distribuição dos estados determina o nível de Fermi, que deverá ser constante ao longo da região da barreira. Se Φ_0 estiver acima do nível de Fermi (E_F), os estados terão uma carga total positiva e a carga da região de depleção deverá ser menor que no caso sem os estados. Isso significa que a largura da região de depleção e a altura de barreira serão correspondentemente alteradas, o que tende a aproximar Φ_0 e

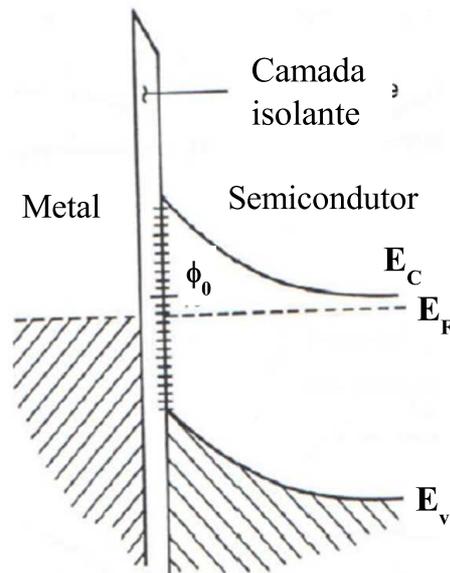


Figura 2.17: *Junção metal-semicondutor para um semicondutor do tipo n ($\Phi_m > \Phi_s$) com uma camada interfacial relacionada a presença de estados de superfície e caracterizados pelo potencial Φ_m [74, 98].*

E_F , diminuindo ou aumentando a quantidade de carga positiva induzida na interface, de acordo com a relação entre Φ_0 e E_F [74]. Com base nessa ideia, foi demonstrado de acordo com o modelo de Bardeen que a altura da barreira é amplamente independente do metal e é dada aproximadamente por $\Phi_B = E_G - \Phi_0$, onde E_G é o *gap* de energia do material semicondutor. A altura da barreira é portanto determinada pela presença de estados de superfície [74, 95, 96].

3 *Detalhes Experimentais*

Neste capítulo serão abordados os principais pontos relacionados à parte experimental deste trabalho. Será feita uma breve descrição envolvendo os princípios físicos do método de crescimento Vapor- Líquido-Sólido (VLS). Na sequência, serão apresentadas as condições de síntese necessárias para o crescimento dos nanofios. Na parte final deste capítulo serão discutidas as rotinas para a produção de dispositivos pelo processo de fotolitografia e também será feita uma descrição de como foram realizadas as medidas elétricas nos dispositivos.

3.1 Método Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

De forma geral, nanoestruturas semicondutoras unidimensionais podem ser crescidas por uma série de métodos físicos e/ou químicos. Em particular, neste trabalho, os nanofios semicondutores foram crescidos através do método de deposição química de vapor VLS (Vapor-Líquido-Sólido) que é conhecido principalmente por garantir alta qualidade cristalina das amostras além de apresentar um baixo custo quando comparado a um sistema de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), por exemplo. Esse processo de síntese conta com toda a infraestrutura disponível no Laboratório de Nanoestruturas (NanOLaB) do Departamento de Física da UFSCar.

O método VLS foi reportado pela primeira vez em 1964 por R. S. Wagner e W.C. Ellis, tratando do crescimento de "*wiskers*" de Si no qual uma impureza mostrava-se essencial para o crescimento destas estruturas. Com base nesse trabalho, ao longo dos últimos anos, pesquisadores têm utilizado esse mecanismo no processo de crescimento de uma ampla variedade de nanoestruturas unidimensionais (nanofios, nanofitas, *nanorods*) cujos diâmetros variam da ordem de nanômetros a micrômetros [99].

O mecanismo de síntese VLS é basicamente uma deposição de vapor químico conduzida na presença de nanopartículas catalisadoras (geralmente metálicas) cuja função principal é adsorver o vapor referente ao material do nanofio a ser crescido de tal forma

a direcionar o crescimento unidimensional deste [99, 100].

A Fig. 3.1 ilustra de forma detalhada as principais etapas do mecanismo VLS: (a) e (b) formação da nanopartícula catalisadora; (c) processo de nucleação/supersaturação levando ao (d) crescimento axial dos nanofios. Inicialmente é depositada uma camada fina de um metal no substrato e em seguida submetido a um tratamento térmico resultando na formação de gotículas (clusters/partículas) em escala nanométrica. Na seqüência o material semiconductor em fase de vapor é direcionado a essa partícula catalisadora (na fase líquida) a qual apresenta um maior coeficiente de acomodação e é portanto o local preferencial de deposição de vapor. Essa mistura das nanopartículas catalisadoras com o vapor dá origem a uma liga líquida eutética do metal com o semiconductor. Quando esta liga torna-se supersaturada (atingindo o ponto de solubilização) o crescimento do nanofio ocorre por precipitação na interface sólido-líquido. A medida que a deposição de vapor ocorre, as nanopartículas continuam impulsionando o crescimento anisotrópico dos nanofios [11, 100].

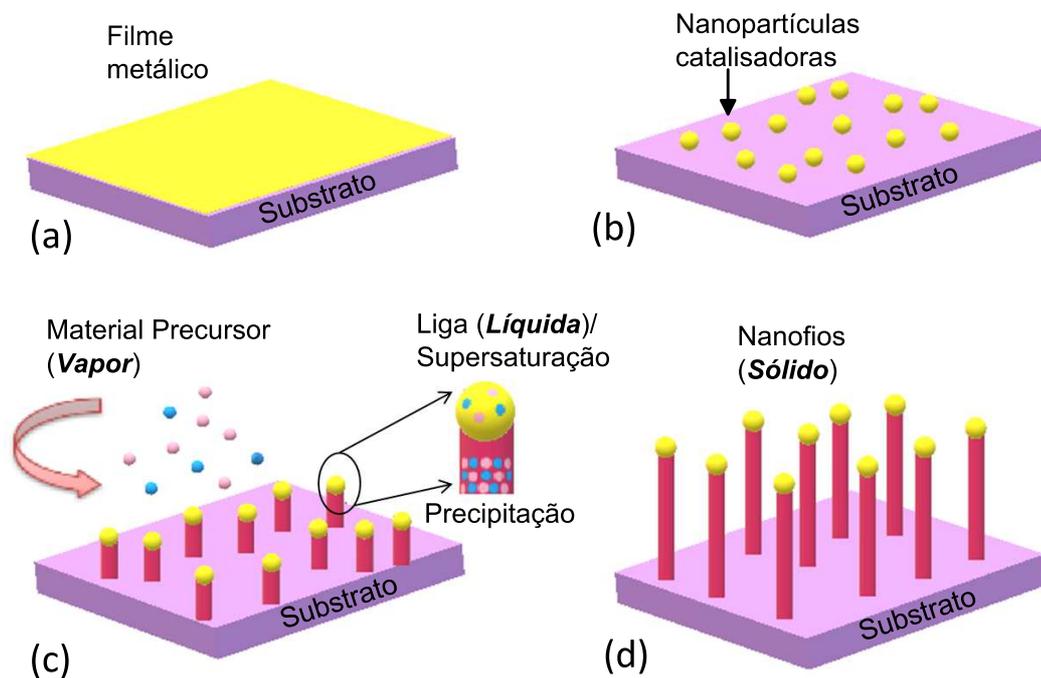


Figura 3.1: Representação esquemática das principais etapas do processo de crescimento dos nanofios via mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS): (a) deposição do filme metálico que após o tratamento térmico dá origem as (b) nanopartículas catalisadoras; (c) As nanopartículas adsorvem o material precursor em forma de vapor formando uma liga líquida que após atingir o estado de supersaturação precipita-se resultando no (d) crescimento axial dos nanofios.

Uma das condições exigidas pelo mecanismo VLS é a escolha do catalisador que necessariamente deve formar uma liga líquida. Assim é importante a utilização de um diagrama de equilíbrio de fases para escolher o respectivo catalisador. Este diagrama de fase é então usado para escolher tanto uma composição específica quanto a temperatura de síntese de modo que haja uma coexistência da liga líquida com a fase sólida do nanofio. A Fig. 3.2 (a) exhibe como exemplo um diagrama de fase binário A-B que serve como um guia para a escolha de um catalisador a ser utilizado no crescimento do nanofio. A seta vertical indica uma composição específica do catalisador (A) para nanofio (B) sendo que o ponto final da seta corresponde à temperatura de crescimento do nanofio. A seta horizontal define a composição do catalisador líquido (L) e da nanopartícula catalisador-nanofio (A-B) e mostra que o nanofio sólido puro (B) é a única fase sólida nesta temperatura [6, 66].

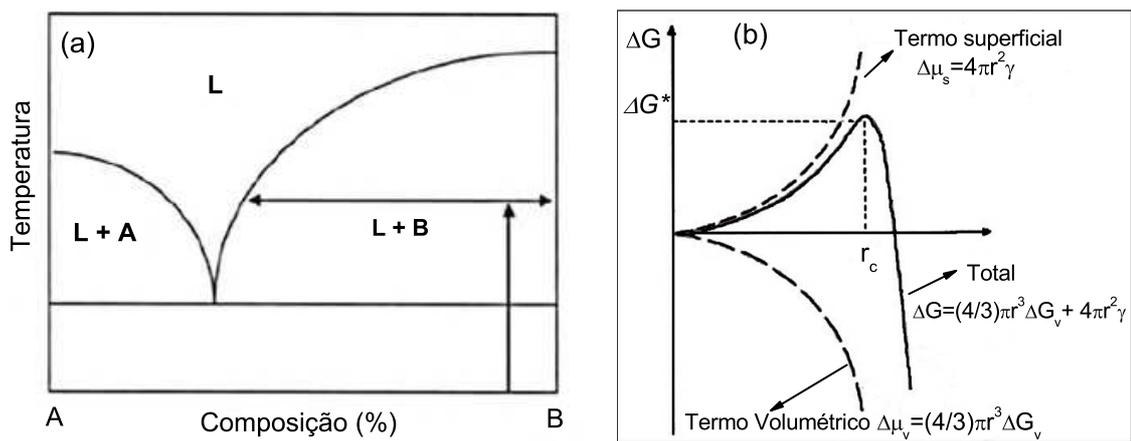


Figura 3.2: (a) Diagrama de fase binário usado como guia na escolha de um catalisador para o crescimento do nanofio [6]; (b) Esquema ilustrativo da variação da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_v$, energia livre superficial, $\Delta\mu_s$, e da energia livre total, ΔG , em função do raio do núcleo [102].

Como foi visto, o crescimento de nanofios ocorre a partir da nucleação da interface líquido-sólido. Fisicamente o que acontece é que quando a liga atinge o ponto de supersaturação esta apresenta uma alta energia livre de Gibbs (ΔG) e portanto para tentar reduzir a energia total do sistema ocorre a segregação/formação da fase sólida (nanofio) a partir da liga líquida. Esse é o mesmo caso de uma solução supersaturada, ou seja, uma solução com excesso de soluto [102]. A variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume da fase sólida, ΔG_v , é dependente da concentração do soluto (C):

$$\Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + \sigma), \quad (3.1)$$

onde C_0 é a concentração de equilíbrio ou solubilidade, Ω é o volume atômico e σ é definido como supersaturação dada por $C - C_0/C_0$ [102]. Sem supersaturação, ($\sigma = 0$), ΔG_V é zero e nenhuma nucleação ocorrerá. Quando $C > C_0$, ΔG_V é negativo e a nucleação ocorrerá espontaneamente. Assumindo o núcleo esférico de raios r , a mudança na energia livre de Gibbs ou energia volumétrica, $\Delta\mu_V$, pode ser descrita por

$$\Delta\mu_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V. \quad (3.2)$$

A redução da energia livre de Gibbs global é contrabalanceada pela introdução de energia superficial ($\Delta\mu_S = 4\pi r^2 \sigma$), que é acompanhada com a formação da nova fase. Isso resulta em um aumento na energia de superfície, ou seja,

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \sigma - \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta G_v, \quad (3.3)$$

onde r é o raio do núcleo formado, σ é a energia de superfície por unidade de área e ΔG_v é a variação da energia livre da reação de nucleação por unidade de volume [101, 102].

A derivada da equação acima em relação ao raio do núcleo, $\Delta G/dr = 0$, revela um máximo ocorrendo no raio do núcleo crítico, r_c , ou seja,

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}. \quad (3.4)$$

A Fig. 3.2 (b) exibe o comportamento da variação da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_V$, da energia livre superficial, $\Delta\mu_S$ e da energia livre total, ΔG , em função do raio do núcleo. O núcleo recém-formado é estável apenas quando o seu raio ultrapassa um tamanho crítico, r_c . Um núcleo menor que o raio crítico vai dissolver-se a solução de forma a reduzir a energia livre total de Gibbs, enquanto que um núcleo maior que r_c é estável e continua a crescer. Substituindo o valor de r_c na equação de $\Delta G(r)$ obtém-se um máximo da energia de nucleação conhecida como barreira de ativação para nucleação, ou seja,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{\Delta G_v^2}. \quad (3.5)$$

Assim, a energia de ativação para a nucleação de uma nova fase é proporcional a perda de energia causada pela criação de uma nova superfície e inversamente proporcional ao

ganho de energia livre da reação química [101, 102].

3.1.1 Crescimento dos Nanofios

Neste trabalho, foram estudados nanofios de SnO_2 puro e dopado com Sb sintetizados pelo método de crescimento vapor-líquido-sólido (VLS). Como foi mencionado anteriormente, este método consiste de uma deposição química de vapor conduzida na presença de nanopartículas catalisadoras cuja função principal é direcionar o crescimento unidimensional dos nanofios. É de fundamental importância conhecer previamente as condições ideais de crescimento para que se possa obter sucesso no final de cada síntese, como por exemplo, o ponto de fusão e evaporação do material em determinada pressão atmosférica. Outro fator importante é o tempo no qual a evaporação do material ocorre por completo. Logo, foram realizadas diferentes sínteses variando-se temperatura, pressão e tempo de evaporação de forma a otimizar as condições de síntese descritas sequencialmente.

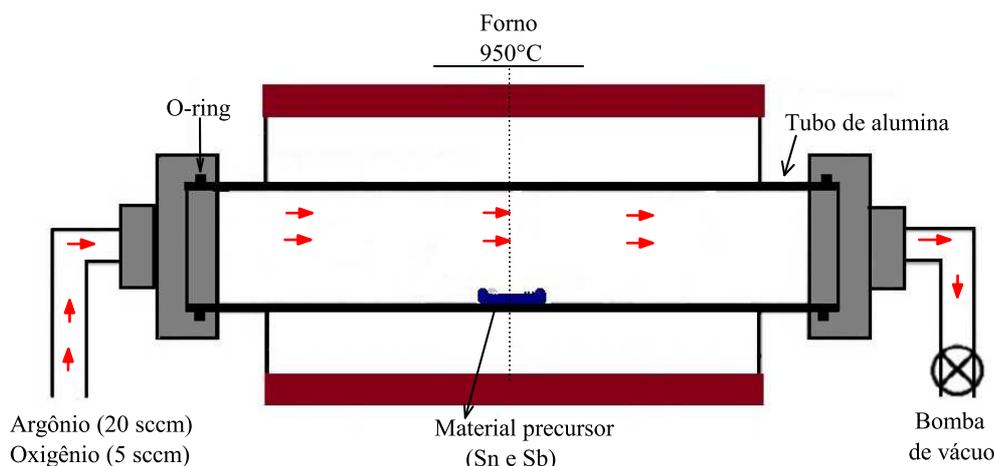


Figura 3.3: Esquema do forno tubular utilizado para a síntese das amostras crescidas pelo método VLS indicando as condições otimizadas de síntese. O cadinho de alumina, contendo o material precursor que dista 5 cm dos substratos com Au, é posicionado no centro do forno tubular.

Inicialmente, pós de alta pureza de Estanho e Antimônio metálico (Aldrich, pureza $> 99.99\%$) foram misturados em diferentes proporções usando um moinho de bolas durante 24 horas para garantir a homogeneidade do material precursor (no caso da amostra pura utilizou-se somente o Sn). Para estudar a influência do nível de dopagem na estrutura do SnO_2 , foi produzida uma série de amostras apresentando os seguintes níveis de dopagem, 0.0, 1.0, 3.0, 4.7, 6.5, 8.0 e 10.0%. O nível de dopagem foi definido pela razão $\text{Sb}/(\text{Sn}+\text{Sb})$ em massa para cada amostra e as nomenclaturas destas amostras são definidas de acordo

com esses níveis de dopagem, ou seja, SnO₂, ATO1, ATO3, ATO4,7, ATO6,5, ATO8 e ATO10, respectivamente.

Após a moagem a mistura contendo os pós de Estanho e Antimônio foi colocada em um cadinho de alumina (8 cm de comprimento) sendo posicionado na região central do forno tubular (Lindberg Blue-M). Para gerar as nanopartículas catalisadoras, um filme fino de ouro (20 nm) foi depositado em substratos previamente limpos de Si/SiO₂ (camada de óxido com 500 nm de espessura) sob alto vácuo (10⁻⁶ mbar). Os substratos revestidos de Au foram colocados a 5 cm do material precursor dentro no cadinho de alumina. A Fig. 3.3 exibe o diagrama esquemático do forno tubular (50 mm de diâmetro) indicando a posição do cadinho de alumina e as condições de síntese utilizadas. A temperatura de síntese foi ajustada para 950° C (taxa de aquecimento de 20° C/min) e permaneceu neste valor durante 90 minutos. Um fluxo constante de 20 sccm de Argônio foi mantido durante todo o processo de síntese, garantindo o transporte do material em fase de vapor. Ao atingir o patamar, um fluxo de 5 sccm de Oxigênio foi adicionado a síntese sendo responsável pela oxidação do material evaporado. A pressão no interior do tubo foi controlada por uma bomba de vácuo em cerca de 200 mbar durante todo o processo de síntese. Após este processo, o forno foi naturalmente resfriado até temperatura ambiente.

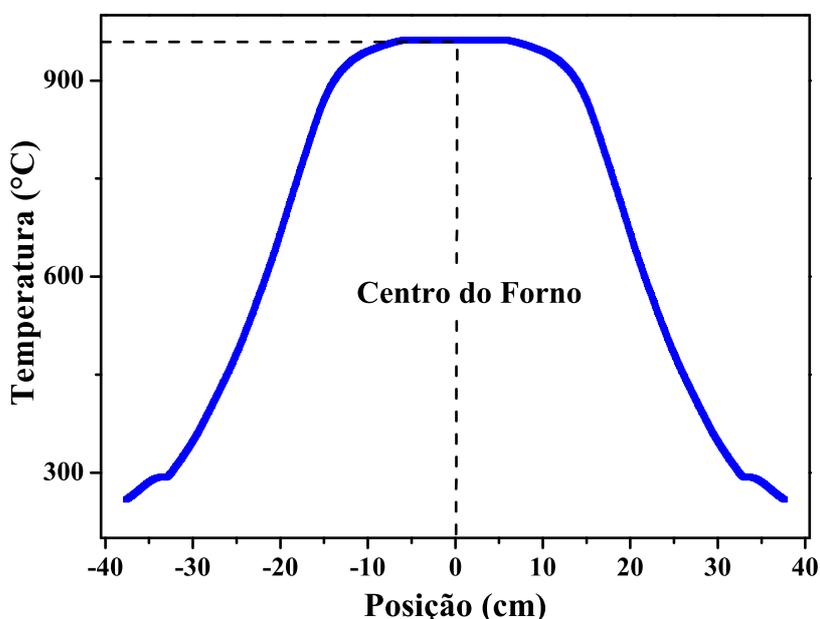


Figura 3.4: Diagrama ilustrando a distribuição de temperatura ao longo do tubo de alumina cujo diâmetro é igual a 50 mm. O zero (0 cm) corresponde ao centro do forno. Nesse caso a curva foi levantada com base em uma programação cujo patamar de temperatura é de 950° C.

Por ser relativamente grande, o forno tubular apresenta um gradiente de temperatura e portanto é fundamental conhecê-lo para que se possa ter o controle exato da temperatura necessária para cada síntese. Como pode ser visto, a Fig. 3.4 ilustra a variação de temperatura em função da distância em relação ao centro do forno elaborado pela equipe do NanOLaB. Pode-se observar que entre um intervalo de -10 a 10 cm a temperatura permanece estável. Esta informação é uma garantia de que a síntese foi processada na temperatura estabelecida inicialmente, isto é, em 950 °C. Além disso, conhecer o diagrama do forno é importante também para casos em que se desejam temperaturas para a evaporação do material precursor diferente da temperatura de crescimento dos nanofios [74].

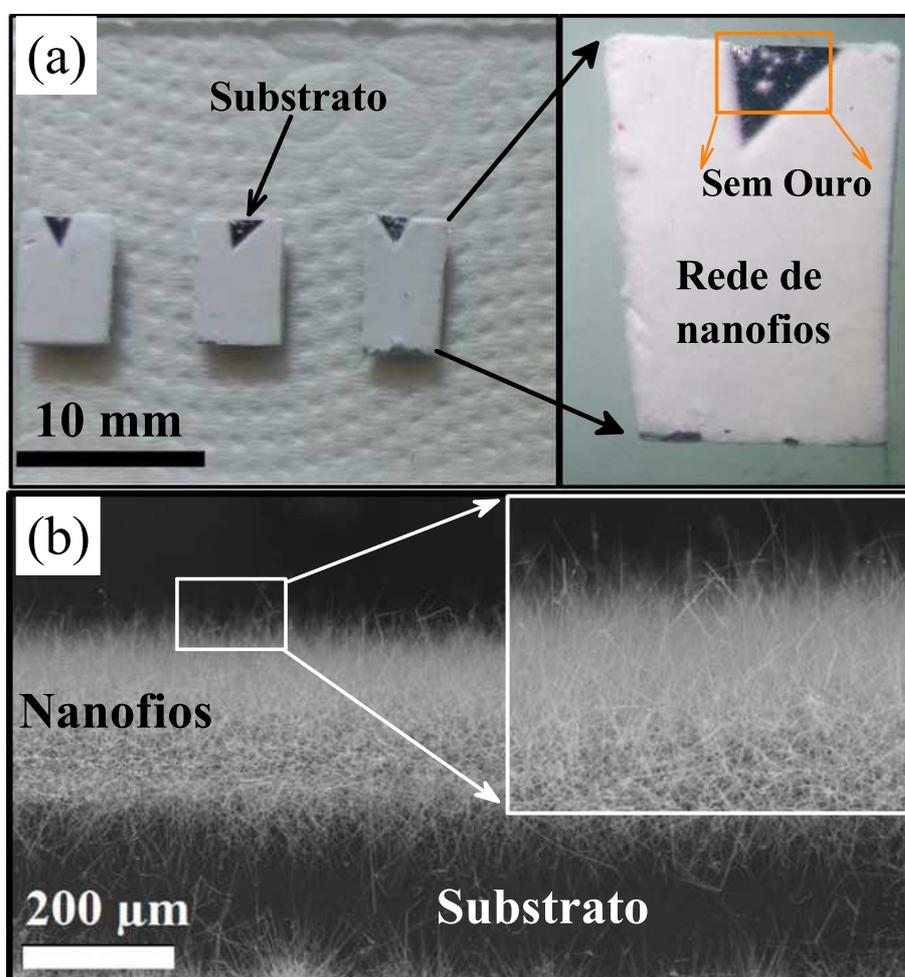


Figura 3.5: (a) Imagem obtida das amostras crescidas logo após serem retiradas do forno; pode-se observar que os substratos ficam completamente cobertos pela rede de nanofios; (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da lateral do substrato destacando a formação da camada espessa de nanofios ($\sim 0,3$ mm).

A Fig. 3.5 exhibe o resultado obtido ao final de cada síntese. Os substratos aparecem

cobertos com um filme/rede de nanofios na cor branca ou meio azulada (no caso das amostras dopadas) como pode ser observado nas imagens da superfície dos filmes (Fig. 3.5 (a)). As amostras apresentam nanofios cujos diâmetros são da ordem de dezenas de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros. É possível observar que foi obtido um bom rendimento em termos de quantidade de amostras isto é, foi obtida uma camada espessa de nanofios. Um fato a ser destacado é que não se observa crescimento de nanofios na região onde não há nanopartículas de ouro, uma evidência de que, de fato, as amostras foram crescidas pelo mecanismo VLS. A Fig. 3.5 (b) destaca uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da lateral do substrato destacando a formação da camada de nanofios (~ 0.3 mm). Neste trabalho convencionou-se chamar este filme de nanofios de "rede de nanofios".

3.2 Caracterização Estrutural

As propriedades estruturais dos nanofios foram analisadas utilizando a técnica de Difração de Raios X (DRX) associada ao Método de refinamento Rietveld e de forma complementar foram realizados também experimentos de Espectroscopia Raman.

As medidas de DRX foram coletadas em um difratômetro de marca Shimadzu (XRD 6100, 40 kV, 30 mA, radiação Cu K_{α}) instalado no laboratório multi-usuário do Departamento de Física da UFSCar. Associado as medidas de DRX foi aplicado o método de refinamento Rietveld [103, 104] em todos os difratogramas das amostras. Este consiste de um modelo teórico no qual todos os parâmetros estruturais e instrumentais são refinados ajustando-se um perfil calculado aos dados observados/experimentais. Desse ajuste é possível obter dados estruturais reais das amostras, como por exemplo, parâmetros de rede [103, 104]. Para a realização do refinamento foi empregado o programa livre GSAS/EXPGUI (*General Structure Analysis System*) [105, 106].

Os espectros Raman foram tomados em condições ambiente usando um espectrômetro HR800 Evolution micro-Raman da HoribaJobin-Yvon equipado com laser de Nd-YAG operando em 532 nm, pertencente ao Grupo de Espectroscopias Ópticas e Raman (GEOR), do DF/UFSCar, sob coordenação do Prof. Paulo Sérgio Pizani.

3.3 Microscopia Eletrônica

A caracterização morfológica dos nanofios foi analisada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MEV e MET fornecem importantes informações microestruturais sobre as amostras. Das imagens de MEV é possível determinar a distribuição de tamanhos e diâmetros (características geométricas) dos nanofios e as imagens de MET informam sobre a qualidade cristalina dos nanofios bem como o eixo cristalográfico que indica seu crescimento preferencial.

Para a obtenção das imagens de MEV foi utilizado um microscópio JEOL JSM6510 pertencente ao NanO LaB - DF/UFSCar. De forma complementar utilizou-se também um microscópio FEG-SEM Zeiss Supra 35 com fonte de elétrons por emissão de campo instalado nas dependências do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar. Este microscópio tem acoplado a ele, um sistema para análise por espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) que permite a determinação da composição química do material.

As imagens de MET e HRTEM (*high-resolution transmission electron microscopy*) foram obtidas usando um microscópio eletrônico FEI Tecnai G2 F20 operando em 200 kV (LIEC-DQ/UFSCar). Para analisar as imagens de HRTEM foram utilizados os programas *Gatan Digital Micrograph* e *Image J*.

3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons

A composição química das amostras foi investigada utilizando a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS). Os espectros de XPS foram realizados no laboratório de Física da USP (São Carlos) sob coordenação do Prof. Valmor Roberto Mastelaro e foram obtidos usando um sistema Scienta Omicron ESCA mais um espectrômetro equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios-X (Xm1000) monocromática Alk_α (1486,7 eV).

Para fazer as correções nos deslocamentos dos picos devido ao efeito de carga remanente, a energia de ligação de todos os espectros foi calibrada usando como referência o pico principal do carbono adventício C1s localizado em 284,8 eV. Os espectros *survey* (varredura ampla) foram coletados com um passo de 0,5 eV e para os espectros de alta

resolução, obtidos somente para os níveis de caroço, foi utilizado um passo de 0,03 eV. Todos os espectros de XPS foram analisados utilizando o *software* CasaXPS [107, 108], onde o *background* dos espectros de alta resolução foi ajustado pelo método Shirley. O ajuste de pico dos níveis de caroço, O1s e Sb3d, foi feito usando uma função do produto Lorentziana-Gaussiana assimétrica para a forma dos picos e a razão de área entre as componentes resultantes do desdobramento spin-órbita ($3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$) dos elementos Sn e Sb, foi mantida em 2:3 de acordo com a degenerescência do estado de spin.

3.5 Caracterização Óptica

Para determinar o *gap* óptico das amostras e investigar os possíveis níveis de defeitos presentes nos nanofios foram realizados experimentos de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis) e experimentos de fotoluminescência (*Photoluminescence* - PL).

Os experimentos de espectroscopia de absorção na região UV-Vis foram realizados utilizando um Espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 5000, pertencente ao Grupo de Espectroscopias Ópticas e Raman (GEOR), onde foram varridos os comprimentos de onda no intervalo de 200 nm a 800 nm.

Os experimentos de fotoluminescência foram obtidos no laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras (GNS-DF/UFSCar) sob coordenação do Prof. Márcio Daldin Teodoro. As amostras foram colocadas em um criostato de ciclo fechado de hélio, operando entre as temperaturas de 10 e 300 K. A excitação foi feita com o uso de um laser com emissão em 325 nm ($\sim 3,82$ eV) e focalizado em um diâmetro circular de aproximadamente 100 μm . A luminescência foi dispersada e detectada por um espectrômetro (Andor-Shamrock) e um detector de Si (Andor-IDUS 420) do tipo CCD (*Charged Coupled Device*).

3.6 Microfabricação por Fotolitografia

Uma vez sintetizadas as amostras e feita a análise de suas propriedades estruturais, o passo seguinte é a construção de um dispositivo, visando o estudo das propriedades de transporte eletrônico nos nanofios. Portanto a produção dos contatos elétricos é indispensável para a obtenção desses dados experimentais. Para amostras em escala micrométrica é comum a utilização de técnicas manuais como por exemplo, máscaras de sombra. Para construção de dispositivos envolvendo amostras em escala nanométrica utiliza-se a téc-

nica de fotolitografia. Esta técnica consiste basicamente de um processo que utiliza a luz ultravioleta (UV) como fonte de energia para fazer a transferência de padrões geométricos para a fabricação do microdispositivo.

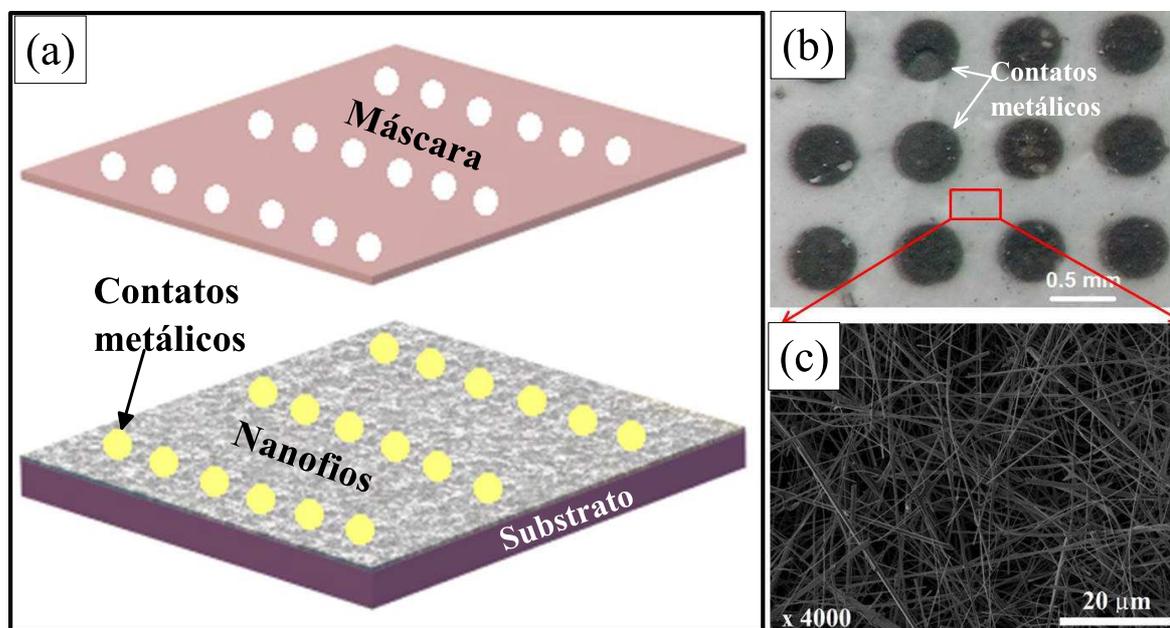


Figura 3.6: (a) Esquema ilustrativo da construção do dispositivo de uma rede de nanofios: uma camada metálica é depositada no substrato coberto de nanofios, utilizando uma máscara de sombra; (b) Imagem óptica do dispositivo; os contatos metálicos são representados pelas áreas circulares escuras; (c) Imagem de MEV obtida na região entre dois contatos metálicos destacando um aglomerado de nanofios.

Nesse trabalho foram estudados duas diferentes configurações de dispositivos eletrônicos: dispositivos de um único nanofio e dispositivos formados por uma rede de nanofios. Esse estudo tem como objetivo a obtenção de resultados comparativos tanto do ponto de vista da física básica quanto do ponto de vista tecnológico. Os dispositivos de uma rede de nanofios apresentam uma área ativa maior e, ao contrário dos dispositivos de um único nanofio, apresentam junções entre dois nanofios. Isso pode interferir nas propriedades eletrônicas e portanto é uma questão que também será investigada.

Os dispositivos de uma rede de nanofio são mais simples de serem construídos. A Fig. 3.6 (a) mostra um esquema ilustrativo da máscara de sombra utilizada na construção do dispositivo. O procedimento consiste nos seguintes passos: é feita a evaporação de uma camada metálica sobre o substrato coberto de nanofios (resultado obtido da síntese) através de uma máscara de sombra de forma a definir os contatos elétricos diretamente sobre a região coberta pelos nanofios. A evaporação metálica foi feita utilizando uma evaporadora (Edwards, Auto 306, Inglaterra). A Fig. 3.6 (b) exibe uma imagem óptica do dispositivo real obtido após a evaporação dos contatos metálicos representados pelas

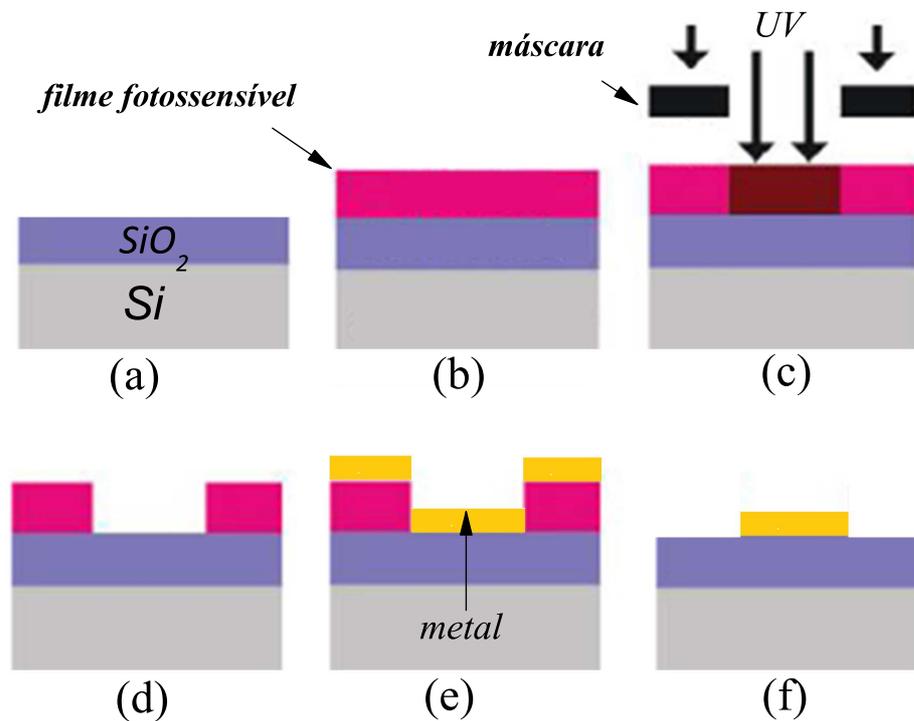


Figura 3.7: Diagrama esquemático representando as principais etapas do processo de fotolitografia: (a) substrato, (b) deposição do filme fotossensível, (c) fotogravação, (d) revelação (e) deposição do metal e (f) processo de lift-off.

áreas circulares escuras. Nesse caso utilizou-se uma liga de Au/Ni. A Fig. 3.6(c) traz uma imagem de MEV destacando um aglomerado de nanofios na região entre dois contatos elétricos.

Na construção dos dispositivos de um só nanofio os contatos elétricos são definidos pelo processo de fotolitografia em virtude das dimensões dos nanofios. Duas possibilidades para a construção do dispositivo devem ser levadas em consideração: (1) os nanofios são colocados em um substrato e os contatos elétricos são definidos em função de suas coordenadas; ou (2) fazendo o procedimento inverso, primeiro define-se os contatos elétricos e em seguida os nanofios são dispersados entre estes contatos.

Inicialmente será considerado o segundo caso no qual defini-se primeiramente os contatos elétricos. A Fig. 3.7 traz o esquema contendo as principais etapas do processo de fotolitografia. Inicialmente é depositada uma camada de um filme fotossensível (Shipley 1805 ou AZ 5214) sobre o substrato (Si/SiO_2) através da técnica "spin-coating" com velocidade e tempo controlados (etapas a e b). Em seguida é feita a fotogravação (c) na qual o filme fotossensível é submetido a uma exposição seletiva (com o uso de uma máscara) à luz UV (foi utilizado uma lâmpada ultravioleta com $20\mu\text{W}/\text{cm}^2$). A etapa seguinte é o

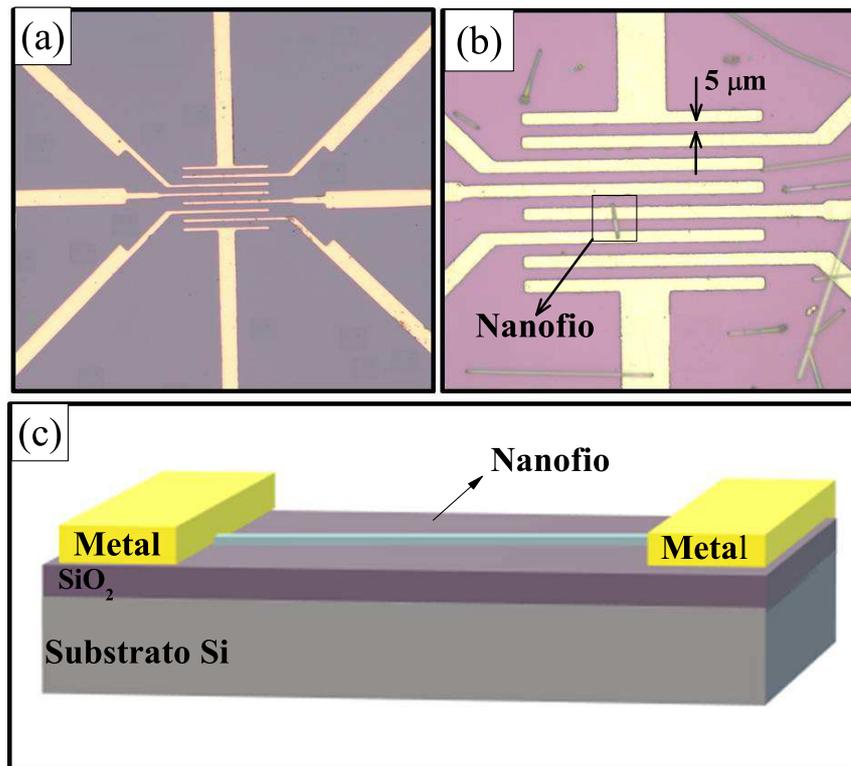


Figura 3.8: *Dispositivo de um único nanofio: (a) Definição dos contatos elétricos utilizando uma máscara padrão com espaçamento de 5 μm; (b) Destaque do nanofio entre dois contatos elétricos e (c) Imagem ilustrativa do dispositivo de um nanofio.*

processo de revelação que consiste na remoção do filme fotossensível sensibilizado pela luz UV utilizando um solvente adequado. Depois da deposição do metal (e) escolhido para o contato o processo é finalizado com a etapa do "lift-off" correspondente à remoção do material das partes não sensibilizadas obtendo-se assim o padrão desejado (f).

A Fig. 3.8 traz um exemplo de um dispositivo de um nanofio construído pelo processo de fotolitografia descrito anteriormente. Primeiro foi definido os contatos elétricos utilizando um máscara padrão (Fig. 3.8 (a)). Os nanofios foram dispersados por agitação ultra-sônica numa solução de etanol e pequenas gotas (1-2 μL) dessa solução contendo nanofios foram depositadas em cima dos contatos elétricos. A Fig. 3.8 (b) destaca um nanofio entre dois contatos elétricos definindo assim o dispositivo eletrônico. A Fig. 3.8 (c) traz uma imagem ilustrativa representando a configuração final do dispositivo de um nanofio.

Uma maneira mais simples e mais prática de confeccionar dispositivos é utilizando uma máquina de fotolitografia de gravação direta (Durham MicroWriter, modelo ML3 Baby, Escócia). Processos convencionais de fotolitografia como o citado anteriormente requer o uso de uma máscara de quartzo fabricada por fornecedores especializados. Com

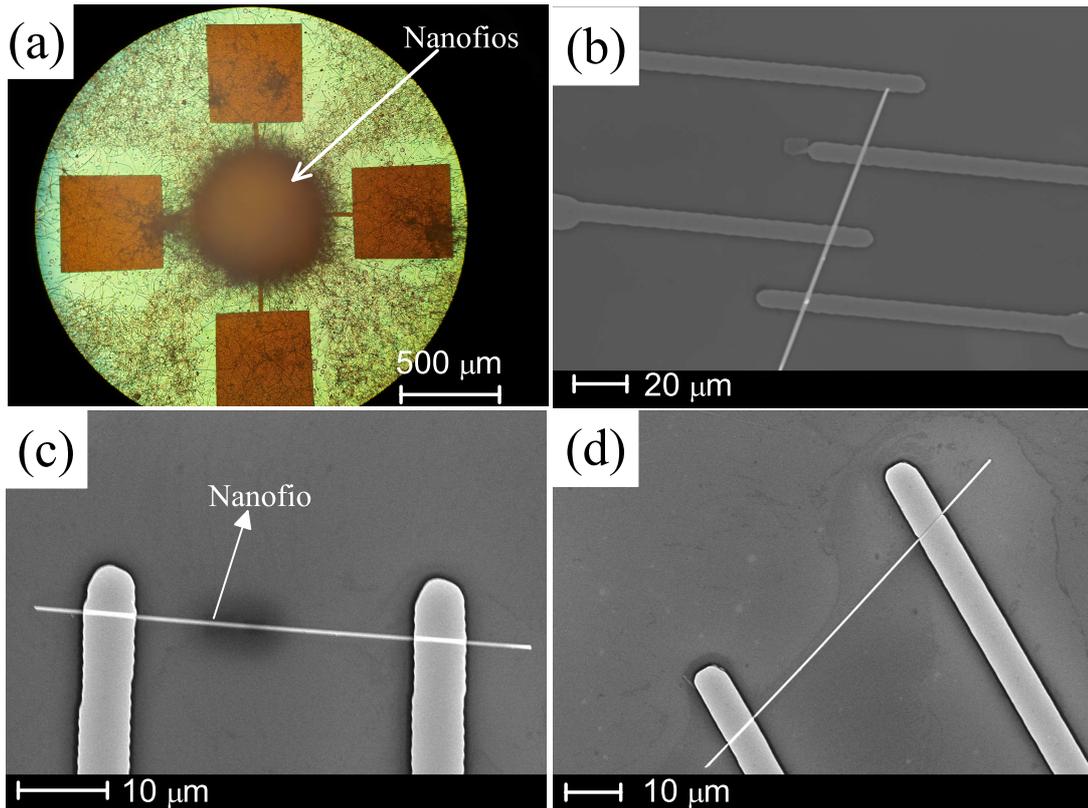


Figura 3.9: Dispositivos com diferentes designs construídos pelo método de gravação direta: (a) rede de nanofios; (b) quatro pontas; (c) e (d) duas pontas.

o uso da MicroWriter é possível construir dispositivos sem o uso dessas máscaras, uma vez que o equipamento vem acompanhado de um *software* que permite construir padrões de diferentes dimensões e formas. Assim, em vez de projetar a luz através de uma máscara física, a litografia usa a ótica controlada por computador para escrever o padrão de exposição diretamente no fotorresiste. O procedimento experimental consiste no seguinte: os nanofios são dispersos em um substrato no qual, em seguida, uma camada de fotorresiste é depositada. Este substrato coberto com nanofios é levado até a Microwriter onde identifica-se as coordenadas de um nanofio específico. O *software* acoplado à máquina permite desenhar livremente um padrão desejado sobre o nanofio. Depois de fazer a exposição, os procedimentos (d) (e) e (f) mostrados na Fig. 3.7 são realizados. Alguns dispositivos construídos com a Microwriter e apresentando diferentes padrões são ilustrados na Fig. 3.9.

3.7 Caracterização Elétrica

Para a caracterização elétrica dos dispositivos foram realizados experimentos de tensão/corrente em função da temperatura. A Fig. 3.10 (a) traz um esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado para realizar as medidas. As amostras são inseridas em um criostato de ciclo fechado de hélio (Janis, modelo CCS 400H, EUA) trabalhando com pressões da ordem de 10^{-6} mbar, acoplado a um controlador de temperatura (LakeShore, modelo 332, EUA). Como medidor de corrente e fonte de voltagem foi utilizado um Keithley, modelo 2400. As medidas podem ser realizadas por dois métodos diferentes a depender da geometria da amostra: duas pontas (2w) e quatro pontas (4w). O método de 2w consiste basicamente em monitorar a corrente elétrica entre dois pontos em função da tensão aplicada neles. No método de 4w, aplica-se a corrente elétrica entre dois terminais mais afastados e mede-se a voltagem em dois pontos mais internos. A diferença entre os dois tipos de medidas basicamente consiste em eliminar a resistência de contato. Geralmente usa-se a técnica de quatro pontas quando a amostra apresenta uma resistência baixa ($< 100\text{k}\Omega$), uma vez que a resistência de contato pode influenciar nos dados das amostras em questão. Para amostras com resistências elevadas é adequado utilizar as medidas de 2w, já que os dados não terão uma influência acentuada da resistência de contato.

Para fazer a caracterização dos contatos elétricos o procedimento básico consiste em analisar as curvas da corrente em função da tensão aplicada. Para investigar o comportamento eletrônico e/ou mecanismos de condução da amostra se faz necessário analisar as curvas de resistência(R)/resistividade(ρ) em função da temperatura. Assim, após coletar os dados de corrente tomados em várias temperaturas é feita uma conversão desses dados para representá-los em termos da resistividade da amostra em função da temperatura. Para o caso de uma amostra volumétrica (rede de nanofios) foi utilizada a seguinte relação: $\rho = 4.532tR$ onde t é a espessura da amostra [70]. Para o caso de medidas de duas pontas, pode ser utilizada a simples lei de Ohm: $R = \rho l/A$ onde l é o comprimento e A é a área da seção transversal do nanofio [70]. Para converter os dados é necessário conhecer as dimensões da amostra.

Neste trabalho também serão realizadas medidas de corrente termicamente estimulada (TSC) com o objetivo de caracterizar possíveis níveis de energia dentro do *gap*. Essas análises permitem identificar energias de ativação aproximadas e o tipo de armadilhas, isto é, armadilhas de portadores minoritárias ou majoritárias [27]. Essas medidas podem ser realizadas utilizando o mesmo aparato experimental mostrado na Fig. 3.10 (a), neces-

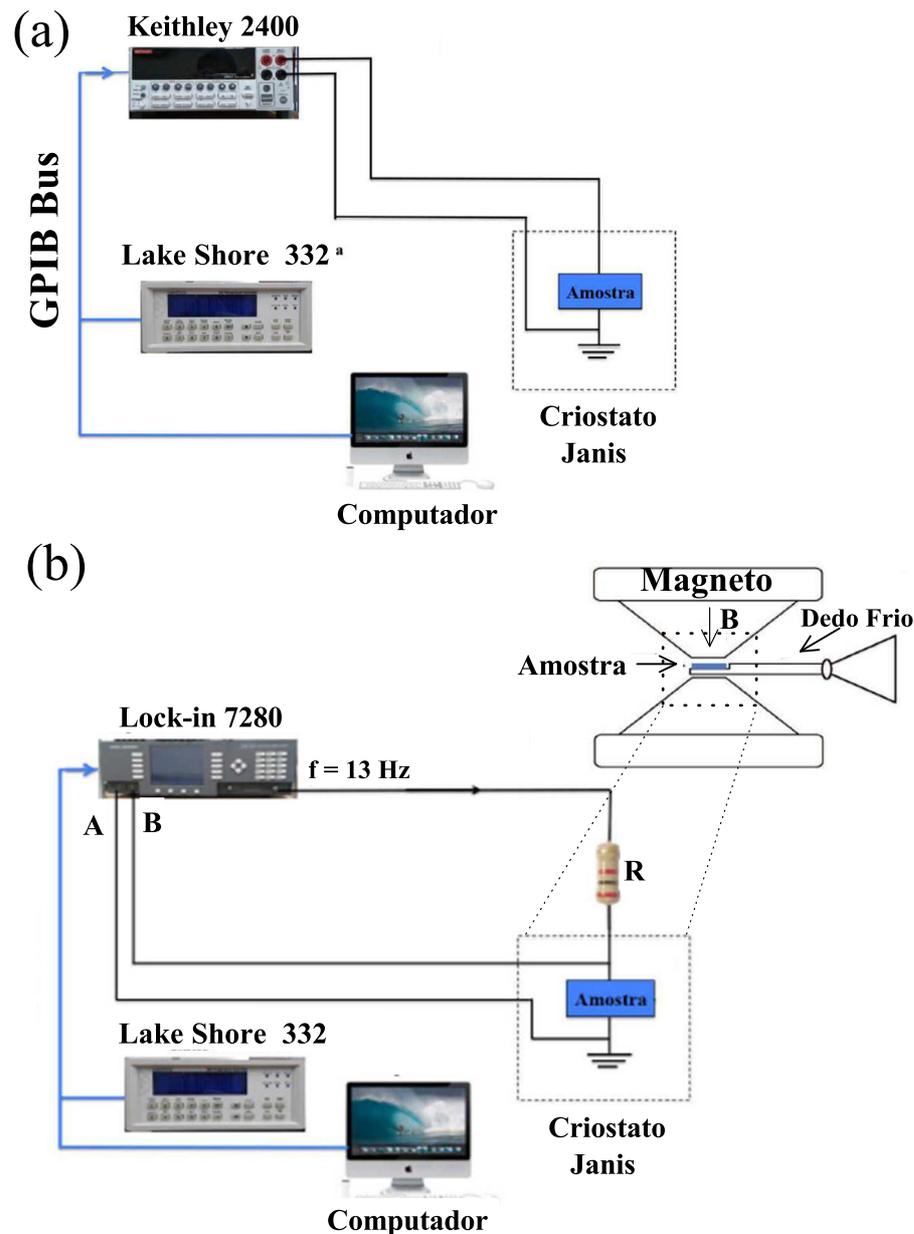


Figura 3.10: (a) Esquema ilustrativo representando os equipamentos necessários para a realização de medidas de corrente-voltagem. São necessários: um medidor de corrente e fonte de voltagem (Keithley 2400), criostato, controlador de temperatura e o computador para coletar os dados; (b) Esquema representando o aparato experimental para realizar medidas envolvendo campo magnético. Esse aparato é semelhante ao anterior porém necessita de dois itens adicionais: magneto e um amplificador lock-in [109].

sitando basicamente de um medidor de corrente e um criostato. Durante as medidas, a amostra é resfriada de forma a preencher as armadilhas com portadores majoritários sem aplicação de voltagem ou armadilhas podem ser preenchidas com portadores minoritários excitando opticamente a amostra. A amostra é então aquecida a uma taxa constante e a corrente é medida em função da temperatura. Picos de corrente são observados em temperaturas nas quais os portadores são emitidos pelas armadilhas. A expressão que

descreve a corrente termicamente estimulada é dada por

$$I_{TSC}(T) = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT} - \frac{1}{N_T \beta \tau} \int_{T_0}^T N_C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) dT\right) \quad (3.6)$$

onde I_0 está relacionado com as propriedades das armadilhas, N_C é a densidade de estados na banda de condução (elétrons), N_T é a densidade dos elétrons localizados, β é a taxa de aquecimento, τ é o tempo de vida de recombinação do portador, ΔE é a energia de ativação necessária para liberar portadores presos, T_0 é a temperatura de preenchimento da armadilha [110].

Para determinar o tipo e a concentração de portadores (n) das amostras foram realizadas medidas de Efeito Hall. Esse efeito foi descrito pela primeira vez em 1879 por E. H. Hall [111]. Foi observado que quando uma amostra percorrida por uma corrente elétrica (I) é colocada na presença de um campo magnético (B), nota-se o surgimento de um potencial que é proporcional e tem direção perpendicular à corrente e ao campo magnético aplicado. Este potencial é chamado de tensão Hall e é dado por: $V_H = \frac{1}{en} \frac{I \cdot B}{d}$, onde d é a espessura da amostra. A quantidade $R_H = 1/en$ é conhecida como coeficiente Hall do qual é possível determinar a concentração de portadores (n). Além disso, o sinal do coeficiente de Hall (positivo ou negativo) revela se os portadores são predominantemente buracos ou elétrons [67, 68]. No caso das medidas de efeito Hall, o aparato experimental é basicamente o mesmo da Fig. 3.10 (a) com a adição de um magneto (LakeShore, modelo EM7, EUA) acoplado a um controlador de campo magnético (LakeShore, modelo 475, EUA) como exhibe a Fig. 3.10 (b). A amostra é colocada de forma a se posicionar perpendicularmente ao campo magnético aplicado. Em um experimento de Efeito Hall, I e B são definidos precisamente por uma fonte de corrente e um magneto, respectivamente. A tensão Hall, V_H é medida utilizando um amplificador lock-in (AMETEK, modelo 7280, EUA).

A configuração padrão para estudar o efeito Hall é geralmente uma amostra com geometria em forma de barra conhecida como uma barra Hall [67, 68, 112]. Porém, na prática nem todas as amostras apresentam essa mesma configuração, algumas por exemplo, podem ser crescidas na forma de filmes epitaxiais finos em algum tipo de substrato [69]. Logo, van der Pauw desenvolveu uma extensão da técnica Hall para realizar medidas de efeito Hall também em amostras de formato irregular [113]. As seguintes condições foram estabelecidas: (1) os contatos estão localizados na circunferência da amostra, (2) os contatos são suficientemente pequenos, (3) a amostra é uniformemente espessa e (4) a superfície da amostra é conectada individualmente, isto é, a amostra não contém buracos

isolados [27, 69, 70, 113].

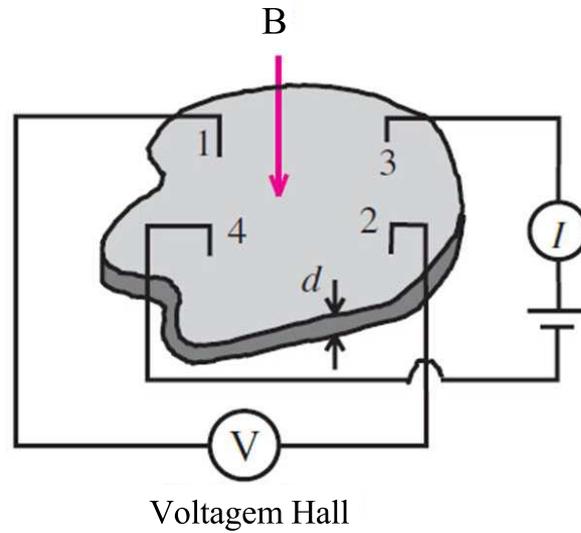


Figura 3.11: Esquema ilustrativo da realização de medidas de efeito Hall em uma amostra na forma de um filme fino usando o método de van der Pauw. B representa o campo magnético aplicado, I a fonte de corrente elétrica aplicada em dois contatos (3 e 4) e V representa o voltímetro usado para medir a voltagem Hall entre os contatos 1 e 2 [69].

Uma amostra com geometria comum para utilizar o método de van der Pauw está ilustrada na Fig. 3.11. Para realizar as medidas uma corrente é aplicada a dois dos quatro contatos, por exemplo, a corrente entra pelo contato 3 e sai pelo contato 4 enquanto a tensão Hall é medida através dos contatos 1 e 2 [27, 69]. Para minimizar o erro na medida da tensão Hall, devido ao fato de que o fluxo de corrente pode não ser perpendicular à linha que une os contactos 1 e 2, geralmente mede-se a tensão, tanto com campo magnético $V_{12}(\pm B)$ quanto sem o campo $V_{12}(0)$ [69]. Van der Pauw mostrou que o coeficiente de Hall é dado por

$$R_H = \frac{[V_{12}(B) - V_{12}(0)]d}{I_{34}B} = \frac{[V_{12}(B) - V_{12}(-B)]d}{2I_{34}B} \quad (3.7)$$

onde d é a espessura da amostra, B é o campo magnético aplicado e I_{34} é a corrente fluindo do contato 3 para o contato 4 [69].

A resistividade da amostra também pode ser medida utilizando o método van der Pauw. Por conveniência, a resistência é definida como $R_{41,23} = V_{41}/I_{23}$, ou seja, dois contatos adjacentes (2 e 3) são usados para aplicação da corrente (I_{23}) enquanto os outros dois contatos (1 e 4) são usados para medir a tensão (V_{41}) [27, 69].

4 *Resultados e Discussão*

Neste capítulo serão abordados e discutidos os resultados obtidos nesse trabalho. Inicialmente serão discutidos os resultados relacionados à caracterização estrutural dos nanofios de óxido de estanho puro (SnO_2) e dopado com antimônio (SnO_2 : Sb), envolvendo as técnicas de microscopia eletrônica (MEV e MET), difração de raios-X aliada ao método de refinamento Rietveld e espectroscopia Raman. Em seguida será apresentado um estudo sobre a composição química dos nanofios a fim de elucidar a dopagem dos nanofios semicondutores por intermédio de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A seção seguinte é dedicada ao estudo das propriedades ópticas dos nanofios, realizado com base nas medidas de absorbância na região UV-Vis e fotoluminescência. Todos esses resultados foram investigados nas amostras crescidas em forma de uma rede de nanofios. Uma vez exploradas as propriedades estruturais, ópticas e composição química das amostras, serão discutidos os resultados de transporte eletrônico obtidos tanto em dispositivos de rede de nanofios quanto em dispositivos de um nanofio construídos através de fotolitografia. Será apresentado um estudo discutindo a transição metal-isolante (TMI) induzida pela dopagem com antimônio. Por último será discutida a origem do efeito de fotocondutividade persistente (PPC) presente nas amostras de óxido de estanho.

4.1 **Caracterização Morfológica e Estrutural**

Os nanofios semicondutores de SnO_2 dopados com antimônio (SnO_2 : Sb), objeto de estudo deste trabalho, foram crescidos utilizando um método de síntese baseado em deposição de vapor químico, conhecido como mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS). É importante destacar que esse método de síntese é muito abrangente em virtude dos diversos parâmetros existentes e importantes para o crescimento dos nanofios em questão, dentre dos quais podemos citar: tipo de catalisador utilizado para formação das nanopartículas catalisadoras utilizadas com sítio preferencial para a deposição de vapor, temperatura e o

tempo de crescimento, quantidade de precursor utilizada, atmosfera inerte, entre outros. Neste trabalho, diferentes sínteses foram realizadas com variações desses parâmetros de forma a otimizar e obter as melhores condições de síntese. Assim, todas as amostras presentes neste trabalho foram obtidas seguindo um mesmo roteiro, isto é, utilizando os mesmos parâmetros de síntese como foi discutido detalhadamente na seção 3.1.1.

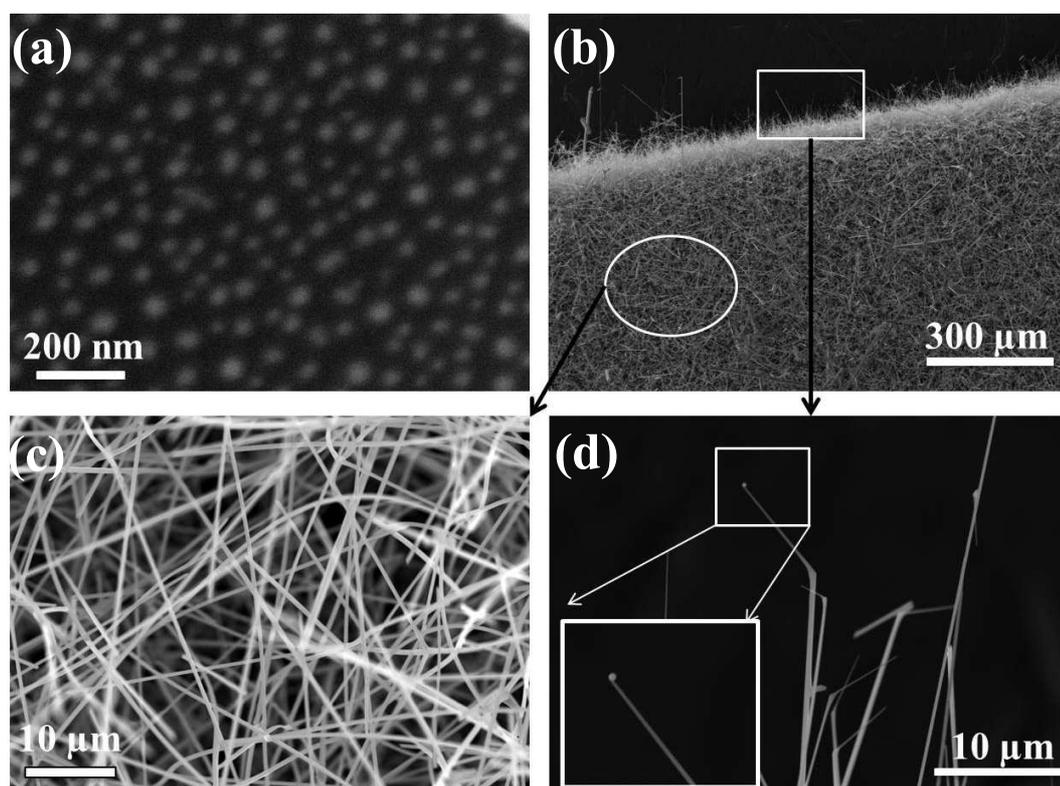


Figura 4.1: *Imagens de MEV: (a) nanopartículas catalisadoras de Au em um substrato de Si/SiO₂; (b) Rede de nanofios, como crescidos, de SnO₂; (c) nanofios cujos comprimentos são da ordem de dezenas de micrômetros e diâmetros da ordem de dezenas a centenas de nanômetros e; (d) nanofios com a nanopartícula catalisadora em sua extremidade comprovando o crescimento dos nanofios via mecanismo VLS.*

A Fig. 4.1 ilustra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas quais é possível descrever algumas das principais etapas do processo de obtenção dos nanofios¹. Como já foi descrito no Capítulo 3, o primeiro procedimento a ser realizado no crescimento de nanofios é a formação das nanopartículas catalisadoras responsáveis pelo crescimento direcional dos nanofios. Para isso é feita uma deposição, por evaporação térmica, de uma camada fina de Au (20 Å.) em um substrato de Si/SiO₂. A Fig. 4.1 (a) exhibe as

¹É importante destacar que durante a síntese foi observado o crescimento de dois tipos de nanoestruturas: nanofios e nanofitas. Porém de forma a uniformizar a escrita será usado o termo "nanofio" para se referir aos dois tipos de nanoestruturas, uma vez que não é foco deste trabalho investigar a influência da morfologia desses dois tipos de nanoestruturas no transporte eletrônico

nanopartículas catalisadoras de Au formadas no substrato após um tratamento térmico. Como resultado da síntese obtém-se um filme completamente coberto com nanofios (Fig. 4.1 (b)). Aumentando a amplificação da imagem, podemos observar com mais definição a morfologia do nanofio cujos comprimentos são da ordem de dezenas de micrômetros e diâmetros da ordem de dezenas a centenas de nanômetros (Fig. 4.1 (c)). A Fig. 4.1 (d) destaca nanofios com a nanopartícula catalisadora de ouro em sua extremidade comprovando que o crescimento dos nanofios, de fato, ocorreu pelo mecanismo VLS.

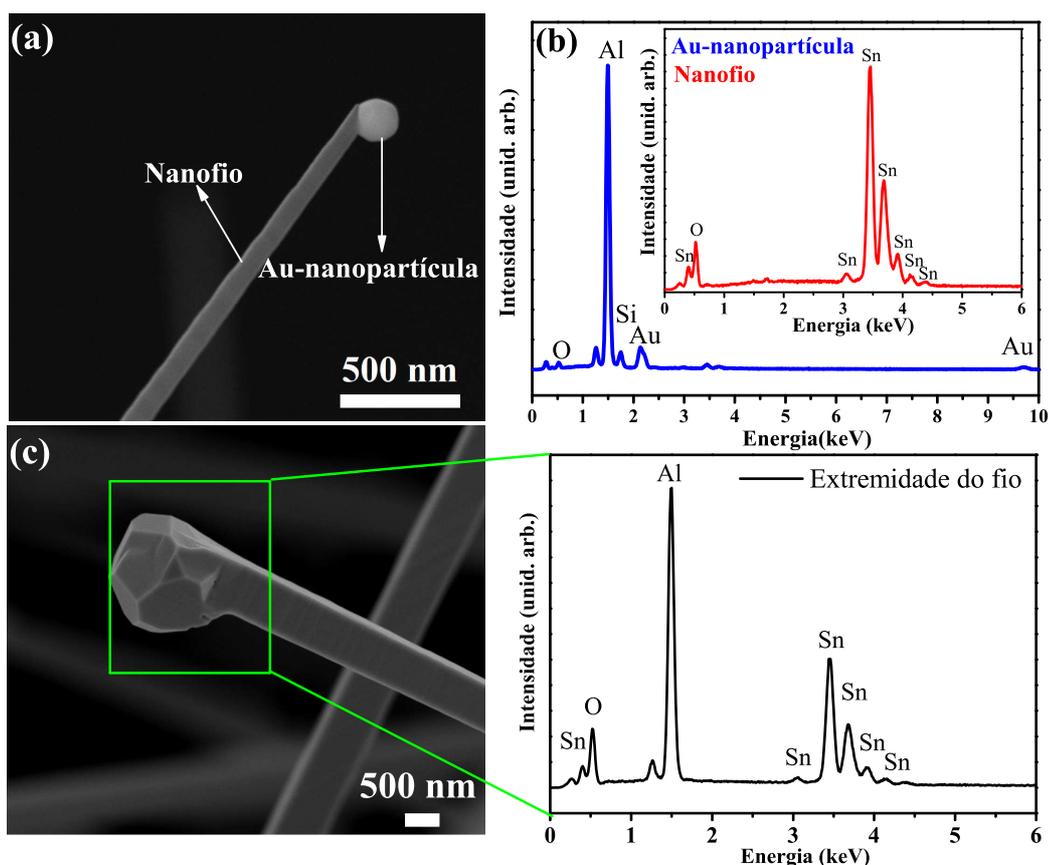


Figura 4.2: (a) Imagem de MEV de um nanofio de SnO_2 com uma nanopartícula catalítica de Au em sua extremidade. (b) Espectros de EDS obtidos na superfície do nanofio (composto por átomos de estanho e oxigênio) e na nanopartícula catalisadora composta por Au. (c) Nanofio sem a nanopartícula catalisadora de Au; o espectro de EDS mostrou que a extremidade desse nanofio é composta por Sn e O.

Para uma análise mais detalhada do ponto de vista estrutural, foram realizadas imagens de MEV e medidas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) somente em um nanofio. A Fig. 4.2 (a) exibe um nanofio com uma nanopartícula catalítica de Au em sua extremidade (característica do mecanismo VLS) e a Fig. 4.2 (b) exibe os respectivos espectros de EDS obtidos na superfície do nanofio e na nanopartícula. Os resultados mostram que os nanofios são compostos por Sn e O indicando que as amostras apresentam um alto grau de pureza. Além disso, os resultados também confirmam que a

nanopartícula catalítica é composta fundamentalmente por Au (nesse caso, é importante mencionar que os sinais de Al e Si foram gerados pelo porta-amostras do microscópio). Como já havia sido comentando anteriormente, os nanofios apresentam uma distribuição de tamanho tanto relacionado ao seus comprimentos quanto ao seus diâmetros. A Fig. 4.2 (c) traz o caso de um nanofio que apresenta um diâmetro consideravelmente maior que o diâmetro do nanofio representado na Fig. 4.2 (a). Além disso, é comum encontrar alguns nanofios sem a nanopartícula de Au em sua extremidade como mostra o exemplo da Fig. 4.2 (c). Analisando o espectro de EDS, observa-se que a extremidade do nanofio é basicamente composta por átomos de Sn e O, ou seja, mesma composição do nanofio. Este resultado sugere que alguns dos nanofios podem ter crescidos por meio do mecanismo vapor-sólido-sólido (VSS) [114].

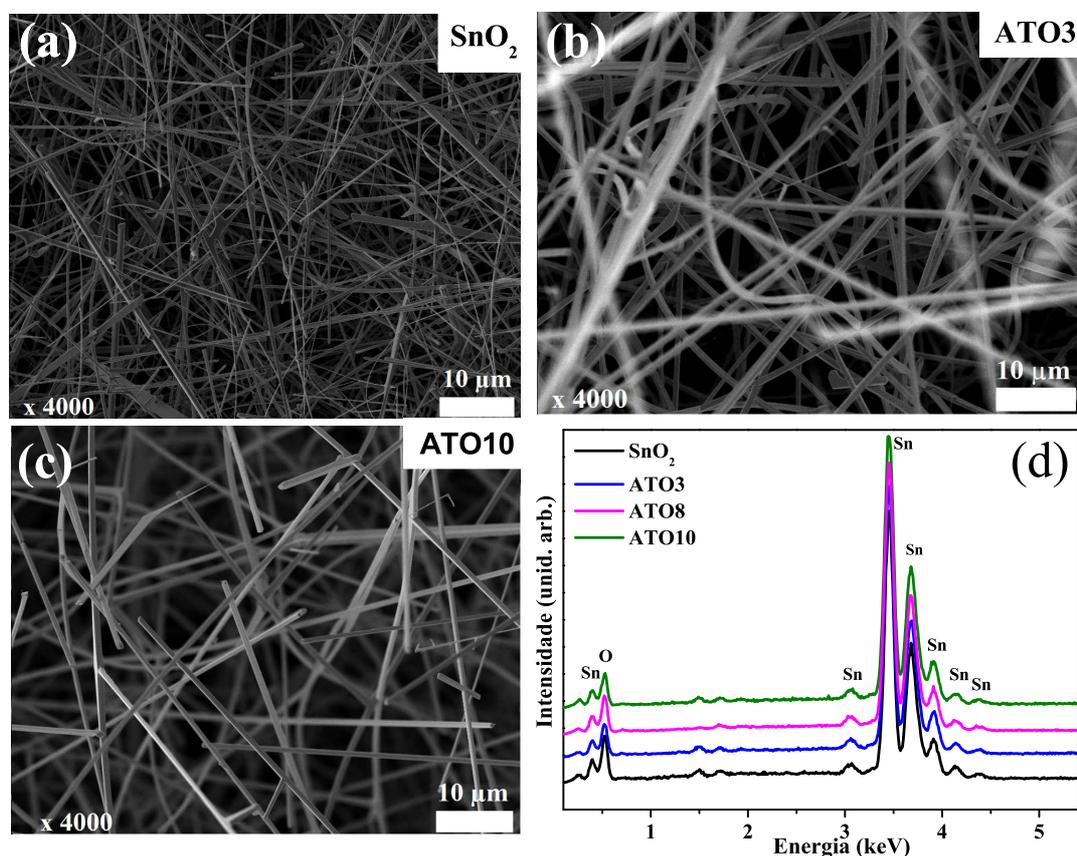


Figura 4.3: *Imagens de MEV das amostras como crescidas: (a) SnO_2 ; (b) ATO3 e (c) ATO10. O painel (d) exibe os espectros de EDS das amostras de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb.*

As amostras de óxido de estanho dopadas com antimônio (ATO) foram crescidas utilizando as condições de síntese mencionadas no Capítulo 3. A Fig. 4.3 traz imagens de MEV das amostras dopadas com o objetivo de comparar com a amostra pura (Fig.

4.3 (a)). É possível observar (Fig. 4.3 (b) e Fig. 4.3 (c)) que as amostras dopadas apresentaram as mesmas características morfológicas da amostra pura, isto é, as amostras dopadas também apresentaram morfologia de nanofios. A Fig. 4.3 (d) exhibe os espectros de EDS das amostras pura e dopada com diferentes concentrações de Sb. Os resultados mostram que os espectros de EDS das amostras dopadas (ATO) são similares ao espectro da amostra pura, sendo composto fundamentalmente por átomos de Sn e O. Não foi possível identificar picos no espectro referentes aos átomos de Sb, situação que pode ser atribuída ao fato de que o Sb e o Sn apresentam valores de energias características muito próximos. Além disso é possível que a quantidade de antimônio presente nas amostras esteja próxima ou abaixo do limite de detecção do equipamento.

Uma vez certificado que as amostras crescidas apresentaram morfologia de nanofios, a técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para verificar a formação da fase cristalina do material. A Fig. 4.4 exhibe os difratogramas medidos em temperatura ambiente para as amostras SnO₂ puro e dopado com até 10% de antimônio. Todas as amostras apresentaram fase isomorfa ao SnO₂ padrão com simetria tetragonal e grupo espacial P42/mnm (JCPDS: **41-1445**) [115] sendo importante destacar que até mesmo para amostra dopada com maior concentração (10% Sb) não houve nenhuma segregação de fase secundária. As barras verticais azuis refere-se à intensidade relativa e à posição de cada pico de difração pertencente a estrutura do óxido de estanho [115]. Pode-se observar que as medidas de DRX referentes tanto a amostra pura quanto as dopadas apresentaram um aumento na intensidade do pico referente à família de planos (101) acompanhada de uma diminuição da intensidade do pico mais intenso (110) quando comparado ao padrão. Essa pequena alteração nos valores da intensidade é um indicativo de orientação preferencial ou textura, atribuída a morfologia dessas amostras. De forma simples, textura é definida como uma condição na qual a distribuição das orientações dos nanofios (nesse caso monocristais) é não aleatória, ou seja, os nanofios tendem a agrupar-se, em maior grau, em uma orientação particular, nesse caso na direção (101) [116].

Aliado aos dados de DRX foi aplicado o método de refinamento Rietveld [103] no padrão de DRX de cada amostra utilizando o programa GSAS [105]. Basicamente este modelo consiste em um ajuste teórico a um padrão experimental de DRX o qual permite fazer uma análise quantitativa e qualitativa obtendo dados estruturais da amostra. Analisando a diferença (linha azul) entre a intensidade observada (I_{obs}) e a intensidade calculada (I_{cal}) da Fig. 4.4, é possível observar que um bom ajuste foi obtido o que está de acordo com os bons valores obtidos para o indicador de qualidade do refinamento (χ^2). Desta análise foram extraídos os parâmetros de rede das amostras os quais estão descritos

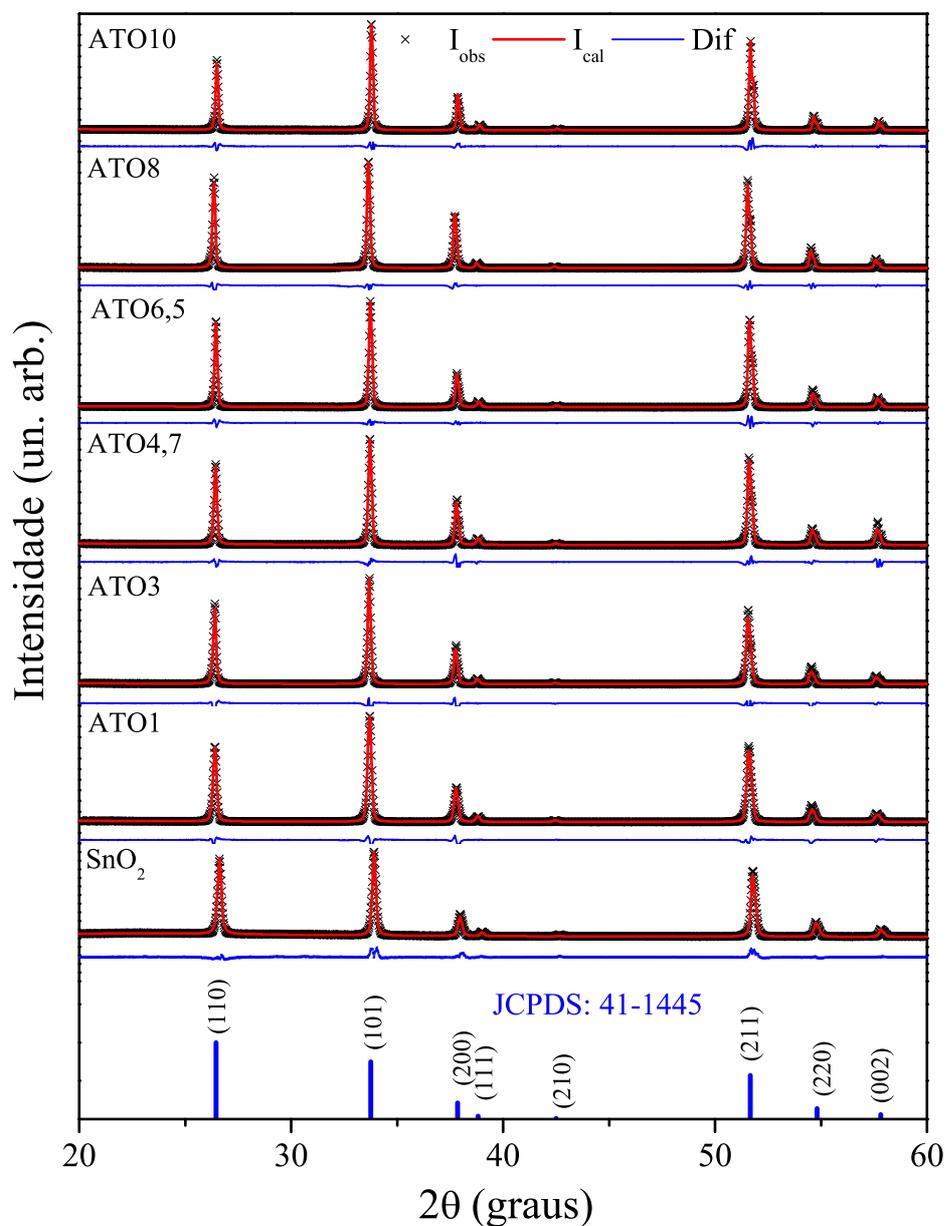


Figura 4.4: (a) Padrões de difração de raios-X e refinamento Rietveld das amostras de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de antimônio crescidos por VLS.

na Tab. 1. Verifica-se que os valores dos parâmetros de rede não apresentaram mudanças significativas com o aumento da concentração do dopante, ou seja, para a amostra de SnO_2 pura foi obtido $a = b = 4,7399(1) \text{ \AA}$ e $c = 3,1881(1) \text{ \AA}$ enquanto que para a amostra com maior concentração, SnO_2 : 10% Sb, foram obtidos os seguintes valores, $a = b = 4,7411(1) \text{ \AA}$ e $c = 3,1887(1) \text{ \AA}$. Evidentemente a dopagem com antimônio não interferiu de forma sistemática nos parâmetros de rede da estrutura do SnO_2 em concordância com alguns trabalhos encontrados na literatura [117, 118]. Estes têm relatado a possibilidade de o

antimônio ser incorporado na estrutura do SnO_2 com Sb^{5+} ou Sb^{3+} cujos raios iônicos são 0,6 Å e 0,76 Å, respectivamente [119]. Comparando os valores desses raios iônicos pode-se afirmar que a incorporação com Sb^{5+} é termodinamicamente mais favorável. Portanto o resultado obtido pode ser atribuído a substituição de átomos de Sn pelos íons de Sb^{5+} .

Tabela 1: Parâmetros de rede a, b e c do SnO_2 puro e dopado com Sb obtidos a partir do método de refinamento Rietveld.

Amostra	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	χ^2
SnO_2	4,7399(1)	3,1881(1)	1,73
SnO_2 : 1%Sb	4,7418(1)	3,1891(1)	2,17
SnO_2 : 3%Sb	4,7427(1)	3,1895(1)	2,50
SnO_2 : 4,7%Sb	4,7417(1)	3,1894(1)	2,09
SnO_2 : 6,5%Sb	4,7376(1)	3,1872(1)	2,06
SnO_2 : 8%Sb	4,7397(1)	3,1883(1)	1,97
SnO_2 : 10%Sb	4,7411(1)	3,1887(1)	2,09

Os nanofios foram ainda caracterizados com microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Fig. 4.5 (a) ilustra uma imagem de MET de um único nanofio de SnO_2 cristalino com um diâmetro de cerca de 100 nm; A Fig. 4.5 (b) traz uma imagem de alta resolução (HRTEM- *high-resolution transmission electron microscopy*) de um único nanofio de SnO_2 . O destaque # 1 ilustra as franjas claras da região selecionada enquanto a inserção # 2 exhibe seu correspondente padrão da transformada de Fourier Rápida (FFT- *fast Fourier transform*). A distância interplanar foi calculada ($d = 0,26$ nm) e indexada como pertencente ao plano (101) do SnO_2 cristalino na fase rutila, indicando que os nanofios cresceram ao longo da direção $\langle 101 \rangle$. Este resultado está em acordo com os resultados de difração de raios X, nos quais ficou evidente uma tendência de crescimento nesta direção. As Figuras 4.5 (c) e (d) representam uma imagem de MET e um padrão SAED (difração eletrônica de área selecionada) de um nanofio de SnO_2 dopado com Sb, respectivamente. Pode-se observar que o nanofio dopado (Fig. 4.5 (c)) apresenta irregularidades superficiais quando comparado ao nanofio puro de SnO_2 (Fig. 4.5 (a)). Por fim, o padrão SAED (Fig. 4.5 (d)) confirma o caráter monocristalino do nanofio cuja célula unitária é tetragonal.

Para finalizar o estudo sobre a caracterização estrutural das amostras, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em temperatura ambiente uma vez que essa técnica permite analisar as mudanças de simetria estrutural local. É conhecido que o SnO_2 na fase rutila apresenta estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $P42 / \text{mm}$. Este material apresenta 18 modos vibracionais nos quais 15 são ópticos e 3 são modos acústicos

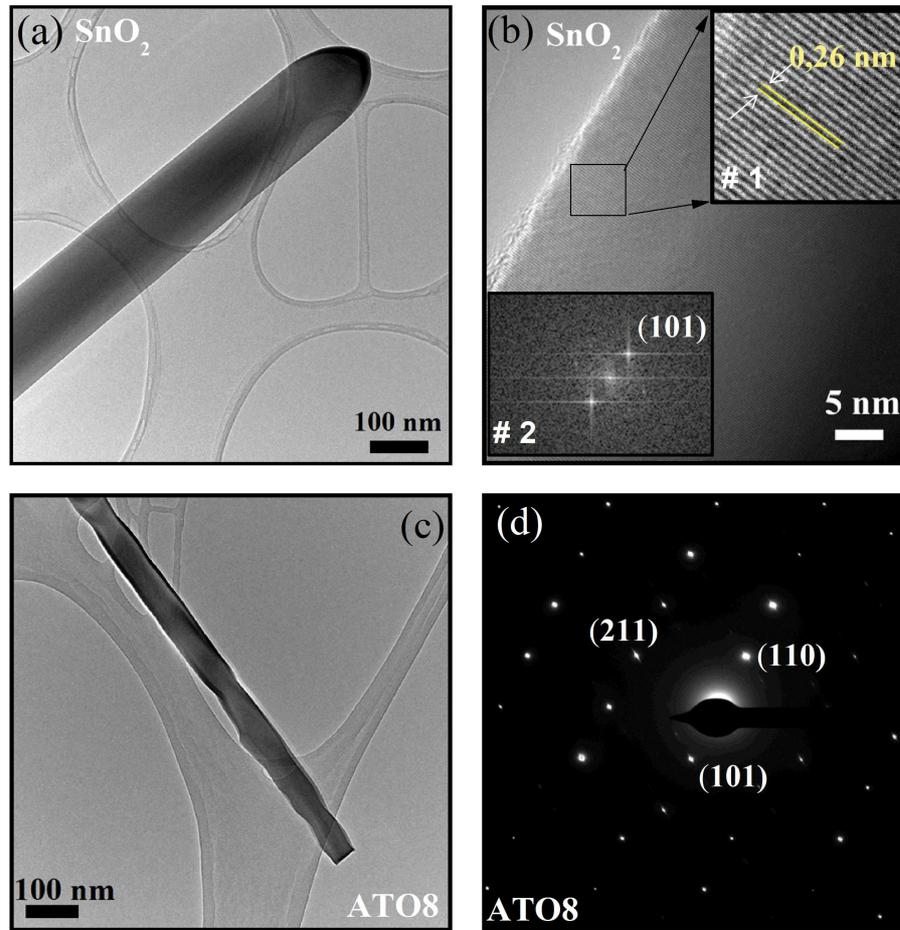


Figura 4.5: (a) Imagem de MET e (b) HRTEM de um único nanofio de SnO_2 . A inserção # 1 mostra franjas claras da região marcada e a inserção # 2 corresponde a transformada de Fourier. A distância interplanar calculada foi igual a $d = 0,26 \text{ nm}$ e o plano atribuído ao padrão FFT foi $(1\ 0\ 1)$; (c) Imagem de MET do nanofio de ATO e em (d) é representado o seu correspondente padrão SAED confirmando o caráter monocristalino do nanofio.

[120, 121]. A representação de grupo dos modos ópticos é dado por

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u. \quad (4.1)$$

Os modos ópticos A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g são ativos no processo de espalhamento Raman. Os modos A_{1g} e B_{2g} são referentes as ligações Sn-O enquanto E_g referem-se às ligações O-O. Os modos de simetria A_{2g} e B_{1u} são inativos no espalhamento inelástico da luz enquanto os modos de simetria A_{2u} e E_u são ativos no infravermelho (IR) [120].

A Fig. 4.6 exhibe os espectros Raman dos nanofios de SnO_2 e ATO. Observar-se que os espectros das amostras de SnO_2 puro e dopado apresentam bandas centradas em 474 , 632 e 775 cm^{-1} , correspondentes a três modos Raman ativos fundamentais, E_g , A_{1g}

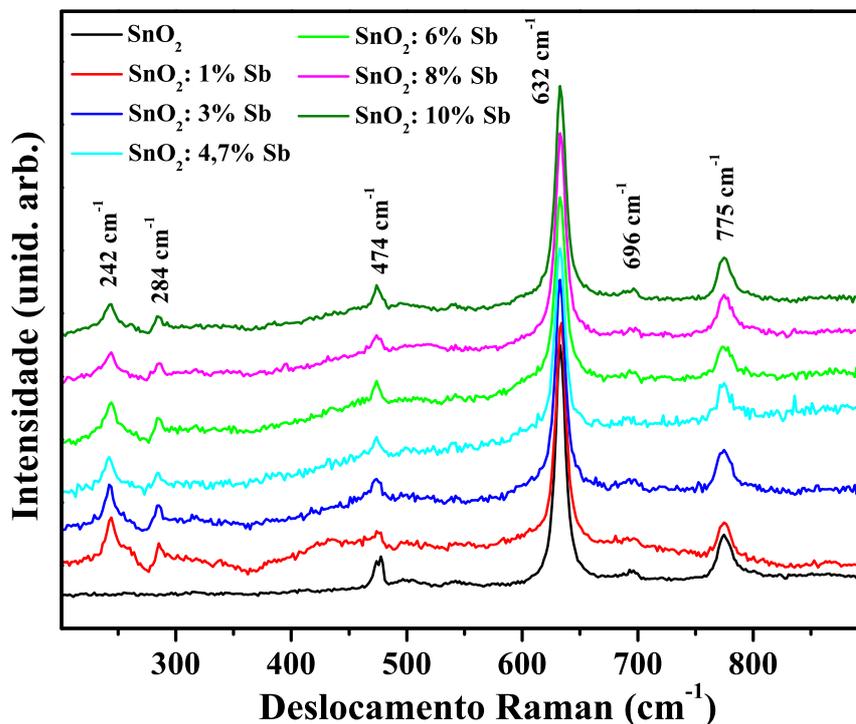


Figura 4.6: Espectros Raman à temperatura ambiente das amostras, na forma de rede de nanofios, de SnO_2 puro e dopado com Sb.

e B_{2g} , respectivamente [122, 123]. Estes resultados mostram a característica típica da fase de rutila dos nanofios de SnO_2 corroborando com as medidas de DRX. O modo vibracional centrado em 696 cm^{-1} foi observado no espectro Raman da amostra pura de SnO_2 , bem como nos espectros Raman de amostras dopadas. Y. J. Chen et al., também observaram este modo em *nanorods* de SnO_2 , bem como em pó de SnO_2 [124]. Este modo foi atribuído ao modo ativo no infravermelho do SnO_2 [125], mas sua origem ainda não está esclarecida na literatura. Além disso, todas as amostras dopadas, mesmo em baixos níveis de dopagem, mostram modos vibracionais adicionais centrados em 242 cm^{-1} e 284 cm^{-1} , não observados na amostra pura. Similarmente ao observado em nossas amostras, trabalhos recentes relataram na literatura o aparecimento de diferentes modos Raman inativos em diferentes nanoestruturas baseadas em SnO_2 [120, 124, 125, 126, 127, 128]. J. X. Zhou et al. relataram modos de vibração Raman inativos (358 , 514 e 691 cm^{-1}) em nanofios de SnO_2 . Estes modos inativos também não foram observados em SnO_2 na forma *bulk* [126]. V. Bonu et al. também observaram novos picos no espectro Raman das nanopartículas de SnO_2 centrados em 248 , 502 e 694 cm^{-1} referentes aos modos ativos no infravermelho E_u (TO), A_{2u} (TO) e A_{2u} (LO), respectivamente [129]. M. N. Rumyantseva

et al., trabalhando com pós nanocristalinos de SnO₂ e filmes finos calcinados em diferentes temperaturas, observaram três bandas em 245, 257 e 286 cm⁻¹ tanto no espectro Raman dos pós como em filmes espessos tratados em temperaturas mais altas [127].

Comparando nossos resultados com os artigos citados acima, pode-se observar algumas similaridades, no entanto, é importante notar que todos estes são modos vibracionais pertencentes ao SnO₂. Até o momento, a razão da observação dos modos de vibração ativos no IR não é clara, mas em geral, o aparecimento dos modos Raman inativos pode ser atribuído aos efeitos de redução de tamanho e a variações na simetria local ao redor do íon dopante, levando a desordem estrutural local que resulta na quebra das regras de seleção Raman, ou seja, mesmo para os modos de vibração proibidos, mudanças na simetria local do cristal podem ser responsáveis por mudanças em alguns componentes do tensor de polarizabilidade [120].

A fim de investigar se o aparecimento dos modos inativos (242 cm⁻¹ e 284 cm⁻¹) no espectro Raman pode ser devido ao efeito do tamanho dos nanofios ou devido aos efeitos da desordem, foram obtidos espectros Raman do SnO₂ na forma *bulk* (Sigma Aldrich, 99,9%) e comparadas com os espectros de nanofios. A Fig. 4.7 mostra que o espectro Raman dos nanofios de SnO₂ é muito semelhante ao da amostra na forma *bulk* exibindo os mesmos picos Raman. Portanto, é possível inferir que os modos inativos presentes nas amostras dopadas provêm da desordem causada pela incorporação do antimônio na estrutura do SnO₂. Entretanto, é relevante enfatizar que essa é apenas a hipótese mais aceita que pode ser encontrada na literatura. Outra possibilidade é a segregação de átomos de Sb em direção à superfície, levando a efeitos não esperados. Essa questão foi levantada em um artigo de Stroppa et al. onde a dependência da energia superficial com relação ao nível de dopagem de Sb foi observada [130]. O motivo de vários autores observarem diferentes picos Raman de diferentes modos Raman inativos, mesmo em SnO₂ puro, ainda é um desafio.

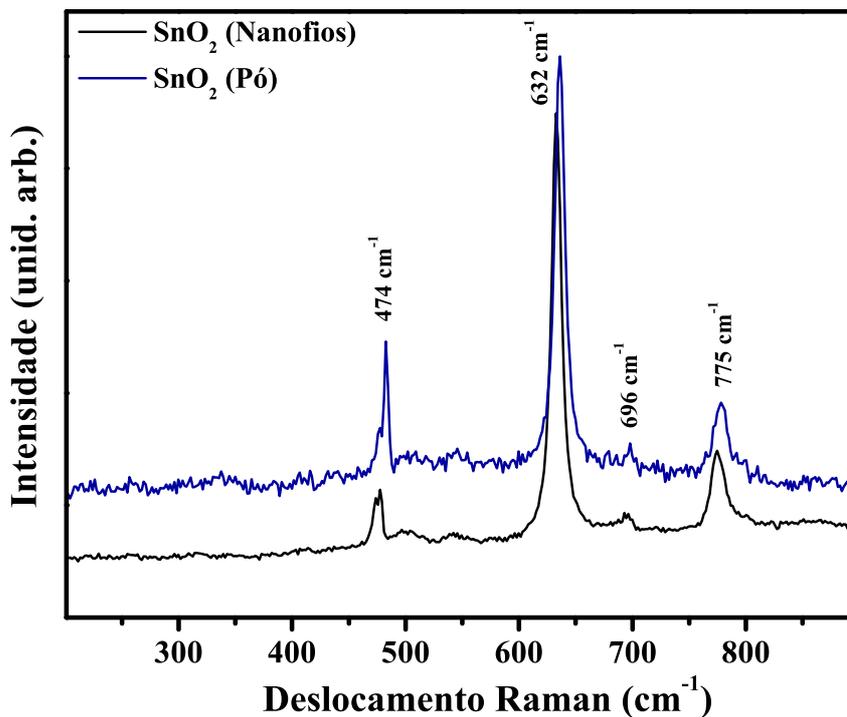


Figura 4.7: Espectro Raman à temperatura ambiente de nanofios de SnO_2 puro comparado ao espectro de SnO_2 na forma de pó (Sigma Aldrich, 99,9%).

4.2 Análise Química: XPS

Uma vez que nosso objetivo principal é estudar a influência do antimônio nas propriedades de transporte eletrônico do SnO_2 , é necessário fazer uma análise referente aos elementos químicos presentes nas amostras. É conhecido na literatura que o antimônio pode ser inserido na matriz do SnO_2 atuando como um doador (Sb^{5+}) ou como um aceitador (Sb^{3+}) sendo que também existe a possibilidade da coexistência de ambos como descrito em alguns trabalhos [131, 132]. Assim, para determinar a composição química dos nanofios semicondutores e também verificar se de fato a dopagem com antimônio foi efetivada, os nanofios foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) cuja técnica é utilizada principalmente em análise de superfície de materiais [133].

A Fig. 4.8 exibe os espectros *survey* (varredura ampla) coletados no intervalo de 0 a 1000 eV das amostras de SnO_2 puro e dopado. Inicialmente, é possível verificar que os espectros dos nanofios apresentaram como elementos principais, somente átomos de Sn,

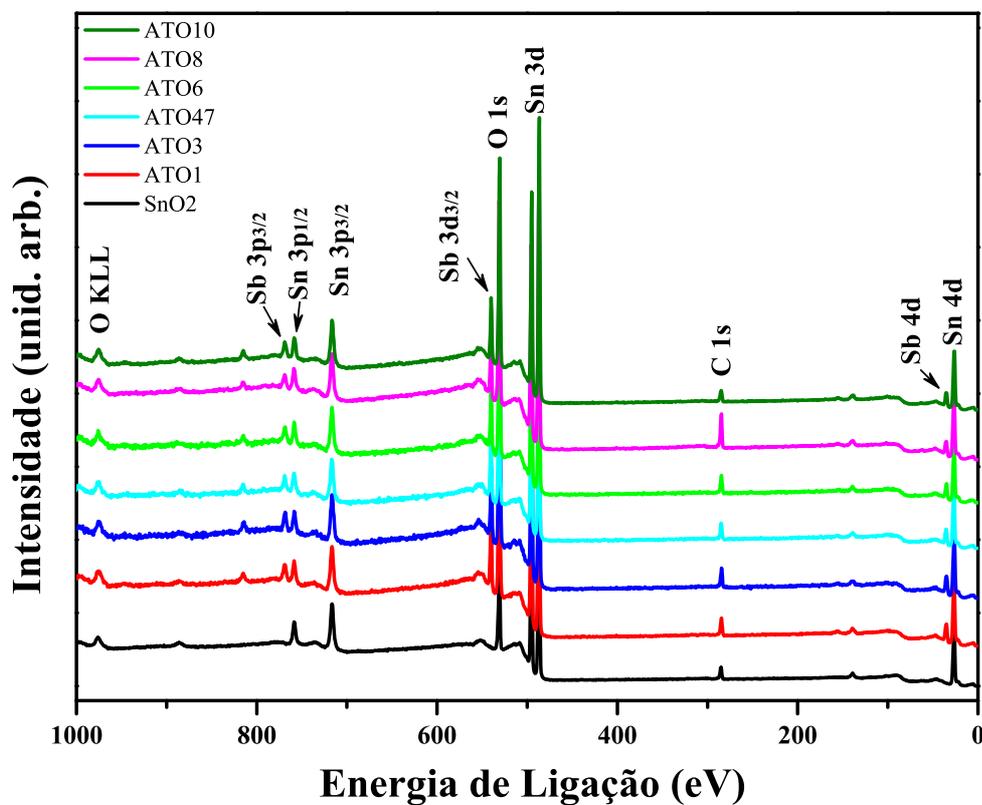


Figura 4.8: Espectros survey de XPS obtidos das amostras (rede de nanofios) de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb.

Sb e O, indicando uma boa qualidade das amostras crescidas por VLS e principalmente sem a presença de átomos relacionados a outras impurezas. Além dos picos referentes às transições dos elementos principais (Sn, Sb, O) resultantes de uma interação direta do elétron com o fóton de raios-x observou-se um pico centrado em torno de 975 eV (O KLL) conhecido como pico Auger. Este pico representa a energia de elétrons que decaem da camada L para preencher buracos criado pelo fóton de Raios-X na camada K do Oxigênio (estado O 1s), sendo que todo este processo está interligado com a emissão de um outro elétron da camada L [133]. Além desses elementos é possível notar o aparecimento de um pico referente a presença de átomos de Carbono (C-1s) que normalmente são adsorvidos pela superfície das amostras. É importante mencionar que para fazer as correções no deslocamentos dos picos devido ao efeito de carga remanescente, a energia de ligação de todos os espectros foi calibrada usando como referência o pico principal do carbono C1s localizado em 284,8 eV.

A Fig. 4.9 ilustra os espectros de XPS de alta resolução coletados para todas as amostras em duas regiões principais: a primeira (480-500 eV) na qual aparecem as componentes

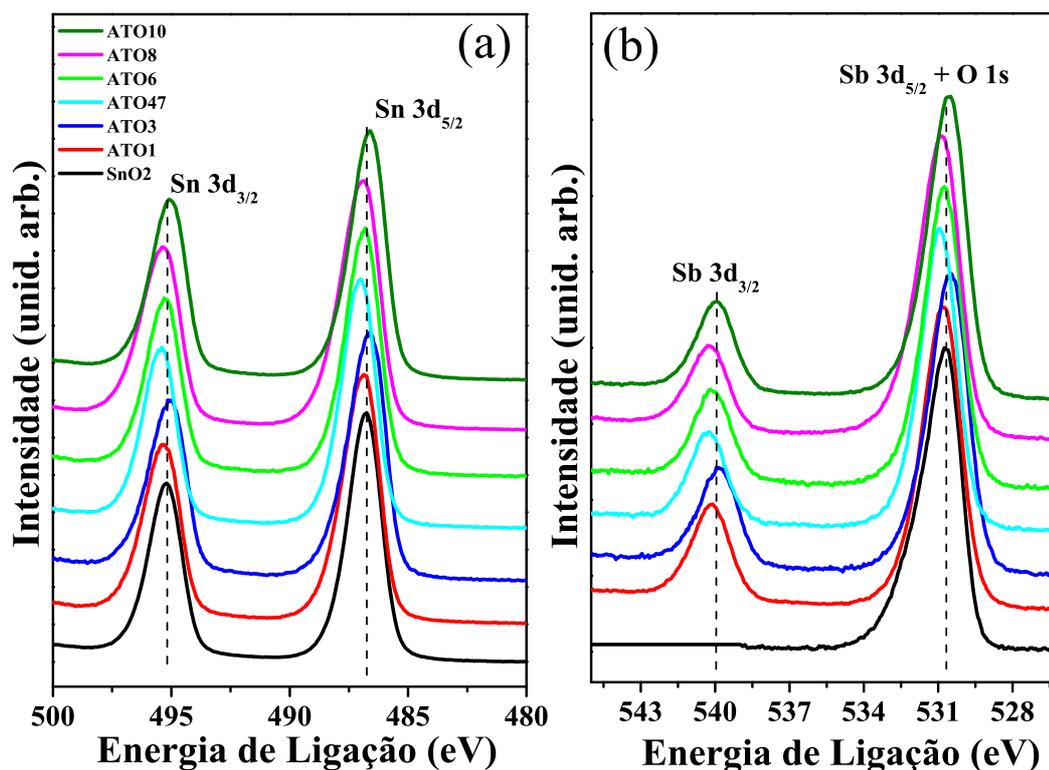


Figura 4.9: Espectros de alta resolução de XPS das amostras de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb destacando duas regiões principais: (a) o duplete Sn 3d e (b) duplete Sb 3d cuja componente $\text{Sb } 3d_{5/2}$ está convolucionada com o pico O 1s.

($\text{Sn } 3d_{5/2}$ e $\text{Sn } 3d_{3/2}$) do duplete Sn 3d (Fig. 4.9 (a)) e a segunda região (526-545 eV) na qual é possível observar o duplete do Sb 3d cujas componentes são $\text{Sb } 3d_{5/2}$ e $\text{Sb } 3d_{3/2}$ (Fig. 4.9 (b)). É importante destacar que a componente $\text{Sb } 3d_{5/2}$ está convolucionada com o pico referente a transição 1s do Oxigênio (O 1s). Comparando as Figuras 4.9 (a) e 4.9 (b) verifica-se que todas as amostras dopadas apresentaram os picos referentes à transições eletrônicas pertencentes ao dopante Sb, isto é, independentemente da concentração do dopante utilizada, foram obtidas de forma satisfatória amostras de SnO_2 apresentando átomos de Sb.

Todos os espectros de XPS de alta resolução apresentados na Fig. 4.9 foram analisados utilizando o programa CasaXPS [107, 108] de forma a obter a energia de ligação referente a cada elemento químico. Para isso, foi feita uma deconvolução dos picos O1s e $\text{Sb}3d_{5/2}$ utilizando uma função que é produto da Lorentziana com uma função Gaussiana.

A Fig. 4.10 (a) exibe o ajuste do pico O 1s referente ao espectro da amostra de SnO_2 pura. Como pode ser observado, o pico O 1s foi ajustado com três componentes: a componente principal, O1s (1), é referente aos átomos de oxigênio pertencente a pró-

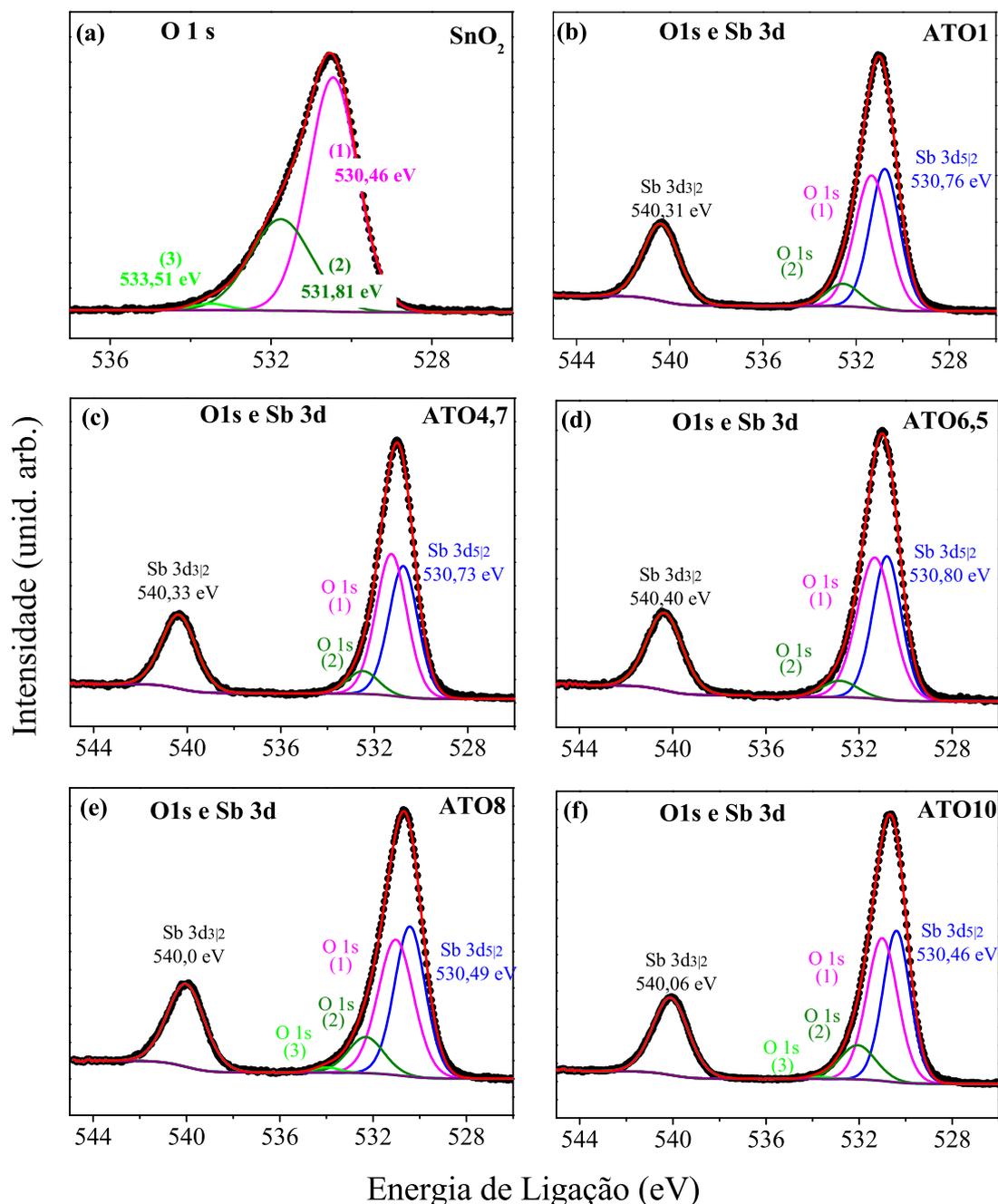


Figura 4.10: Deconvolução das componentes do O 1s e do duplete Sb 3d referente aos espectros de alta resolução de XPS obtidos das redes de nanofios de SnO₂ puro e dopado com diferentes concentrações de Sb.

pria molécula de SnO₂ e o aparecimento das outras duas componentes está relacionado a átomos de oxigênio adsorvido pela superfície da amostra. Os dados obtidos desse ajuste foram utilizados como referência para deconvolução dos picos O1s e das amostras dopadas (Fig. 4.10 (b)-(f)). É importante frisar que nem todas as amostras dopadas apresentaram necessariamente as três componentes do oxigênio, porém todas apresentaram a componente principal, O1s (1). Como a terceira componente é referente a átomos de oxigênio

adsorvidos pela amostra e como os espectros das amostras não foram coletados no mesmo dia, além do que o intervalo de tempo em que uma amostra foi crescida e levada para coletar os espectros é comum (e até esperado) que exista essa pequena diferença.

Os valores de energia de ligação correspondente a cada componente dos elementos (Sn, Sb e O) determinados no processo de deconvolução dos picos estão listados na Tabela 2. Em todas as amostras, os valores de energia de ligação da componente $3d_{5/2}$ do estanho são consistentes com os valores reportados na literatura (486,2 - 487,30 eV) para o estanho tetravalente oxidado como SnO_2 [134, 135, 136, 137]. Este estado de oxidação do estanho corresponde à componente de pico 1s do oxigênio localizado entre 530,46 - 531,00 eV [137]. Comparando os valores da energia de ligação obtidos para o Sb foi possível identificar apenas um único estado de oxidação do antimônio na superfície. As energias de ligação das componentes $\text{Sb } 3d_{5/2}$ (530,46 - 530,80 eV) e $\text{Sb } 3d_{3/2}$ (540,06 - 540,40 eV) estão em boa concordância com os valores reportados para o estado Sb^{5+} [135, 136]. Assim, uma vez que todas as amostras, independente da concentração do dopante, apresentam somente o estado de oxidação Sb^{5+} , pode-se afirmar que o Sb age com um íon doador na estrutura do óxido de estanho caracterizando assim, os nanofios como semicondutores do tipo-n.

Tabela 2: Energia de ligação (eV) correspondente a cada componente dos elementos presentes nas amostras (Sn, Sb e O).

Amostra	Energia de Ligação (eV)		
	O (1s) (1); (2); (3)	Sn $3d_{5/2}$	Sb $3d_{5/2}$
SnO_2	530,46; 531,81; 533,51	486, 59
SnO_2 : 1%Sb	531,36; 532,56;	487, 09	530, 76
SnO_2 : 3%Sb	531,37; 532,72;	487, 06	530, 67
SnO_2 : 4,7%Sb	531,28; 532,48;	487, 10	530, 73
SnO_2 : 6,5%Sb	531,35; 532,82;	487, 09	530, 80
SnO_2 : 8%Sb	531,07; 532,31; 534,06	486, 72	530, 49
SnO_2 : 10%Sb	531,01; 532,06; 533,71	486, 74	530, 46

Através dos ajustes realizados nos espectros de alta resolução apresentados na Fig. 4.10 foi possível determinar também a concentração (superficial) de antimônio presente nos nanofios. Os valores estão descritos na Tabela 3. Foi observado nessa análise quantitativa dos espectros que as amostras apresentaram uma concentração em torno de 8-9% de antimônio, independente da concentração teórica utilizada na preparação das amostras. Entretanto é importante destacar, como já foi mencionado, que a técnica de XPS é conhecida e utilizada principalmente em análises superficiais por apresentar como ca-

racterística fundamental uma pequena profundidade de amostragem, isto é, da ordem de 3-10 nm [133]. Então levando em consideração que os espectros analisados foram feitos necessariamente em redes de nanofios cujos tamanhos são da ordem de algumas dezenas de nanômetros, os resultados sugerem que maior quantidade dos íons dopantes estão localizados na superfície. De forma análoga, a segregação do antimônio na superfície do óxido de estanho também foi relatada em alguns trabalhos [139, 140, 141]. D. Szczuko et al. investigaram de forma detalhada, utilizando a técnica de XPS, a dependência de diferentes dopantes (In, Sb, Nb) na superfície do SnO₂ e observaram que a amostra dopada com Sb apresentou uma maior segregação superficial [139].

Tabela 3: Concentração atômica em porcentagem (%) obtida dos espectros de alta resolução de XPS.

Amostra	Concentração (%)		
	O 1s (1); (2); (3)	Sn 3d _{5/2}	Sb 3d _{5/2}
SnO ₂	42,74; 20,96; 0,88	35,53	...
SnO ₂ : 1%Sb	54,70; 9,30;	26,80	9,0
SnO ₂ : 3%Sb	54,80; 9,00;	26,90	9,2
SnO ₂ : 4,7%Sb	54,40; 8,70;	28,50	8,3
SnO ₂ : 6,5%Sb	56,90; 6,50;	28,20	8,3
SnO ₂ : 8%Sb	52,52; 14,00; 1,44	23,30	8,9
SnO ₂ : 10%Sb	49,62; 13,53; 0,55	28,15	8,2

De forma adicional, foram analisadas imagens de mapeamento elementar de EDS em um nanofio de SnO₂: Sb (ATO8). As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de emissão de campo (JEOL - JEM - 2100F) pertencente ao departamento de Física aplicada da Universidade Politécnica de Valência. A Fig. 4.11 exhibe o resultado obtido do mapeamento elementar, confirmando que o nanofio (a) é composto pelos três elementos químicos: (b) Sn, (c) O e (d) Sb. Além disso, e talvez o mais importante, verifica-se que os elementos químicos estão distribuídos de forma uniforme ao longo de todo o nanofio. Este resultado mostra que não houve a formação de aglomerados de Sb, confirmando assim, o sucesso da dopagem dos nanofios de SnO₂ com íons de Sb, pelo método VLS.

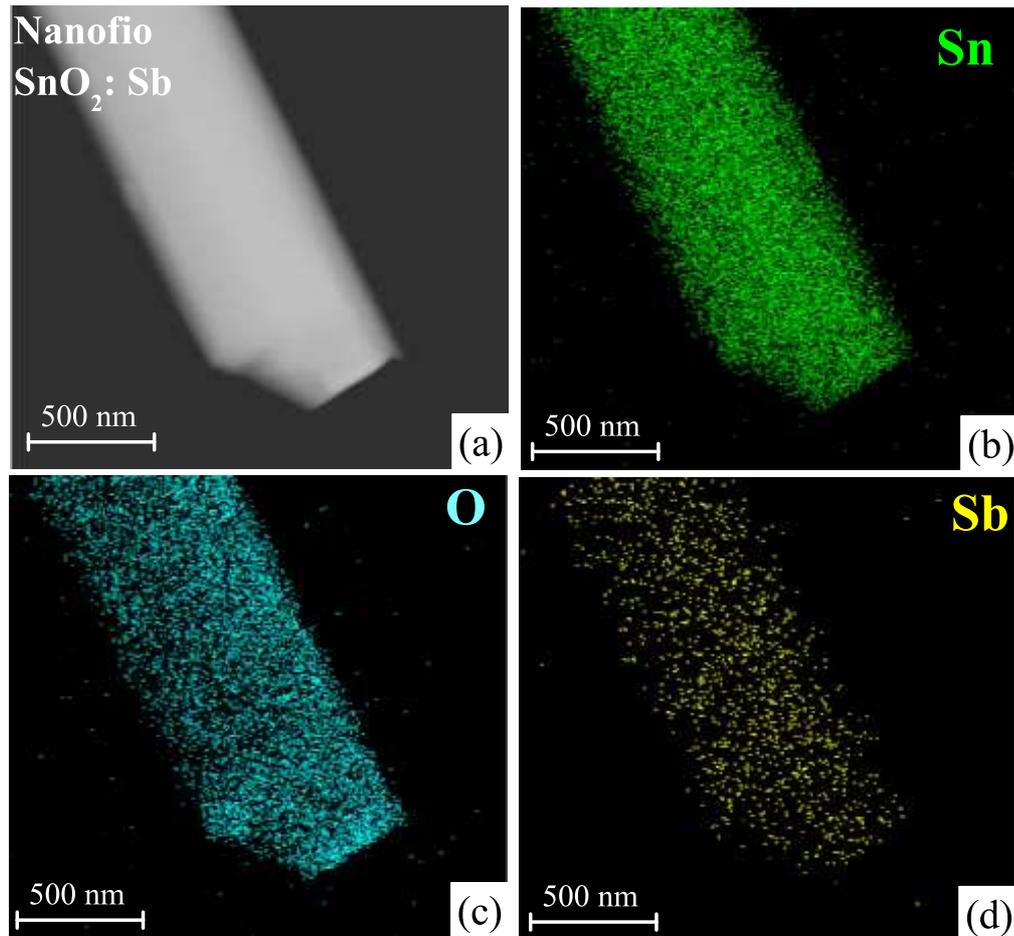


Figura 4.11: Mapeamento elemental ao longo de um nanofio de SnO_2 : Sb (ATO8) (a) indicando a distribuição uniforme dos elementos químicos: (b) Estanho, (c) Oxigênio e (d) Antimônio.

4.3 Propriedades Ópticas

4.3.1 Espectroscopia UV-Vis

O SnO_2 é um material muito atrativo do ponto de vista de aplicações optoeletrônicas, basicamente por apresentar alta transmissividade óptica na região visível e alta condutividade elétrica. Sua condutividade é geralmente atribuída à ação das vacâncias de oxigênio quando puro ou aos íons dopantes no caso de amostras extrínsecas. É descrito na literatura que o SnO_2 pode apresentar diferentes valores de energia do *gap* (3,0 - 4,3 eV) dependendo principalmente da forma e/ou método de síntese utilizado para o crescimento desse material [150, 151, 152, 153]. Assim, compreender e analisar o transporte eletrônico em estruturas semicondutoras, no caso deste trabalho nanofios semicondutores, requiere necessariamente um conhecimento detalhado de sua configuração eletrônica. Nesse sentido, as amostras de SnO_2 puro e dopado com Sb foram analisadas através de medidas

de absorbância na região UV-Vis (ultravioleta-visível) e em seguida foram analisadas por medidas de fotoluminescência (PL).

A Fig. 4.12 exibe os espectros, absorbância em função do comprimento de onda, para as amostras de SnO_2 pura (a) e dopadas com 1%(b), 3% (c) e 10% de Sb (d). Tanto a amostra pura quanto as amostras dopadas apresentam comportamentos similares. Como pode ser observado, as amostras começam a absorver a luz no intervalo de 350-400 nm, região na qual há uma acentuada absorção que equivale à energia referente ao valor do *gap* do material.

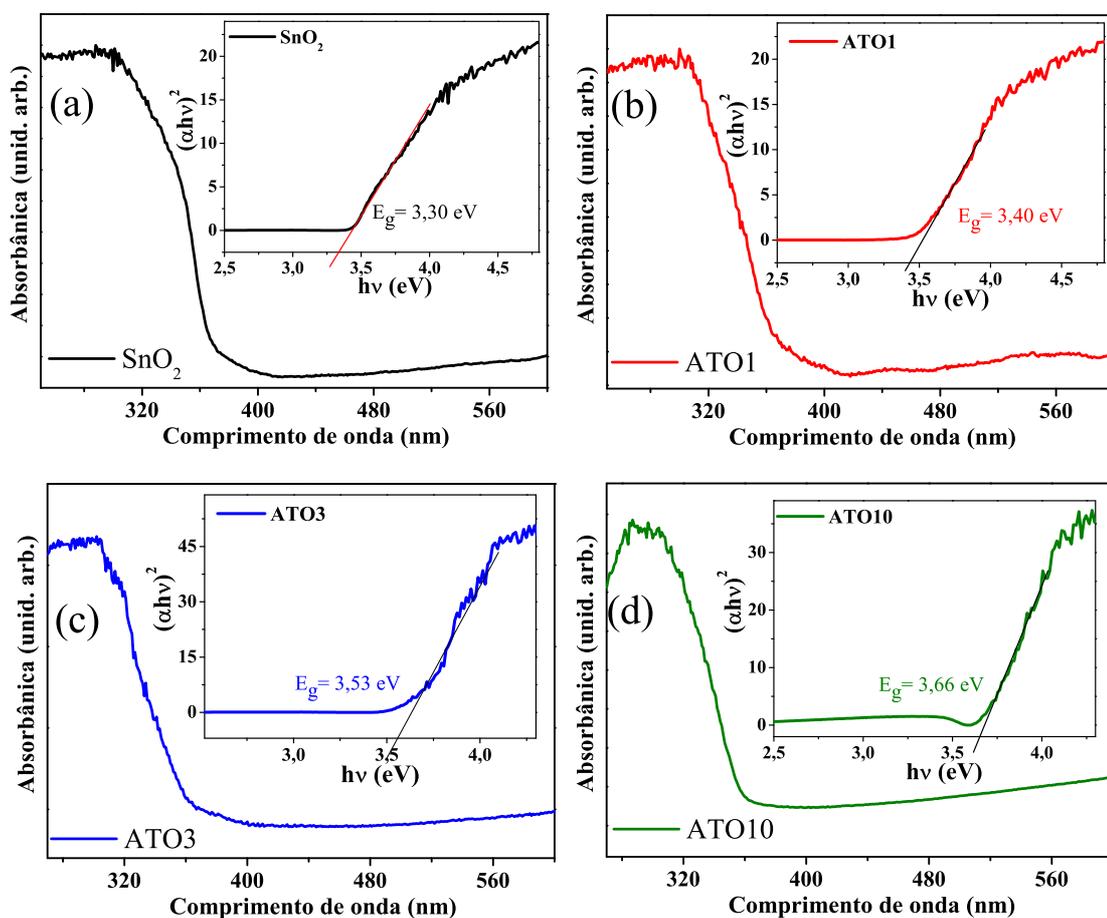


Figura 4.12: Espectros de absorbância, na região UV-Vis, das amostras (a) SnO_2 ; (b) ATO1; (c) ATO3 e (d) ATO10. Os gráficos destacados em cada figura correspondem aos respectivos "Tauc plots" de cada curva de absorbância, dos quais foram estimados os valores de energia do *gap* de cada amostra.

O SnO_2 é conhecido como um semiconductor que apresenta um *gap* direto [160]. Assim, considerando que o processo de absorção na região UV-vis deu-se por uma transição óptica direta, é possível determinar os valores de energia do *gap* das amostras usando a Equação abaixo que relaciona a energia do fóton incidente ($h\nu$) com o coeficiente de absorção (α), ou seja,

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (4.2)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e E_g é o valor da energia do *gap* direto do material [159, 160].

Com base na Equação 4.2, o procedimento comum para a determinação do *gap* do material consiste em levantar um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia dos fótons ($h\nu$), conhecido como plot de Tauc [159]. Logo, o valor do *gap* E_g é estimado a partir de uma extrapolação na região de máxima inclinação da curva, em relação ao eixo das energias. Os detalhes presentes na Fig. 4.12 correspondem as respectivas curvas de Tauc para cada medida de absorbância apresentada.

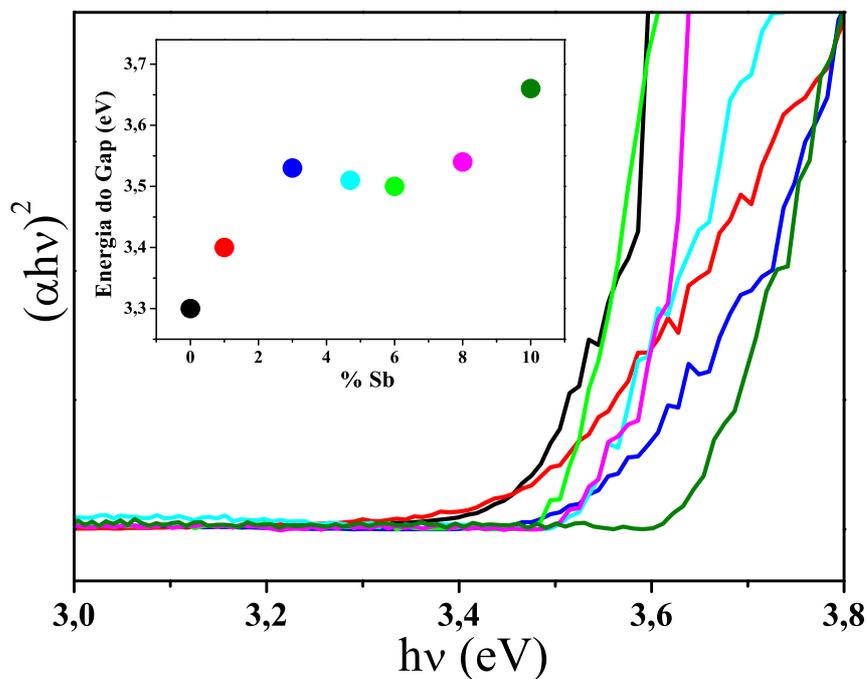


Figura 4.13: Curvas de Tauc para as amostras de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ com diferentes concentrações. O valor de energia do *gap* foi estimado extrapolando a região de máxima inclinação em relação à abscissa. O gráfico em destaque mostra que os valores do *gap* aumentam conforme aumenta a concentração de Sb nas amostras.

A Fig. 4.13 exibe o resultado obtido das curvas de Tauc para todas as amostras dopadas destacando somente a região de máxima inclinação na qual é feita a extrapolação para determinar o *gap* do material. O gráfico em destaque na figura indica um comportamento sistemático dos valores do *gap* de energia em função da concentração do dopante, ou seja, o aumento da concentração do dopante resulta em um aumento do *gap* de energia

das amostras. De forma similar, alguns autores mostraram esse comportamento tanto em sistemas de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ bem como em amostras de SnO_2 dopados com outros metais [154, 155, 156]. O resultado é consistente com o modelo de Burstein-Moss [157, 158]. Este modelo consiste basicamente em descrever um deslocamento do limite de absorção em virtude do aumento da densidade de portadores de carga (relacionado ao preenchimento da banda de condução). Assim, com esse deslocamento necessita-se de uma energia maior para remover um elétron da banda de valência para um estado vazio na banda de condução.

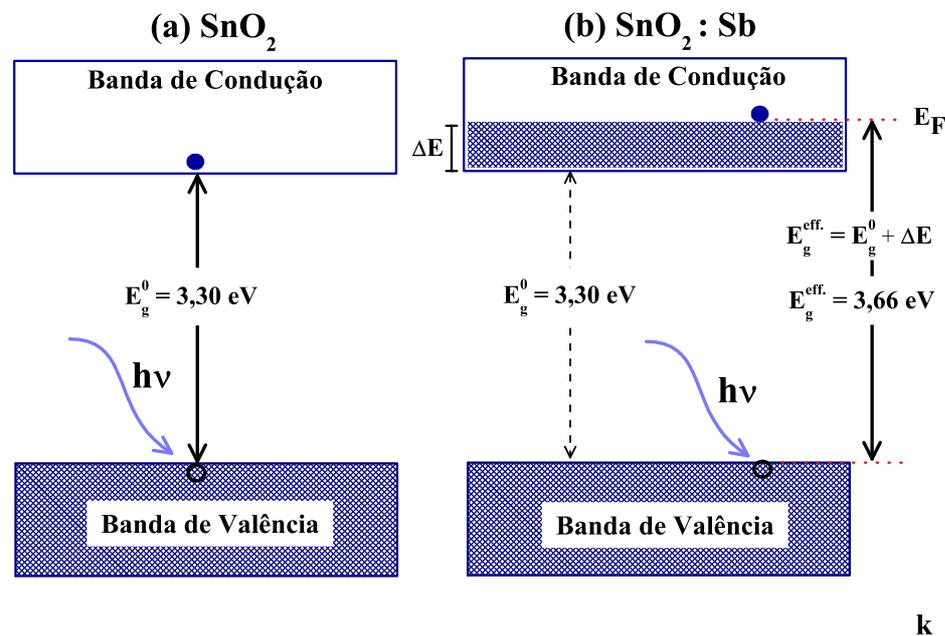


Figura 4.14: Esquema ilustrativo do diagrama de bandas para explicar o deslocamento de Burstein-Moss observado nas amostras dopadas. A área sombreada corresponde aos estados ocupados. A dopagem contribui para o aumento da concentração de portadores e conseqüentemente ocorre um deslocamento do nível de Fermi para um valor maior de energia. O gap efetivo (E_g^{eff}) das amostras dopadas passa a ter um leve aumento ΔE em relação ao gap da amostra pura.

A Fig. 4.14 traz uma diagrama ilustrativo para explicar os resultados obtidos de acordo com o modelo de Burstein-Moss. Teoricamente quando se aumenta a quantidade de antimônio nas amostras, conseqüentemente obtém-se um aumento também na concentração de portadores presentes nas amostras (os resultados experimentais serão mostrados na próxima seção). Foi discutido na seção anterior e verificado por medidas de XPS que a dopagem nas amostras de SnO_2 foi efetivada por íons de Sb^{5+} . Nesse caso, os átomos de Sb se comportam como átomos doadores uma vez que cedem elétrons a estrutura do óxido de estanho classificando o material como um semiconductor do tipo n. Em um semiconductor do tipo n o nível de Fermi está próximo ao fundo da banda de condução. Porém dependendo da concentração de portadores, o sistema pode se tornar degenerado

e o nível de Fermi é empurrado para uma energia mais alta. Assim um elétron da banda de valência ao ser excitado só poderá ser promovido para estados acima do nível de Fermi de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Logo, o valor de energia do *gap* efetivo (E_g^{eff}) é resultado da soma do *gap* intrínseco (E_g^0) com uma variação de energia (ΔE , shift de Burstein-Moss) ou seja, $E_g^{eff} = E_g^0 + \Delta E$.

4.3.2 Fotoluminescência

Materiais semicondutores ou isolantes contendo impurezas apresentam níveis discretos de energia entre as bandas de valência e de condução que dão origem a importantes processos de absorção, emissão e condução [94]. Uma das técnicas que possibilita analisar e determinar possíveis níveis de impurezas presentes nestes materiais é baseada no processo de fotoluminescência no qual átomos são levados para estados excitados por meio da absorção de fótons de maior energia [94]. Neste sentido, foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) em função da temperatura para as amostras em forma de rede de nanofios utilizando um laser com emissão em 325 nm ($\sim 3,82$ eV).

A Fig. 4.15 ilustra os espectros de PL em função da temperatura para a rede de nanofios de SnO₂ puro. Pode ser observado que todos os espectros correspondem a bandas largas centradas no intervalo entre 1,5 a 3 eV [142, 143, 144]. Essa banda larga de fotoluminescência é atribuída a estados de defeitos relacionados às vacâncias de oxigênio presentes no óxido de estanho. No caso do SnO₂ tem-se verificado a existência de vacâncias de oxigênio em três estados de carga: V_φ (vacâncias neutras), V_0^+ (vacâncias individualmente ionizadas) e V_0^{++} (vacâncias duplamente ionizadas) [142, 143].

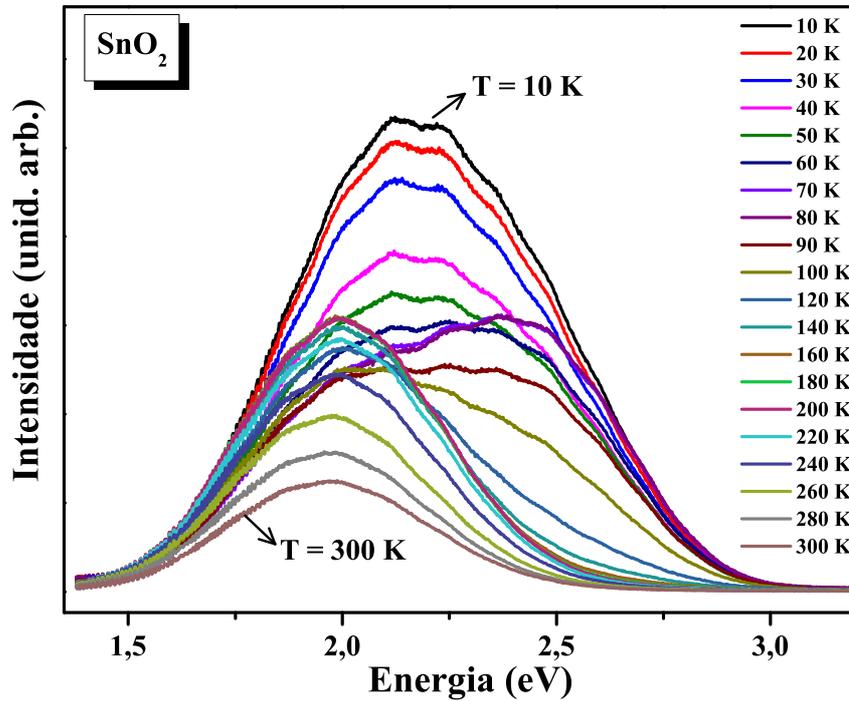


Figura 4.15: Espectros de PL em diferentes temperaturas (10 a 300 K) obtidos da rede de nanofios de SnO_2 puro.

Para determinar os possíveis centros emissores presentes nos nanofios de SnO_2 puro, os espectros de PL representados na Fig. 4.15 foram deconvoluídos em diferentes Gaussianas sendo que cada uma representa um nível de energia característico. A Fig. 4.16 exibe o resultado após esse processo. A deconvolução foi realizada em todos os espectros presentes na Fig. 4.15, porém, para facilitar e deixar a leitura mais objetiva, a deconvolução foi ilustrada somente para os espectros referentes a quatro temperaturas: (a) $T = 10$ K, (b) $T = 100$ K, (c) $T = 120$ K e (d) $T = 300$ K. Em todo o intervalo de temperatura (10 a 300 K) observou-se um centro emissor localizado na região vermelha do espectro eletromagnético ($\sim 1,93$ eV) e outro centro emissor localizado na região amarelo/laranja ($\sim 2,16$ eV). O pico centrado em $\sim 2,16$ eV é atribuído à presença de centros V_0^+ isolados que são mais elevados em energia no *gap* do que o centro V_0^+ complexo (pico centrado em $\sim 1,93$ eV) [142]. Porém somente para temperaturas menores que 100 K observou-se um terceiro pico referente a um centro emissor na região verde ($\sim 2,46$ eV). Similarmente, esse pico foi relatado anteriormente em amostras de SnO_2 sendo atribuído também a vacâncias de oxigênio [145, 146]. Segundo Kar Ayan et al., esse pico corresponde ao nível de defeito V_0^{++} , apresentando uma energia mais alta que o V_0^+ , e que permanece ativo em temperaturas abaixo de 100 K [142].

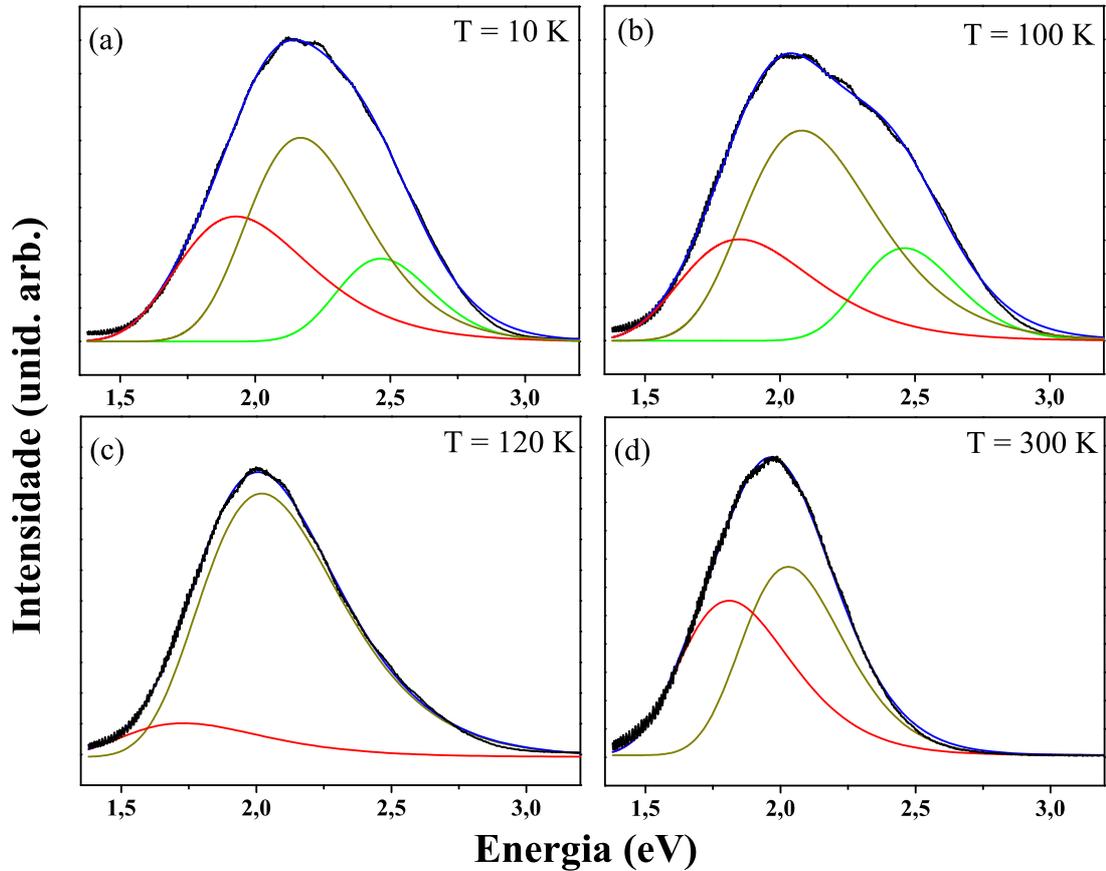


Figura 4.16: Deconvolução em diferentes Gaussianas dos espectros de PL, da amostra de SnO_2 puro, em diferentes temperaturas: (a) $T = 10$ K; (b) $T = 100$ K; (c) $T = 120$ K e (d) $T = 300$ K.

A Fig. 4.17 exhibe os valores da área integrada em função da temperatura obtidos a partir dos ajustes referentes aos espectros da Fig. 4.16. Os valores obtidos apresentaram uma pequena descontinuidade na região entre $T = 90$ K e $T = 120$ K que está relacionada ao desaparecimento da contribuição do centro emissor verde, permanecendo ativos somente a banda vermelha e a amarela/laranja. Esse comportamento evidencia a existência de diferentes valores de energia de ativação (energia necessária para um elétron transitar de um nível para outro) para cada região de temperatura. As linhas presentes nos gráficos correspondem ao ajuste obtido da Equação de Arrhenius que relaciona a energia de ativação (E_a) de cada nível com a temperatura (T), ou seja,

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]}, \quad (4.3)$$

onde I_0 é a intensidade PL integrada a baixa temperatura, C um fator pré-exponencial

que representa a degeneração do nível de energia e k_B a constante de Boltzmann [144].

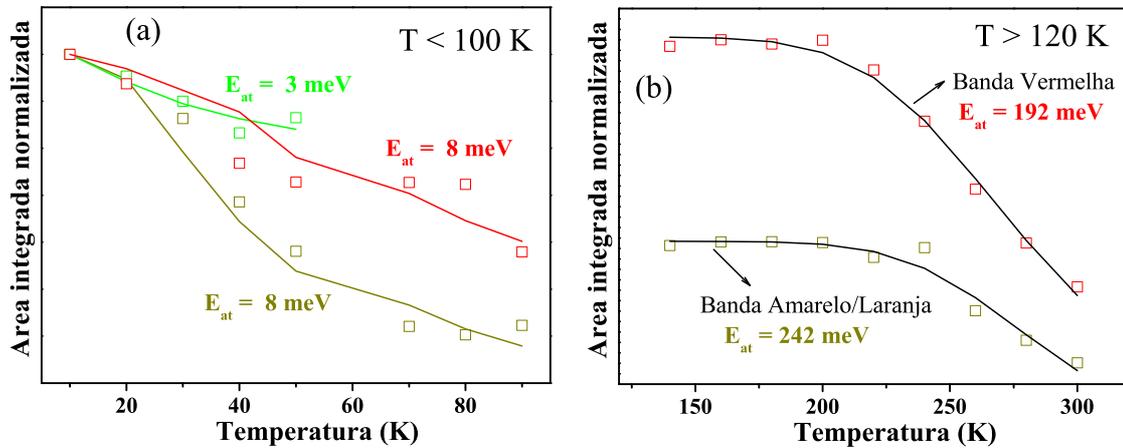


Figura 4.17: Área integrada em função da temperatura, obtida da deconvolução dos espectros da amostra de SnO_2 , para as bandas verde, amarelo/laranja e vermelha em duas regiões diferentes: (a) $T < 100 \text{ K}$ e (b) $T > 120 \text{ K}$. O erro obtido das análises é menor que o tamanho dos pontos da curva.

A Fig. 4.17 (a) destaca os valores da energia de ativação obtidos para cada nível presente abaixo de 100 K: $E_a = 3 \text{ meV}$ (verde), $E_a = 8 \text{ meV}$ (vermelho) e $E_a = 8 \text{ meV}$ (amarelo/laranja). Na região de $T > 100 \text{ K}$ (Fig. 4.17 (b)) na qual aparece somente dois centros emissores, foram obtidos os valores de $E_a = 192 \text{ meV}$ e $E_a = 242 \text{ meV}$ para a banda vermelha e banda amarelo/laranja, respectivamente. Os valores obtidos são consistentes com os valores reportados na literatura [144, 147]. T. Arai et al., encontraram valores para energia de ativação também em intervalos de temperaturas similares aos abordados neste trabalho, isto é, $\sim 15 \text{ meV}$ ($T < 60 \text{ K}$) e $\sim 120 - 180 \text{ meV}$ ($T \geq 100 \text{ K}$) em referência às emissões verde e vermelha observadas em SnO_2 na forma de pó [147].

Uma vez analisada a amostra de SnO_2 puro, foram realizadas medidas de fotoluminescência em todas as amostras dopadas com antimônio, variando-se a temperatura de 10 a 300 K. A Fig. 4.18 (a) exhibe os espectros de PL das amostras dopadas com diferentes concentrações de Sb, comparados ao espectro referente a amostra pura somente em $T = 10 \text{ K}$. É possível observar que os espectros das amostras dopadas apresentaram um comportamento diferente da amostra pura, o que é esperado, já que teoricamente a presença de átomos doadores na matriz do SnO_2 introduz níveis discretos no *gap* do material [94]. Além disso, observa-se que os espectros das amostras dopadas são muito similares, independente da concentração do dopante. Sendo assim, apesar de todas as amostras dopadas terem sido analisadas em função da temperatura, somente uma amostra dopada (ATO3) foi selecionada e seus respectivos espectros em função da temperatura estão ilustrados na

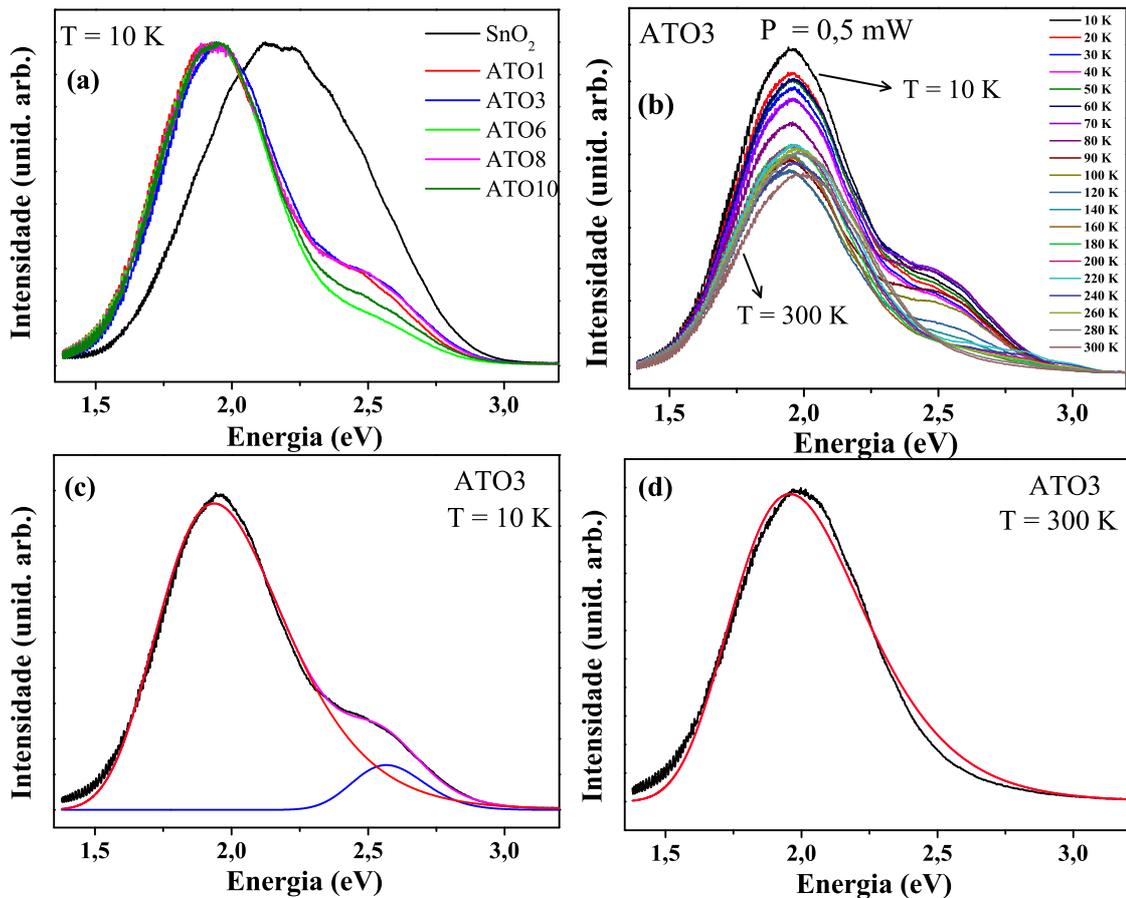


Figura 4.18: (a) Espectros de PL das amostras de SnO_2 puro e dopado com Sb em $T = 10$ K; (b) Espectros de PL para a amostra ATO3 em diferentes temperaturas (10 a 300 K); Deconvolução do espectro referente à amostra ATO3 em (c) $T = 10$ K e (d) $T = 300$ K.

Fig. 4.18 (b). Como pode ser observado, as amostras dopadas apresentaram uma banda larga mostrando ser composta somente por dois picos referentes a dois centros emissores, um localizado na região vermelho ($\sim 1,95$ eV) do espectro eletromagnético e o segundo localizado em $\sim 2,58 - 2,84$ eV (banda azul-violeta). As Figs. 4.18 (c) e (d) exibem o resultado obtido após a deconvolução utilizando funções Gaussianas somente para as temperaturas $T = 10$ K e $T = 300$ K uma vez que os espectros não apresentaram variações significativas em seu perfil, em função da temperatura. Acima de $T = 250$ K, somente o centro emissor (vermelho) foi notado. Diferentemente do resultado obtido para a amostra pura, o gráfico da área integrada em função da temperatura obtido da deconvolução dos espectros para as amostras dopadas não apresentou um comportamento do tipo Arrhenius e portanto não será ilustrado nesse trabalho.

É importante mencionar que, de forma análoga ao espectro da amostra pura, as amostras dopadas apresentaram o centro emissor (vermelho) também presente em todo o intervalo de temperatura sendo atribuído a vacância de O_2 (centro V_0^+ complexo). Porém, não

se observou nas amostras dopadas o picos referentes aos centros emissores verde e amarelo/laranja (também relacionados a vacâncias e discutindo anteriormente) e sim somente um novo pico localizado na região azul-violeta (2,58 - 2,84 eV). De forma semelhante a este trabalho, esse pico também foi observado em filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ [149, 148]. Os autores atribuíram o aparecimento desse pico a efeitos causados pelo nível doador formado por íons Sb [149]. O mais importante a ser destacado é que o nível formado pelos íons de Sb mostrou-se ser dominante em relação aos níveis relacionados as vacâncias de oxigênio quando se compara os espectros da amostra pura com os das amostras dopadas.

Para resumir o comportamento observado, foi elaborado um diagrama de bandas, tanto da amostra pura quanto da amostra dopada baseando-se nos resultados de absorvância na região UV-Vis e fotoluminescência discutidos acima (Fig. 4.19). Na amostra de SnO_2 verificou-se a existência de três centros emissores relacionados a vacâncias de oxigênio, V_0^+ (vermelho), $(V_0^+)_{iso}$ (amarelo/laranja) e V_0^{++} (verde). O centro emissor verde torna-se ativo somente abaixo de $T = 100$ K. A amostra de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ além de apresentar um *gap* efetivo maior que o *gap* intrínseco, apresentou somente dois centros emissores: o centro emissor vermelho (V_0^+) também presente na amostra pura e um centro emissor azul-violeta relacionados a dopagem localizado em $\sim 2,58 - 2,84$ eV.

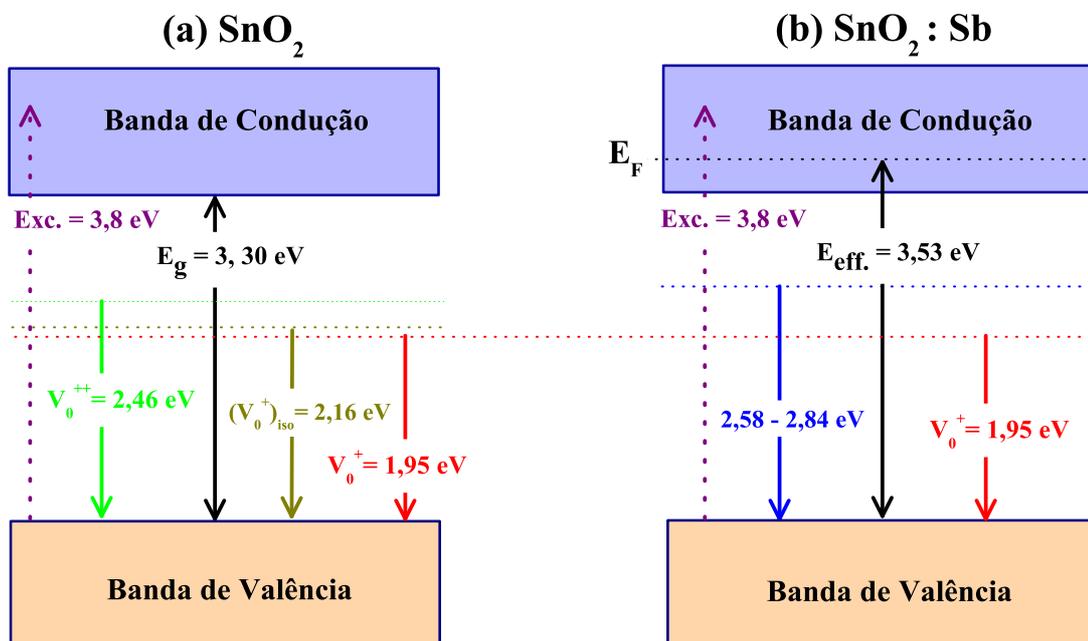


Figura 4.19: Diagramas de bandas das amostras de (a) SnO_2 e (b) $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO3) construídos com base nas análises dos espectros de absorvância na região UV-Vis e fotoluminescência.

4.4 Transição Metal-Isolante (TMI)

A caracterização estrutural das amostras por medidas de DRX e espectroscopia Raman e o estudo da composição química por medidas de XPS indicaram o sucesso do crescimento de nanofios de SnO_2 puro e dopado com íons de Sb^{5+} . Através dos espectros de absorvância verificou-se que as amostras dopadas apresentaram um leve aumento no valor do *gap* de energia ($\sim 3,40 - 3,66$ eV) quando comparados ao *gap* da amostra pura (3,3 eV). Adicionalmente, foi observado, através das medidas de fotoluminescência, que as amostras apresentaram níveis discretos atribuídos a vacâncias de oxigênio. Conhecer todo esse cenário é de fundamental importância para entender e explorar subsequentemente as propriedades de transporte eletrônico dos nanofios semicondutores. Neste trabalho foi feito um estudo em dois tipos de dispositivos: dispositivos de uma rede de nanofios e dispositivos construídos somente com um nanofio. A ideia é fazer uma análise também de caráter comparativo, uma vez que do ponto de vista de aplicação tecnológica um dos grandes objetivos da nanotecnologia é a minituarização dos dispositivos eletrônicos com o intuito de aumentar a capacidade de armazenamento de dados em computadores, por exemplo.

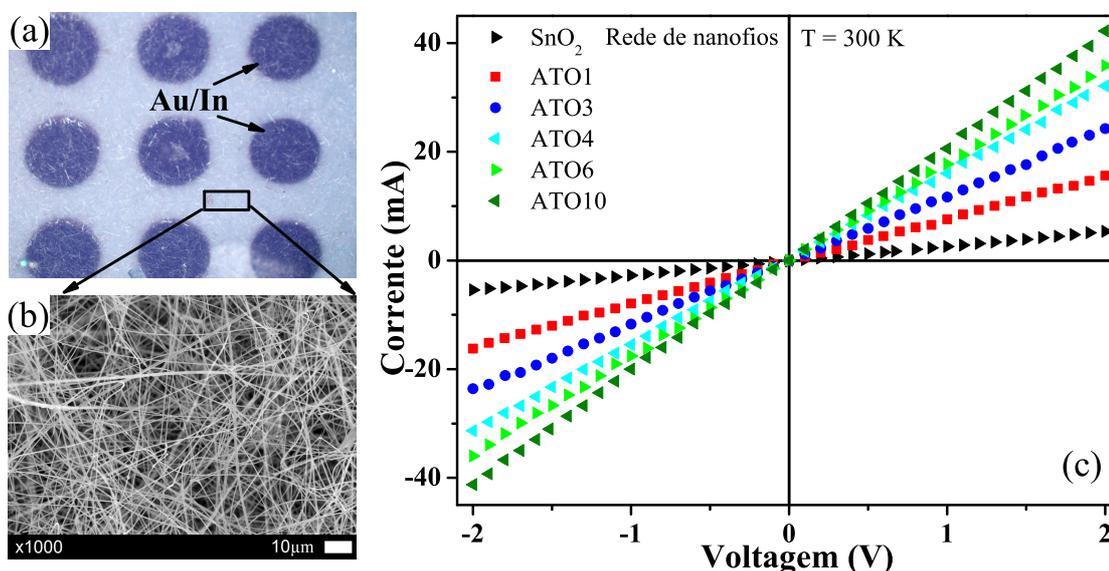


Figura 4.20: (a) Imagem óptica de um dispositivo de uma rede de nanofio com contatos elétricos de Au/In (80/20 nm); (b) imagem de MEV realizada na região entre dois contatos elétricos, destacando um grande número de nanofios; (c) Curvas da corrente em função da voltagem indicando que os dispositivos apresentaram um contato ôhmico.

Inicialmente, foi investigado o transporte eletrônico dos dispositivos com configuração de uma rede de nanofios, construídos com uma máscara de sombra (ver descrição detalhada na seção 3.2). A Fig. 4.20 (a) traz uma imagem obtida em um microscópio óptico

ilustrando detalhes do dispositivo. As regiões circulares escuras representam os eletrodos de metal (Au/In, 80/20 nm) de 0,5 mm de diâmetro e separados por 0,3 mm. A Fig. 4.20 (b) exibe uma imagem de MEV realizada na região entre dois eletrodos na qual é possível ver um grande número de nanofios. É importante lembrar que foram construídos sete dispositivos com essa configuração, um referente à amostra pura e os outros referentes às amostras dopadas com diferentes concentrações de Sb (ATO1, ATO3, ATO4.7, ATO6.5, ATO8 e ATO10).

Primeiramente foi feita uma análise através de medidas de corrente em função da voltagem aplicada para caracterizar o tipo de contato elétrico produzido. Sabe-se que uma junção metal-semicondutor pode resultar em uma resposta tipo ôhmica (comportamento linear da corrente elétrica (I) com a voltagem (V)) ou tipo Schottky (tipo diodo com formação de uma barreira). O objetivo inicial dessa análise foi obter um contato ôhmico de tal forma a garantir a investigação das propriedades eletrônicas das amostras sem a influência de uma barreira de potencial nos resultados. A Fig. 4.20 (c) exibe as curvas de corrente em função da voltagem aplicada para os dispositivos de rede de nanofios mostrando que os dispositivos apresentaram uma resposta ôhmica, cuja corrente é da ordem de miliampere (mA). Conforme aumenta-se a concentração do dopante foi observado uma mudança na inclinação da curva implicando, em princípio, uma diminuição da resistência conforme aumenta a concentração de antimônio.

Após a obtenção de contatos ôhmicos, foram realizadas medidas da resistividade (ρ) em função da temperatura (T) nos dispositivos de redes de nanofios. A Fig. 4.21 exibe a dependência de ρ com relação à temperatura para a amostra de SnO₂ pura e dopada com diferentes concentrações de Sb no intervalo entre 10 e 300 K. Observou-se que a amostra pura de SnO₂ apresentou um comportamento típico de uma material semicondutor, isto é, a resistividade diminui com o aumento da temperatura ($d\rho/dT$ negativo) em todo intervalo de temperatura. A resistividade para dispositivos dopados foi praticamente independente da temperatura e cerca de cinco ordens de grandeza inferior à observada em dispositivos não dopados. Este resultado é uma evidência clara do efeito da dopagem no transporte eletrônico do SnO₂: cada íon de Sb⁵⁺ doa um elétron para a rede hospedeira do SnO₂ aumentando assim a densidade de portadores das amostras. Além disso, a dopagem também pode introduzir algum grau de desordem adicionado a desordem intrínseca do material. Diferentemente da amostra pura, as amostras dopadas apresentaram dois comportamentos distintos: em baixas temperaturas observa-se um comportamento tipo semicondutor (isolante) e a partir de um certo valor de temperatura observa-se um comportamento metálico ($d\rho/dT$ positivo) caracterizando uma transição metal-isolante

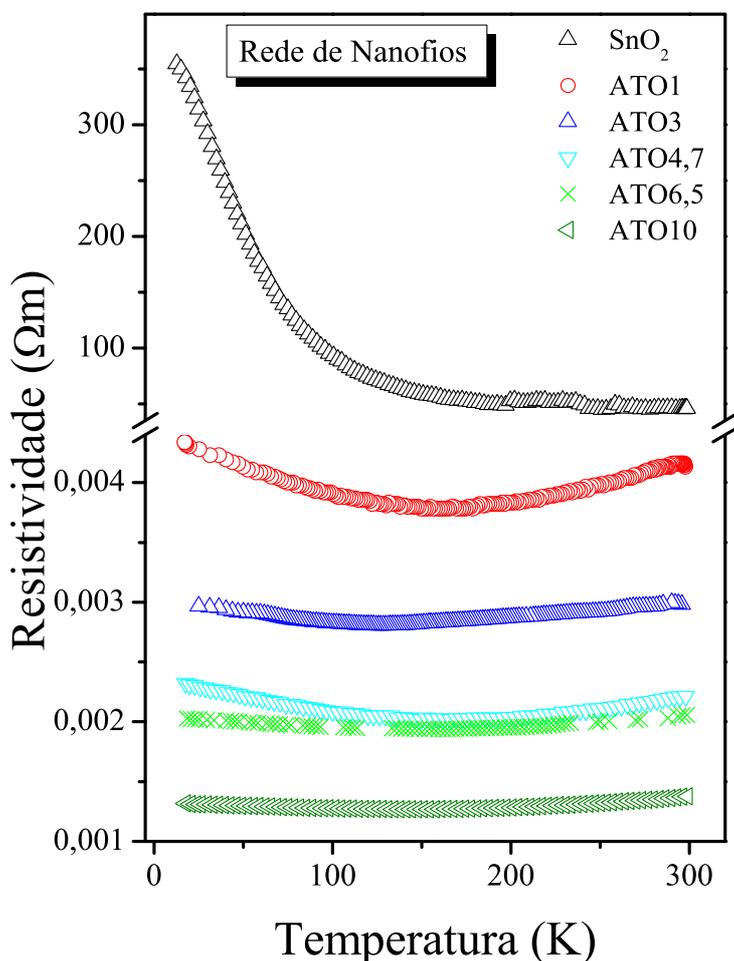


Figura 4.21: Curvas da resistividade em função da temperatura para os dispositivos de uma rede de nanofio de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb, tomadas de 10 à 300 K. A amostra pura apresentou um comportamento esperado para um material semiconductor enquanto que a resistividade para as amostras dopadas foi praticamente independente da temperatura e seu valor é inferior a resistividade da amostra pura.

(TMI). De forma semelhante, Serin et al. observaram uma TMI também induzida pela dopagem em filmes finos de ATO preparados por uma rota sol-gel e atribuíram sua origem a interações elétron-elétron [161]. Recentemente, um trabalho reportado por Chang et al. destacou a TMI induzida pela espessura dos filmes de ATO para amostras com um nível fixo de dopagem [162]. De forma geral, essa transição é atribuída a dois efeitos principais: interação elétron-elétron e efeito de desordem. Esse comportamento será discutido a seguir, mas antes será investigada a influência das vacâncias no transporte eletrônico das amostras.

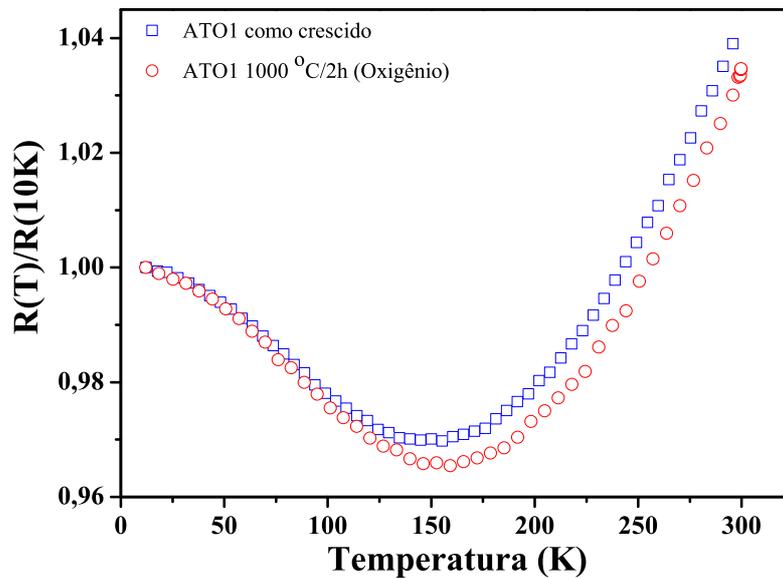


Figura 4.22: Dependência da resistividade em função da temperatura de um dispositivo de rede de nanofios (ATO1) antes e depois de um tratamento térmico a 1000°C sob atmosfera de Oxigênio. A resistência permanece invariável depois do tratamento térmico.

Sabe-se que SnO_2 é um semicondutor intrínseco do tipo n e suas propriedades elétricas são principalmente induzidas/atribuídas a vacâncias de Oxigênio. De fato, foi observado por medidas de fotoluminescência na seção anterior, a presença de níveis discretos no SnO_2 atribuídos a vacâncias de Oxigênio. Assim, para verificar se o comportamento observado nas medidas de transporte eletrônico é devido à contribuição das vacâncias e/ou à dopagem com Sb, uma amostra dopada (ATO1) foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera de Oxigênio (O_2) a 1000°C por um período de duas horas. O tratamento térmico altera a quantidade de vacâncias existentes fazendo com que a estequiometria correta do cristal de SnO_2 seja alcançada. De forma comparativa, a Fig. 4.22 ilustra a curva da resistividade em função da temperatura de uma amostra dopada (ATO1) antes e depois de ser submetido ao tratamento térmico. Como pode ser observado, a resistência permanece invariável depois do tratamento térmico e como consequência pode-se afirmar que a transição metal-isolante, observada nas amostras dopadas, é realmente oriunda da dopagem efetiva com Sb.

Para estudar o mecanismo de condução eletrônica que explica o transporte eletrônico na amostra pura de SnO_2 , que como visto na Fig. 4.21 apresentou um comportamento semicondutor, foram realizados ajustes na curva da resistividade. Foi observado a existência de dois comportamentos distintos de transporte eletrônico: (a) ativação térmica (tipo Arrhenius) predominante em altas temperaturas e (b) mecanismo *hopping* de alcance va-

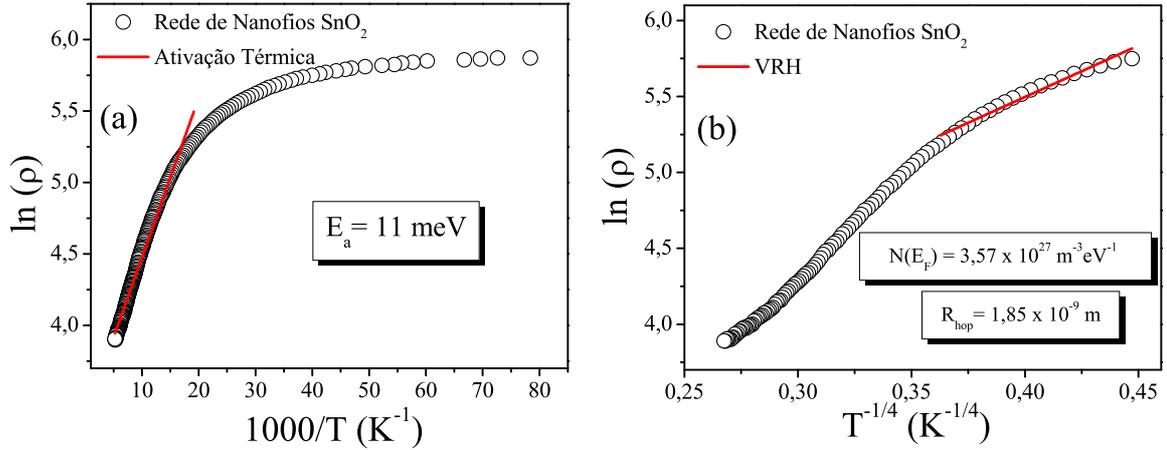


Figura 4.23: Análise da curva de resistividade em função da temperatura para a rede de nanofios de SnO_2 puro, revelando a existência de dois comportamentos distintos de transporte: (a) ativação térmica (tipo Arrhenius) predominante em altas temperaturas e (b) mecanismo VRH presente em baixas temperaturas. As linhas vermelhas representam os ajustes realizados com as Eqs. 2.1 e 2.8.

riável (VRH) presente em baixas temperaturas. Como observado na Fig. 4.23 (a), o ajuste foi bem sucedido na região de altas temperaturas relacionado a ativação térmica (Eq. 2.1). Desse ajuste foi possível extrair a energia de ativação dos nanofios de SnO_2 igual a 11 meV cujo valor se encontra em bom acordo com os valores encontrados na literatura [163]. Na região de menor temperatura a curva foi ajustada seguindo o mecanismo VRH utilizando a Eq. 2.8, ou seja, abaixo de 90 K a condução eletrônica é resultado dos "saltos" dos elétrons entre os estados localizados oriundos da desordem presente no material. As vacâncias de Oxigênio, por exemplo, funcionam como uma fonte natural de desordem que torna aleatório o potencial eletrônico local resultando na presença de estados localizados. Deste ajuste foi possível obter alguns parâmetros que descrevem as propriedades dos elétrons localizados: a densidade de estados no nível de Fermi obtida foi de $N(E_F) = 3,57 \times 10^{27} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ e também o valor do comprimento médio de *hopping* igual a $R_{hop} = 1,85 \text{ nm}$. Esse valor é menor que as dimensões das amostras caracterizando um sistema tridimensional para o transporte de cargas.

A Fig. 4.24 traz as curvas de resistividade em função da temperatura dos dispositivos de rede de nanofios destacando a transição metal-isolante, isto é, a transição de uma fase isolante ($dR/dT < 0$) para uma fase metálica ($dR/dT > 0$) caracterizada por um transporte difusivo nas amostras dopadas. Como pode ser observado a temperatura (T_{TMI}) na qual a transição ocorre varia de 141 à 160 K dependendo do nível de dopagem das amostras como indicado pelas setas. Esta variação da resistividade com a temperatura é uma

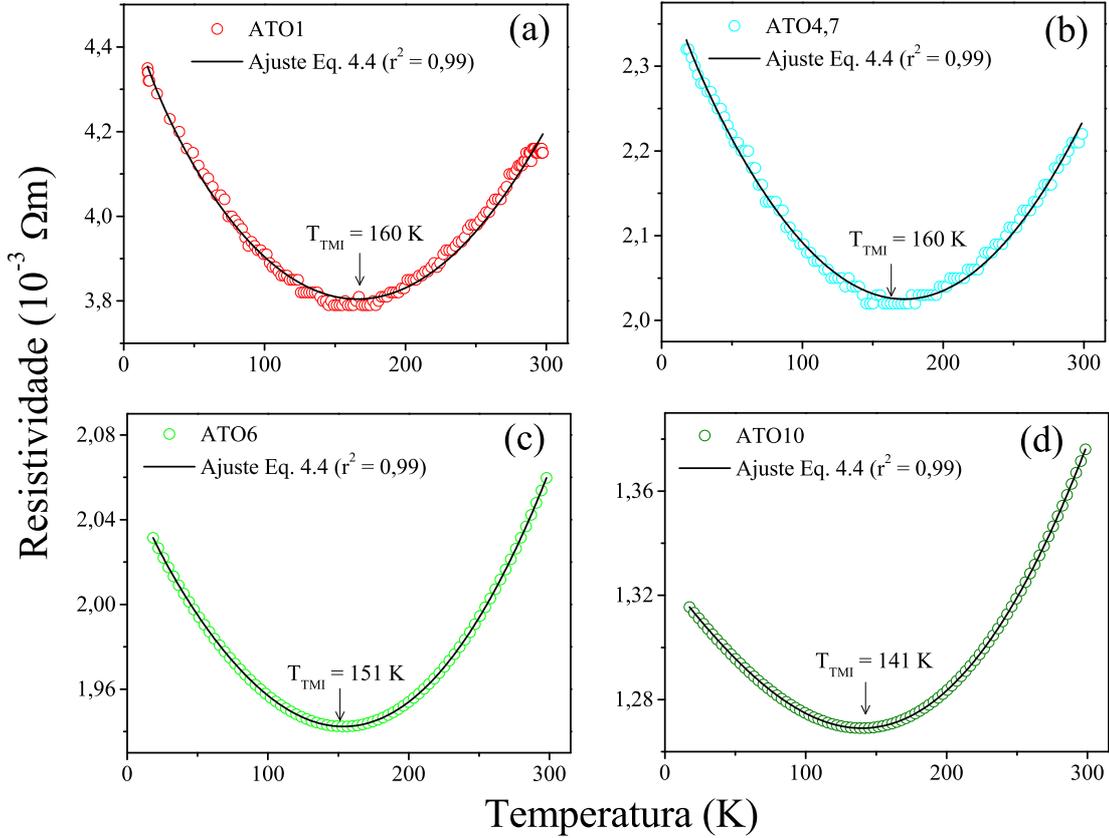


Figura 4.24: Curvas da resistividade em função da temperatura para quatro dispositivos de rede de nanofios: (a) ATO1, (b) ATO4,7, (c) ATO6 e (d) ATO10. O dopante (Sb) induz uma transição de uma fase isolante ($(dR/dT < 0)$) para uma fase metálica ($(dR/dT > 0)$). As curvas pretas são referentes aos ajustes dos dados utilizando a Eq. 4.4. Bons ajustes foram obtidos de acordo com os valores do fator r^2 .

evidência clara que diferentes processos de espalhamento contribuem para o transporte eletrônico das amostras.

Correções quânticas à condutividade elétrica devem ser levadas em consideração no limite de desordem fraca, isto é, quando $k_F \ell \geq 1$ onde k_F é o comprimento de onda de Fermi e ℓ o livre caminho médio do elétron. Para nossas amostras ($k_F \ell = 1-2$). A condutividade elétrica é corrigida por um termo $\Delta\sigma$ [165, 166, 167] incluindo a interação elétron-elétron e efeitos de localização, ou seja,

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + \Delta\sigma} + CT^2 = \frac{1}{\sigma_0 + AT^{\frac{p}{2}} + BT^{\frac{1}{2}}} + CT^2, \quad (4.4)$$

onde σ_0 é a resistividade residual, $AT^{\frac{p}{2}}$ representa a localização fraca e o termo $BT^{\frac{1}{2}}$ representa a contribuição da interação elétron-elétron [165, 166, 167]. O expoente p é esperado

ser igual a 3 para o caso da interação elétron-fônon. O termo CT^2 é referente a contribuições de espalhamento elétron-elétron em baixas temperaturas. O sinal da constante B depende das características do sistema, como anisotropia de massa e nível de desordem [165]. Dos resultados dos ajustes é possível determinar o tipo de espalhamento dominante nas amostras e que contribui para o aumento da resistividade elétrica do material.

Todos os parâmetros obtidos do ajuste são exibidos na Tab. 4. Os ajustes foram realizados utilizando o *software* de análise matemática *Peak Fit* [168]. Comparando os coeficientes A e B referentes a localização fraca e interação elétron-elétron, pode-se observar que a contribuição das interações elétron-elétron é mais pronunciada. Deve-se esperar que, com o aumento da desordem, a intensidade das interações elétron-elétron serão aumentadas. No entanto, os dados da Tab. 4 mostram uma variação fraca dos valores B, e tendo em conta que o termo $k_F \ell$ permanece quase inalterado para todas as amostras, esses resultados apontam um nível similar de desordem para diferentes amostras.

Tabela 4: Parâmetros obtidos do ajuste utilizando a Eq. 4.4, para os dispositivos de uma rede de nanofios

Amostra	σ_0 (± 2)	A ($\pm 0,01$)	B ($\pm 0,1$)	C ($\pm 0,5 \times 10^{-9}$)
SnO ₂ : 1%Sb	215	0,02	3,2	$1,7 \times 10^{-9}$
SnO ₂ : 3%Sb	304	0,01	6,3	$1,5 \times 10^{-9}$
SnO ₂ : 4,7%Sb	405	0,04	4,8	$9,7 \times 10^{-9}$
SnO ₂ : 6,5%Sb	482	0,02	1,9	$5,5 \times 10^{-9}$
SnO ₂ : 10%Sb	750	0,04	1,7	$4,3 \times 10^{-9}$

Nos capítulos iniciais deste trabalho foi discutido que a transição metal-isolante pode estar relacionada a dois efeitos principais: interação elétron-elétron e desordem. A fim de compreender a origem da transição TMI induzida pelo dopante neste trabalho e confirmar se de fato a transição é devido a interação elétron-elétron, as amostras foram analisadas segundo o critério proposto por Mott. De acordo com esse critério para que ocorra uma transição de fase devido ao efeito da interação elétron-elétron é necessário que a densidade de portadores no material seja maior que o valor de densidade crítica de portadores, ou seja, $n_c^{1/3} a_B = 0,25$ onde a_B é o raio de Bohr do material [23, 38, 39]. Assim, medidas de efeito Hall foram realizadas utilizando o método de Van der Pauw nas amostras em forma de rede de nanofios e a densidade de portadores das amostras foi então determinada pelo coeficiente Hall seguindo os procedimentos descritos no Capítulo 3. O raio de Bohr (a_B) foi obtido através da Eq. 2.11. Considerando $m^* = 0,24 m_0$ o valor obtido é igual a $a_B = 2,98$ nm.

A Fig. 4.25 traz os valores da densidades de portadores em função da quantidade de Sb presente nas amostras. Verifica-se que somente as amostras dopadas apresentaram níveis de dopagem acima do limite de Mott, $n_c = 6,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, satisfazendo assim o critério de Mott para observação da TMI baseada na interação elétron-elétron. Este resultado está em acordo com a análise envolvendo correções quânticas realizada anteriormente. Corroborando estes dados, os resultados obtidos por medidas de absorbância, descritos anteriormente, mostram efeitos semelhantes e condizentes com a alta dopagem presente nas amostras. Observa-se que existe uma correlação da quantidade de dopante inserido na matriz do SnO_2 com o aumento do *gap* das amostras. Esses resultados foram discutidos na seção anterior e chegou-se a conclusão que o nível de Fermi das amostras dopadas se encontra dentro da banda de condução do material que provavelmente se encontra semi-preenchida seguindo o modelo de Burstein-Moss. Esse resultado está diretamente associado com a diferença básica entre os materiais isolantes e metálicos: o metal apresenta uma de suas bandas parcialmente preenchida e o nível de Fermi localizado dentro de uma banda, enquanto que o material isolante apresenta bandas de energias permitidas completamente preenchidas ou completamente vazias e o nível de Fermi localizado no *gap*.

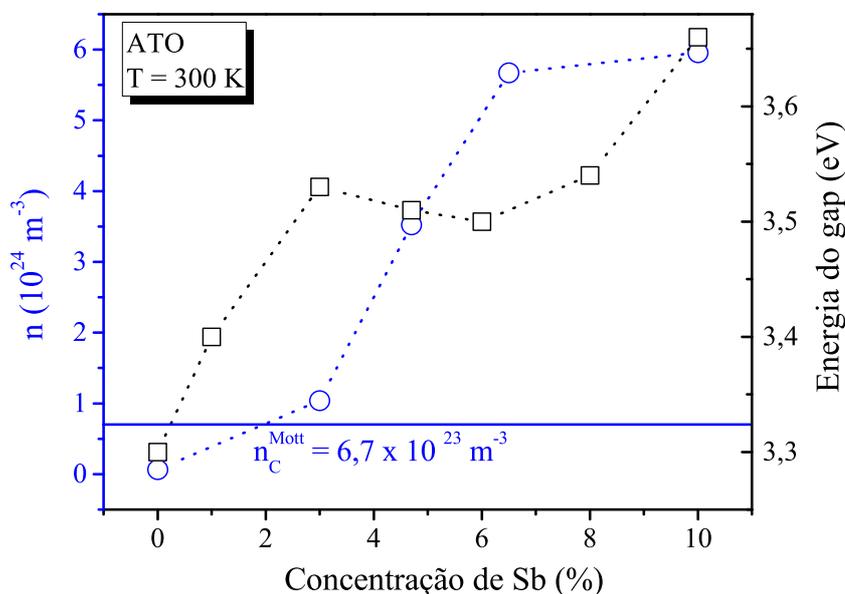


Figura 4.25: Valores da densidade de portadores, obtidos por medidas de efeito Hall, em função da quantidade de Sb presente nas amostras em forma de rede de nanofios. De forma comparativa, também estão ilustrados os valores do gap das amostras (obtidos por medidas de absorbância na região UV-Vis) em função do nível de dopagem. Este resultado mostra uma correlação da quantidade de dopante inserido na matriz do SnO_2 com o aumento do *gap* efetivo das amostras.

Os resultados acima são muito consistentes para o entendimento da origem da transição metal-isolante induzida pelo dopante nas amostras estudadas. A dopagem aumenta o número de portadores da amostra e conseqüentemente aumenta a probabilidade de interação entre os elétrons. A interação Coulombiana leva ao aumento da resistividade elétrica à medida que a temperatura aumenta. É importante mencionar que essa variação na concentração de portadores, resultado da presença de impureza, também é acompanhada de desordem. Porém, apesar da variação da concentração e a desordem coexistirem nas amostras, uma importante diferença entre a transição de Mott e a transição de Anderson deve ser levada em consideração: o grau de desordem. Isto é, quando o grau de desordem é suficientemente alto e excede um valor crítico a transição passa a ser controlada pela desordem. A transição poder ser descrita e compreendida em função desses dois fatores através do diagrama da Fig. 2.12 discutido do Cap 2. Uma vez que os dados de DRX e Hall mostram que a estrutura das amostras e conseqüentemente o nível de desordem não é altamente afetado pela dopagem, nossas amostras podem ser descritas na região próxima do limite da transição de Mott.

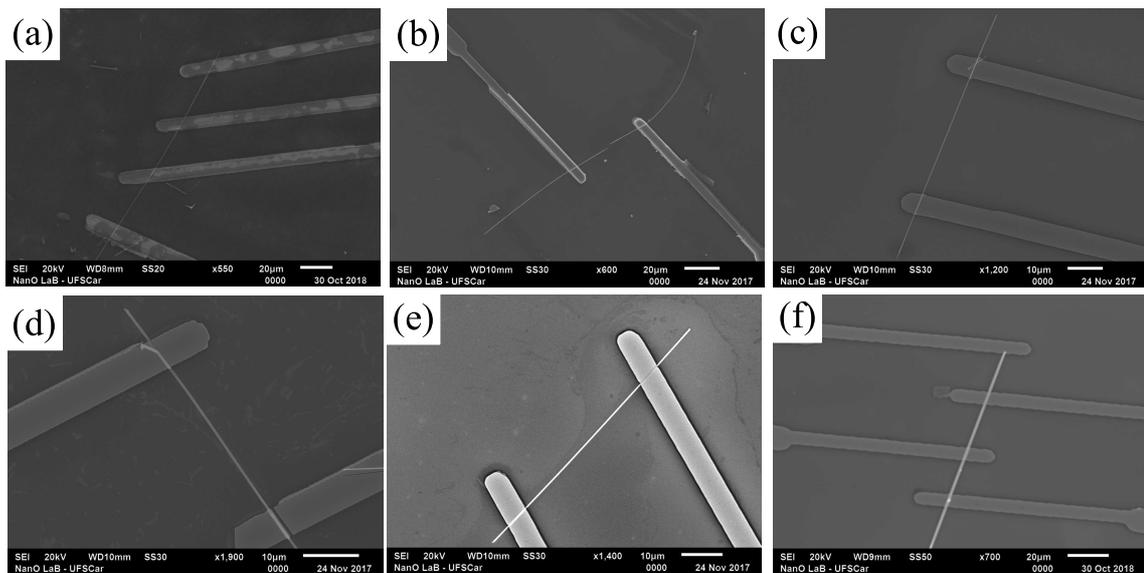


Figura 4.26: *Imagens de MEV dos dispositivos de um nanofio com contatos elétricos de Au/In (80/20 nm), construídos por fotolitografia: (a) SnO₂; (b) ATO1; (c) ATO3; (d) ATO4,7; (e) ATO6,5 e (f) ATO8.*

Após fazer um estudo detalhado sobre as medidas da resistividade em função da temperatura para uma rede de nanofios, o mesmo estudo foi realizado em dispositivos baseados em um nanofio. A ideia principal desta análise é investigar e comparar a resposta do SnO₂: Sb nestas duas configurações de dispositivo. Os dispositivos de um nanofio foram construídos com nanofios selecionados da rede de nanofios e em seguida foram confeccionados através do processo de fotolitografia descrito no Cap. 3. A Fig. 4.26 exibe

imagens de MEV dos dispositivos utilizados nesse estudo envolvendo a amostra pura e as amostras dopadas: (a) SnO_2 ; (b) ATO1; (c) ATO3; (d) ATO4.7; (e) ATO6 e (f) ATO8.

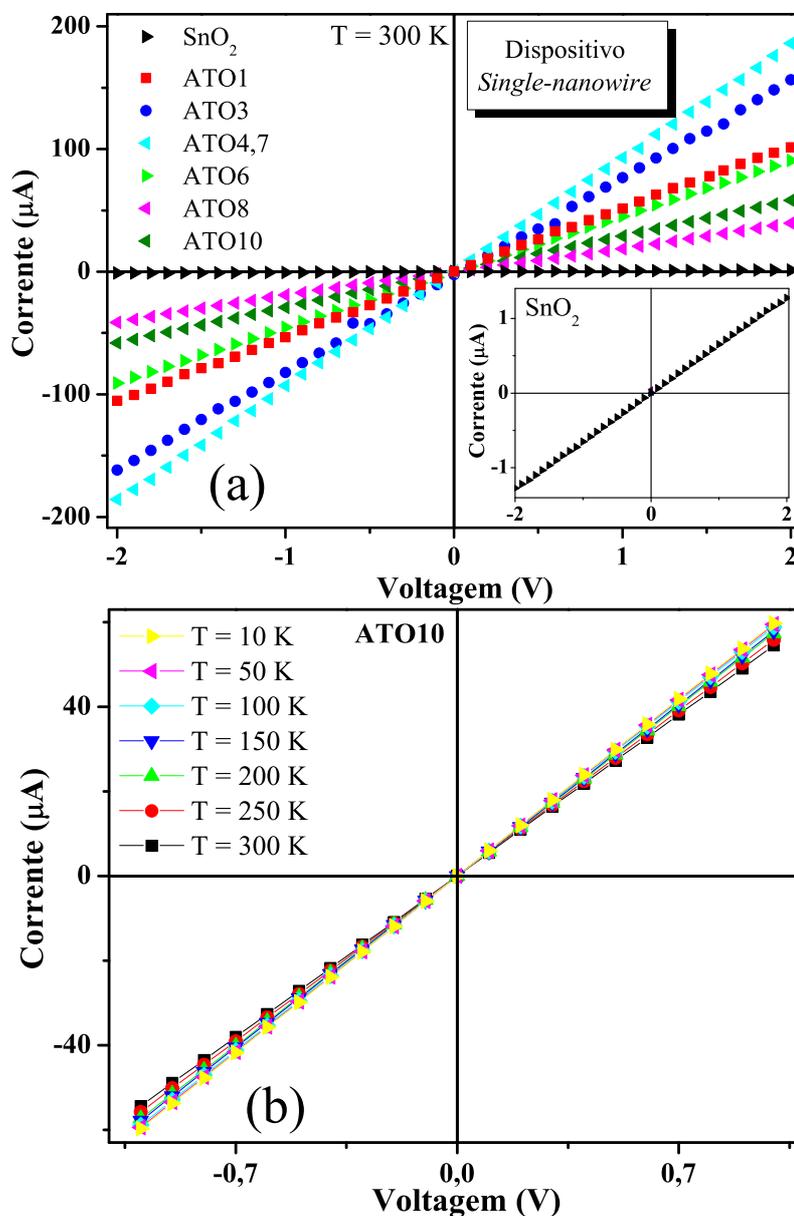


Figura 4.27: (a) Curvas da corrente (I) em função da voltagem (V) para os dispositivos de um nanofio de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de antimônio. O gráfico em destaque mostra que a corrente elétrica da amostra pura é duas ordens de grandezas menor que o valor da corrente elétrica das amostras de ATO; (b) Curvas de $I \times V$ em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio ATO10. O comportamento linear indica que todos os dispositivos apresentaram um contato ôhmico.

De forma similar aos dispositivos de rede de nanofios a Fig. 4.27 (a) indica que os dispositivos de um nanofio também apresentaram um comportamento linear da corrente em função da voltagem, caracterizando assim um contato ôhmico. Esse comportamento é observado em todo intervalo de temperatura (10-300 K) como ilustra a Fig. 4.27 (b)

que traz as curvas de $I \times V$ para um dispositivo referente a amostra dopada (ATO10). No destaque da Fig. 4.27 (a) observa-se que a corrente elétrica da amostra pura é duas ordens de grandezas menor que o valor da corrente elétrica das amostras de ATO e portanto apresenta um valor de resistência maior. Esse resultado fornece a primeira evidência, do ponto de vista de suas propriedades eletrônicas, que o Sb foi incorporado nos nanofios de SnO_2 . Aqui, vale ressaltar que diferentemente da rede de nanofios, não se observa uma variação sistemática da resistência das amostras em função da dopagem. Isto não implica, necessariamente, que não houve uma variação sistemática no valor da resistividade com o aumento da dopagem e pode ser compreendido utilizando a lei de Ohm ($R = \rho l/A$) usada para descrever a resistividade de um nanofio dependente do seu comprimento (l) e da área transversal (A). A princípio, a diferença observada na corrente deve estar relacionada com as dimensões de cada nanofio e como cada um deles é diferente, o resultado observado é coerente.

A Fig. 4.28 exibe as curvas da resistividade em função da temperatura para os dispositivos de um nanofio de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb, tomadas de 10 a 300 K. De forma análoga aos dispositivos de uma rede de nanofios apresentaram o mesmo comportamento para as amostras, ou seja, a amostra de SnO_2 apresentou um comportamento esperado para um material semiconductor enquanto que as amostras dopadas apresentaram a transição metal-isolante. Isso confirma que, de fato, a transição é consequência da dopagem com Sb. Antes de analisar com mais detalhe essas curvas é importante destacar um ponto que diferencia este resultado dos dispositivos de uma rede de nanofios. A resistividade elétrica de um nanofio de SnO_2 ($\rho(10\text{K}) = 2,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$) é cerca de 5 ordens de grandeza menor que a resistividade de um dispositivo de uma rede de nanofios de SnO_2 ($\rho(10\text{K}) = 300 \Omega \cdot \text{m}$). Uma diferença básica entre as duas configurações de dispositivo pode explicar o comportamento observado: a rede de nanofios apresenta junções entre dois nanofios. Isso foi considerado no trabalho de A. L. R. Melzi et al. que propuseram que estas junções entre nanofios representam uma resistência adicional influenciando diretamente no comportamento elétrico de uma rede de nanofios [164]. Por isso é válido destacar que para se comparar a resistividade de diferentes dispositivos deve-se sempre fazer a comparação entre dispositivos que apresentem a mesma configuração.

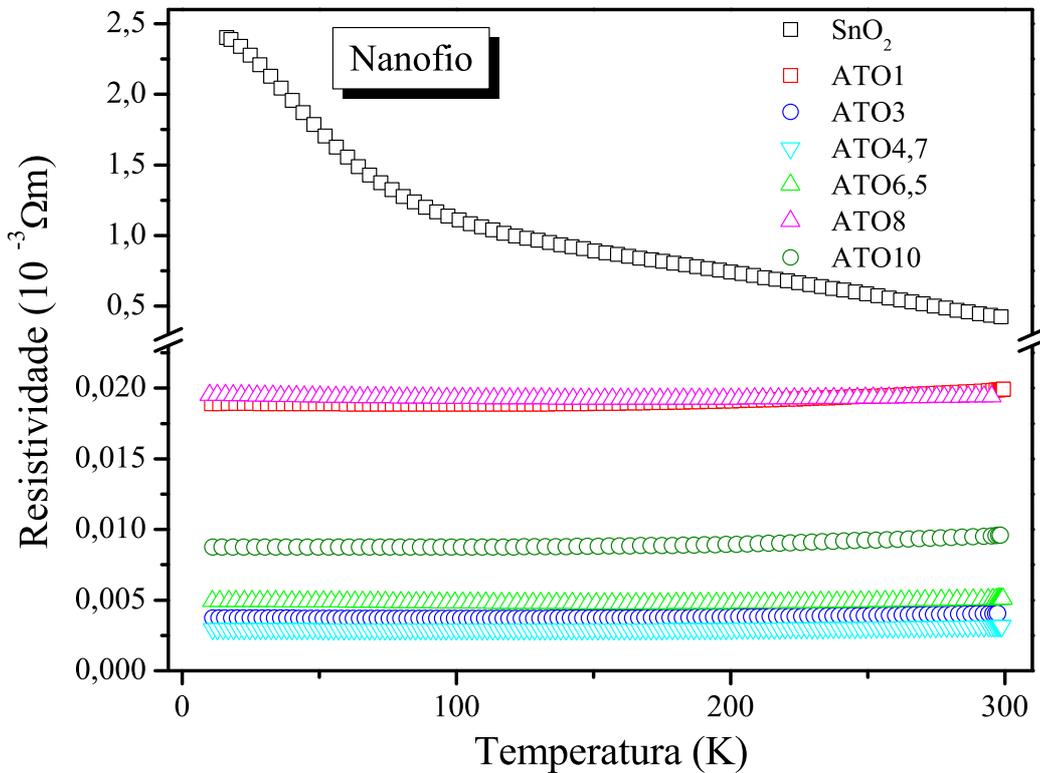


Figura 4.28: Curvas da resistividade em função da temperatura para os dispositivos de um nanofio de SnO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Sb, tomadas de 10 a 300 K. De forma análoga ao dispositivo de uma rede de nanofios, a amostra pura apresentou um comportamento esperado para um material semiconductor enquanto que a resistividade para as amostras dopadas foi praticamente independente da temperatura e seu valor é inferior a resistividade da amostra pura.

De forma similar ao dispositivo de uma rede de nanofios, a análise da curva de resistividade em função da temperatura referente ao dispositivo de um nanofio de SnO_2 puro (Fig. 4.29), também revelou a existência de dois comportamentos distintos de transporte: (a) ativação térmica predominante em altas temperaturas e (b) mecanismo *hopping* de alcance variável (VRH) presente em baixa temperatura. As linhas vermelhas da Fig. 4.29 (a) e Fig 4.29 (b) representam os ajustes realizados com as Eqs. 2.1 e Eq. 2.8, respectivamente. A energia de ativação do nanofio de SnO_2 obtida do ajuste corresponde a 22 meV cujo valor é levemente maior que o valor encontrado para o dispositivo de rede de nanofios (11 meV) que consiste de um valor médio envolvendo todos os nanofios do sistema. Dos ajustes em baixa temperatura foram obtidos os valores de $N(E_F) = 2,87 \times 10^{27} \text{m}^{-3} \text{eV}^{-1}$ e $R_{hop} = 1,94 \text{ nm}$ para a densidade de estados no nível de Fermi e o comprimento médio de *hopping*, respectivamente. Uma vez que o valor de R_{hop} é menor que as dimensões do

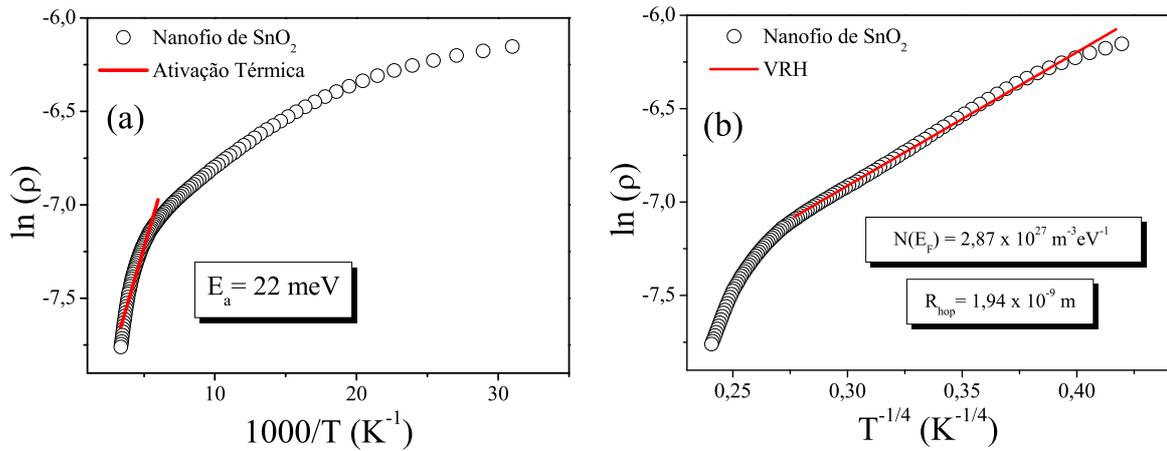


Figura 4.29: Análise da curva de resistividade em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio de SnO_2 puro, também revela a existência de dois comportamentos distintos de transporte: (a) ativação térmica (tipo Arrhenius) predominante em altas temperaturas e (b) mecanismo VRH presente em baixa temperatura. As linhas vermelhas representam os ajustes realizados com as Eqs. 2.1 e Eq. 2.8.

nanofio (diâmetro $\sim 300\text{nm}$ e espessura $\sim 30\text{ nm}$) o sistema é considerado tridimensional para o transporte de cargas.

A Fig. 4.30 traz as curvas de resistividade em função da temperatura dos dispositivos de um nanofio de ATO destacando a transição metal-isolante. Toda a discussão feita para os dispositivos de uma rede de nanofio também se aplica aqui. Como pode ser observado o valor da T_{TMI} varia de 80 a 170 K e não segue uma relação monotônica em torno da quantidade do dopante. As curvas também foram analisadas de acordo com a Eq. 4.4 e os dados dos ajustes estão ilustrados na Tabela 5. Novamente, comparando os valores dos coeficientes A e B referentes a localização fraca e interação elétron-elétron, observa-se que a contribuição das interações elétron-elétron é predominante, sendo a responsável pelo aparecimento da transição metal-isolante.

Tabela 5: Parâmetros obtidos do ajuste utilizando a Eq. 4.4 para os dispositivos de um nanofio.

Amostra	$\sigma_0 (\pm 9)$	A ($\pm 0,1$)	B (± 2)	C ($\pm 0,5 \times 10^{-11}$)
SnO_2 : 1%Sb	53009	1,7	56	$3,8 \times 10^{-11}$
SnO_2 : 3%Sb	319000	44,6	2893	$1,2 \times 10^{-11}$
SnO_2 : 4,7%Sb	430000	79,9	868	$0,9 \times 10^{-11}$
SnO_2 : 6,5%Sb	203000	16,0	539	$1,7 \times 10^{-11}$
SnO_2 : 8%Sb	50960	0,6	64	$1,4 \times 10^{-11}$
SnO_2 : 10%Sb	115000	5,5	268	$2,7 \times 10^{-11}$

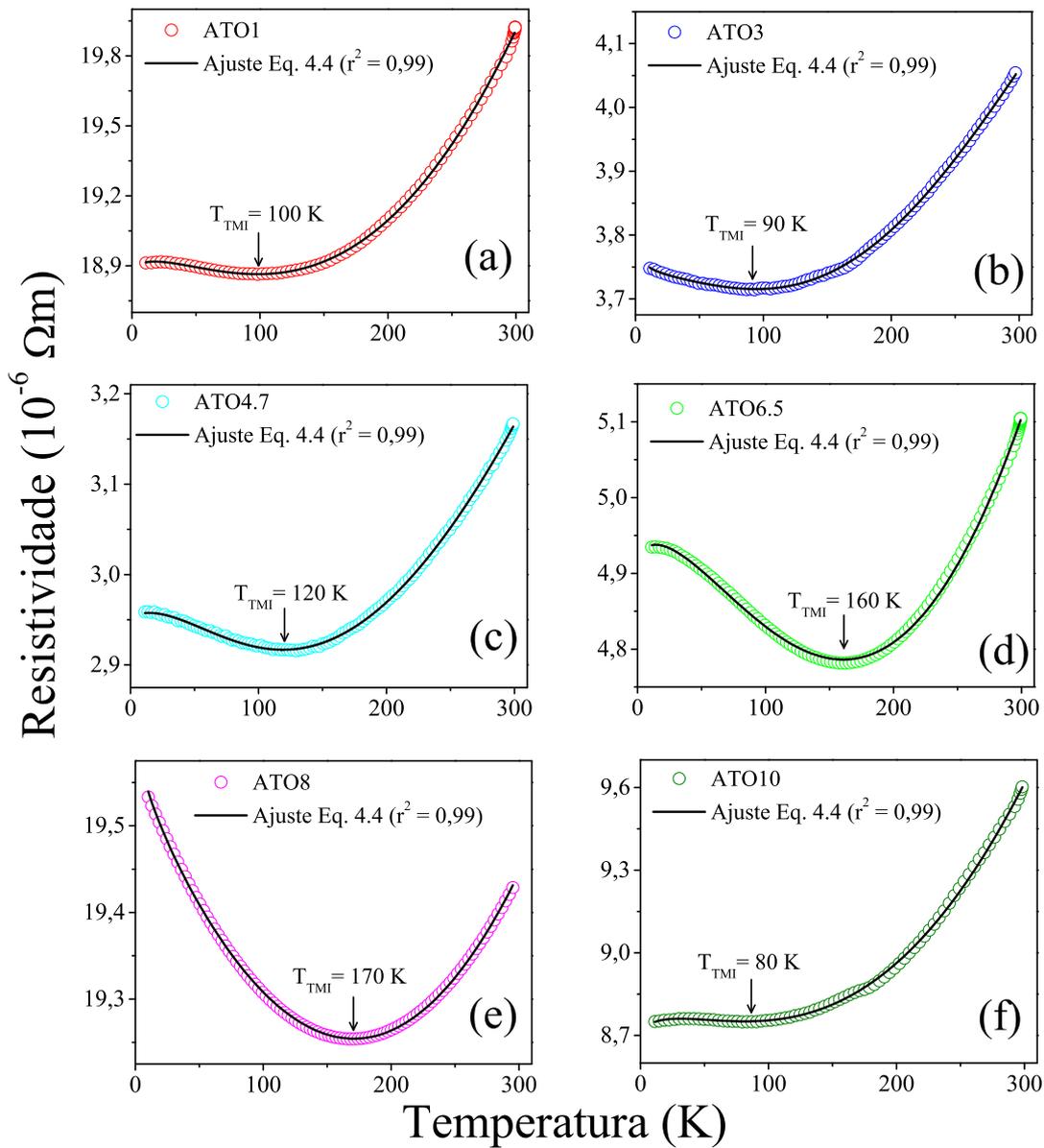


Figura 4.30: Curvas da resistividade em função da temperatura evidenciando a transição metal-isolante observada também nos dispositivos de um nanofio (a) ATO1, (b) ATO3, (c) ATO4,7 (d) ATO6,5 (e) ATO8 e (f) ATO10. As curvas pretas são referentes aos ajustes dos dados utilizando a Eq. 4.4.

De acordo com o trabalho de Leo e Ramakrishnan [165] as análises realizadas com base na expressão $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ são válidas somente para metais no regime de baixa temperatura onde as ondas de Bloch são espalhadas por impurezas. Porém com o aumento da temperatura, fônons são excitados e começam a contribuir para as propriedades de transporte. Assim, o transporte eletrônico é regido pelos dois tipos de espalhamento: impurezas e fônons. Em altas temperaturas a resistividade pode ser corretamente descrita pela Equação de Bloch-Gruneisen (Eq. 2.18) [86]. As curvas de resistividade em função da temperatura (Fig. 4.30) foram ajustas com a Eq. 2.18 somente na região acima da

T_{TMI} (comportamento metálico). A Tabela 6 destaca os valores dos parâmetros obtidos do ajuste. Os valores de n variando de 3 a 4,9 indica que na região de alta temperatura a interação elétron-fônon é o principal evento de espalhamento das amostras. Além disso foi encontrado que a temperatura de Debye (Θ_D) varia de 602 a 657 K e está de acordo com os valores de Θ_D do SnO_2 reportados na literatura (500-620 K) [169, 170]. A lei de Bloch-Grüneisen é um fenômeno característico de um metal cristalino, onde o livre caminho médio do elétron de condução é muito maior que a distância atômica. Indiretamente, os resultados obtidos do ajuste confirmam a alta cristalinidade de nossas amostras em concordância com dados de DRX e espectroscopia Raman.

Tabela 6: Parâmetros obtidos do ajuste utilizando a Equação de Bloch-Grüneisen (Eq. 2.18) para os dispositivos de um nanofio.

Parâmetros	ATO1	ATO3	ATO4.7	ATO6	ATO8	ATO10
n	3,37	3	3,46	4,29	4,94	3,44
Θ_D (K)	631	640	657	626	602	649

Uma questão ainda em debate e um tanto complexa é entender quais os parâmetros físicos que estão relacionados aos valores da temperatura de transição na qual o material passa da fase isolante para a fase metálica. Até o momento não foi encontrado nenhum trabalho abordando essa questão. Com o intuito de compreender quais fatores influenciam essa grandeza foram construídos três dispositivos (Fig. 4.31) de um nanofio sendo estes retirados de uma mesma rede de nanofios (ATO6), garantindo assim que todos os nanofios apresentem as mesmas condições de síntese sem nenhuma variação possível. À esquerda da figura encontram-se as imagens de MEV para os três dispositivos e à direita suas respectivas curvas de resistividade em função da temperatura.

Os três dispositivos apresentaram valores diferentes da temperatura de transição (T_{TMI}) mesmo sendo construídos com nanofios retirados de uma mesma amostra. Além disso, observa-se que existe uma relação do valor da resistividade com o valor da T_{TMI} : quanto menor a resistividade do material maior a temperatura de transição. O menor valor de resistividade é, a princípio, consequência de uma maior densidade de portadores. Porém como já foi discutido, a dopagem também induz um certo grau de desordem no nanofio. Assim, percebe-se que essa é uma questão muito particular de cada dispositivo e que até o presente momento não se pode ter resposta final.

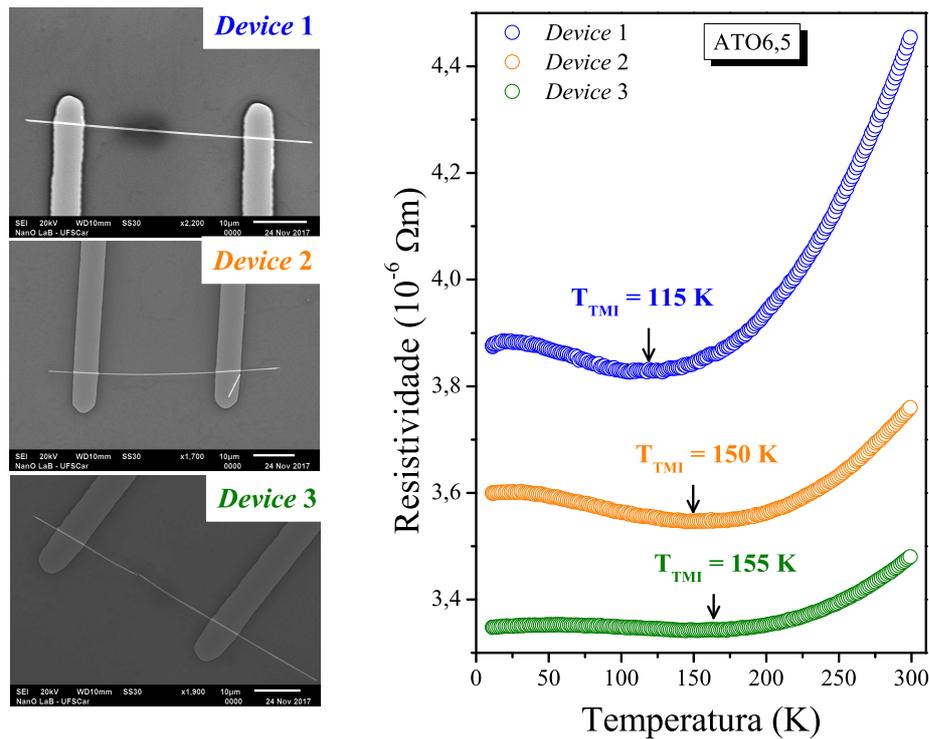


Figura 4.31: Três diferentes dispositivos (device) de um nanofio, construídos com nanofios de uma mesma amostra (ATO6). À esquerda encontram-se as imagens de MEV para os três dispositivos e à direita suas respectivas curvas de resistividade em função da temperatura. Observar-se que os três dispositivos apresentaram valores diferentes da temperatura de transição mesmo sendo de uma mesma amostra.

4.5 Fotocondutividade Persistente (PPC) - SnO_2

Até o momento todas as medidas de transporte eletrônico descritas foram obtidas no escuro, sem interferência da luz ambiente. É importante mencionar que nem sempre um aumento na curva de resistividade em função da temperatura significa, necessariamente, o resultado de uma transição metal-isolante (TMI). Isso pouco é discutido na literatura, ou quando discutido acaba sendo erroneamente analisado. Assim, em virtude da discussão já feita sobre a transição metal-isolante induzida pela dopagem com antimônio neste trabalho, um outro efeito foi observado nas medidas de transporte eletrônico com influência da luz ambiente, isto é, foi observado que quando as medidas de transporte eletrônico são realizadas sob a influência da luz ambiente há um aumento significativo da resistividade na região de baixa temperatura que, ao contrário da TMI, é caracterizada por um aumento da resistividade na região de alta temperatura. Assim, foram construídos três dispositivos com configurações diferentes para estudar, de forma comparativa, a origem desse efeito nas amostras de SnO_2 .

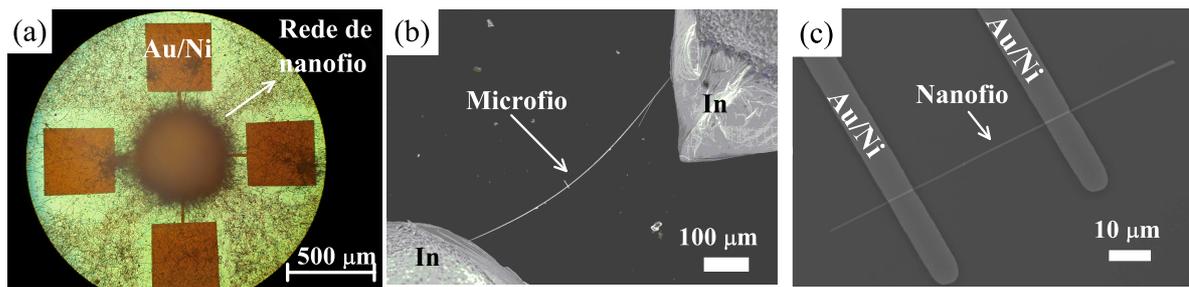


Figura 4.32: Três diferentes configurações de dispositivos baseados em nanofios de SnO_2 puro: (a) rede de nanofios composto por um aglomerado de nanofios e contatos elétricos de Au/Ni; (b) microfio construído com apenas um fio cujo comprimento é da ordem de micrômetros e contatos elétricos de In e um (c) dispositivo construído com apenas um nanofio cujas dimensões são da ordem de nanômetros e contatos elétricos de Au/Ni.

A Fig. 4.32 ilustra os três dispositivos estudados: (a) rede de nanofios, composto por um aglomerado de nanofios e construídos com contatos elétricos de Au/Ni; (b) dispositivo construído com apenas um fio cujo comprimento é da ordem de micrômetros e com contatos elétricos de índio e (c) dispositivo construído com apenas um nanofio cujas dimensões são da ordem de nanômetros e com contatos elétricos de Au/Ni.

A Fig. 4.33 exibe as curvas de resistividade (ρ) em função da temperatura (T) para os três dispositivos obtidos em ambientes diferentes, ou seja, medidas com e sem a presença da luz ambiente: nota-se uma mudança significativa nas curvas. No primeiro caso, foi observado para os três dispositivos de SnO_2 (Fig. 4.33 (a), (c) e (e)) um comportamento típico de um material semiconductor, isto é, a resistividade diminui com o aumento da temperatura. Por outro lado, quando as medidas são feitas na presença da luz ambiente (Fig. 4.33 (b), (d) e (f)), observa-se um leve aumento da resistividade em baixa temperatura sendo que a partir de $T > 100$ K a resistividade volta a cair. Este comportamento é mais acentuado nos dispositivos de um único fio, seja ele um nanofio ou um microfio como ilustrado nas curvas da Fig. 4.33 (d) e Fig. 4.33 (f).

Sabe-se que a luz ambiente também é composta por luz ultravioleta (UV) e também que o SnO_2 apresenta uma boa resposta a luz UV uma vez que o valor do seu *gap* é da mesma ordem de grandeza de comprimentos de onda da luz UV. Adicionalmente, sabe-se que alguns óxidos tais como SnO_2 e ZnO , quando excitados por luz UV apresentam um efeito conhecido como fotocondutividade persistente (PPC, *persistent photoconductivity*), isto é, quando o material é iluminado com luz UV há um aumento da sua condutividade elétrica e após a remoção da iluminação sua condutividade não volta ao valor inicial de imediato, o material pode apresentar tempos de recombinação da ordem de horas ou até mesmo dias [28, 30, 32, 35, 171]. Contudo, existem controvérsias a respeito da origem desse

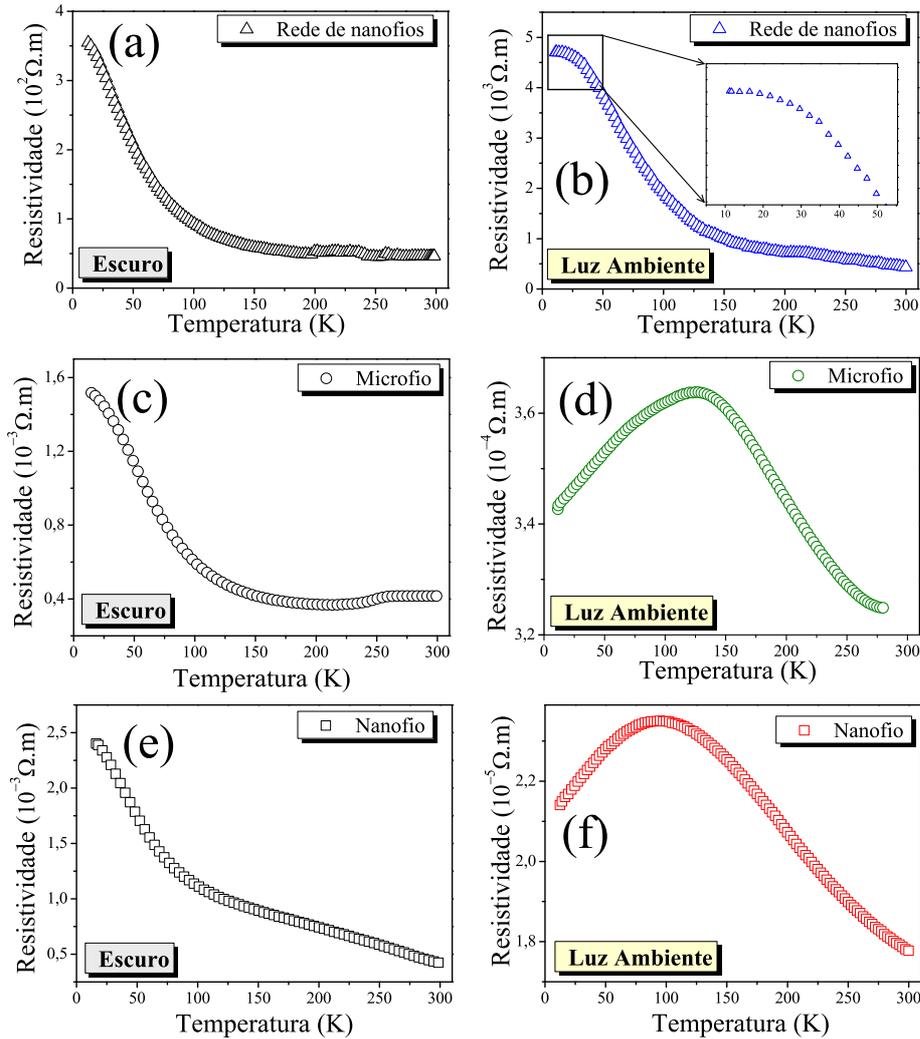


Figura 4.33: Curvas de resistividade (ρ) em função da temperatura (T) para dispositivo de (a) rede de nanofios medida no escuro e com a presença da (b) luz ambiente; (c) microfio medido no escuro e (d) na luz ambiente e (e) nanofio medido no escuro e com a presença da (f) luz ambiente.

efeito nesses materiais. De um lado, acredita-se que a fotocondutividade persistente pode estar relacionada à microestrutura, isto é, defeitos e/ou estados meta-estáveis presentes no material [33]. Por outro lado, também atribui-se o efeito PPC à separação entre elétrons e buracos na superfície do óxido [28, 34, 171].

Até o presente momento não foi encontrado na literatura um estudo detalhando a origem física do comportamento observado nas curvas de resistividade em função da temperatura com e sem a presença de luz (Fig. 4.33) para amostras de SnO_2 . Contudo, S.K. Sinha et al. observaram um comportamento semelhante estudando filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Al}$; também observaram na curva de resistividade o aparecimento de um pico em baixa temperatura e sua origem foi atribuída a efeitos de desordem, porém sem muitos

detalhes [172]. Com base nesse contexto, o objetivo principal desta seção é investigar o comportamento observado e sua relação com os níveis de defeitos existente nas nossas amostras e sua possível relação com o efeito PPC.

Para investigar a presença de possíveis armadilhas e conseqüentemente sua contribuição no transporte eletrônico das amostras foram realizadas medidas de corrente termicamente estimulada (TSC- *thermally stimulated current*) que como o próprio nome sugere, consiste em investigar o comportamento da corrente elétrica sob efeito exclusivo da temperatura [27]. Inicialmente a amostra foi resfriada a $T = 10$ K congelando todos os portadores. Em seguida a amostra é aquecida a uma taxa conhecida e submetida a uma pequena tensão de 1 mV. Com o aumento da temperatura, portadores localizados são liberados com uma probabilidade que depende da distribuição da energia ($k_B T$). A Fig. 4.34 exibe a curva de TSC de um dispositivo de um nanofio. O comportamento observado caracteriza a presença de armadilhas no nanofio. Do ajuste utilizando a Eq. 3.6, foi possível observar a presença de dois níveis com energias de ativação de 11 meV (na região de baixa temperatura) e 55 meV (região de alta temperatura) cujos valores estão de acordo com os valores obtidos anteriormente.

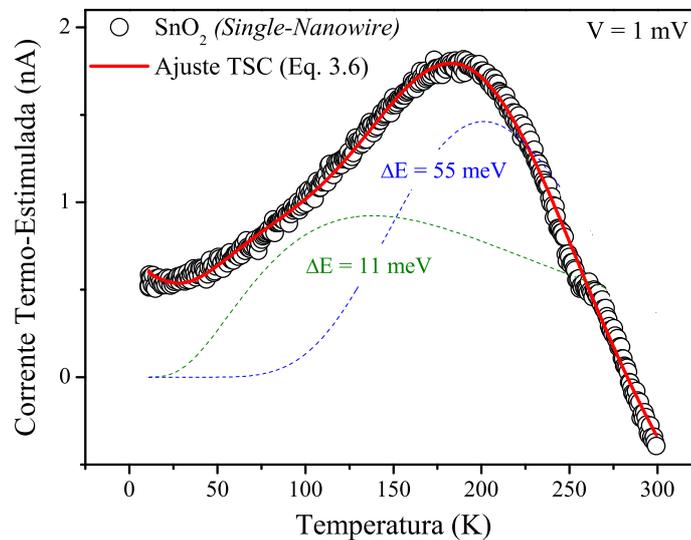


Figura 4.34: Corrente termicamente estimulada (TSC) em um dispositivo de um nanofio, obtida de 10 a 300 K, com a aplicação de 1 mV. Foi encontrado dois diferentes níveis com energia de ativação 11 meV e 55 meV.

Foi visto na seção 4.3 através das medidas de fotoluminescência, que as amostras de SnO_2 apresentam níveis caracterizados como níveis profundos localizados no *gap* do material, associados com vacâncias de oxigênio: V_0^+ (vermelho), $(V_0^+)_{iso}$ (amarelo/laranja) e V_0^{++} (verde). Vimos também que o nível V_0^{++} é considerado uma armadilha metaestável,

ou seja, torna-se ativo somente para $T < 100\text{K}$. Assim, com base no resultado de TSC da Fig. 4.34 o comportamento observado nas curvas de resistividade (Fig. 4.33), na região de baixa temperatura, pode ser atribuído à presença desse defeito meta-estável nas amostras: na região $T < 100\text{ K}$, como o nível (V_0^{++}) se torna ativo, o efeito de captura dos elétrons acaba sendo predominante nessa região, explicando assim, o fato da resistividade aumentar nesse intervalo de temperatura.

De forma complementar também foram realizadas medidas de fotocorrente em função do tempo. A princípio as medidas de fotocorrente foram tomadas nas mesmas condições nas quais foram realizadas as medidas de resistividade em função da temperatura, isto é, em ambiente com vácuo e em temperaturas baixas. Estas medidas foram realizadas com a aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV com duração de 10 minutos.

O primeiro dispositivo a ser estudado foi o dispositivo construído com um nanofio representado na Fig. 4.32 (c)). A Fig. 4.35 (a) exhibe as curvas de fotocorrente tomadas em várias temperaturas para o dispositivo de um nanofio. Como é de esperar, foi observado uma boa resposta da amostra com a luz ultravioleta, isto porque a luz UV apresenta comprimentos de onda equivalentes ao valor do *gap* de energia do SnO₂, visto anteriormente por medidas de UV-Vis. Além disso, verifica-se que após a retirada da luz UV, em todas as temperaturas, a corrente não volta ao seu valor inicial revelando assim o efeito de fotocondutividade persistente (PPC).

A Fig. 4.35 (b) exhibe as curvas de decaimento para as diferentes temperaturas referentes às curvas exibidas na Fig. 4.35 (a) . A curva sólida preta representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. 4.5, do qual foi possível determinar o tempo de relaxação dos portadores (τ) sendo:

$$I_{PPC}(t) = I_0 \exp(-(t/\tau)^\beta), \quad (4.5)$$

onde I_0 é o valor da corrente inicial após retirar a luz UV, τ o tempo de decaimento dos portadores fotoinduzidos e β é um fator exponencial que varia de $0 < \beta < 1$ [28, 173].

Com os dados obtidos do ajuste foi construído um gráfico do tempo de relaxação em função da temperatura correspondente ao gráfico de Arrhenius com base na equação a seguir:

$$\tau = \tau_0 \exp[\Delta E/k_B T], \quad (4.6)$$

onde, τ o tempo de decaimento, τ_0 uma constante, ΔE a barreira de potencial (ou

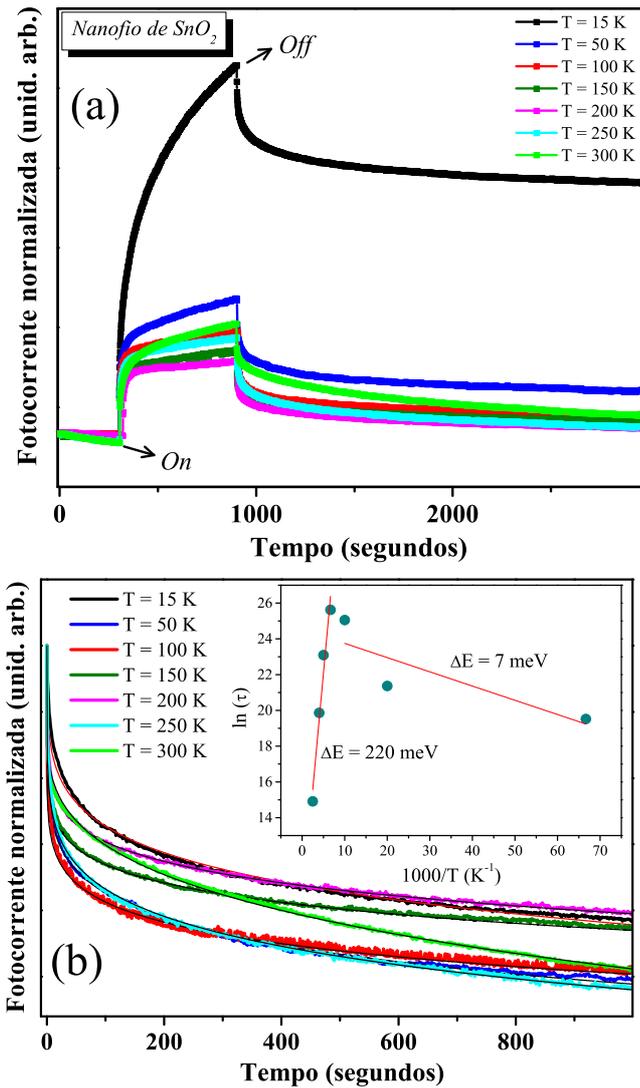


Figura 4.35: (a) Curva de fotocorrente em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio. As medidas foram realizadas com aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV cuja duração foi de 10 minutos; (b) Curvas de decaimento em diferentes temperaturas, a curva sólida preta representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. 4.5. O destaque da figura corresponde ao gráfico de Arrhenius (Eq. 4.6) do qual foi possível determinar os valores das energias de ativação.

energia de ativação) de recombinação do portador, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura [174].

O gráfico de τ em função da temperatura (T) (destaque na Fig. 4.35 (b)) possibilitou a determinação do valor da energia de ativação. Como pode ser visto, a amostra apresentou dois comportamentos distintos indicando diferentes valores de energia de ativação, um para $T > 100$ K e outro para $T < 100$ K. Abaixo de 100 K o tempo de relaxação aumenta e corrobora os resultados discutidos anteriormente que mostram o efeito de aprisionamento devido ao nível (V_0^{++}) nessa região de temperatura. A energia de ativação determinada

pelo gráfico de Arrhenius para $T < 100$ K (7 meV) é consistente com o valor pequeno obtido nas medidas de fotoluminescência para o centro emissor verde (3 meV). Para a região de alta temperatura ($T > 100$ K) observou-se um valor maior de energia de ativação (220 meV). Esse comportamento também foi relatado por outros autores [175, 176]. De forma semelhante, A. Abelenda et al., observaram a existência de dois diferentes valores da energia de ativação em filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ e atribuíram o comportamento anômalo à presença de flutuações no potencial eletrostático local na estrutura de bandas das amostras [175].

Uma análise semelhante foi realizada no dispositivo construído com o microfio representado na Fig. 4.32 (b). A Fig. 4.36 (a) exibe curvas da corrente em função da voltagem aplicada em diferentes intervalos de temperatura (de 15 K a 400 K), indicando que os contatos apresentaram comportamento ôhmico em todo o intervalo de temperatura. A Fig. 4.36 (b) exibe as curvas da fotocorrente obtidas em função da temperatura para o dispositivo de um microfio. As medidas foram realizadas com as mesmas condições utilizadas no dispositivo de um nanofio (voltagem aplicada de 1 V e pulsos de 10 minutos utilizando a luz UV). Observa-se que o microfio de SnO_2 também apresentou fotocondutividade persistente em todas as temperaturas analisadas. A Fig. 4.36 (c) exibe as respectivas curvas de decaimento. A curva sólida preta representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. 4.5 do qual foi obtido o tempo de relaxação dos portadores.

A Fig. 4.36 (d) exibe o gráfico de Arrhenius do qual foi determinado também dois valores de energia de ativação, uma para $T < 100$ K ($\Delta E = 2$ meV) e outra para $T > 100$ K ($\Delta E = 169$ meV). Pode-se notar que o resultado obtido para o microfio mostra um comportamento muito semelhante ao resultado obtido anteriormente para o nanofio (Fig. 4.35), ou seja, para $T < 100$ K o tempo de relaxação dos portadores teve um aumento podendo ser atribuído também, ao aprisionamento dos portadores pelo defeito meta-estável existente no SnO_2 (V_0^{++}). É importante ressaltar que tanto o nanofio quanto o microfio são oriundos de uma mesma síntese, portanto o resultado observado ratifica o que foi discutido até o momento.

Até aqui foi visto, tanto em um nanofio quanto em um microfio, que o efeito PPC está presente em todo intervalo de temperatura (de 10 a 300 K) e não somente na região na qual $T < 100$ K. Foram analisadas as curvas de fotocorrente tomadas somente em ambiente de vácuo, uma vez que a ideia era identificar a origem do comportamento observado nas curvas de resistividade em função da temperatura. Foi verificado que o efeito observado em baixa temperatura nas curvas de resistividade é devido a presença do defeito meta-estável (V_0^{++}) que é ativo somente para temperaturas menores que 100 K. Além disso verificou-se

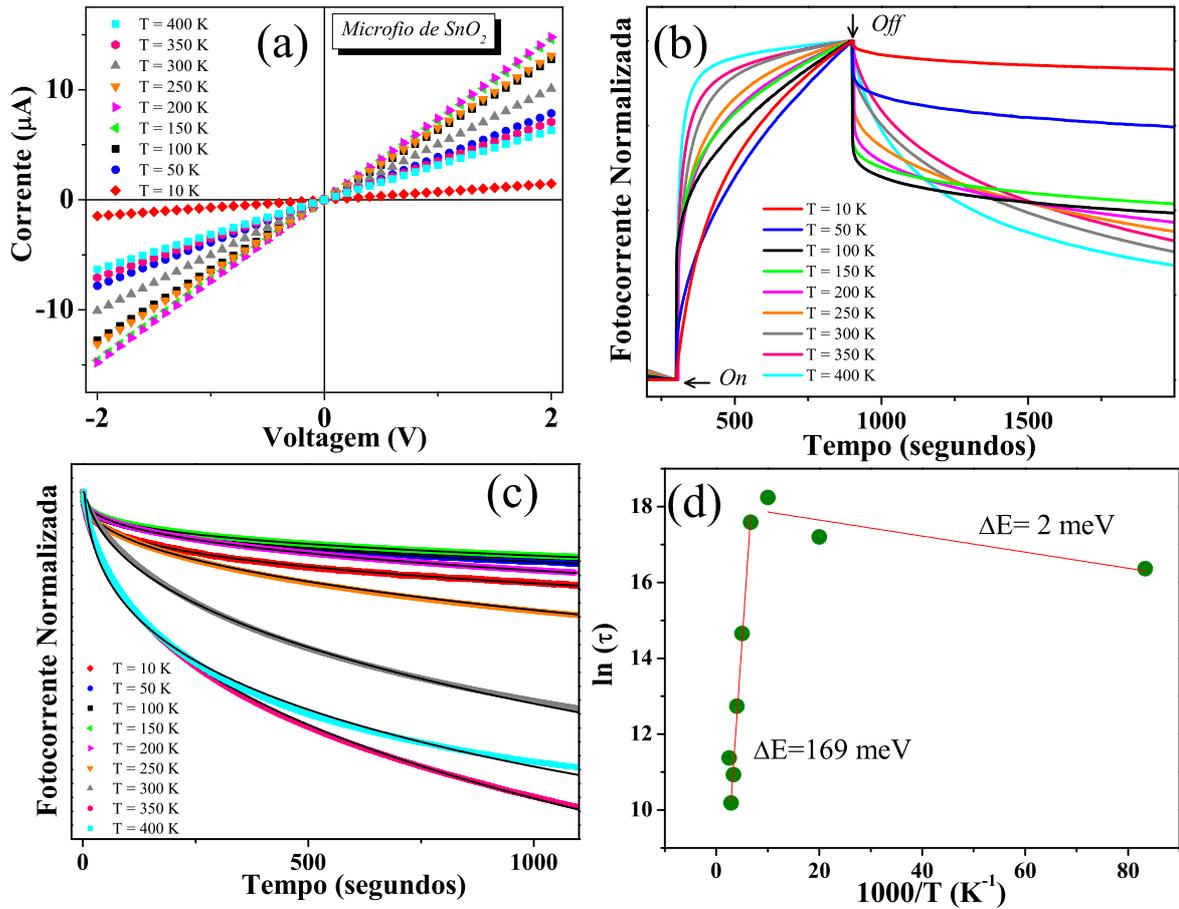


Figura 4.36: (a) Corrente em função da voltagem aplicada em diferentes temperaturas confirmando o comportamento ôhmico em todo o intervalo de temperatura; (b) Curva de fotocorrente em função da temperatura para o dispositivo de um microfio. As medidas foram realizadas com aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV cuja duração foi de 10 minutos; (c) Curvas de decaimento em diferentes temperaturas, a curva sólida preta representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. 4.5; (d) gráfico de Arrhenius (tempo de relaxação em função da temperatura) do qual foi determinado os valores das energias de ativação.

que este efeito é o responsável pelo aprisionamento de portadores o que contribui para o aumento da resistividade observado em baixas temperaturas. Entretanto, como foi visto na seção 4.3, além do defeito meta-estável (V_0^{++}), os nanofios de SnO_2 apresentam outros dois defeitos também atribuídos às vacâncias de oxigênio e que estão presentes em todo o intervalo de temperatura (V_0^+ , $(V_0^+)_{iso}$). Alguns autores atribuem a alta fotossensibilidade de óxidos, como SnO_2 e ZnO [32, 34, 35], à presença de estados localizados em suas superfícies combinados com um processo de adsorção e dessorção de um gás. Os estados de defeitos superficiais servem como locais de adsorção para moléculas de oxigênio (O_2) e captura de elétrons livres [177]. A adsorção na superfície do semiconductor induz a curvatura das bandas de energia perto da superfície (*Surface Band bending-SBB*) [178,

177, 179]. Este modelo também tem sido usado pra elucidar a origem da PPC nesses óxidos.

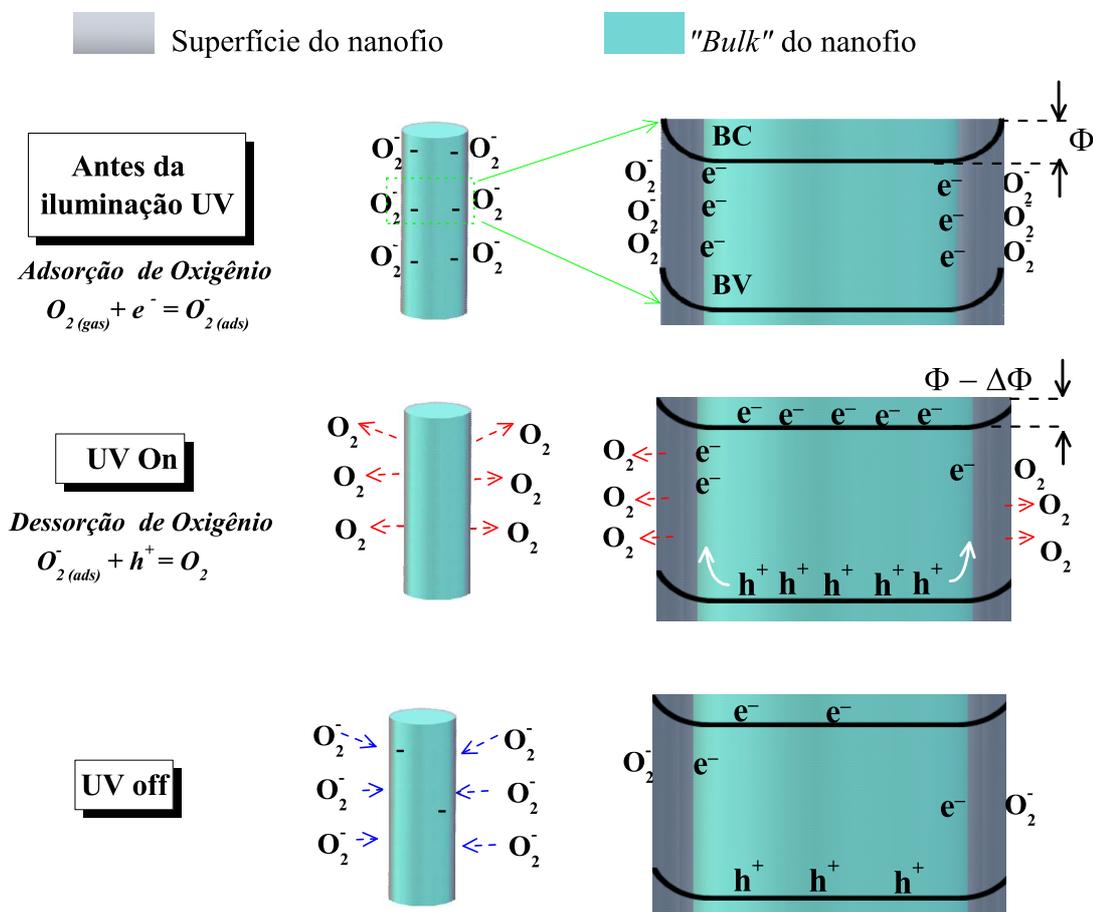


Figura 4.37: Figura esquemática ilustrando a geração de cargas de um dispositivo de um nanofio na presença e ausência da luz UV. Os nanofios de SnO_2 adsorvem moléculas de oxigênio e como consequência os nanofios apresentam uma curvatura das bandas de energias referente à sua superfície (Surface Band Bending, SBB).

A Fig. 4.37 exhibe o modelo, esquematizando o que acontece quando o material adsorve moléculas de oxigênio. Os nanofios são representados por duas cores, a cor cinza representa a superfície do nanofio e a parte interna no nanofio, chamada de "bulk" do nanofio, está representada pela cor azul. Quando a amostra está no escuro, moléculas de oxigênio são adsorvidas pela superfície dos nanofios aprisionando elétrons ($O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-$). O aprisionamento de elétrons (ou excesso de carga negativa) carrega a superfície negativamente, dando origem a uma camada de depleção (ϕ) não condutora sob a superfície, isto é, resultando em uma curvatura das bandas na superfície (SBB- *surface band bending*). Quando a amostra é iluminada com luz UV, elétrons são excitados para a banda de condução e buracos são gerados na banda de valência. Esses buracos, migram

em direção a superfície e se recombinam com os elétrons aprisionados na superfície. Moléculas de oxigênio são liberadas da superfície por um processo de dessorção de oxigênio ($\text{O}_2^- + h \rightarrow \text{O}_2$). A região de depleção atinge um valor mínimo ($\phi - \Delta\phi$). Quando a iluminação com a luz UV é desligada, as moléculas de oxigênio são adsorvidas e prendem os elétrons, aumentando novamente a barreira de potencial de superfície. Após um determinado intervalo de tempo, espera-se que a corrente/condutividade elétrica alcance seu valor inicial dependendo da disponibilidade de oxigênio no ambiente.

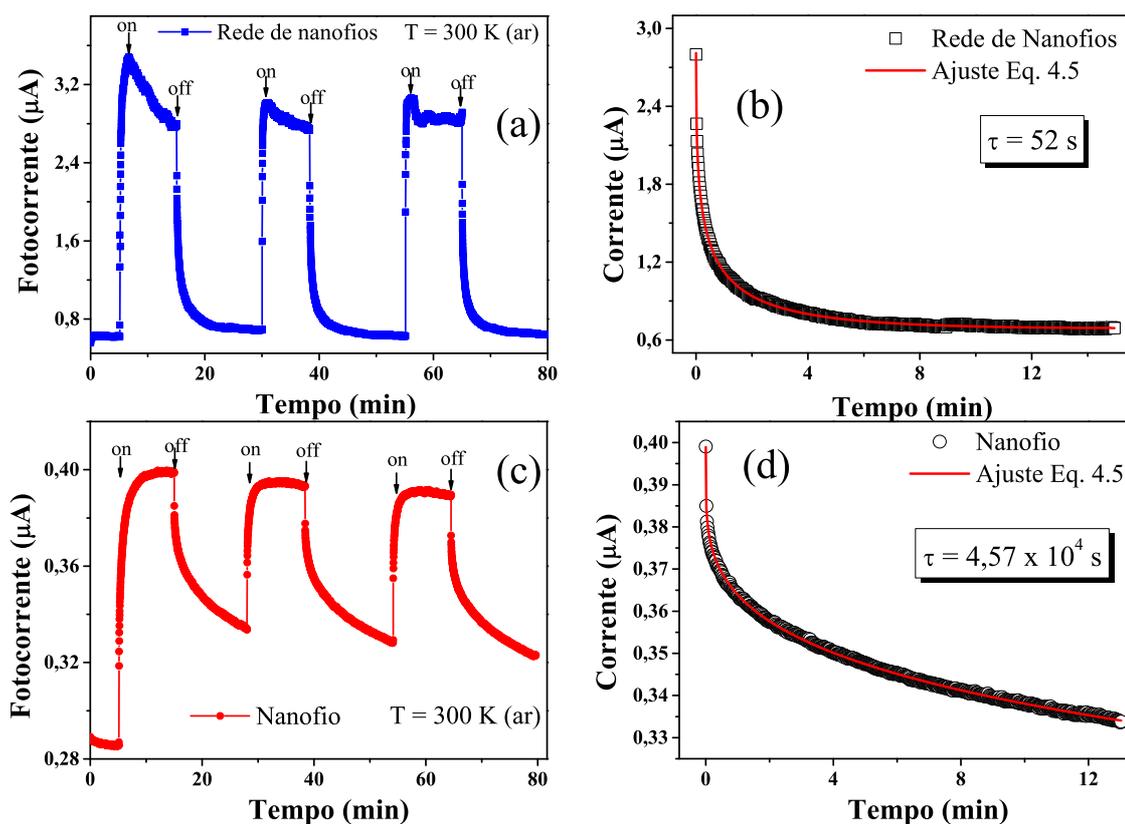


Figura 4.38: Curvas da corrente em função do tempo, com aplicação de 1 V e com pulsos de UV durante 10 min, para (a) uma rede de nanofios e (c) um nanofio, tomadas em uma atmosfera saturada de ar em $T = 300 \text{ K}$. A Figura (b) e a Figura (d) exibem as curvas de decaimento para uma rede de nanofios e para o nanofio isolado, respectivamente. O tempo de recombinação de um nanofio é cerca de três ordens de grandeza maior que o de uma rede de nanofios.

Com base na discussão acima, na qual a fotocondutividade persistente mostrou-se depender da quantidade de oxigênio disponível, foram realizadas medidas de fotocorrente em condições ambiente, isto é, em uma atmosfera saturada com ar ambiente e com $T = 300 \text{ K}$. A Fig. 4.38 exibe medidas de fotocorrente realizadas em condições ambientes para a rede de nanofios (Fig. 4.38 (a)) e dispositivo de um único nanofio (Fig. 4.38 (c)). Comparando as duas curvas é possível observar que na rede de nanofios a corrente elétrica volta ao seu valor inicial imediatamente após desligar a luz UV, diferentemente do

dispositivo de apenas um nanofio cujo decaimento ocorre de forma mais lenta. Os gráficos das Fig. 4.38 (b) e Fig. 4.38 (d) correspondem às curvas de decaimento referente a rede de nanofios e ao nanofio individual, respectivamente. A curva vermelha corresponde ao ajuste feito utilizando a Eq. 4.5 do qual foi possível determinar o tempo de relaxação característico para cada dispositivo. O tempo de recombinação de nanofio ($\tau = 4,57 \times 10^4$ s) é cerca de três ordens de grandeza maior que o de uma rede de nanofios ($\tau = 52$ s). Destes resultados pode-se destacar que o dispositivo de rede de nanofios é o mais apropriado para ser utilizado como um fotodetector de UV uma vez que este apresenta um tempo de resposta menor do que o dispositivo de um único nanofio [180, 181].

O resultado anterior pode ser interpretado levando em consideração a diferença básica que existe entre o dispositivo de uma rede de nanofios e o dispositivo de um único nanofio, isto é, a formação de uma barreira de junção entre dois nanofios (JNN) que já foi visto ser a responsável pela baixa condutividade das redes dos nanofios uma vez que ela dificulta o transporte eletrônico entre nanofios.

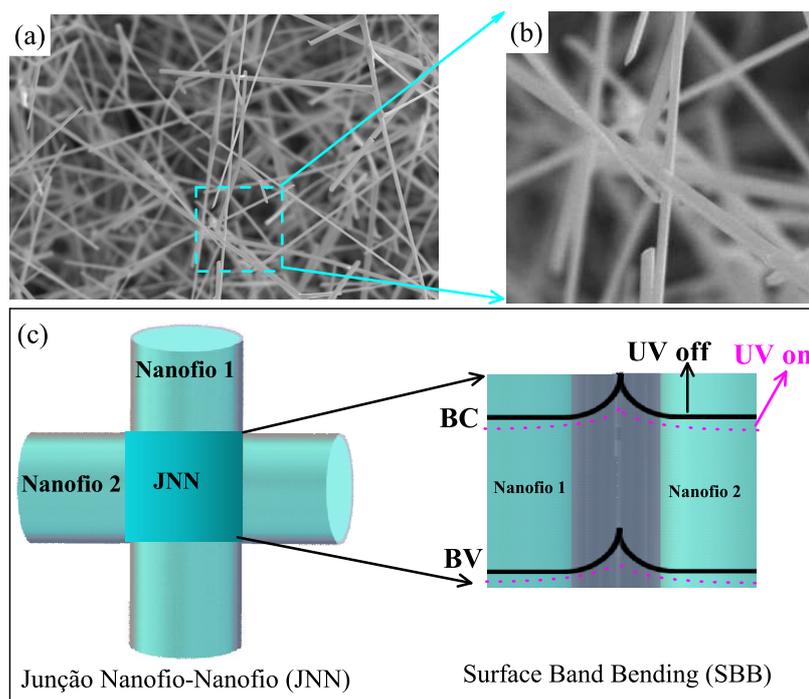


Figura 4.39: (a) Imagem de MEV de uma rede de nanofios mostrando ser composta por junções nanofio-nanofio (JNN); (b) Imagem de MEV destacando uma JNN entre dois nanofios; (c) Esquema ilustrativo de uma barreira de JNN em uma rede de nanofios destacando o comportamento da banda de valência (BV) e banda de condução (BC) na JNN, na presença e na ausência da luz UV.

A Fig. 4.39 (a) exibe uma imagem de MEV de uma rede de nanofios mostrando ser compostas por junções nanofio-nanofio (JNN) e na Fig. 4.39 (b) pode-se observar com destaque, uma JNN entre dois nanofios. A Fig. 4.39 (c) traz um esquema ilustrativo de

uma barreira numa JNN em uma rede de nanofios baseado em um modelo proposto por C-Y. Chen et al. [182]. Com isto é possível compreender o comportamento da banda de valência(BV) e banda de condução (BC) na junção de dois nanofios na presença e na ausência da luz UV. Foi visto anteriormente que uma vez que moléculas de oxigênio tendem a capturar elétrons na superfície do nanofio, uma região de depleção de baixa condutividade é formada dando origem a uma curvatura nas bandas próximo à superfície (SBB). Embora haja apenas menor quantidade de oxigênio nas interfaces de junção, as barreiras de junção ainda existem devido aos estados de superfície dos nanofios. Os elétrons devem superar a barreira da junção para ser transportados de um nanofio para outro. Além disso, em uma rede de nanofios as barreiras de junção dominam o transporte de nanofios cruzados ao invés das resistências do nanofios [182]. Como as barreiras nas junções surgem da camada de depleção da superfície, a altura da barreira pode ser diminuída com a redução da camada de depleção através da iluminação UV, devido ao aumento da densidade de portadores. Quando a amostra é iluminada com luz UV, a largura e altura da barreira de potencial são reduzidas. Assim, os elétrons podem facilmente passar de um nanofio para outro e como consequência, é observado um aumento da corrente elétrica. Quando a luz UV é retirada, buracos e elétrons se recombinam aumentando a altura da barreira em virtude da redução significativa da densidade de portadores, resultando em um rápido decaimento da corrente. Logo, o transporte eletrônico do dispositivo de rede pode ser controlado pela modulação da altura da barreira induzida pela luz UV e o tempo de recuperação rápido para a rede de nanofios pode ser atribuído à condução dominada pela barreira [177, 182].

A Fig. 4.40 exhibe curvas de fotocorrente realizadas em ambiente de vácuo, referente ao dispositivo de uma rede de nanofios, tomadas em (a) $T = 15 \text{ K}$ e (b) $T = 300 \text{ K}$. Foi observado que a rede de nanofios apresenta um comportamento muito diferente quando é feita uma comparação das medidas realizadas no vácuo e quando realizadas no ambiente com ar. Diferentemente da curva de fotocorrente realizada em ambiente com ar (Fig. 4.38 (a)), verificou-se um rápido tempo de recombinação dos portadores ($\tau = 52 \text{ s}$). Curiosamente, verificou-se que na rede de nanofios, em condições de vácuo e independentemente da temperatura ($T = 15 \text{ K}$ e $T = 300 \text{ K}$), após a retirada da luz UV a corrente não volta ao seu valor inicial, apresentando uma condutividade persistente não vista no mesmo dispositivo quando medido em um ambiente com ar. As Figuras 4.40 (c) e (d) exibem as curvas de decaimento referentes às temperaturas de $T = 15 \text{ K}$ e $T = 300 \text{ K}$, respectivamente. A partir do ajuste (curva vermelha) feito utilizando a Eq. 4.5, foi possível determinar os respectivos tempos de recombinação para cada temperatura. Como esperado, foi obtido

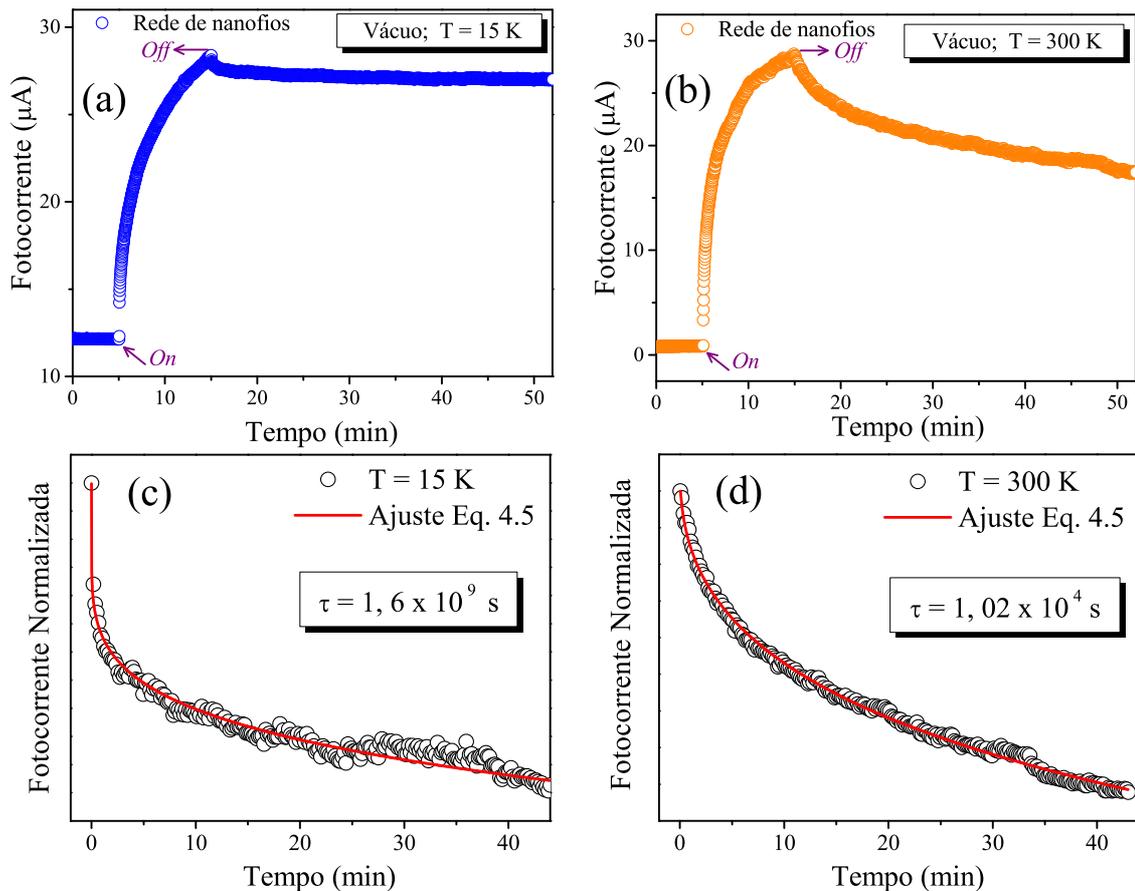


Figura 4.40: Curvas de fotocorrente realizadas em ambiente de vácuo, tomadas em (a) $T = 15 \text{ K}$ e (b) $T = 300 \text{ K}$ referente ao dispositivo de uma rede de nanofios. Curvas de decaimento referentes as curvas de fotocorrente relativa a (c) $T = 15 \text{ K}$ e (d) $T = 300 \text{ K}$. A curva sólida representa o ajuste feito utilizando a Eq. 4.5 do qual foi possível obter o tempo de recombinação (τ).

um tempo de relaxação muito maior para $T = 15 \text{ K}$ ($\tau = 1,6 \times 10^9 \text{ s}$) quando comparado ao tempo de relaxação referente a $T = 300 \text{ K}$ ($\tau = 1,02 \times 10^4 \text{ s}$). A fotocondutividade persistente no vácuo pode ser explicada pela dessorção de oxigênio que ocorre durante a iluminação com a luz UV [35]. Após serem dessorvidas, as moléculas de oxigênio têm uma probabilidade muito pequena de serem novamente adsorvidas pelo nanofio devido ao ambiente de baixa pressão. Uma vez que não existe uma grande quantidade de moléculas de oxigênio disponível no ambiente, quando a iluminação com a luz UV é retirada a corrente não volta ao seu valor inicial até que uma baixa pressão seja mantida.

Por último foram realizadas medidas de fotocorrente em alta temperatura para o dispositivo de um nanofio. A Fig. 4.41 exhibe as curvas de fotocorrente em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio em temperaturas a partir de 300 K . As medidas foram realizadas mantendo o mesmo procedimento que as anteriores, isto é, com

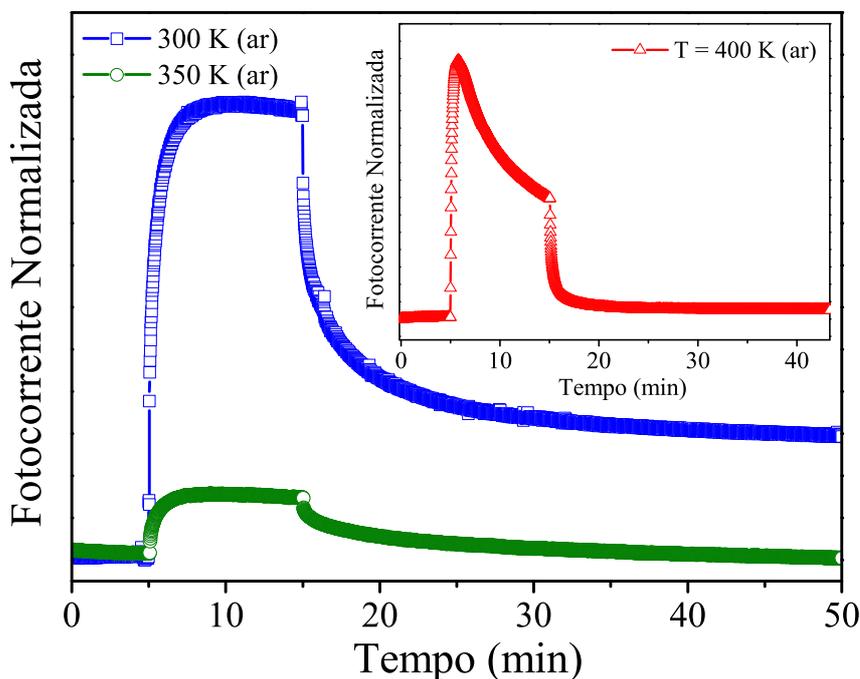


Figura 4.41: Curvas de fotocorrente em função da temperatura para o dispositivo de um nanofio em altas temperaturas: $T = 300\text{ K}$, $T = 350\text{ K}$ e $T = 400\text{ K}$. As medidas foram realizadas com aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV cuja duração foi de 10 minutos .

aplicação de 1 V e pulsos com a luz UV com duração de 10 minutos . Para $T = 300\text{ K}$ e $T = 350\text{ K}$ observa-se que durante a iluminação com a luz UV, a corrente praticamente se mantém constante enquanto que para $T = 400\text{ K}$, a corrente diminui com o tempo durante a exposição com UV. Na Fig. 4.42 (a) encontram-se as respectivas curvas de decaimento para $T = 300\text{ K}$ e 350 K e na Fig. 4.42 (b) a curva de decaimento para $T = 400\text{ K}$. A curva vermelha representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. 4.5. Verifica-se que só foi possível ajustar de forma satisfatória as curvas referentes a $T = 300\text{ K}$ e $T = 350\text{ K}$. Na Fig. 4.42 (b) é possível observar que para $T = 400\text{ K}$ os dados não se ajustam de forma satisfatória e além disso observa-se que nesta temperatura a fotocondutividade persistente é aparentemente destruída.

O modelo ilustrado na Fig. 2.15 pode ser utilizado para explicar os resultados obtidos. Como foi visto, após a fotoexcitação com luz UV, a condutividade da amostra aumenta e a maior parte do aumento da fotocondutividade persiste (somente para $T = 300\text{ K}$ e $T = 350\text{ K}$) mesmo depois que a iluminação UV é desligada. O processo de recombinação requer que uma barreira térmica (E_C) seja superada. Para o caso em que essa barreira é muito maior que $k_B T$ ($E_C \gg k_B T$), a recombinação pode ser muito lenta e pode durar horas,

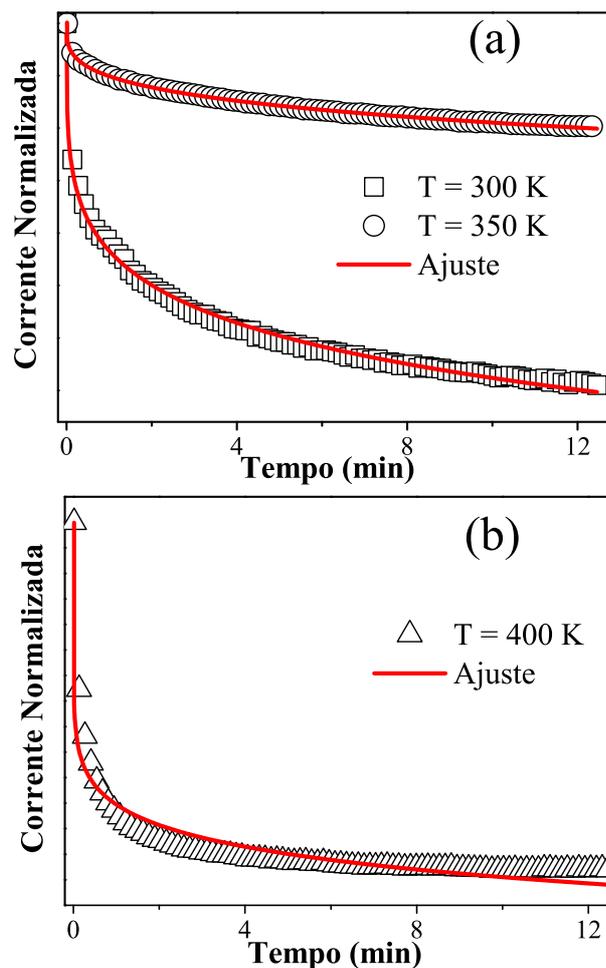


Figura 4.42: (a) Curvas de decaimento referentes às medidas realizadas em $T = 300\text{ K}$ e $T = 350\text{ K}$, do dispositivo de um nanofio, seguidas de seus respectivos ajustes utilizando a Eq. 4.5, onde foi observado um bom ajuste entre os pontos experimentais e o modelo. Em (b) encontra-se a curva de decaimento em $T = 400\text{ K}$, nesta o ajuste com a Eq. 4.5 não se dá de maneira satisfatória.

desde que os portadores excitados não consigam superar a barreira de captura térmica [27]. O efeito PPC pode ser destruído quando a amostra é aquecida para temperaturas maiores nas quais os portadores possuem energia térmica suficiente para vencer a barreira de captura. Isso pode explicar o fato de mesmo com a luz UV iluminando a amostra, em $T = 400\text{ K}$, há uma diminuição da corrente elétrica.

Em resumo, foi discutido que alguns autores atribuem a origem do efeito PPC a um efeito microestrutural e que surge devido a defeitos meta-estáveis localizados no *gap* do material enquanto que outros autores atribuem o surgimento do PPC a efeito de superfície, região pela qual moléculas de oxigênio são adsorvidas gerando uma curvatura nas bandas de energia do material (SBB). Neste trabalho verificou-se que o efeito PPC aparece tanto em um nanofio quanto em uma rede de nanofios. No caso de uma rede de nanofios o efeito

PPC só foi observado quando os experimentos foram realizados sob vácuo, uma vez que em condições ambiente a junção nanofio-nanofio interfere de forma acentuada na corrente elétrica de uma rede de nanofios. Porém, somente no dispositivo de um único nanofio, o efeito PPC foi observado também em condições de alta temperatura.

Destes resultados pode-se concluir que o efeito PPC, observado nos nanofios de SnO_2 , apresenta uma dependência das condições em que se analisa tal efeito. Foi observado que os nanofios de SnO_2 apresentam um defeito meta-estável, que só influencia o transporte eletrônico na região de baixa temperatura ($T < 100 \text{ K}$), ou seja, região na qual este defeito se torna ativo (visto em medidas de fotoluminescência). Foi observado também que tanto o dispositivo de um nanofio quanto o de rede de nanofios apresentam PPC quando analisados em condições de vácuo ficando claro que o efeito de superfície é uma explicação plausível para descrever a origem do efeito, já que em vácuo, a quantidade de moléculas de O_2 é reduzida, e assim a corrente não volta a seu valor inicial. Porém, vale destacar que as amostras de SnO_2 apresentaram outros dois defeitos ativos em todo intervalo de temperatura e estes podem ser os responsáveis pela adsorção das moléculas de O_2 .

Conclusões

Neste trabalho foi possível sintetizar nanofios monocristalinos de SnO₂ puro e dopados com Sb altamente cristalinos utilizando um método de baixo custo (VLS) quando comparado aos métodos mais complexos como MBE. A dopagem foi efetuada com apenas um estado de oxidação (estado Sb⁵⁺). Análise de DRX e espectroscopia Raman mostraram características típicas da fase rutila dos SnO₂ com simetria tetragonal e grupo espacial P42/mnm. Uma vez que não foi observado mudanças significativas nos parâmetros de rede em função do aumento do nível de dopagem, observou-se que a dopagem com Sb parece não afetar fortemente a estrutura do SnO₂. Além disso, todas as amostras dopadas exibiram modos vibracionais adicionais centrados em 242 cm⁻¹ e 284 cm⁻¹, não observado nas amostras puras. Estes modos surgiram devido a um efeito de desordem local, causado pela incorporação de Sb na rede do SnO₂, resultando na quebra das regras de seleção Raman.

Os nanofios de ATO apresentaram um leve aumento no valor do *gap* de energia (\sim 3,40 - 3,66 eV) quando comparados ao *gap* da amostra pura (3,3 eV). O resultado é consistente com o modelo de Burstein-Moss o qual descreve o deslocamento do limite de absorção em virtude do aumento da densidade de portadores de carga. Experimentos de fotoluminescência, revelaram que as amostras de SnO₂ são compostas de três centros emissores relacionados a vacâncias de oxigênio, V₀⁺ (vermelho), (V₀⁺)_{iso} (amarelo/laranja) e V₀⁺⁺ (verde). O centro emissor verde torna-se ativo somente abaixo de T = 100 K. As amostras de ATO apresentaram somente dois centros emissores: o centro emissor vermelho (V₀⁺) também presente na amostra pura e um centro emissor azul-violeta relacionados a dopagem localizado em \sim 2,58 - 2,84 eV.

Duas configurações de dispositivos ôhmicos foram estudadas: dispositivos de um nanofio e dispositivos construídos na forma de rede de nanofios. As amostras de SnO₂ puro apresentaram um comportamento típico de um material semicondutor enquanto que as amostras de ATO apresentaram uma transição de um estado isolante (dR/dT < 0) para um estado metálico (dR/dT > 0) em torno de 90 - 170 K dependendo do nível de dopagem. Além disso verificou-se que os nanofios dopados com Sb apresentaram um valor de resistividade menor em algumas ordens de grandeza quando comparada a resistividade da

amostra pura. Esse comportamento foi observado tanto em uma rede de nanofios quanto em um único nanofio.

A fase semicondutora dos nanofios foi caracterizada por dois mecanismos de condução eletrônica: ativação térmica (predominante em alta temperatura, $T > 100$ K) e *hopping* de alcance variável (predominante na região $T < 90$ K). Dos ajustes baseados no modelo de ativação térmica foi possível extrair a energia de ativação dos nanofios de SnO₂ (11 - 22 meV); na região de baixa temperatura foi possível obter a densidade de estados no nível de Fermi e o valor do comprimento médio de *hopping* ($R_{hop} = 1,85 - 1,94$ nm). A fase metálica foi caracterizada por espalhamento elétron-elétron e elétron-fônon sendo a última predominante em altas temperaturas (levando à temperatura de Debye para as amostras: $\Theta_D = 602 - 657$ K em acordo com a literatura). Todas as amostras dopadas foram caracterizada por níveis de dopagem acima do limite de Mott ($n_c^{Mott} = 6,7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$) cumprindo assim o critério de Mott para observação da transição metal-isolante baseada na interação elétron-elétron. Análises envolvendo correções quânticas indicaram o mecanismo de espalhamento elétron-elétron como sendo o processo de espalhamento dominante nas amostras dopadas.

A fotocondutividade persistente (PPC) foi observada tanto em um nanofio quanto em uma rede de nanofios de SnO₂. No caso de uma rede de nanofios o efeito PPC somente foi observado sob vácuo, uma vez que em condições ambientes as junções nanofio-nanofio interferem de forma acentuada na corrente elétrica de uma rede de nanofios. Porém, somente no dispositivo de um nanofio esse efeito foi observado também em condições de alta temperatura. Os resultados indicaram que o dispositivo de rede de nanofios é o mais apropriado para ser utilizado como um fotodetector de UV uma vez que este apresentou um tempo de resposta menor ($\tau = 52$ s) do que o dispositivo de um único nanofio ($\tau = 4,57 \times 10^4$ s).

O efeito PPC foi associado à efeitos de superfície, região na qual moléculas de oxigênio são adsorvidas gerando uma curvatura nas bandas de energia do material. O gráfico de Arrhenius indicou dois valores de energia de ativação, um para $T > 100$ K e outro para $T < 100$ K. A energia de ativação para $T < 100$ K (7 meV) é consistente com o valor pequeno obtido nas medidas de fotoluminescência para o centro emissor verde (3 meV). Para a região de alta temperatura ($T > 100$ K) observou-se um valor maior de energia de ativação (220 meV).

Referências

- [1] Brus, B., Springer Handbook of Nanotechnology (Springer, New York, 2010).
- [2] Zhai, T.; Yao, J., One-Dimensional Nanostructures: Principles and Applications (John Wiley e Sons, 2012).
- [3] Brus, L., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, The Journal of Physical Chemistry 90, 2555-2560 (1986).
- [4] El-Sayed, M. A., Small is different: shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals, Accounts of chemical research 37, 326-333 (2004).
- [5] Kamimura, H. et al., Optoelectronic characteristics of single InP nanowire grown from solid source, Materials Research Express 2, 045012 (2015).
- [6] Wang, Z. L., Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices (Springer, New York, 2006).
- [7] Duan, X. and Lieber, C. M., General synthesis of compound semiconductor nanowires, Advanced Materials 12, 298-302 (2000).
- [8] Wang, X. et al., Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices, Journal of Materials Chemistry 17, 711-720 (2007).
- [9] Yang, P., et al., Semiconductor nanowire: what's next?, Nano Letters 10, 1529-1536 (2010).
- [10] Fan, H. J. et al., Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth, Small 2, 700-717 (2006).
- [11] Joyce, H. et al., Process to grow nanowires controls key properties, SPIE Newsroom, 1776 (2009).
- [12] Wang, H., et al., Atomistics of vapour-liquid-solid nanowire growth, Nature communications 4, 1956 (2013).
- [13] Shakthivel, D. and Raghavan, S., Vapor-liquid-solid growth of Si nanowires: A kinetic analysis, Journal of Applied Physics 112, 024317 (2012).
- [14] Huang, H. et al., Metal oxide nanowire transistors, Journal of Materials Chemistry 22, 13428-13445 (2012).
- [15] Zhi, C. Y. et al., Synthesis of semiconductor nanowires by annealing, Applied Physics Letters 85, 1802-1804 (2004).
- [16] LU, H. F. et al., Preparation of ATO nanorods and electrical resistivity analysis, Materials Letters 68, 237-239 (2012).

-
- [17] Wan, Q. et al., Transparent metallic Sb-doped SnO₂ nanowires, *Applied Physics Letters* 90, 222107 (2007).
- [18] Wan, Q. et al., Doping-Dependent Electrical Characteristics of SnO₂ Nanowires, *Small* 4 451-454 (2008).
- [19] Wan, Q. and Wang, T.H., Single-crystalline Sb-doped SnO₂ nanowires: synthesis and gas sensor application, *Chemical Communications*, 3841-3843 (2005).
- [20] LI, Y.-Q. et al., Facile synthesis of antimony-doped tin oxide nanoparticles by a polymer-pyrolysis method, *Materials Research Bulletin* 45, 677-681 (2010).
- [21] Zhukova, A. A. et al., Influence of antimony doping on structure and conductivity of tin oxide whiskers, *Thin Solid Films* 518, 1359-1362 (2009).
- [22] Klamchuen, A. et al., Crucial role of doping dynamics on transport properties of Sb-doped SnO₂ nanowires, *Applied Physics Letters* 95, 053105 (2009).
- [23] Gantmakher, V. F., *Electrons and Disorder in Solids* (Oxford University Press, New York, 2005).
- [24] Pacchioni, G., Oxygen vacancy: the invisible agent on oxide surfaces, *ChemPhysChem* 4, 1041-1047 (2003).
- [25] Kevane, C. J., Oxygen vacancies and electrical conduction in metal oxides, *Physical Review* 133, A1431 (1964).
- [26] Schaub, R. et al., Oxygen-mediated diffusion of oxygen vacancies on the TiO₂ (110) surface, *Science* 299, 377-379 (2003).
- [27] Schubert, E. F., *Doping in III-V semiconductors* (Cambridge University Press, New York, 2005).
- [28] Yin, Z. G. et al., Persistent photoconductivity in ZnO nanostructures induced by surface oxygen vacancy, *Physica Status Solidi RRL* 6, 117-119 (2012).
- [29] Laiho, R. et al., Persistent photoconductivity and electron paramagnetic resonance in zinc oxide ceramics, *Journal of Applied Physics* 106, 013712 (2009).
- [30] Bayan, S., et al., Enhancement of persistent photoconductivity of ZnO nanorods under polyvinyl alcohol encapsulation, *Materials Science in Semiconductor Processing* 24, 200-207 (2014).
- [31] Viana, E. R. et al., Photoluminescence and high-temperature persistent photoconductivity experiments in SnO₂ nanobelts, *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 7844-7849 (2013).
- [32] Brinzari, V., Mechanism of band gap persistent photoconductivity (PPC) in SnO₂ nanocrystalline films: Nature of local states, simulation of PPC and comparison with experiment, *Applied Surface Science* 411, 437-448 (2017).
- [33] Lany, S. and Zunger, A., Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors, *Physical Review B* 72, 035215 (2005).
- [34] Prades, J. D. et al., The effects of electron-hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires, *Nanotechnology* 19, 465501 (2008).

-
- [35] Bao, J. et al., Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires, *Nanoscale Research Letters* 6, 404 (2011).
- [36] Edwards, P. P. et al., A perspective on the metal-nonmetal transition, *Solid State Physics* 52, 229-338 (1999).
- [37] Kravchenko, S. V. and Sarachik, M. P., Metal-insulator transition in two-dimensional electron systems, *Reports on Progress in Physics* 67, 1 (2004).
- [38] Mott, N. F., Metal-insulator transition, *Reviews of Modern Physics* 40, 677 (1968).
- [39] Mott, N. F., *Metal-insulator transitions* (London: Taylor & Francis, 1990).
- [40] Anderson, P. W., Absence of diffusion in certain random lattices, *Physical Review* 109, 1492 (1958).
- [41] Belitz, D. and Kirkpatrick, T. R., The anderson-mott transition, *Reviews of modern physics* 66, 261 (1994).
- [42] Evers, F. and Mirlin, A. D., Anderson transitions, *Reviews of Modern Physics* 80, 1355 (2008).
- [43] Yang, Z. et al., Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions, *Annual Review of Materials Research* 41, 337-367 (2011).
- [44] Priyadarshini, D. M. et al., Effect of annealing ambient on SnO₂ thin film transistors, *Applied Surface Science* 418, 414-417 (2017).
- [45] Snaith, H. J. and Ducati, C., SnO₂-based dye-sensitized hybrid solar cells exhibiting near unity absorbed photon-to-electron conversion efficiency, *Nano letters* 10, 1259-1265 (2010).
- [46] Kumar, Manjeet et al., SnO₂ based sensors with improved sensitivity and response-recovery time, *Ceramics International* 40, 8411-8418 (2014).
- [47] Batzill, M. and Diebold, U., The surface and materials science of tin oxide, *Progress in surface science* 79, 47-154 (2005).
- [48] Coutts, T. J. et al., Characterization of transparent conducting oxides, *Mrs Bulletin* 25, 58-65 (2000).
- [49] Freeman, A. J. et al., Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides, *MRS bulletin* 25, 45-51 (2000).
- [50] Gordon, R. G., Criteria for choosing transparent conductors, *MRS bulletin* 25, 52-57 (2000).
- [51] Presley, R. E. et al., Tin oxide transparent thin-film transistors, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37, 2810 (2004).
- [52] Chopra, K. L. et al., Transparent conductors - A status review, *Thin solid films* 102, 1-46 (1983).
- [53] Kiliç, C. and Zunger A., Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂, *Physical Review Letters* 88, 095501 (2002).
- [54] Lewis, B. et al., Applications and processing of transparent conducting oxides, *MRS bulletin* 25, 22-27 (2000).

- [55] Trani, F. et al., Density functional study of oxygen vacancies at the SnO₂ surface and subsurface sites, *Physical Review B* 77, 245410 (2008).
- [56] Comini, E. et al., UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures, *Sensors and Actuators B: Chemical* 78, 73-77 (2001).
- [57] Kolmakov, A. et al., Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors, *Advanced Materials* 15, 997-1000 (2003).
- [58] Trani, F. et al., Role of surface oxygen vacancies in photoluminescence of tin dioxide nanobelts, *Microelectronics Journal* 40, 236-238 (2009).
- [59] Robertson, J., Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12, 4767 (1979).
- [60] Momma, K. and Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of applied crystallography* 44, 1272-1276 (2011).
- [61] Mishra, K. C. et al., Electronic structure of antimony-doped tin oxide, *Physical Review B* 51, 13972 (1995).
- [62] Li, Z.Q. et al., Electronic structure and optical properties of Sb-doped SnO₂, *Journal of Applied Physics* 106, 083701 (2009).
- [63] Zainullina, V. M., Electronic structure, chemical bonding and properties of Sn_{1-x}M_xO₂, M= As, Sb, Bi, V, Nb, Ta (0.0 ≤ x ≤ 0.25) *Physica B: Condensed Matter* 391, 280-285 (2007).
- [64] Cox, P. A. et al., Surface properties of antimony doped tin (IV) oxide: a study by electron spectroscopy, *Surface Science* 123, 179-203 (1982).
- [65] Egdell, R. G., The surface chemistry of tin (IV) oxide: defects, doping and conductivity, *Materials Science Monographs* 81, 527-569 (1995).
- [66] Hu, J. et al., Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes, *Accounts of Chemical Research*, 32, 435-445 (1999).
- [67] McCluskey, M. D. and Haller, E. E., *Dopants and defects in semiconductors* (CRC Press, New York, 2012).
- [68] Kittel, C., *Introdução à Física do estado sólido* (Grupo Gen-LTC, Rio de Janeiro, 2013).
- [69] Yu, P. Y. and Cardona, M., *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties* (Springer, Germany, 1996).
- [70] Schroder, Dieter K., *Semiconductor material and device characterization* (John Wiley & Sons 2006).
- [71] Ferry, D. K.; Goodnick, S. M.; Bird, J., *Transport in Nanostructures* (Cambridge University Press, New York, 2009).
- [72] Chiquito, Adenilson J and Lanciotti Jr, Francesco, Super-redes semicondutoras: um laboratório de mecânica quântica, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 26, 315-322 (2004).
- [73] Singh, Jasprit, Effect of structural disorder on electronic states in GaAs/AlGaAs quantum wires, *Applied physics letters* 59, 3142-3144 (1991).

-
- [74] Kamimura, H. Nanofos de Ge: síntese e dispositivos. Dissertação, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [75] Tessler, N. et al., Charge transport in disordered organic materials and its relevance to thin-film devices: a tutorial review, *Advanced Materials* 21, 2741-2761 (2009).
- [76] Ferry, D. K., *Semiconductor transport* (Taylor e Francis, London, 2000).
- [77] Olívia, M. B., Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos. Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [78] Oliveira, Ivan S. e Jesus, V. L. B., *Introdução a Física do Estado Sólido* (Livraria da Física, São Paulo, 2011)
- [79] Zallen, R., *The physics of amorphous solids* (John Wiley e Sons, New York, 1983.)
- [80] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., *Física do estado sólido* (Cengage Learning, 2011.)
- [81] Bergmann, G., Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons, *Physics Reports* 107, 1-58 (1984).
- [82] Fuzari, E. P. A., Estudo de mecanismos de transporte em nanofios de óxido de índio dopado com estanho. Tese, Universidade Estadual Paulista, 2014.
- [83] Datta, S., *Electronic transport in mesoscopic systems* (Cambridge university press, 1997)
- [84] Nissen, P. D., *Characterization of InAs Nanowires by Electron Transport Measurements*. Thesis, Niels Bohr Institute, 2009.
- [85] Herranz, G. et al., Weak localization effects in some metallic perovskites, *The European Physical Journal B* 40, 439-444 (2004).
- [86] Amorim, C. A. et al., Weak localization and electron-electron scattering in fluorine-doped SnO₂ random nanobelt thin films, *Journal of Chemistry of Solids* 75, 583-587 (2014).
- [87] Chiquito, A. J. et al., One-dimensional character of Sn doped In₂O₃ nanowires probed by magnetotransport measurements, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 045106 (2008).
- [88] Anderson, P. W., Absence of diffusion in certain random lattices, *Physical review* 109, 1492 (1958).
- [89] Mizutani, Uichiro, *Introduction to the electron theory of metals* (Cambridge University Press, New York, 2001).
- [90] Ziman, J. M., *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids* (Oxford university press, 2001).
- [91] Manasreh, Omar, *Introduction to nanomaterials and devices* (John Wiley e Sons, New Jersey, 2011).
- [92] Ursaki, V. V. et al., Persistent photoconductivity and optical quenching of photocurrent in GaN layers under dual excitation, *Journal of applied physics* 94, 3875-3882 (2003).
- [93] Yadav, S. et al., Structural and luminescence properties of GaN nanowires grown using cobalt phthalocyanine as catalyst, *Journal of Applied Physics* 118, 225703 (2015).

-
- [94] Rezende, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos* (Ed. Livraria da Física, 2004).
- [95] Sze, S. M. and Ng, K. K., *Physics of semiconductor devices* (John Wiley e sons, New Jersey, 2007).
- [96] Bardeen, J., Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact, *Physical Review* 71, 717 (1947).
- [97] Guo, J.D. et al., Study of Schottky barriers on n-type GaN grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *Applied physics letters* 67, 2657-2659 (1995).
- [98] Rhoderick, E. H. et al., Metal-semiconductor contacts, *IEE Proceedings* 129, 1 (1982).
- [99] Wagner, R. S. and Ellis, W. C., Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Applied Physics Letters* 4, 89-90 (1964).
- [100] Wu, Y. and Yang, P., Direct observation of vapor- liquid- solid nanowire growth, *Journal of the American Chemical Society* 123, 3165-3166 (2001).
- [101] HUANG, Y.; TU, King-Ning, *Silicon and Silicide Nanowires: Applications, Fabrication, and Properties* (CRC Press, 2016).
- [102] Cao, G.; *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications* (Imperial college press, 2014).
- [103] Rietveld, H., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71 (1969).
- [104] Pecharsky, V. K. and Zavalij, P. Y., *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials* (Springer, New York, 2008).
- [105] Larson, A. C.; Von D., Robert, B., *General Structure Analysis System (GSAS)* (LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico).
- [106] Toby, B. H., EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *Journal of applied crystallography* 34, 210-213 (2001).
- [107] Fairley, N. and Carrick, A. et al., *The casa cookbook*, Acolyte Science Cheshire 1 (2005).
- [108] Fairley, N., *CasaXPS manual 2.3. 15: Introduction to XPS and AES*, Casa Software (2009).
- [109] Amorim, C. A , *Propriedades de transporte em óxidos condutores transparentes (TCOs): In₂O₃, SnO₂ e SnO₂*: F. Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [110] Berengue, O. M. and Chiquito, A. J., Direct evidence of traps controlling the carriers transport in SnO₂ nanobelts, *Journal of Semiconductors* 38, 122001 (2017).
- [111] Hall, E. H., On a new action of the magnet on electric currents, *American Journal of Mathematics* 2, 287-292 (1879).
- [112] Maurity, A. J. S. et al., Construção de um sistema de caracterização das propriedades de transporte de filmes finos pelo efeito Hall, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 34, 1-8 (2012).
- [113] van der Pauw, L. J., A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Rep.* 13, 1-9 (1958).

- [114] Zhu, Z. et. al., Vapor-solid-solid grown Ge nanowires at integrated circuit compatible temperature by molecular beam epitaxy, *Journal of Applied Physics* 122, 094304 (2017).
- [115] McCarthy, G. J. and Welton, J. M., X-ray diffraction data for SnO₂. An illustration of the new powder data evaluation methods, *Powder Diffraction* 4, 156-159 (1989).
- [116] Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, 1978)
- [117] Thangaraju, B., Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor, *Thin Solid Films* 402, 71-78 (2002).
- [118] Kim, H. and Pique A., Transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 84, 218-220 (2004).
- [119] Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* 32, 751-767 (1976).
- [120] Dieguez, A. et al., The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles, *Journal of Applied Physics* 90, 1550-1557 (2001).
- [121] Peercy, P. S. and Morosin, B., Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO₂, *Physical Review B* 7, 2779 (1973).
- [122] Hieu, V. N. et al., A facile thermal evaporation route for large-area synthesis of tin oxide nanowires: Characterizations and their use for liquid petroleum gas sensor, *Current Applied Physics* 10, 636-641 (2010).
- [123] Wang, W. et al. Synthesis and Raman scattering study of rutile SnO₂ nanowires, *Journal of Applied Physics* 92, 2740-2742 (2002).
- [124] Chen, Y. J. et al., Linear ethanol sensing of SnO₂ nanorods with extremely high sensitivity, *Applied physics letters* 88, 083105 (2006).
- [125] Zheng, M. J. et al., Preparation and structural characterization of nanocrystalline SnO₂ powders, *Applied Physics A* 81, 721-723 (2005).
- [126] Zhou, J. X. et al., Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO₂ nanowires, *Solid State Communications* 138, 242-246 (2006).
- [127] Rumyantseva, M. N. et al., Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂: correlation with gas sensor performances, *Chemistry of materials* 17, 893-901 (2005).
- [128] Kim, C.-Y. and Riu, D.-H., Raman scattering, electrical and optical properties of fluorine-doped tin oxide thin films with (200) and (301) preferred orientation, *Materials Chemistry and Physics* 148, 810-817 (2014).
- [129] Bonu, V. et al., Invoking forbidden modes in SnO₂ nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 46, 1037-1040 (2015).
- [130] Stroppa, D. G. et al., Unveiling the chemical and morphological features of Sb- SnO₂ nanocrystals by the combined use of high-resolution transmission electron microscopy and ab initio surface energy calculations, *Journal of the American Chemical Society* 131, 14544-14548 (2009).
- [131] Terrier, C. et al., Electrical and optical properties of Sb: SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method, *Thin solid films* 295, 95-100 (1997).

- [132] Terrier, C. et al., Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique, *Thin solid films* 263, 37-41 (1995).
- [133] Watts, John F and Wolstenholme, John; *An introduction to surface analysis by XPS and AES* (Wiley-VCH, UK, 2003)
- [134] Chen, Xiao-Ting et al., A facile one-pot reduction method for the preparation of a SnO/SnO₂/GNS composite for high performance lithium ion batteries, *Dalton Transactions* 43, 3137-3143 (2014).
- [135] Sudhanshu, S., et al, Preparation and electrochemical properties of nanoporous transparent antimony-doped tin oxide (ATO) coatings, *Journal of Materials Chemistry A* 1, 699-706 (2013).
- [136] Volosin, A. M. et al., One-pot synthesis of highly mesoporous antimony-doped tin oxide from interpenetrating inorganic/organic networks, *Journal of Materials Chemistry* 21, 13232-13240 (2011).
- [137] Naumkin, A. V. et al., Nist database. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/>> (acesado em 20 de Julho 2018).
- [138] Disponível em <<https://www.xpsfitting.com/search?q=Sb>> (acesado em 20 de Julho 2018) .
- [139] Szczuko, D., et al., XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂, *Applied Surface Science* 179, 301-306 (2001).
- [140] Egdell, R.G., et al., Antimony-doped tin (IV) oxide: surface composition and electronic structure, *Journal of Solid State Chemistry* 51, 345-354 (1984).
- [141] Slater, B. et al., Study of surface segregation of antimony on SnO₂ surfaces by computer simulation techniques, *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 10644-10650 (1999).
- [142] Kar, Ayan et al., Growth and properties of tin oxide nanowires and the effect of annealing conditions, *Semiconductor Science and Technology* 25, 024012 (2010).
- [143] Kar, Ayan et al., Tailoring the surface properties and carrier dynamics in SnO₂ nanowires, *Nanotechnology* 22, 285709 (2011).
- [144] Santos, N. F. et al., Luminescence studies on SnO₂ and SnO₂: Eu nanocrystals grown by laser assisted flow deposition, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 13512-13519 (2015).
- [145] Jeong, J. et al., Photoluminescence properties of SnO₂ thin films grown by thermal CVD, *Solid State Communications* 127, 595-597 (2003).
- [146] Chang, S. S. et al., Characteristics of SnO₂ annealed in reducing atmosphere, *Ceramics international* 31, 405-410 (2005).
- [147] Arai, T. et al., Synthesis and Photoluminescence Properties of SnO₂ Nanopowder, *Japanese Journal of Applied Physics* 51, 105002 (2012).
- [148] Feng, X. et al., Effect of annealing on the structural and UV photoluminescence properties of Sb-doped SnO₂ films deposited on Al₂O₃ (0001) substrates by RF magnetron sputtering, *Optical Engineering* 53, 117111 (2014).

-
- [149] Ma, J. et al., UV-violet photoluminescence emitted from SnO₂: Sb thin films at different temperature, *Materials Letters* 59, 2142-2145 (2005).
- [150] Rana, M. P. S. et al., Band gap engineering and low temperature transport phenomenon in highly conducting antimony doped tin oxide thin films, *Ceramics International* 42, 5932-5941 (2016).
- [151] Sundaram, K. B. and Bhagavat, G. K., Optical absorption studies on tin oxide films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 14, 921 (1981).
- [152] Rana, M. P. S. et al., Influence of electronic excitations on structural, optical and electrical properties of undoped and antimony doped tin oxide thin films, *Thin Solid Films* 616, 34-42 (2016).
- [153] Dalui, S. et al., Structural, electrical and magnetic studies of Co: SnO₂ and (Co, Mo): SnO₂ films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science* 278, 127-131 (2013).
- [154] Shanthi, E. et al., Dopant effects in sprayed tin oxide films, *Thin Solid Films* 88, 93-100 (1982).
- [155] Stjerna, B. et al., Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo, *Journal of Applied Physics* 76, 3797-3817 (1994).
- [156] Jiang, J. et al., Shift of optical absorption edge in SnO₂ films with high concentrations of nitrogen grown by chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 119, 245703 (2016).
- [157] Burstein, E. et al., Anomalous optical absorption limit in InSb, *Physical Review* 93, 632 (1954).
- [158] Moss, T. S. et al., The interpretation of the properties of indium antimonide, *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67, 775 (1954).
- [159] Tauc, J., Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin* 3, 37-46 (1968).
- [160] Xiao, X. et al., Optical and electrical properties of SnO₂: Sb thin films deposited by oblique angle deposition, *Applied Surface Science* 256, 1636-1640 (2010).
- [161] Serin, T. et al., Electron-electron interactions in Sb-doped SnO₂ thin films, *Journal of electronic materials* 39, 1152-1158 (2010).
- [162] Ke, Chang et al., Thickness-Induced Metal-Insulator Transition in Sb-doped SnO₂ Ultrathin Films: The Role of Quantum Confinement, *Scientific reports* 5, 17424 (2015).
- [163] Viana, E.R. et al., 3D hopping conduction in SnO₂ nanobelts, *Physica Status Solidi RRL* 6, 262-264 (2012).
- [164] Melzi, A. L. R and Chiquito, A. J., The interplay between Arrhenius and hopping conduction mechanisms in a percolating nanowire network, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49, 315303 (2016).
- [165] Lee, P. A. and Ramakrishnan, T. V., Disordered electronic systems, *Reviews of Modern Physics* 57, 287 (1985).

-
- [166] Ajimsha, R. S. et al., Quantum corrections to low temperature electrical conductivity in Dy doped ZnO, *Thin films* 589, 521-525 (2015).
- [167] Dai, P. et al., Electrical conductivity of metallic Si: B near the metal-insulator transition, *Physical Review B* 45, 3984 (1992).
- [168] Rundel, R., *Technical guide to Peak Fit, nonlinear curve-fitting software*, Jandel Scientific, California (1991).
- [169] Bachmann, K. J. et al., The low temperature heat capacities of SnO₂ and In₂O₃, *Physica status solidi* 67, K39-K42 (1981).
- [170] Turkes, P. et al. Thermal conductivity of SnO₂ single crystals, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 26, 4941 (1980).
- [171] Laiho, R. et al., Persistent photoconductivity of ZnO, *Physica B: Condensed Matter* 404, 4787-4790 (2009).
- [172] Sinha, S. K. et al. Effect of Al doping on structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films synthesized by pulsed laser deposition, *Philosophical Magazine* 94, 3507-3521 (2014).
- [173] Chen, Y. F. et al., Kinetics of optically generated defects in hydrogenated amorphous silicon, *Physical Review B* 44, 12748 (1991).
- [174] Wu, Na et al., Persistent photoconductivity in perylene diimide nanofiber materials, *ACS Energy Letters* 1, 906-912 (2016).
- [175] Abelenda, A. et al., Anomalous persistent photoconductivity in Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 137, 164-168 (2015).
- [176] Gonzalez, J. C. et al., Hopping conduction and persistent photoconductivity in Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 46, 155107 (2013).
- [177] Lien, D.-H. et al., Surface effects in metal oxide-based nanodevices, *Nanoscale* 7, 19874-19884 (2015).
- [178] Zhang, Z. et al., Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces, *Chemical reviews* 112, 5520-5551 (2012).
- [179] Chen, C.-Y. et al., Probing surface band bending of surface-engineered metal oxide nanowires, *ACS nano* 6, 9366-9372 (2012).
- [180] Alsultany, F. H. et al., A high-sensitivity, fast-response, rapid-recovery UV photodetector fabricated based on catalyst-free growth of ZnO nanowire networks on glass substrate, *Optical Materials* 60 30-37 (2016).
- [181] Zou, Y. et al., Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: A review, *Sensors* 18, 2072 (2018).
- [182] Chen, C.-Y. et al., Enhanced recovery speed of nanostructured ZnO photodetectors using nanobelt networks, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 18, 1807-1811 (2012).