

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

*Propriedades de Transporte em Óxidos
Condutores Transparentes (TCOs):
 In_2O_3 , SnO_2 e $SnO_2:F$*

Cleber Alexandre de Amorim
Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos, Março de 2014

Cleber Alexandre de Amorim

*Propriedades de Transporte em Óxidos
Condutores Transparentes (TCOs):
 In_2O_3 , SnO_2 e $SnO_2:F$*

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

Orientador:
Prof. Dr. Adenilson J. Chiquito

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

São Carlos
Março/2014

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

A524pt

Amorim, Cleber Alexandre de.

Propriedades de transporte em óxidos condutores transparentes (TCOs) : In_2O_3 , SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{F}$ / Cleber Alexandre de Amorim. -- São Carlos : UFSCar, 2014. 138 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Física da matéria condensada. 2. Nanofios semicondutores. 3. Óxido de estanho. 4. Caracterização elétrica. 5. Transporte eletrônico. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

Cleber Alexandre de Amorim

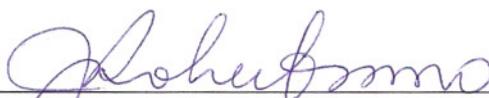
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 14 de Março de 2014

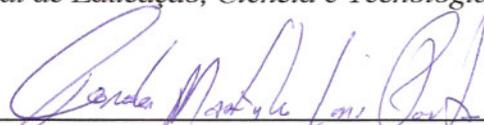
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. João Roberto Moro
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Universidade Estadual Paulista – Bauru



Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Filippo Ghiglieno
Universidade Federal de São Carlos - DF

A meus avós: Dalva, Helena, Manoel e Vicente.

Agradecimentos

A meus pais, Walter e Diomara que sempre me incentivaram a buscar meus sonhos e me apoiaram em tudo que sempre busquei em minha vida. E mesmo sem entender o que faço realmente sempre estiveram do meu lado.

À minha esposa Kate, que sempre esteve ao meu lado e participou de todas as minhas crises de nervosismo. Por todo amor.

A meu filho Edu, que veio neste último ano agraciar minha vida e me dar mais ânimo na fase final deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adenilson José Chiquito que me apoiou desde o início do projeto, e é a base de todo o conhecimento que adquiri durante esta tese de doutorado.

Aos velhos amigos: Leandro, Roberta Roberto Cavallari, Márcio, Pablo, Flávio, Otávio, Leandro, Guilherme e Ricardo que mesmo distantes muito me apoiaram.

E ao novos amigos: André, Hanay, Luana, Sara, Riama, Rosana, Olivia, Éric, Tiago, Cleocir, Edgar e Ortega

Aos meus amigos por me incentivar, ajudar e apoiar em todas as fases deste trabalho.

Ao CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro, que juntos viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

Publicações

A seguir encontram-se relacionados os trabalhos desenvolvidos e publicados durante a execução desta Tese:

1. C. A. Amorim, C. J. Dalmaschio, E. R. Leite, A. J. Chiquito, *Fluorine doped SnO₂ (FTO) nanobelts: some data on electronic parameters*, Journal of Physics D: Applied Physics 47 (4) 045301, 2014
2. C. A. Amorim, C. J. Dalmaschio, A. L. Melzi, E. R. Leite, A. J. Chiquito, *Weak localization and electron–electron scattering in fluorine-doped SnO₂ random nanobelt thin films*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Available online 16 January 2014
3. H. Kamimura, R. A. Simon, O. M. Berengue, C. A. Amorim, A. J. Chiquito, E. R. Leite, *Surface States Influence in Al Schottky Barrier of Ge Nanowires*, MRS Online Proceedings Library 1510, mrsf12–1510–dd05–18, 2013
4. A. J. Chiquito, C. A. Amorim, O. M. Berengue, L. S. Araujo, E. P. Bernardo, E. R. Leite, *Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices*, Journal of Physics: Condensed Matter 24 (22), 225303, 2012
5. H. Kamimura, L. S. Araujo, O. M. Berengue, C. A. Amorim, A. J. Chiquito, E. R. Leite, *Growth and electrical characterization of semiconducting Ge nanowires*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 44 (7), 1776–1779, 2012
6. O. M. Berengue, C. A. Amorim, H. Kamimura, A. J. Chiquito, E. R. Leite, *Oxygen-induced metal–insulator-transition on single crystalline metal oxide wires*, Journal of Applied Physics 111 (1), 013713–013713-6, 2012
7. C. A. Amorim, O. M. Berengue, L. Araujo, E. R. Leite, A. J. Chiquito, *Gaussian distribution of Schottky barrier heights on SnO₂ nanowires*, MRS Proceedings 1406, mrsf11–1406–z18–54, 2012

8. C. A. Amorim, O. M. Berengue, H. Kamimura, E. R. Leite, A. J. Chiquito, *Measuring the mobility of single crystalline wires and its dependence on temperature and carrier density*, Journal of Physics: Condensed Matter 23 (20), 205803

Resumo

Neste trabalho foram estudadas algumas das características estruturais e de transporte em óxidos metálicos nanoestruturados sintetizados pelo mecanismo vapor-sólido (*VS*) com vistas à aplicação em dispositivos de alto desempenho. As nanoestruturas usadas [In_2O_3 , SnO_2 and SnO_2 dopado com flúor (*FTO*)] foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) e espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (*EDX*), comprovando o caráter monocristalino que pode ser obtido pelo método empregado para o processo de síntese. Quanto às propriedades de transporte eletrônico, um comportamento apresentou-se como uma propriedade geral em todas as amostras estudadas: o mecanismo de condução através de *hopping* de alcance variável. Invariavelmente esse tipo de condução é atribuído à presença de um pequeno grau de desordem eletrônica nas amostras, não suficiente para a localização de todos os portadores. Como resultado observável, as amostras comportaram-se como semicondutores. Especificamente, nas amostras de In_2O_3 , a análise da resistividade em função da temperatura permitiu a determinação de parâmetros como o comprimento de localização e, portanto, determinando a dimensionalidade do sistema eletrônico das amostras. Embora não dopadas intencionalmente, as amostras exibiram uma densidade de elétrons apreciável em função da quantidade de vacâncias de oxigênio. Experimentos realizados com microfitas, inéditos na literatura, forneceram dados sobre a mobilidade e densidade de portadores e sua dependência com a temperatura, determinando o processo de espalhamento predominante: por impurezas ionizadas (baixas temperaturas) e fônons acústicos (altas temperaturas). A abordagem usada evita erros comuns na extração de parâmetros cinéticos via dispositivos como transistores de efeito de campo, servindo como uma plataforma versátil para a investigação direta de propriedades eletrônicas em materiais em nanoescala. Amostras de SnO_2 , monocristalinas, não dopadas intencionalmente (e com pequena influência da presença de vacâncias) também mostraram comportamento semicondutor guiado pelo mecanismo hopping em uma ampla faixa de temperatura (60-300 K). Devido à observação da presença de uma barreira de potencial na superfície das amostras, uma análise detalhada da performance de junções metal-semicondutor (SnO_2) foi realizada usando diferentes abordagens: emissão termiônica, distribuição estatística (Gaussiana) de barreiras Schottky e modelo de dupla barreira Schottky. Destas, chegou-se a uma descrição bastante completa para o sistema, fornecendo parâmetros como altura de barreira ($\phi_B \sim 0,42$ eV) e fator de idealidade ($n \sim 1,05$) comparáveis a parâmetros obtidos em condições de ultra-alto-vácuo. Destes dispositivos foram construídos transistores de efeito de campo que apresentaram características interessantes para aplicações como, por exemplo, mobilidade de ~ 137 cm^2/Vs . Finalmente, exploraram-se amostras de *FTO* nas quais se pôde atuar sobre o nível de dopagem. As amostras apresentaram um caráter monocristalino e novamente um comportamento semicondutor foi evidenciado pelo mecanismo de condução *hopping*. Com a introdução de dopantes nos sítios de oxigênio, os dispositivos mostraram além do mecanismo semicondutor um efeito adicional quando uma dispersão de nanofitas foi usada: uma resistividade com coeficiente nega-

tivo de temperatura para $T < 15$ K. Mostramos que esse comportamento se encaixa na teoria de localização fraca quando o principal mecanismo de espalhamento é a interação elétron–elétron. Dispositivos com uma única nanofita têm uma chance muito menor para apresentar o mesmo comportamento em função de suas dimensões. Esse resultado é geral como sugerem os dados: somente a desordem intrínseca contribui para o mecanismo de transporte, enquanto que a desordem extrínseca, da dispersão de nanofitas, não contribui. Finalmente, transistores de efeito de campo foram construídos mostrando melhores parâmetros de mobilidade. Também, como um ponto forte deste trabalho, para todos os sistemas estudados determinou-se um parâmetro intrínseco aos materiais e somente estimado por cálculos teóricos na literatura: a densidade de estados, que de forma geral, pode ser usada como uma referência na literatura.

Abstract

In this work we studied some of the structural features and transport in nanostructured metal oxides synthesized by the vapor-solid mechanism (VS) aiming their application in high performance devices. The structural properties of the used samples [In_2O_3 , SnO_2 and SnO_2 doped with fluorine (*FTO*)] were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (*SEM*) and X-ray dispersive energy spectroscopy (*EDX*). All these techniques confirmed the monocrystalline character which was obtained by the method used for the synthesis process. Concerning the electronic transport properties, a common property for all samples was detected: the conduction mechanism was the variable range hopping. Invariably, such as mechanism is attributed to the presence of a small degree of electronic disorder in samples but which is not enough to induce the localization of all carriers. As an observable result, samples behaved as semiconductors. Specifically, in In_2O_3 samples the analysis of temperature dependent resistivity allowed us to determine parameters such as the localization length, also determining the dimensionality of the electronic system. Although not intentionally doped, the samples exhibited an appreciable density of electrons due to the amount of oxygen vacancies. Experiments performed with micro-sized sample, unpublished in literature, provided data on mobility and carrier density and their dependence on temperature, determining the dominant scattering process: for ionized impurities (low temperature) and acoustic phonon (high temperatures). The used approach avoids common errors in extraction of those kinetic parameters using devices like field effect transistors, serving as a versatile platform for the direct investigation of electronic properties in nanoscale materials. Samples of SnO_2 , monocrystalline and not intentionally doped (but with a little influence of oxygen vacancies) also showed a semiconducting behavior guided by the hopping mechanism in a wide temperature range (60-300 K). The presence of a potential barrier in the samples surface lead us to a detailed analysis of the performance metal-semiconductor (SnO_2) junctions which was performed using different approaches: thermionic emission, statistical (Gaussian) distribution of Schottky barriers and a double Schottky barrier model. From these, we obtained a fairly detailed description of system providing parameters such as the barrier height ($\phi_B \sim 0,42$ eV) and the ideality factor ($n \sim 1,05$) comparable to the values obtained under conditions of ultra-high vacuum. These samples were used in field effect transistors that exhibited interesting characteristics for applications such as mobility of ~ 137 cm^2/Vs . Finally, *FTO* samples in which we could act on the doping level were explored. Samples showed a monocrystalline character and again a semiconductor behavior was evidenced by the hopping conduction mechanism. With the introduction of dopants on oxygen sites, devices showed an additional effect when a dispersion of nanobelts was used: a negative temperature resistivity coefficient for $T < 15$ K. We show that this behavior fits in the theory of weak localization in a system of weak disorder. Devices with a single nanobelt has a much smaller chance to exhibit the same behavior as a function of its dimensions. This result is general as suggested by the data: only the intrinsic disorder contributes to the transport mechanism, while the extrinsic one (the dispersion of nanobelts) not contributes. Finally,

field effect transistors were constructed showing better mobility parameters for applications. Another original contribution of this work was the determination of an intrinsic parameter for the different materials which is only estimated by theoretical calculations in the literature: the density of states which should be used as reference in literature.

Sumário

Lista de Figuras	p. 13
1 Introdução	p. 24
1.1 Objetivos	p. 27
2 Conceitos teóricos	p. 28
2.1 Estrutura de bandas em TCOs	p. 28
2.1.1 Óxido de estanho – SnO ₂	p. 28
2.1.2 Óxido de índio – In ₂ O ₃	p. 32
2.1.3 SnO ₂ dopado com Flúor: FTO	p. 33
2.2 Junção Metal–Semicondutor – Formação da barreira Schottky	p. 39
2.2.1 Transporte de Corrente: Emissão Termiônica	p. 43
2.2.2 Emissão Termiônica para duas junções Metal–Semicondutor	p. 45
2.3 Mecanismo de condução <i>Variable Range Hopping</i> (VRH)	p. 48
2.4 Caráter Metálico de Condução: interação elétron–fônon	p. 51
2.5 Transistores de efeito de campo	p. 52
2.5.1 Análise do comportamento de um FET: modelos linear e quadrático	p. 53
2.5.2 Modelo para a análise de FET Nanofitas	p. 56
3 Detalhes Experimentais	p. 60
3.1 Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas	p. 60
3.1.1 Vapor–Líquido–Sólido – (VLS)	p. 60
3.1.2 Vapor–Sólido (VS)	p. 63

3.1.3	Processo de redução carbotérmica	p. 64
3.2	Crescimento de Nanofitas de In_2O_3 , SnO_2 e FTO	p. 64
3.2.1	Parâmetros de Síntese: In_2O_3 , SnO_2 e FTO	p. 66
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	p. 69
3.4	Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia (EDX)	p. 71
3.5	Difração de Raios-X	p. 71
3.6	Desenvolvimento dos dispositivos eletrônicos	p. 72
3.6.1	Clivagem e evaporação do contato de <i>gate</i>	p. 72
3.6.2	Construção dos dispositivos elétricos	p. 74
3.7	Caracterização Elétrica	p. 76
4	Caracterização Elétrica e Estrutural de Nanofitas de In_2O_3	p. 80
4.1	Algumas Propriedades Estruturais de Nanofitas de In_2O_3	p. 80
4.2	Propriedades de Transporte Eletrônico em Nanofitas de In_2O_3	p. 83
5	Caracterização Estrutural e elétrica de Nanofitas de SnO_2	p. 90
5.1	Algumas Propriedades Estruturais de Nanofitas de SnO_2	p. 90
5.2	Propriedades de Transporte Eletrônico em Nanofitas SnO_2	p. 92
5.3	Extração dos Parâmetros de Diodo Schottky	p. 94
5.4	Distribuição Aleatória (Gaussiana) de Barreira Schottky	p. 98
5.5	Barreira Schottky e Fator de Idealidade: Modelo de Duas Barreiras	p. 102
5.6	Medidas de Transistor de Efeito de Campo	p. 106
6	Nanofitas de SnO_2 Dopadas com Flúor: Propriedades Eletrônicas, de Magneto-Transporte e Dispositivos	p. 111
6.1	Algumas Propriedades Estruturais das Nanofitas de FTO	p. 111
6.2	Propriedades Magneto-Eletrônicas das Nanofitas de FTO	p. 114
6.3	Nanofitas de FTO: Transistor de Efeito de Campo	p. 120

Conclusões

p. 124

Referências

p. 127

Lista de Figuras

- 2.1 *Estrutura cristalina tipo rutilo do SnO₂ com os átomos de estanho e oxigênio indicados na figura. Figura adaptada da referência [66].* p. 29
- 2.2 *(a) Estrutura de bandas do SnO₂: a energia de Fermi (E_F) coincide com o ponto zero na escala de energia. O quadro (b) apresenta a densidade de estados, total e parciais, do óxido de estanho. As densidades de estados parciais foram obtidas para os orbitais s, p e d, tanto para o estanho quanto para o oxigênio. Figura adaptada da referência [71, 72], respectivamente.* p. 30
- 2.3 *Densidade de estados na superfície (101) para duas amostras de óxido de estanho, uma estequiométrica (a) e outra não estequiométrica em (b). Figura adaptada da referência [73].* p. 31
- 2.4 *(a) Estrutura cristalina do óxido de índio (bixbyite), com os átomos de índio e oxigênio indicados na figura; em (b) está o diagrama de bandas para In₂O₃ calculado pelo método DFT. Figuras adaptadas das referências [76, 77], respectivamente.* p. 32
- 2.5 *(a) Estrutura de bandas obtida por cálculos DFT. Em (b) tem-se a densidade de estados do In₂O₃ mostrando as contribuições dos orbitais eletrônicos do índio e do oxigênio para as bandas de condução e valência, respectivamente. Figura adaptada da referência [79].* p. 33
- 2.6 *(a) Estrutura de bandas do óxido de estanho dopado com índio (ITO) e (b) densidade de estados projetada para o ITO onde o nível de Fermi foi tomado em $E = 0$. A densidade de estados mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio, estanho e do oxigênio para as bandas de condução e valência. Figura adaptada da referência [79].* p. 35

- 2.7 *Esquema representativo da estrutura de bandas do óxido de índio dopado com antimônio (ATO), mostrando que a banda de valência (BV) é formada pelos orbitais 2s e 2p do oxigênio (O) enquanto que os orbitais 5s e 5p do estanho Sb são responsáveis pela geração de níveis de energia próximos à banda de condução (E_C) e por elétrons livres dentro da E_C . O gap de energia é evidenciado na figura em 2,9 eV.* p. 36
- 2.8 *Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) em diferentes orbitais atômicos: (a) orbitais $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ para amostra de FTO com 2 e 0,05% de flúor, comparada com amostra de óxido de estanho puro; (b) orbital 1s do flúor para filmes de FTO com concentrações diferentes de flúor. Figura adaptada da referência [90].* p. 37
- 2.9 *Espectro XPS obtido em baixas energias de ligação; (a) mostra que nenhuma mudança foi observada no estado 4d do estanho com respeito ao pó de SnO_2 . (b) Espectro da banda de valência para diferentes filmes de FTO em comparação com o pó de SnO_2 . Figura adaptada da referência [90].* p. 38
- 2.10 *O quadro (a) mostra o diagrama de bandas do óxido de estanho dopado com flúor (FTO), o nível de Fermi foi escolhido para coincidir com o zero de energia, e como consequência da dopagem com flúor se encontra dentro da banda de condução. Em (b) é apresentado a densidade de estados total e parcial dos orbitais s e p. Figura adaptada da referência [92].* p. 38
- 2.11 *Diagrama de energias de banda de uma junção metal semiconductor: (a) metal e semiconductor separados; (b) materiais colocados em contato, com uma distância δ entre eles; (c) metal e semiconductor são aproximados, com δ da ordem de distâncias interatômicas e (d) metal e semiconductor totalmente em contatos, formando a junção metal–semiconductor, dando origem a altura de barreira Schottky. Os símbolos na figura são definidos como: $e\phi_m$ é a função trabalho do metal, $e\chi$ é a eletroafinidade do semiconductor, eV_n é a diferença de energia entre o fundo da banda de condução (E_C) e o nível de Fermi (E_F), δ a distância entre o metal e o semiconductor e V_{bi} é o potencial intrínseco devido ao equilíbrio de cargas entre o semiconductor e metal.* p. 40

2.12	<i>Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro ϕ_0.</i>	p. 41
2.13	<i>Diagrama de energia para um contato Schottky (a) sem tensão aplicada, (b) com tensão direta, V_D, aplicada e (c) com aplicação de uma tensão reversa V_R. O lado direito da figura ilustra o comportamento da corrente elétrica em cada um dos casos.</i>	p. 42
2.14	<i>Diagrama esquemático de um dispositivo com duas barreiras com (a) $V = 0$, onde $J_{1,2}$, são as densidades de corrente, $V_{Bi1,Bi2}$ potenciais intrínsecos e $\phi_{B1,B2}$ referentes as barreira 1 e 2. Em (b) $V \neq 0$ com $eV_{1,2}$ sendo as quedas de potencial nas junções 1 e 2, respectivamente.</i>	p. 45
2.15	<i>Simulações referentes à eq. 2.16 para diferentes situações: $\phi_{B1} = \phi_{B2}$ com $n = 1$; $\phi_{B1} = \phi_{B2}$ com $n = 1.2$; $\phi_{B1} \neq \phi_{B2} = 0$ com $n = 1.2$</i>	p. 47
2.16	<i>Mecanismos de condução ilustrados para elétrons, sendo similares para buracos. Figura adaptada da referência [104].</i>	p. 48
2.17	<i>Em (a) corte transversal de um transistor de efeito de campo com canal do tipo-n. Os símbolos V_{DS} e V_{Gate} são a voltagem aplicada nos contatos de fonte e dreno e a voltagem aplicada no contato de gate, respectivamente. (b) Dispositivo equivalente, porém com canal formado por uma nanofita, h é a espessura do óxido de silício, L e d são o comprimento e o diâmetro do canal, respectivamente.</i>	p. 53
2.18	<i>No painel (a) estão as curvas características do FET para diferentes valores de V_{Gate} no modelo linear, enquanto que no quadro (b) estão as curvas características I_D vs. V_{DS} de um FET com canal do tipo-n obtidas através do modelo quadrático. A linha tracejada separa a região quadrática do lado esquerdo da curva da região de saturação do lado direito.</i>	p. 55
2.19	<i>(a) Estrutura de um transistor do tipo metal-silício-óxido de silício, com canal formado por nanofita de comprimento L e com as energias envolvidas: eV_{Gate} energia devido a aplicação do potencial de gate, $e\Delta V_{ox}$ é a variação do potencial na camada do óxido e E_F é a energia de Fermi; enquanto que em (b) são mostrados as capacitâncias envolvidas na estrutura descrita no quadro (a).</i>	p. 56

2.20	<i>(a) Figura esquemática de um transistor de efeito de campo com canal formado por nanofita, em (b) corte transversal esquemático do dispositivo apresentado em (a) com uma configuração do tipo back-gate, esta nomenclatura é utilizada quando o contato de gate é construído na parte inferior do substrato, ao invés de construir o contato de gate sobre o material, utilizando a camada de óxido desse para gerar o efeito de campo desejado. Em (c) é mostrado o contorno equipotencial da seção transversal de dispositivo do tipo FET com canal de nanofio no plano (x,y) com o centro do nanofio em z = 0. A figura foi obtida simulando com os seguintes parâmetros: r = 20 nm; h = 50 nm; L = 1 μm e V_{Gate} = 0,1 eV. [112].</i>	p. 58
3.1	<i>Crescimento de estruturas unidimensionais pelo mecanismo vapor-sólido-líquido (VLS): (a) deposição do filme metálico utilizado como catalisador; (b) após tratamento térmico do filme metálico, há a formação de gotas que servirão como sítios para a adsorção de vapores do material a ser crescido; (c) supersaturação e precipitação do material de interesse e (d) formação das nanofitas.</i>	p. 61
3.2	<i>Variação das energia livre volumétrica, Δμ_V, energia livre superficial, Δμ_S e energia livre total ΔG em função do raio do núcleo. Figura adaptada da referência [114].</i>	p. 63
3.3	<i>Em (a) é mostrado uma imagem do forno utilizado no processo de síntese das amostras crescidas no NanoLab; no painel (b) é mostrado um esquema no qual está indicada a posição do cadinho contendo o material precursor.</i>	p. 65
3.4	<i>A curva apresenta o perfil de variação da temperatura ao longo do tubo de alumina usado para a síntese das nanofitas. Para a obtenção da curva, o forno foi programado para um patamar de 1250 °C.</i>	p. 66
3.5	<i>Imagem das nanoestruturas obtidas logo após o término na síntese. Inicialmente obtemos imagens através de um microscópio óptico de um conjunto de nanofitas e microfita e em seguida foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura mostrando que as nanoestruturas não apresentam a gota catalítica, assinatura do método de crescimento VLS: em (a) In₂O₃; (b) SnO₂ e (c) SnO₂ dopado com flúor (FTO), respectivamente.</i>	p. 67

- 3.6 (a) Imagem mostrando o microscópio eletrônico de varredura utilizada para a obtenção das imagens. Em (b) é apresentado um desenho esquemático dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura. p. 70
- 3.7 No painel (a) é mostrado uma máscara para fotogração, utilizada para os dispositivos de uma única fita, com a possibilidade de se obter oito contatos elétricos; em detalhe é apresentado uma imagem ampliada da região central da máscara na qual há um padrão de interesse (a distância entre trilhas é de 5 μm). Em (b) esta uma imagem da máscara interdigital utilizada nos dispositivos construídos com multifitas; no detalhe da imagem é apresentado uma ampliação do padrão. No painel (c) é exibida a evaporadora Edwards 605 equipada com uma fonte térmica utilizada na definição dos contatos elétricos. Em (d) são mostrados alguns substratos após a evaporação de alumínio (100 nm) como contato de gate. p. 73
- 3.8 Micrografia obtida de um único microfio de In_2O_3 com contatos elétricos de índio metálico pelo método manual de fabricação de contatos. Na imagem, a, b, c e d são os contatos de índio. p. 74
- 3.9 Através do processo de fotolitografia: o procedimento inicia-se depositando uma camada de fotorressiste sobre o substrato de silício; fotogração com a emissão de uma luz UV através de uma máscara, com o padrão a ser definido, em cima do substrato com o fotorressiste; revelação com um material o revelador (MIF 319); evaporação do material metálico e remoção do material das partes não desejáveis (lift-off). p. 75
- 3.10 (a) Evaporadora Edwards AUTO 306 utilizada neste trabalho para evaporação de titânio. No painel (b) são mostrados os substratos, já com os contatos definidos, após o lift-off, em (c) é apresentado uma micrografia de um desses dispositivos contendo uma única nanoestrutura é possível observar na imagem as partículas do filme de índio, as quais após tratamento térmico, otimizam a adesão das nanoestruturas. Quando as nanoestruturas são dispersas sobre o substrato o metal evaporado deve cobrir parte da nanoestrutura para que o contato seja eficiente, como mostrado no painel (d). Os painéis (e) e (f) mostram substratos com contatos interdigitais utilizados para a construção de dispositivos formados por filmes de nanofitas, sendo (e) sem nanofitas e (f) com nanofitas. p. 77

- 3.11 *Aparato experimental para a pré-caracterização dos dispositivos, na figura é apresentado o micromanipulador. São mostrados também os equipamentos utilizados para a caracterização elétrica: Keithley 2400 (amostras com $R \leq M\Omega$) e Keithley 6517 (amostras com $R > 10 M\Omega$).* p. 78
- 3.12 *(a) Esquema de montagem para medidas de corrente-voltagem utilizando como medidor de corrente e fonte de voltagem um Keithley 2400, para amostras com alta resistência foi utilizado Keithley 6517, resistência máxima de entrada $\sim 10^{18} M\Omega$. (b) Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o amplificador lock-in.* p. 78
- 3.13 *O painel (a) mostra o criostato e o magneto (LakeShore Modelo EM7) acoplado a um controlador de campo magnético (LakeShore, modelo 475) utilizado para medidas de magneto-transporte, como magnetorresistência e efeito Hall. Em (b) é uma imagem esquemática do magneto e do dedo frio do criostato com a amostra. No quadro (c) é apresentado um esquema referente ao efeito Hall. O campo magnético aplicado perpendicularmente à amostra sob uma corrente \mathbf{I} irá gerar uma força magnética \mathbf{F}_m e uma força elétrica \mathbf{F}_e ortogonal a \mathbf{B} e \mathbf{F}_m . A força elétrica surge devido à separação de cargas positivas das negativas, que por sua vez causa uma diferença de potencial V_H na amostra.* p. 79
- 4.1 *(a) Padrão de difração de raios-X para amostra de In_2O_3 sintetizada de acordo com o método VS: tanto a característica cristalina quanto a cúbica do tipo bixbyte foram observadas de acordo com o padrão PDF 6-416. No painel (b) é apresentado a micrografia de transmissão de alta resolução e difratograma de elétrons de área selecionada (DRXAS) de uma única nanofita de In_2O_3* p. 81
- 4.2 *Micrografia FEG-SEM das nanofitas de In_2O_3 mostrando que as nanoestruturas sintetizadas possuem diversos comprimentos e larguras.* p. 82
- 4.3 *Espectro Raman obtido em temperatura ambiente para nanofitas de In_2O_3 . Os modos vibracionais característicos da estrutura cúbica também são identificados* p. 82
- 4.4 *Curva de corrente-voltagem para um dispositivo de um único microfio de In_2O_3 . A curva foi obtida para dois contatos diferentes a-b e c-d à 300 K, evidenciando comportamento ôhmico dos contatos elétricos.* p. 83

4.5	<i>(a) Resistividade em função da temperatura para um dispositivo de um único microfio de In_2O_3, sendo o mecanismo de condução VRH apontado como responsável pelo transporte eletrônico. No painel (b) é apresentado o ajuste referente ao modelo VRH para o intervalo de temperatura de 10 – 180 K.</i>	p. 84
4.6	<i>Voltagem Hall em função do campo magnético para um dispositivo com um único microfio de óxido de índio à temperatura ambiente.</i>	p. 85
4.7	<i>O quadro (a) mostra a densidade de elétrons obtida através de medidas de efeito Hall para diferentes temperaturas. O ajuste linear, $n = k_B T N(E_F)$, está de acordo como o modelo VRH possibilitando assim a estimativa da densidade de estados. No painel (b) a mobilidade dependente da temperatura é apresentada, mostrando claramente que dois mecanismos de espalhamento estão presentes.</i>	p. 87
5.1	<i>No painel (a) é apresentado um difratograma de raios-X e todos os picos presentes foram associados à estrutura tetragonal do óxido de estanho de acordo com o PDF # 41 – 1445. (b) Imagem obtida por um microscópio eletrônico de varredura logo após a síntese; a figura mostra nanofitas de diversos tamanhos.</i>	p. 91
5.2	<i>(a) EDX mostrando os elementos químicos presentes no material crescido. Os únicos elementos presentes são o Sn e O (o Si é referente ao substrato utilizado para a dispersão das nanofitas). (b) Espectro Raman obtido para uma única nanofita de SnO_2 em 300 K mostrando os modos Raman-ativos esperados para a estrutura rutila do óxido de estanho. . .</i>	p. 91
5.3	<i>(a) Resistência em função da temperatura de um dispositivo de uma única nanofita de SnO_2 com contatos de índio. O detalhe na figura é uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a nanofita e destacando o índio (as bolinhas sobre o metal). (b) Curva de $\ln R$ vs. $T^{-1/4}$, mostrando que o mecanismo de condução por hopping é o responsável pelo transporte no intervalo de temperatura de 60 – 300 K. . .</i>	p. 93
5.4	<i>(a) Caracterização corrente-voltagem do dispositivo $Au-Ni/SnO_2/Au-Ni$ para diferentes temperaturas; (b) curvas $\ln I \times V$ para o intervalo de temperatura de 10 a 300 K.</i>	p. 95

- 5.5 *Dependência do fator de idealidade com o inverso da temperatura para o dispositivo Au-Ni/SnO₂/Au-Ni.* p. 97
- 5.6 *Diagrama de bandas tridimensional de um contato Schottky não homogêneo. Variações espaciais na curvatura da banda V_d e altura de barreira Schottky ϕ_B são decorrentes de imperfeições na junção metal-semicondutor.* p. 98
- 5.7 *No painel (a) são apresentados os resultados obtidos para uma série de medidas de ϕ_B . Foi realizado um total de 130 medidas no dispositivo e como resultado, nota-se que a distribuição das alturas de barreira segue uma distribuição Gaussiana. Em (b) estão os valores obtidos para a altura de barreira em função da temperatura no intervalo de 300 a 380 K. Verifica-se uma dependência linear da altura de barreira com a temperatura.* p. 99
- 5.8 *O painel (a) mostra a curva $\ln\left(\frac{I_s}{T^2}\right)$ vs. T para a amostra de Au-Ni/SnO₂/Au-Ni, o qual foi utilizado para estimar a constante de Richardson modificada $A_c^{**} = A^{**} \exp\left(\frac{e\alpha}{k_B}\right)$. Os pontos foram obtidos das curvas de corrente-voltagem da Fig. 5.4a. Em (b) temos $n_{ap}^{-1} - 1$ vs. $1000/T$ para a mesma amostra de SnO₂ e o respectivo ajuste linear. . .* p. 101
- 5.9 *A figura (a) mostra um diagrama esquemático da estrutura metal/semicondutor/metal, onde $R_{nanofita}$, ϕ_{B1} e ϕ_{B2} são as alturas de barreira Schottky devido as junções 1 e 2, respectivamente. Em (b) temos o respectivo diagrama de bandas sob uma voltagem V aplicada com $E_{F,\phi_{B1}}$ e $E_{F,\phi_{B2}}$ sendo os níveis de Fermi do metal 1 e 2, ξ e distância entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução, E_F é o nível de Fermi de semicondutor, E_C e E_V representam as banda de condução e valência, respectivamente.* p. 103
- 5.10 *(a) Curvas de corrente-voltagem para a temperaturas de 200 e 150 K. Em (b) são apresentados a altura de barreira e o fator de idealidade em função da temperatura.* p. 104

- 5.11 *Alturas de barreira teórica e experimental para diferentes sistemas metal/SnO₂/metal estudados. Os triângulos representam a altura de barreira predita pelo modelo Schottky e para os metais titânio, cobre e ferro haveria a formação de um contato ôhmico (altura de barreira 'negativa' ou nula), enquanto que o símbolo quadrado representa os valores observados experimentalmente. Isto mostra a presença de estados de interfaces, como predito pelo modelo de Bardeen (linha sólida). O correspondente diagrama de bandas de energia é mostrado no detalhe da figura. Para comparação, a altura de barreira para um sistema atômicamente limpo de Pt/SnO₂ calculado por[167] é indicado na figura por um círculo. Figura adaptada da referência [168]. p. 105*
- 5.12 *No panel (a) são mostradas as curvas I_{DS} vs. V_{DS} para V_{Gate} no intervalo de -3 a 1,4 V, em (b) são mostrados as curvas de transcondutância com o canal do transistor sendo polarizado em 5 mV, 0,25V e 1V; no detalhe é mostrada uma imagem do dispositivo. p. 107*
- 5.13 *(a) Curva de I_{DS} vs. V_{Gate} para $V_{DS} = 0,1$ V para diferentes valores de temperatura (10 – 300 K). A mobilidade obtida esteve no intervalo de 5 a 140 cm² V⁻¹ s⁻¹. Adicionalmente, o gráfico apresenta as taxas on/off das medidas obtidas em cada temperatura. Em (b) é apresentado o gráfico μ vs. $T^{3/2}$ obtido através dos valores de transcondutância para diferentes temperaturas. A dependência linear indica que o mecanismo de espalhamento é devido a impurezas ionizadas. p. 109*
- 6.1 *No painel (a) é apresentado um difratograma de raios-X sendo todos os picos presentes foram associados à estrutura tetragonal do óxido de estanho, de acordo com o PDF # 41 – 1445. É possível observar que há dois mais destacados, correspondentes aos índices de Miller (101) e (110). No painel (b) é mostrado o espectro EDX mostrando os elementos químicos presentes no material crescido. Podemos observar que os elementos presentes no material foram Sn, O e F, sendo este último estimado em ~ 4%. p. 112*

- 6.2 *A figura mostra a dependência da resistência em função da temperatura para o SnO₂ puro e dopado com flúor (FTO). Estas medidas foram realizadas em um dispositivo rudimentar, ou seja, a resistência foi medida diretamente no material como crescido. Ao aumentar a temperatura a resistência do FTO manteve-se constante até aproximadamente 750 °C quando um aumento substancial na resistência foi observado. O aumento da resistência é uma indicação que os átomos de flúor estavam realmente incorporados a rede do SnO₂.* p. 113
- 6.3 *(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do material crescido de FTO mostrando a morfologia das nanofitas com vários micrômetros de comprimento. Em (b) é mostrado uma distribuição de nanofitas com diferentes seções transversais, com uma grande contagem de nanofitas com áreas entre $0,11 - 0,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$* p. 113
- 6.4 *Medidas de corrente-voltagem em temperatura ambiente comparando as correntes em dispositivo de uma única nanofita de SnO₂ dopado (FTO) e não dopado.* p. 114
- 6.5 *Medidas de corrente-voltagem para diferentes temperatura (10 – 300 K) foram realizadas para verificar a ohmicidade dos contatos elétricos das amostras de nanofitas de FTO.* p. 115
- 6.6 *(a) Dependência da resistência com a temperatura para uma única nanofita de FTO, enquanto que em (b) é mostrado um ajuste do mecanismo de condução VRH aos dados experimentais exibidos em (a).* p. 115
- 6.7 *Em (a) são mostrados as curvas de corrente-voltagem para diferentes valores de temperatura, exibindo a característica ôhmica dos contatos elétricos. No painel (b) são apresentados medidas de resistência em função da temperatura. Para $T < 15 \text{ K}$ os dados experimentais são bem descritos pelo ajuste teórico da dependência da resistência com $T^{-1/2}$* p. 118
- 6.8 *(a) Dependência linear da resistência com $\ln T$ para diferentes intensidades de campo magnéticos. A esperada dependência da resistência com $\ln T$ é claramente observada até $B_c \sim 0,7 \text{ T}$, mas para intensidades maiores de B , a resistência não exibe o coeficiente negativo de temperatura. (b) Para $B = 1,0 \text{ T}$ a amostra exibe um comportamento metálico caracterizado pelo espalhamento por fônons acústicos (teoria de Bloch-Grüneisen).*p. 120

6.9 *Transistor de efeito de campo com nanofitas de FTO sobre substrato de silício/óxido de silício. (a) Conjunto de curvas de corrente entre fonte e dreno para diferentes valores de voltagem de gate em um intervalo de -30 a 10 V, com passos de 10 V. (b) Curva de corrente entre o dreno e a fonte em função da voltagem de gate com canal polarizado em 1,0 V. O detalhe no painel (a) é uma representação de um corte transversal do transistor e o circuito de medida. p. 122*

1 *Introdução*

A tecnologia na área de dispositivos eletrônicos teve início com a invenção do diodo a vácuo, feita por Fleming [1] no início do século XX e a invenção da válvula de três eletrodos por de Forest [2], posteriormente. A partir da década de 20, as válvulas foram se tornando menores e mais eficientes, atingindo o ápice durante 2^a. Guerra Mundial. Após este período uma busca global por dispositivos mais eficientes e com dimensões menores foi iniciada, levando a descoberta do transistor no ano de 1947 por John Bardeen, Walter H. Brattain e William Shockley [3]. Em 1959, Feynman chamou a atenção da sociedade acadêmica para o problema da miniaturização dos dispositivos eletrônicos, surgindo assim a idéia de nanotecnologia [4]. A. Franks definiu a nanotecnologia como “a tecnologia onde as dimensões envolvidas estão no intervalo de 0,1 a 100 nm” [5]. Nanotecnologia envolve o estudo e o uso de nanoestruturas como blocos de construção (*building blocks*) bem como o estudo dos limites devido a problemas técnicos, para a obtenção dos dispositivos.

O desenvolvimento da eletrônica em nanoescala ou escala molecular teve início com o uso de moléculas orgânicas individuais utilizadas como dispositivo eletrônico (retificador de corrente) por Aviram e *cols.* [6]. Posteriormente, vários trabalhos foram realizados sobre eletrônica molecular e nanoeletrônica, como os publicados por Petty [7], Goldhaber-Gordon e *cols.* [8], Merkle [9], Le Clair [10] e Health e *cols.* [11]. Outra classe de materiais orgânicos interessante são os nanotubos de carbono, que tiveram o primeiro relato em 1991 por Iijima [12]. O trabalho de Iijima colocou os estudos sobre os materiais nanoestruturados como algo realmente promissor para a fabricação de novos dispositivos, menores mais rápidos e baratos que os já existentes.

Nanofios e nanofitas vêm se destacando dentre os diversos tipos de nanoestruturas, visto que o desenvolvimento de ferramentas adequadas para a sua caracterização superam as limitações que impediam estudos mais detalhados em décadas anteriores. Diversos materiais vêm sendo crescidos na forma de nanofios desde o trabalho publicado por Wagner e Ellis [13], no qual os autores propuseram um mecanismo simples para o crescimento de nanofios de silício, conhecido como mecanismo VLS (Vapor-Líquido-Sólido). Desde

então nanofios de Ge [14], GaN [15], InP [16] entre outros estão sendo obtidos pelo método VLS. De forma geral é possível obter nanoestruturas através da combinação de todos os componentes dos grupos III–V da tabela periódica [17]. Além desses, nanofios baseados em óxidos metálicos também podem ser crescidos, como os óxidos de estanho e de índio; metais como ouro, prata e ferro podem também ser crescidos na forma de nanofios [18, 19, 20].

Os óxidos como SnO_2 ou o In_2O_3 são conhecidos como óxidos condutores transparentes (*Transparent Conducting Oxide* – TCO). O primeiro relato de TCOs data de 1907 quando Bädeker mostrou que um filme fino de metal de cádmio, depositado por *sputtering*, torna-se transparente ao ser oxidado, porém mantendo suas propriedades condutoras [21]. Os TCOs têm tido grande apelo tecnológico devido às suas diversas aplicações tais como: células solares [22], dispositivos opto–eletrônicos [23], sensores de gás [24] e painéis de tela plana [25]. Basicamente, são semicondutores com *gap* grande e possuem alta concentração de elétrons na sua banda de condução. Estes surgem de defeitos no material ou de dopantes extrínsecos, ou seja, níveis de impureza os quais se encontram próximos à banda de condução. De forma geral, sabe-se que uma alta concentração de elétrons provoca a absorção de radiação eletromagnética tanto na região visível quanto no infravermelho: os TCOs, entretanto, apresentam uma relação de equilíbrio entre a condutividade elétrica e transmitância óptica, fundamental para a sua operação [26]. A redução da resistividade, por exemplo, pode ser alcançada aumentando a concentração de portadores ou a mobilidade eletrônica. Aumentando a primeira, haverá um aumento da absorção na região visível, enquanto que aumentando a mobilidade nenhuma alteração relevante na transparência dos TCOs, será observada indicando este como um caminho a se seguir para alterações controladas nesta propriedade dos TCOs [27].

Os principais TCOs de *gap* grande são: óxido de zinco (ZnO) [28, 29, 30], óxido de índio (In_2O_3) [31, 32, 33], óxido de estanho (SnO_2) [34] e seus derivados como: SnO_2 dopado com índio (ITO) [35], SnO_2 dopado com antimônio (ATO) [36, 37, 38], SnO_2 dopado com molibdênio (IMO) [35] e SnO_2 dopado com flúor (FTO) [39, 40, 41, 42]. Estes materiais são encontrados tanto na forma de filmes finos quanto nanofios, exceto o FTO encontrado somente como filmes finos. Especificamente, os nanofios baseados em TCOs têm se destacado pois podem ser obtidos de forma simples e barata, através do método VLS, quando comparado a métodos de crescimento mais sofisticados como epitaxia por feixe molecular (*molecular beam epitaxy* – MBE), *laser ablation* e deposição e dissolução eletrolítica metálica (*Electroless metal deposition and dissolution.*) [43].

Nanofios de TCOs têm encontrado aplicações em diferentes áreas. Como exemplo,

os nanofios de SnO_2 vêm sendo usados como possível material para ânodos em baterias de lítio-íon [44], enquanto que nanofios de ZnO , In_2O_3 , ITO e ATO têm apresentado potencial para aplicações em diodos emissores de luz [45, 46, 47, 48], transistores de efeito de campo [49, 50, 34, 30], células solares e fotodetectores [51], lasers [52], portas lógicas [53] e dispositivos de memórias [54]. Além de serem empregados como sensores químicos, biológicos e de luz, graças a sua grande relação área/volume o que permite a transferência de elétrons entre as moléculas/partículas incidentes e sua superfície [55, 56, 57].

Nesse contexto, o melhor entendimento dos processos de fabricação e obtenção de bons contatos elétricos (ôhmicos ou bloqueantes) são tarefas essenciais para a construção de dispositivos eletrônicos eficientes. Dessa forma, este trabalho apresenta um estudo das propriedades eletrônicas de óxidos condutores transparentes como as do óxido de índio, óxido de estanho puro e dopado com flúor. Para isso, foram associadas técnicas de caracterização estrutural e eletrônica de forma a se produzir nanoestruturas de alta qualidade cristalina e dispositivos reprodutíveis e estáveis.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no Cap. 2 serão discutidos as propriedades eletrônicas dos nanofios (In_2O_3 , SnO_2 , FTO), como a relação entre baixa resistividade elétrica e alta transparência no visível. Adicionalmente, serão discutidos o processo de dopagem nos nanofios de SnO_2 . Toda a base teórica necessária ao estudo das propriedades de transporte de corrente nestes sistemas será discutida nesta seção: desde os processos de espalhamento eletrônico e seus efeitos na dependência da resistividade com a temperatura, até o funcionamento de transistores de efeito de campo, particularizando a teoria para um dispositivo cujo canal do transistor é formado por nanofios. No Cap. 3 são apresentados as principais técnicas para caracterização estrutural dos materiais estudados neste trabalho. Neste capítulo, serão discutidos os processos de obtenção das diferentes nanoestruturas estudadas: In_2O_3 , SnO_2 e FTO, assim como as rotinas para caracterização elétrica dos dispositivos construídos com estas nanoestruturas.

Os resultados serão abordados nos capítulos 4, 5 e 6. Inicialmente serão apresentadas aqueles obtidos para uma microestrutura de In_2O_3 . Através de medidas de efeito Hall, a mobilidade eletrônica e os processos de espalhamento envolvidos na condução eletrônica foram estudados. Em seguida estudos sobre o comportamento dos contatos metálicos nas amostras de SnO_2 não dopado foram realizados e determinados alguns parâmetros como altura de barreira Schottky e fator de idealidade. Em seguida, construímos um transistor de efeito de campo e parâmetros relacionados a seu desempenho foram obtidos: mobilidade eletrônica, densidade de portadores, densidade de centros espalhadores e densidade de estados. Na última parte será descrita a construção de dois dispositivos diferentes (dis-

positivo com uma única nanofita e com múltiplas nanofitas) de SnO₂ dopado com flúor – FTO para o estudo das propriedades de transporte eletrônico e os processos de espalhamento. Como um avanço obtido a partir dos dispositivos construídos, desenvolvemos um transistor de efeito de campo para determinar parâmetros como mobilidade e densidade de portadores. Por fim, os resultados obtidos para o SnO₂ e FTO foram comparados, evidenciando o efeito da dopagem nas amostras estudadas.

1.1 Objetivos

- 1) Investigar as propriedades de transporte em 3 sistemas de interesse tecnológico como os óxidos transparentes semicondutores In₂O₃, SnO₂, FTO;
- 2) Quantificar os mecanismos de transporte e de espalhamento e suas relações com a desordem eletrônica das estruturas e aplicá-los em uma estrutura com controle de dopagem;
- 3) Investigar a formação da barreira Schottky em dispositivos baseados nos óxidos anteriormente citados;
- 4) Construir dispositivos práticos como transistores de efeito de campo a partir dos dados obtidos anteriormente.

2 *Conceitos teóricos*

Neste capítulo serão apresentadas algumas das características eletrônicas dos óxidos condutores transparentes, com ênfase nos materiais estudados neste trabalho (SnO_2 , FTO e In_2O_3), abordando a coexistência de condutividade elétrica e alta transparência para estas amostras de *gap* grande, assim como os fundamentos da teoria de emissão termiônica para uma junção metal–semicondutor. Adicionalmente, serão discutidos os processos de transporte observados nestas estruturas. Por fim, a teoria envolvendo transistores de efeito de campo será abordada, particularizando os principais resultados para o caso de um nanofio como canal ativo nestes dispositivos.

2.1 Estrutura de bandas em TCOs

2.1.1 Óxido de estanho – SnO_2

Os óxidos condutores transparentes possuem grande *gap* de energia (>3 eV), são transparentes na região visível do espectro eletromagnético mas em contrapartida são ótimos refletores de radiação infravermelha. Tais características fazem com que os TCOs sejam interessantes para serem utilizados em dispositivos armazenadores de energia como células solares [58], além de aplicações como sensores de gás [59, 60, 61], *displays*, eletrônica transparente e flexível [62, 63, 50, 34]. Dessa forma, qual a razão da coexistência da alta transparência e baixa resistividade elétrica em TCOs? A solução desta pergunta deve estar no entendimento da estrutura de bandas desses materiais.

O SnO_2 tem uma das estruturas mais simples entre os óxidos condutores. É um semicondutor do tipo-n apresentando uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutila, na qual cada átomo de estanho está rodeado por seis átomos de oxigênio em um arranjo octaedral e cada átomo de oxigênio está cercado por outros três átomos de estanho em uma configuração planar como mostrado na Fig. 2.1. A Fig. 2.2a apresenta a estrutura de bandas do SnO_2 *bulk*, obtida por cálculos usando a teoria do funcional de densidade (*density functional theory* – DFT). Robertson [64] e posteriormente Mishra e colaboradores

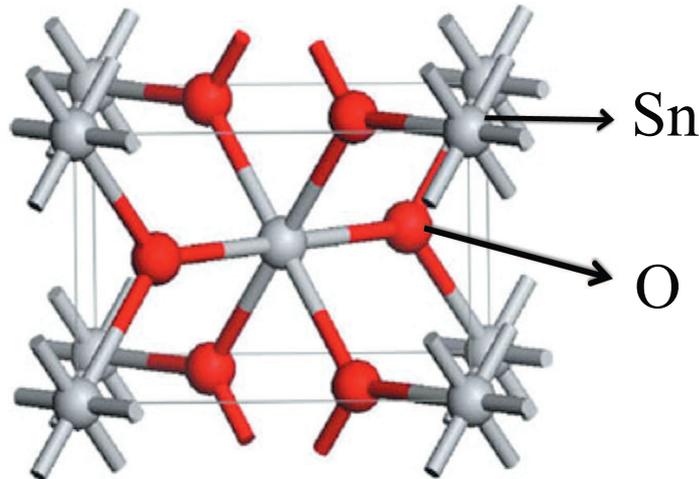


Figura 2.1: Estrutura cristalina tipo rutilo do SnO_2 com os átomos de estanho e oxigênio indicados na figura. Figura adaptada da referência [66].

[65] observaram que um elétron banda de condução comporta-se como um elétron-livre na direção Γ - X e Γ - M . Adicionalmente, foi observado que esse material possui um *gap* grande de energia direta de aproximadamente 3,7 eV [65], enquanto que Robertson [64] também observou um *gap* direto, porém de 5 eV para o SnO_2 *bulk*. O *gap* de energia do óxido de estanho observado experimentalmente varia entre 5 a 2,3 eV, possivelmente devido à variações na estequiometria das amostras. A análise da densidade parcial de estados (ver Fig. 2.2b) sugere que as transições entre bandas envolvam excitações do orbital $2p$ do oxigênio para o orbital s do estanho. A densidade de estados, (ver Fig. 2.2b), indica uma largura de bandas de aproximadamente 7 eV. E acrescenta-se a isso o fato que a densidade de estados parcial indica uma mistura de estados dentro da banda de valência, evidenciando o caráter isolante do SnO_2 .

Dessa forma, como se explica a transparência e a condutividade do óxido de estanho? A resposta para esta pergunta vem sendo respondida desde o trabalho de Jarzebski e Marton na década de 1970 sobre as propriedades físicas do SnO_2 [67]. A transparência e a condutividade estão relacionadas à existência de níveis doadores superficiais próximos a banda de condução, formados por uma grande concentração de vacâncias de oxigênio. Estes mesmos níveis causam somente absorção no infravermelho, deixando o material transparente na faixa visível do espectro eletromagnético. Enquanto a condução elétrica no óxido de estanho está relacionada com a não-estequiometria natural [68] e aos defeitos intrínsecos relacionados à ausência de oxigênio, uma vez que a condutividade do SnO_2 muda várias ordens de grandeza com variação da pressão de oxigênio [69]. Por outro lado, as vacâncias de oxigênio formam níveis *profundos* (não-condutores) em isolantes como

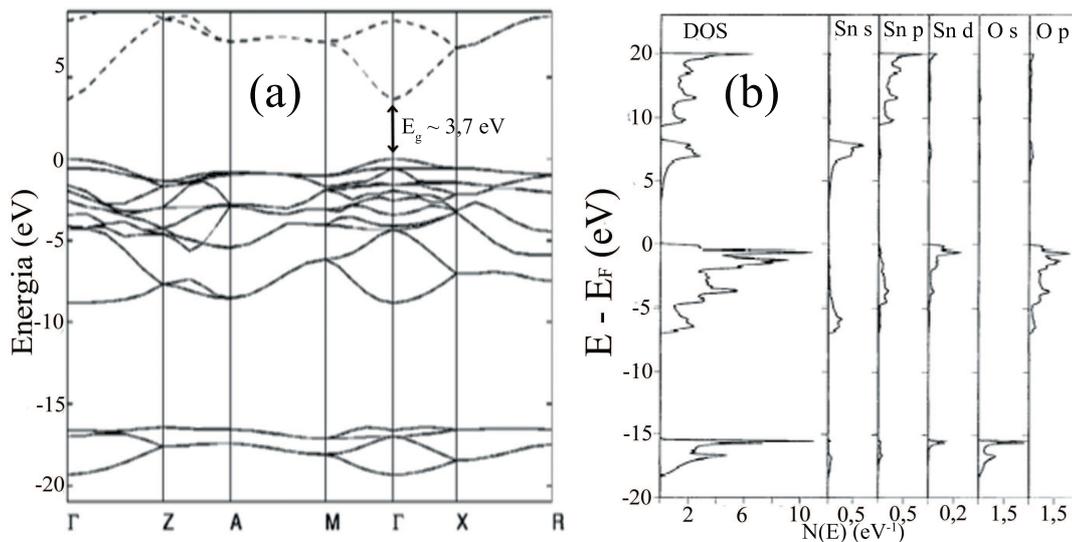


Figura 2.2: (a) Estrutura de bandas do SnO_2 : a energia de Fermi (E_F) coincide com o ponto zero na escala de energia. O quadro (b) apresenta a densidade de estados, total e parciais, do óxido de estanho. As densidades de estados parciais foram obtidas para os orbitais s , p e d , tanto para o estanho quanto para o oxigênio. Figura adaptada da referência [71, 72], respectivamente.

o óxido de silício e em semicondutores como o GaAs. A diferença do óxido de estanho para estes materiais é que ele admite uma grande concentração de vacâncias, devido à multivalência do Sn [70].

Estudando os defeitos na estrutura do SnO_2 , Kiliç e Zunger desenvolveram uma teoria para a coexistência da condutividade e transparência, bastante aceita atualmente [70]. Através de cálculos usando primeiros princípios, os autores chegaram ao resultado de que o estanho intersticial (Sn_i) tem um papel mais relevante do que as vacâncias de oxigênio (V_o). Enquanto V_o produz um nível dentro do *gap* da banda o Sn_i produz um nível doador dentro da banda de condução levando a um aumento da condutividade. Além do mais, a presença de Sn_i reduz drasticamente a energia de formação das vacâncias de oxigênio, explicando assim a deficiência de oxigênio e a não estequiometria do SnO_2 . A ausência de absorção dentro do *gap* é uma consequência de uma característica especial da estrutura de bandas do SnO_2 , revelando um largo *gap* de energia que elimina transições ópticas na região visível.

Os resultados obtidos por Kiliç e Zunger [70] foram também observados por Trani e cols. através do estudo da densidade de estados do SnO_2 na superfície (101), tanto na fase estequiométrica quanto no caso onde os átomos de oxigênio são removidos da superfície [73]. A Fig. 2.3 ilustra estes resultados: surgimento de dois importantes máximos de estados devido à presença de vacâncias de oxigênio. O primeiro máximo está localizado

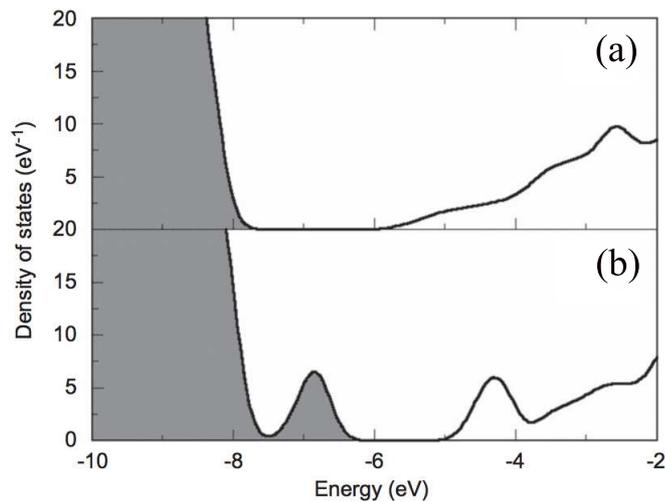


Figura 2.3: Densidade de estados na superfície (101) para duas amostras de óxido de estanho, uma estequiométrica (a) e outra não estequiométrica em (b). Figura adaptada da referência [73].

em 1 eV acima do topo da banda de valência e consiste de estados ocupados; o segundo máximo está em ressonância com a banda de condução e é formado por estados vazios. Os máximos, (Fig. 2.3b), foram analisados com base na teoria de orbitais Gaussianos e ambos são devidos a átomos de estanho próximos às vacâncias de oxigênio. Este resultado mostra que as vacâncias de oxigênio superficiais levam a estados localizados em torno do nível de Fermi e conseqüentemente responsáveis pelas propriedades ópticas do óxido de estanho. A largura observada da banda da estrutura com defeitos foi de 2,1 eV. A Fig. 2.3a apresenta a densidade de estados do SnO_2 estequiométrico, com um *gap* de energia de 2,5 eV, com densidade de estados desprezível próximo à banda de condução [73].

Resultados similares aqueles obtidos por Trani e *cols.* [73] foram observados por Causà [74] e *cols.* considerando a presença de vacâncias de oxigênio nas superfícies (110) e (101) e variando-se a posição e a profundidade em que se encontravam. Resultados comparativos entre as estruturas de banda do material *bulk* e da superfície (110) estequiométrica do SnO_2 mostraram que a superfície do material tem um função importante no surgimento dos estados localizados causando uma diminuição do *gap*. Complementarmente a isto, resultados obtidos por nosso grupo mostraram que o aumento de defeitos (vacâncias) na superfície da nanoestrutura causa uma deformação da nuvem eletrônica, assim localizando portadores na região central da nanoestrutura [75]. Dessa forma, a coexistência entre transparência e condutividade, em óxidos condutores transparentes, tem origem na geração de defeitos na superfície do material não estequiométrico.

2.1.2 Óxido de índio – In_2O_3

Assim como o óxido de estanho, o óxido de índio tem propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico: apresenta alta transmissividade na região visível do espectro electromagnético e baixa resistividade elétrica. O In_2O_3 apresenta uma estrutura cristalina cúbica do tipo *bixbyte*, como pode ser visto na Fig. 2.4a. Cada célula unitária apresenta 80 átomos, dos quais 32 são de índio e 48 de oxigênio [76]. Os átomos de índio encontram-se coordenados apenas com 6 átomos de O resultando em diferentes distâncias $\text{In}-O$ de 2,13, 2,19 e 2,23 Å [77]. A Fig. 2.4b mostra a estrutura de bandas para o óxido de índio, é possível observar que o mínimo da banda de condução tem comportamento típico de elétrons livres, formados por estados s do índio, e um *gap* direto de aproximadamente 2,5 eV. Assim, o mínimo da banda de condução do In_2O_3 tem a mesma natureza que do SnO_2 .

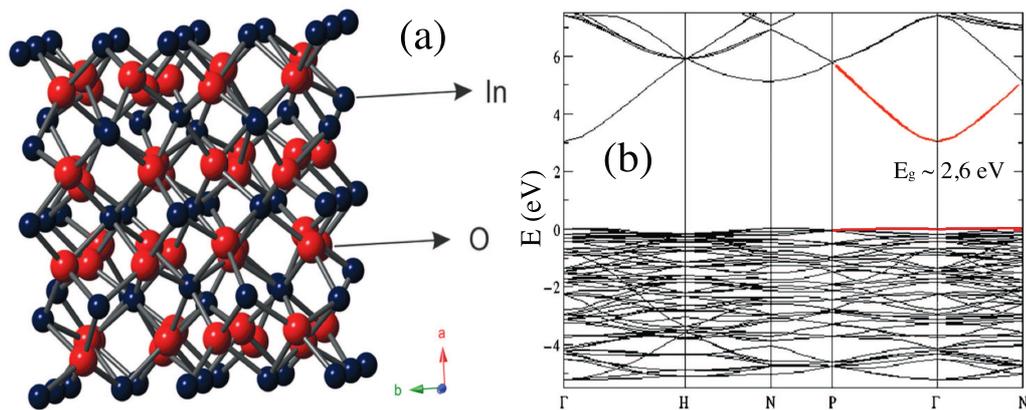


Figura 2.4: (a) Estrutura cristalina do óxido de índio (*bixbyte*), com os átomos de índio e oxigênio indicados na figura; em (b) está o diagrama de bandas para In_2O_3 calculado pelo método DFT. Figuras adaptadas das referências [76, 77], respectivamente.

Mryasov e *cols.* [79] observaram um *gap* direto de 1 eV para o óxido de índio obtido por cálculos via DFT. O valor de 1 eV estava muito aquém do estimado por Hamberg e *cols.* de 3,6 eV [78]. Com análise na densidade de estados e no perfil das bandas de energia, Mryasov e *cols.* assinalaram que a principal contribuição para o topo da banda de valência vem dos estados híbridos $2p$ do oxigênio com os estados $5d$ do In^{2+} , enquanto que o fundo da banda de condução é formado pela hibridização dos estados $5s$ do In^{1+} e In^{2+} com os estados $2s$ do oxigênio, como mostrado na Fig. 2.5.

Da mesma forma que o SnO_2 , os defeitos gerados pelas vacâncias de oxigênio implicarão na coexistência de alta condutividade e transparência óptica na região visível nos óxidos de índio. Como conclusão, observa-se que as vacâncias de oxigênio atuam como

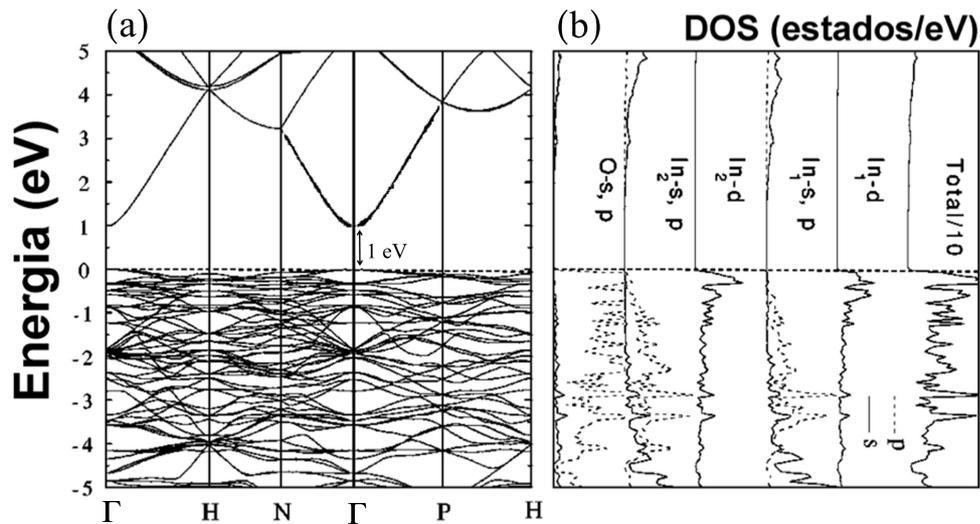


Figura 2.5: (a) Estrutura de bandas obtida por cálculos DFT. Em (b) tem-se a densidade de estados do In_2O_3 mostrando as contribuições dos orbitais eletrônicos do índio e do oxigênio para as bandas de condução e valência, respectivamente. Figura adaptada da referência [79].

dopantes intrínsecos dos TCOs, modificando propriedades elétricas, como condutividade e ópticas, como absorbância.

2.1.3 SnO_2 dopado com Flúor: FTO

Sabe-se que materiais que apresentam alta condutividade elétrica são quase opacos para luz visível, devido ao seu alto coeficiente de absorção, enquanto que materiais transparentes são usualmente isolantes ou semicondutores tendo poucos elétrons livres à temperatura ambiente. Porém, vimos anteriormente que nos TCOs há a coexistência dessas duas propriedades, alcançada através do largo *gap* de energia do óxido metálico e da presença de estados próximos a banda de condução, gerados a partir de defeitos na superfície do material. Claro que tudo isso depende da natureza, número e arranjo atômico dos cátions metálicos na estrutura dos óxidos cristalinos, da morfologia e da presença de defeitos intrínsecos ou intencionalmente introduzidos. Em geral, estes óxidos nanoestruturados são preparados sob ambiente controlado resultando em semicondutores com concentração de elétrons livres da ordem de 10^{20} cm^{-3} fornecidos por “doadores nativos” como vacâncias de oxigênio.

No entanto, óxidos não dopados intencionalmente mostraram ser instáveis quando empregados em altas temperaturas, dificultando sua aplicação como eletrodos transparentes [80]. O processo de dopagem em óxido condutores, em especial o SnO_2 , pode ocorrer

tanto pela inserção de impurezas nativas (vacâncias) quanto por impurezas extrínsecas como F, Cl, Sb, Br, Ni, Cu e In. Entre estas impurezas, o índio se destaca em aplicações como eletrodos transparentes [34, 63, 81].

No caso do óxido de índio dopado com estanho (ITO), o estanho é um elemento tetravalente substituindo um elemento trivalente (In), atuando assim como uma impureza doadora. Dessa forma, o In_2O_3 tem dois mecanismos possíveis de geração de elétrons livres: (I) vacâncias de oxigênio na estrutura do material, que fornecem no máximo 2 elétrons livres [82], formando estruturas do tipo $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$; (II) o segundo, acontece por meio da substituição de íons In^{3+} por Sn^{4+} , provendo um elétron livre para a banda de condução, formando estruturas do tipo $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ [83]. Recentemente mostramos que as vacâncias de oxigênio controlam o caráter de transporte no óxido de índio, atuando como doadores intrínsecos, além de induzirmos uma transição metal–isolante controlando a pressão de oxigênio durante o processo de crescimento do material [84]. Adicionalmente, Hamberg e *cols.* observaram que a presença da dopagem no óxido de índio causa um deslocamento das bandas de energia em relação à estrutura não dopada (deslocamento Burstein–Moss [78]) a diminuição do *gap* e ainda cria um *gap* adicional dentro da banda de condução (ver Fig. 2.6). Alguns autores creditaram a este *gap* a diminuição da absorção óptica devido a transições entre bandas de energia [85]. Embora o ITO apresenta excelente condutividade associada a alta transparência, possíveis substitutos vêm sendo pesquisados, pois o ITO é um material relativamente caro em relação a outros TCOs disponíveis. Isto é devido a escassez de índio, principal elemento de sua composição química. A principal demanda de índio se deve ao seu uso como TCO, sendo que, atualmente, cerca de 84 % do consumo mundial de índio é destinado a produção industrial de LCDs. Estuda-se hoje, portanto, materiais mais abundantes e baratos como possíveis candidatos a substituir o ITO, sem que haja comprometimento no desempenho dos dispositivos.

Impurezas como antimônio (Sb) e flúor (F) têm se mostrado excelentes dopantes do óxido de índio. O óxido de estanho têm apresentado aumento considerável em sua condutividade elétrica após a inserção de antimônio (ATO) como dopante e transparência na região do visível superior a 80 %, como observado tanto experimental [86, 38] quanto teoricamente [65, 87]. O mecanismo de condução do ATO ocorre da seguinte forma: cada íon *Sb* adicionado à estrutura pode doar um elétron para orbitais 5s do Sn, estes orbitais dão origem a níveis de energia abaixo da banda de condução, gerando uma região rica em elétrons dentro da banda de condução, justificando o aumento da condutividade elétrica [88]. Em concordância, Edgell e *cols.*, mostraram que os elétrons adicionados pela dopagem não são aprisionados, mas ocupam regiões na banda de condução anteriormente

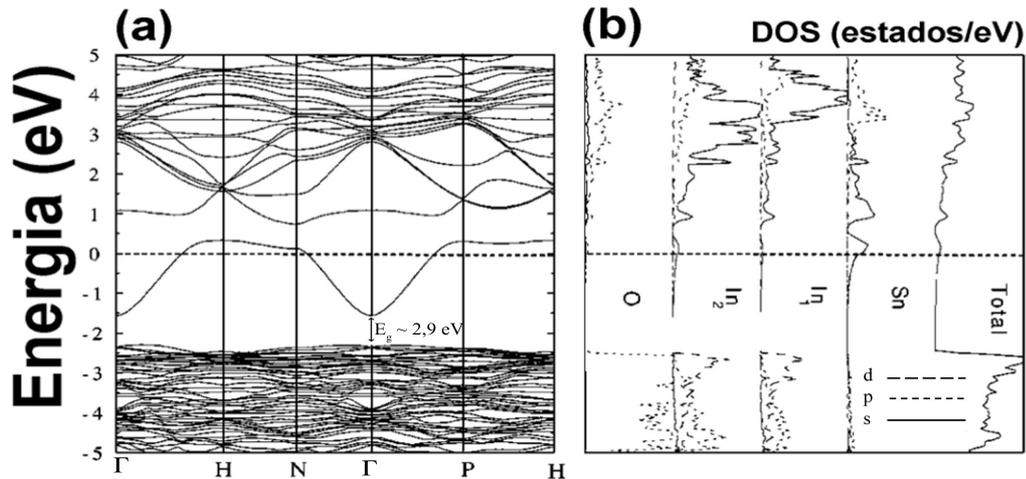


Figura 2.6: (a) Estrutura de bandas do óxido de estanho dopado com índio (ITO) e (b) densidade de estados projetada para o ITO onde o nível de Fermi foi tomado em $E = 0$. A densidade de estados mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio, estanho e do oxigênio para as bandas de condução e valência. Figura adaptada da referência [79].

não ocupada no óxido de estanho puro [89]. Posteriormente Mishra e cols., a partir de cálculos DFT, encontraram um *gap* de 2,9 eV, menor do que o observado para o SnO₂ puro, de 3,6 eV [65]. Além disso os autores verificaram que a banda de condução é formada principalmente por orbitais 5s e 5p do estanho, enquanto que a banda de valência gerada pelos orbitais 2s e 2p do oxigênio. Adicionalmente, os orbitais 5s e 5p do Sb geram níveis abaixo da banda de condução, o que torna o sistema condutor. Desta forma, a condutividade decorrente da adição do Sb ocorre devido a dois pontos: o antimônio fornece elétrons para os estados 5s da banda de condução [88] e também cria níveis no *gap* do SnO₂ [65]. A Fig. 2.7 mostra um esquema representando o diagrama de bandas do ATO.

Assim como o índio e antimônio o flúor é muito utilizado como dopante do óxido de estanho, com a vantagem de ser um dos elementos mais abundantes do planeta. Para entender como o flúor age como dopante no SnO₂, deve-se investigar o comportamento dos orbitais atômicos do flúor e do oxigênio e suas interações. A configuração do orbital híbrido 2s² 2p⁵ e 2s² 2p⁴ para o flúor e oxigênio, respectivamente, fornecendo ao flúor um elétron adicional quando este substitui um átomo do oxigênio. Essa troca é facilitada pois o raio atômico do flúor (1,36 Å) é um pouco menor do que o do oxigênio (1,4 Å).

Filmes finos de FTO vêm sendo estudados por diversos grupos de pesquisa, enquanto que nenhum relato do uso deste material na forma de nanofio/nanofitas é encontrado na literatura. Martínez e cols. [90] por medidas de espectroscopia de fotoelétrons (*X-ray photoelectron spectroscopy*– XPS) estudaram a influência da dopagem nos orbitais atômicos

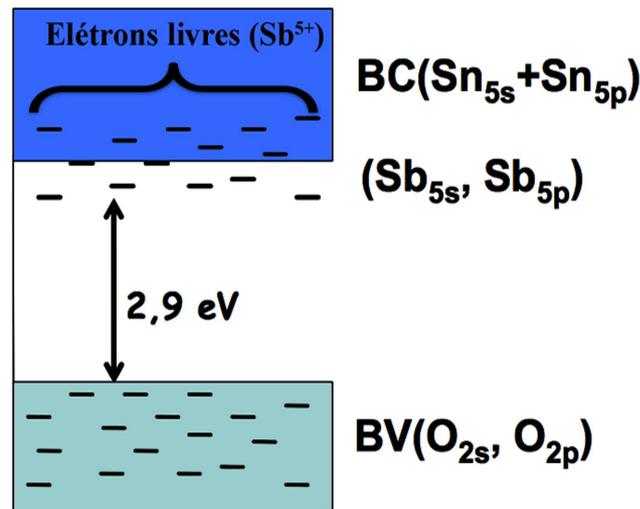


Figura 2.7: Esquema representativo da estrutura de bandas do óxido de índio dopado com antimônio (ATO), mostrando que a banda de valência (BV) é formada pelos orbitais 2s e 2p do oxigênio (O) enquanto que os orbitais 5s e 5p do estanho Sb são responsáveis pela geração de níveis de energia próximos à banda de condução (E_C) e por elétrons livres dentro da E_C . O gap de energia é evidenciado na figura em 2,9 eV.

das amostras de FTO com diferentes concentrações de flúor. A Fig. 2.8a apresenta um espectro XPS para filmes de FTO para duas dopagens (2,5 e 0,05 %) e um filme de SnO₂ puro. É possível observar dois máximos, referentes aos orbitais Sn 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, evidenciando que estes orbitais não sofrem qualquer alteração com a presença de impurezas de flúor. Adicionalmente, os autores estudaram filmes de FTO com baixa concentração de flúor, e observaram alguns picos de baixa intensidade e com ruído de fundo (ver Fig. 2.8b, amostras com 1,0 e 0,05 % de flúor). No entanto, quando analisaram amostras com concentrações maiores (2,5 % de flúor) um sinal em ~ 685 eV foi detectado, correspondente ao orbital 1s do F. Este orbital, segundo os autores, está relacionado a formação de complexos Sn–F na estrutura do óxido de estanho.

Como a análise, com base nas energias dos orbitais 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, não foram adequadas para avaliar qual o papel do flúor nos filmes de FTO, foram realizadas medidas de XPS em baixas energias investigando então a banda de valência (BV). Estes espectros revelaram que a dopagem com flúor afeta a forma da banda de valência. A Fig. 2.9 apresenta o espectro XPS em baixas energias o painel (a) mostra que a quantidade de flúor nos filmes de FTO não induz nenhuma mudança de energia no nível 4d do estanho, em relação ao SnO₂ em pó, utilizado como material padrão. A Fig. 2.9b mostra o espectro XPS da banda de valência dos filmes de FTO comparado com o SnO₂ puro. Para o óxido de estanho puro o espectro da BV é muito similar ao encontrado por Cox e cols. [88] e por

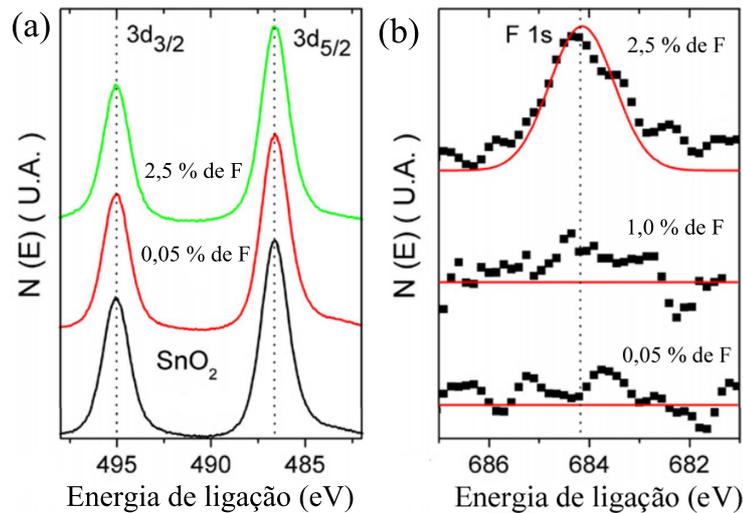


Figura 2.8: Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) em diferentes orbitais atômicas: (a) orbitais $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ para amostra de FTO com 2 e 0,05% de flúor, comparada com amostra de óxido de estanho puro; (b) orbital $1s$ do flúor para filmes de FTO com concentrações diferentes de flúor. Figura adaptada da referência [90].

Themlin [91] *cols.*, com máximos localizados em $E_b = 4,8$ eV e $E_b = 10,3$ eV. Porém, em altas concentrações de F, o pico 4,8 eV é omitido devido à aparência do estado $2p$ do flúor à $E_b \sim 6$ eV; confirmando a formação de complexos Sn–F nestes materiais. Visto que nenhuma alteração ocorreu no espectro XPS dos estados $4d$ do Sn, mudanças no espectro da banda de valência (surgimento de um pico em $E_b \sim 2,5$ eV) não pode ser atribuído a formação de SnO, como demonstrado por Themlin em camadas de SnO_2 sobre o SnO [91]. O pico que surgiu em 2,5 eV foi atribuído ao estado $5s$ do Sn [91]; este estado faz parte da banda de condução do SnO_2 .

Os resultados obtidos por Martínez e *cols.* vão ao encontro aos observados por Jian X e *cols.* [92], ao simular a estrutura eletrônica do FTO por cálculos de primeiros princípios. A Fig. 2.10a mostra a estrutura eletrônica do FTO mostrando a largura do *gap* de energia 2,2 eV. Analisando a densidade de estados (Fig. 2.10b) é possível observar uma sobreposição entre os estados $2p$ do flúor com os estados $2s$ e $2p$ do estanho. A existência destes estados ressonantes indica o transporte de elétrons dos átomos de estanho para os átomos de flúor e sua participação na ligação iônica entre os átomos de F e Sn, corroborando os resultados de Martínez e *cols.* que indicavam a formação de complexos Sn–F [90]. A introdução do flúor como dopante fez com que o nível de Fermi fosse deslocado para dentro da banda de condução levando à formação de estados degenerados. A superposição dos níveis de energia do flúor dentro do *gap* do SnO_2 levou a uma diminuição do *gap* do FTO em relação ao SnO_2 puro [92].

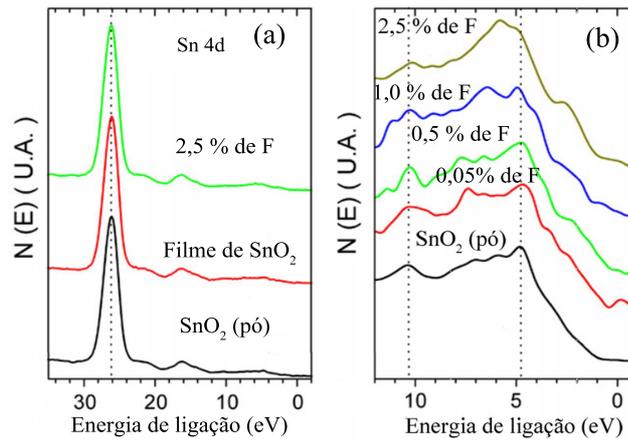


Figura 2.9: Espectro XPS obtido em baixas energias de ligação; (a) mostra que nenhuma mudança foi observada no estado 4d do estanho com respeito ao pó de SnO₂. (b) Espectro da banda de valência para diferentes filmes de FTO em comparação com o pó de SnO₂. Figura adaptada da referência [90].

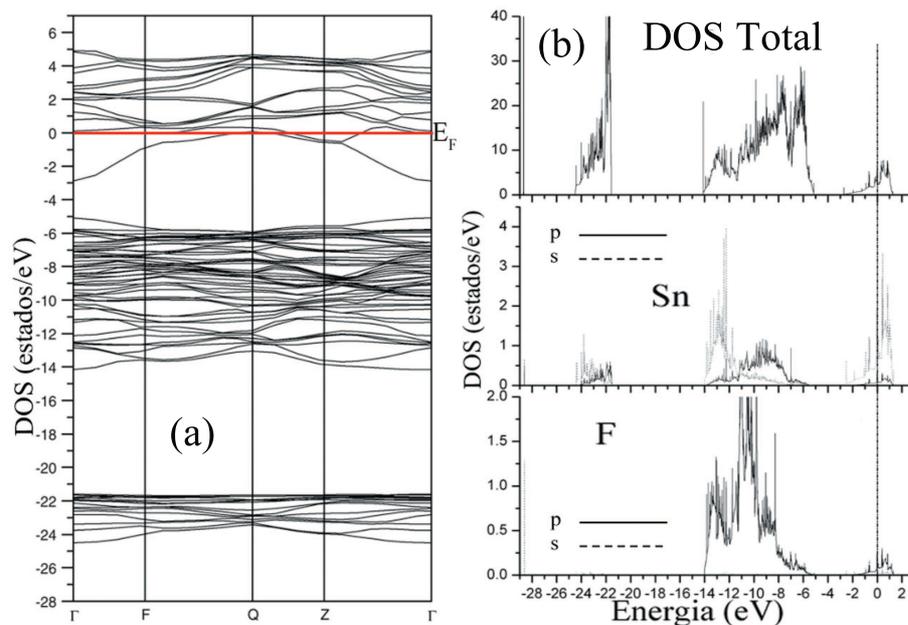


Figura 2.10: O quadro (a) mostra o diagrama de bandas do óxido de estanho dopado com flúor (FTO), o nível de Fermi foi escolhido para coincidir com o zero de energia, e como consequência da dopagem com flúor se encontra dentro da banda de condução. Em (b) é apresentada a densidade de estados total e parcial dos orbitais s e p. Figura adaptada da referência [92].

Com base nas discussões apresentadas para o óxido de estanho e os resultados, diagramas de bandas e densidade de estados, obtidos por diversos autores [88, 91, 90, 92] a coexistência entre alta condutividade e transparência é também justificada para FTO e nas mesmas bases. Adicionalmente, trabalhos comparando o FTO com o ITO mostraram

que parâmetros como resistividade, densidade de portadores e mobilidade eletrônica são muitos similares [40], e melhores do que os obtidos para o ATO [93, 94, 36]. Dessa forma, o flúor pode ser um substituto à altura do índio no processo de dopagem do óxido de estanho.

2.2 Junção Metal–Semicondutor – Formação da barreira Schottky

O contato metal-semicondutor (MS) é objeto de estudos e grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, pois é a forma de conexão do material semicondutor com o mundo externo, além de permitir a formação das interconexões entre dispositivos dentro de um circuito integrado. O contato MS constitui-se numa parte intrínseca de vários dispositivos, podendo apresentar um comportamento ôhmico (dependência linear e simétrica da corrente em função da tensão) com baixa resistência ou retificador (dependência não linear da corrente em função da tensão). O contato retificador remonta a 1874, quando Braun descreveu a dependência da resistência de um contato com a polaridade da tensão aplicada [95], descobrindo a característica retificadora que a junção metal-semicondutor pode apresentar. Esta característica retificadora de uma junção metal–semicondutor foi primeiramente explicada devido ao tunelamento de elétrons do metal para o semicondutor por A. H. Wilson [96]. Em 1938, Schottky sugeriu que uma barreira de potencial poderia surgir devido à cargas espaciais presentes no semicondutor [97]. Independentemente, Mott elaborou um modelo teórico apropriado que descrevia o comportamento da corrente elétrica na junção metal–semicondutor [98]. Esta barreira de potencial, conhecida como barreira Schottky, é formada pela transferência de cargas de um material a outro, buscando o equilíbrio entre os respectivos níveis de Fermi.

Porém, o que acontece quando colocamos em contato um metal e um semicondutor? Para entender isso serão considerados inicialmente o metal e o semicondutor eletricamente neutros e separados um do outro. O diagrama de bandas é mostrado na Fig. 2.11a para um semicondutor do tipo–n com eletroafinidade menor do que a função trabalho do metal e considerando que não há estados de superfície presentes¹. Conectando o metal e o semicondutor, por exemplo, cargas irão fluir do semicondutor para o metal até que ambos atinjam um estado de equilíbrio. Dessa forma, os níveis de Fermi do metal e do semicondutor tendem a se alinhar. Em relação ao nível de Fermi (E_F) do metal, o E_F

¹São originados, entre outras razões, pela interrupção abrupta na estrutura periódica do semicondutor, ou seja, o material é finito.

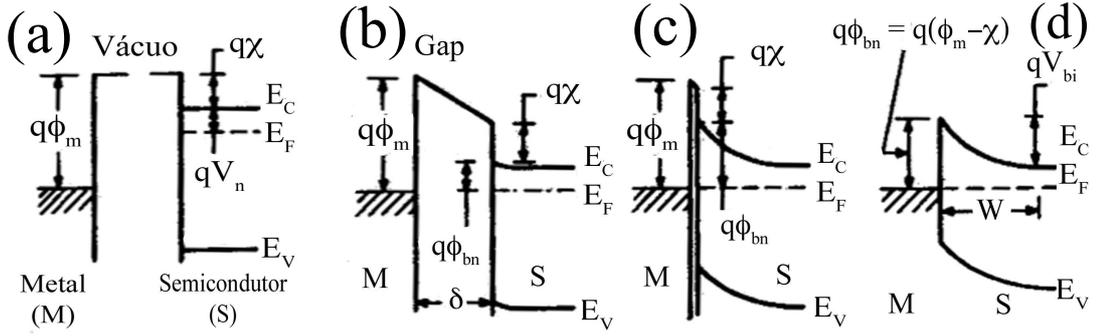


Figura 2.11: Diagrama de energias de banda de uma junção metal semicondutor: (a) metal e semicondutor separados; (b) materiais colocados em contato, com uma distância δ entre eles; (c) metal e semicondutor são aproximados, com δ da ordem de distâncias interatômicas e (d) metal e semicondutor totalmente em contatos, formando a junção metal–semicondutor, dando origem a altura de barreira Schottky. Os símbolos na figura são definidos como: $e\phi_m$ é a função trabalho do metal, $e\chi$ é a eletroafinidade do semicondutor, eV_n é a diferença de energia entre o fundo da banda de condução (E_C) e o nível de Fermi (E_F), δ a distância entre o metal e o semicondutor e V_{bi} é o potencial intrínseco devido ao equilíbrio de cargas entre o semicondutor e metal.

do semicondutor é abaixado por uma quantidade igual a diferença entre as duas funções trabalho, como mostrado na Fig. 2.11b.

A função trabalho é definida como a diferença de energia entre o nível de vácuo e o nível de Fermi. A função trabalho é $e\phi_m$ (ϕ_m em volts) para o metal, e é igual a $e(\chi + V_n)$ no semicondutor, onde $q\chi$ é a eletroafinidade do semicondutor medida a partir do fundo da banda de condução (E_C) ao nível de vácuo e eV_n é a diferença de energia entre E_C e o nível de Fermi. A diferença de potencial $e\phi_m - q(\chi + V_n)$ é denominada potencial de contato. Conforme a distância δ diminui cargas negativas vão se acumulando na superfície do metal, uma quantidade de carga igual e de sinal oposta deve existir na superfície do semicondutor. Devido o semicondutor possuir uma concentração relativamente baixa de portadores, estas cargas positivas serão distribuídas em torno de uma região de barreira próxima à superfície do semicondutor (Fig. 2.11b). Quando δ é pequeno o bastante, comparável a distâncias interatômicas, o *gap* (entre o metal e o semicondutor) torna-se transparente para elétrons e obtemos um caso limite (Fig. 2.11c, d). O valor limite para a altura de barreira é dado por [99]

$$e\phi_B = e(\chi + V_n). \quad (2.1)$$

A altura de barreira é simplesmente a diferença entre a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor. Esta discussão é perfeitamente válida considerando-se um semicondutor ideal. Entretanto, em sistemas reais as interfaces metal–semicondutor

não são abruptas como considerado até agora. Isto ocorre porque qualquer irregularidade, defeitos, desordem, podem causar a localização de cargas nas superfícies do semicondutor, alterando o equilíbrio de cargas na junção. Estas cargas normalmente estão associadas aos chamados estados de interface [100] que por sua vez alteram a dependência da barreira de energia com a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor, tal como sugerido por Bardeen [99]. Supondo que exista uma pequena desordem na superfície do semicondutor [como aquela causada por uma pequena camada isolante, como por exemplo, um óxido - (Fig. 2.11d)], este irá criar uma distribuição de estados eletrônicos na interface entre o semicondutor e o metal. Esta distribuição é caracterizada por um nível neutro de potencial ϕ_0 (Fig. 2.12). Sem os estados de superfície, a quantidade de carga negativa na interface deve ser igual à carga gerada na superfície do semicondutor, pois é a junção é eletricamente neutra. Na presença de estados de superfície, será acrescentada uma carga adicional 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, os estados terão uma carga total positiva e a carga da região de depleção deverá ser menor que no caso sem os estados.

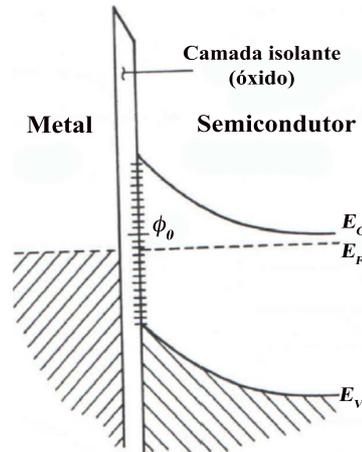


Figura 2.12: Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro ϕ_0 .

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 E_F , diminuindo ou aumentando a quantidade de cargas positivas induzida na interface, de acordo com a relação entre ϕ_0 e E_F . Assim, os estados de superfície geram um comportamento de *feedback* negativo entre ϕ_0 e E_F . O processo de aproximação entre ϕ_0 e E_F é determinado pela densidade de estados de superfície por unidade de energia. Medindo ϕ_0 a partir do topo da banda

de valência, a altura de barreira será dada pela equação

$$\phi_B \sim E_C - E_V - \phi_0 = E_G - \phi_0 \quad (2.2)$$

onde E_G é o *gap* de energia. Esta equação é conhecida como limite de Bardeen [99], pelo qual a altura de barreira é determinada pela presença de estados de superfície e não pela diferença entre função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor, como mostrado na eq. 2.1.

Um dispositivo que se baseia na teoria desenvolvida por Schottky e Mott tem um comportamento de diodo. Quando ligado a uma bateria que forneça uma voltagem V ao dispositivo, o comportamento observado será: (1) quando $V = 0$ a configuração da barreira Schottky não é alterada, como mostrado na Fig. 2.13a; (2) quando aplica-se uma voltagem direta de módulo V_D , a posição do nível de Fermi no semicondutor é deslocada de eV_D para cima diminuindo a barreira para elétrons vindos do semicondutor e facilitando o fluxo de elétrons do semicondutor para o metal, aumentando o valor da corrente (ver Fig. 2.13b); (3) ao aplicar uma tensão reversa de módulo V_R , a posição do nível de Fermi no semicondutor é deslocado de eV_R para baixo aumentando a barreira para elétrons vindos do semicondutor. Tal modificação dificulta o fluxo de elétrons do semicondutor ao metal, diminuindo o valor da corrente (Fig. 2.13c).

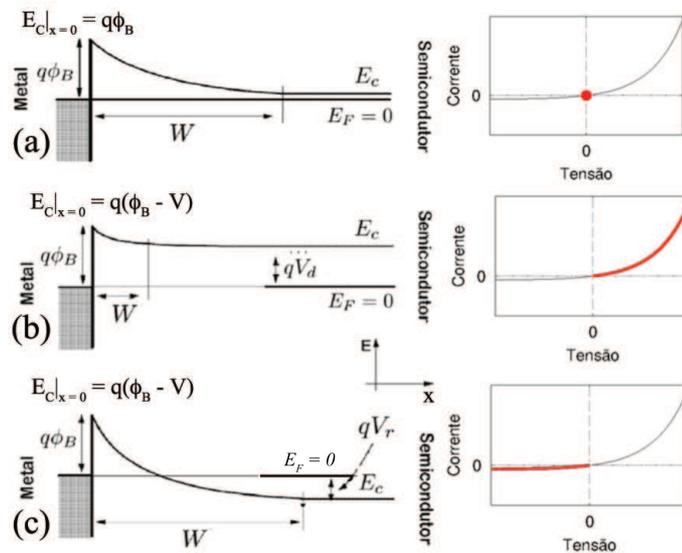


Figura 2.13: Diagrama de energia para um contato Schottky (a) sem tensão aplicada, (b) com tensão direta, V_D , aplicada e (c) com aplicação de uma tensão reversa V_R . O lado direito da figura ilustra o comportamento da corrente elétrica em cada um dos casos.

Através da combinação de diferentes polarizações e temperatura pode-se estimar experimentalmente o valor da altura de barreira e de outros parâmetros da junção metal–

semicondutor com o modelamento do fluxo de elétrons através da barreira Schottky.

2.2.1 Transporte de Corrente: Emissão Termiônica

A barreira de potencial existente entre o metal e o semicondutor é suficiente para impedir que elétrons saiam do metal em baixas temperaturas. Em altas temperaturas, alguns dos elétrons livres obtêm energia suficiente para saltar sobre a barreira de potencial. Com a aplicação de um campo elétrico estes elétrons podem participar do processo de condução. A densidade de corrente com energia suficiente para superar a barreira de potencial, na direção de condução x (ver Fig. 2.13) é dada por

$$J_{S \rightarrow M} = \int_{E_F - e\phi_B}^{\infty} qv_x dn, \quad (2.3)$$

onde $E_F - q\phi_B$ é a energia mínima requerida para a emissão termiônica no metal, v_x é a velocidade dos portadores na direção do transporte. A densidade de elétrons em um intervalo de energia é escrita como $dn = N(E)F(E)dE$, onde $N(E)$ e $F(E)$ são densidade de estados e a distribuição de Fermi Dirac, respectivamente. Considerando que a energia dos elétrons na banda de condução é somente energia cinética a densidade de portadores é dada por

$$dn = 2 \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \exp \left(-\frac{eV_n}{kT} \right) \exp \left(-\frac{m^*v^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv, \quad (2.4)$$

onde m^* é a massa efetiva dos portadores.

A eq. 2.4 fornece o número de elétrons por unidade de volume que possuem velocidades entre v e $v + dv$ distribuídas sobre todas as direções. Se decomposmos a velocidade em componentes ao longo dos eixos x , y e z sendo o eixo x paralelo a direção do transporte, obtemos

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (2.5)$$

Utilizando a transformação $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ e substituindo os resultados anteriores na eq. 2.3 obtemos

$$J_{S \rightarrow M} = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3} T^2 \exp \left(-\frac{eV_n}{kT} \right) \exp \left(-\frac{m^* v_{0x}^2}{2kT} \right) \quad (2.6)$$

A velocidade v_{0x} é a velocidade mínima necessária na direção x para superar a barreira de potencial e é dada por

$$\frac{1}{2} m^* v_{0x}^2 = e(V_{bi} - V). \quad (2.7)$$

Substituindo este resultado na eq. 2.6 ficamos com

$$J_{S \rightarrow M} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad (2.8)$$

onde $\phi_B = V_n + V_{bi}$ (ver Fig. 2.13); $A^* = 4\pi em^* k^2 / h^3$ é a constante de Richardson e as demais constantes apresentadas têm seus significados usuais.

Visto que a altura de barreira para elétrons movendo-se do metal para o semicondutor permanece a mesma, a densidade de corrente nessa direção não é afetada pela tensão aplicada. Esta corrente deve, no entanto, ser igual a densidade de corrente do semicondutor para o metal para $V = 0$, assim

$$J_{M \rightarrow S} = -A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{kT}\right). \quad (2.9)$$

A densidade de corrente total (J_T) será dada pela soma das eq. 2.8 e 2.9, levando em consideração que estas correntes fluem em sentido contrário. Dessa forma obtemos

$$J_T = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (2.10)$$

com

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{kT}\right). \quad (2.11)$$

A eq. 2.10 descreve a densidade de corrente para uma junção metal–semicondutor ideal. Em semicondutores com alta concentração de dopantes ou em dispositivos operando em baixas temperaturas, a corrente de tunelamento através da junção torna-se um processo importante no transporte de corrente elétrica. A alta dopagem faz com que o semicondutor comporte-se como um semicondutor degenerado e assim a largura da região de depleção se torna muito pequena, ficando fácil o processo de tunelamento eletrônico através da barreira de potencial. Dessa forma, a eq. 2.10 é modificada com a inserção de um coeficiente, n , denominado fator de idealidade, que descreve o quanto o diodo difere de um diodo ideal. Assim obtemos

$$J_T = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right]. \quad (2.12)$$

Em um diodo ideal o fator de idealidade será $n = 1$; valores de $n > 1$ podem ser atribuídos à recombinação dentro da região de carga espacial, altura da barreira Schottky dependente da voltagem devido a efeito de carga imagem, estados de interface ou injeção de portadores minoritários no diodo Schottky.

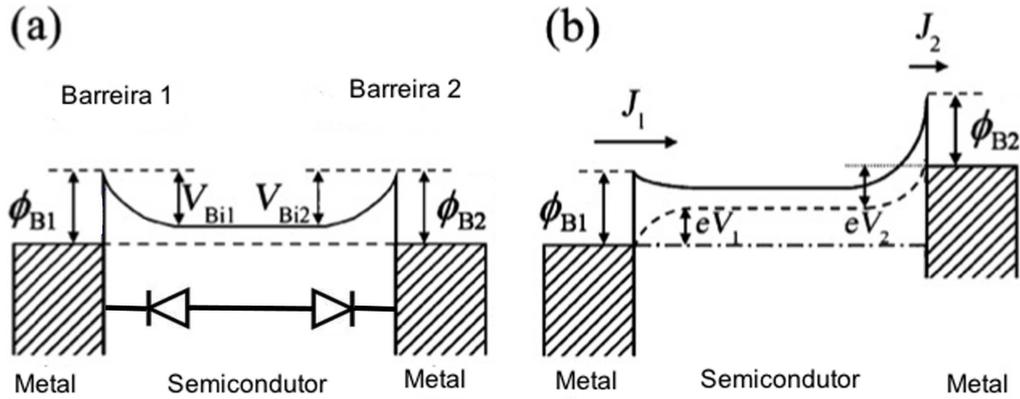


Figura 2.14: Diagrama esquemático de um dispositivo com duas barreiras com (a) $V = 0$, onde $J_{1,2}$, são as densidades de corrente, $V_{Bi1, Bi2}$ potenciais intrínsecos e $\phi_{B1, B2}$ referentes as barreira 1 e 2. Em (b) $V \neq 0$ com $eV_{1,2}$ sendo as quedas de potencial nas junções 1 e 2, respectivamente.

2.2.2 Emissão Termiônica para duas junções Metal–Semicondutor

De forma geral, a obtenção de contato ôhmico na prática é difícil, principalmente em se tratando de nanoestruturas crescidas por métodos auto-organizados, pois em uma junção metal–semicondutor sempre se forma uma barreira² (a menos que algum processo adicional seja usado, como por exemplo, alta dopagem no semicondutor ou tratamento térmico). Por esta razão, uma análise mais geral baseada no modelo de emissão termiônica para duas barreiras Schottky deve ser usada. Uma representação esquemática para o modelo de duas barreiras Schottky é apresentado na Fig. 2.14a.

De maneira similar ao que foi feito para o caso de uma única barreira determinaremos a densidade de corrente total (J_T) para a situação onde temos dois metais conectados ao semicondutor. Quando uma tensão V é aplicada ao dispositivo, o diagrama de energia, Fig. 2.14a, será alterado como mostra a Fig. 2.14b. Através da Fig. 2.14b, a densidade de corrente líquida será J_1 e é uma corrente direta pois o potencial intrínseco, eV_{Bi1} muda para $e(V_{Bi1} - V_1)$ enquanto que a altura da barreira Schottky para a junção 1, ϕ_{B1} , não é alterada. A densidade de corrente na segunda interface (junção 2) J_2 , é uma corrente reversa pois eV_{Bi2} aumenta para $e(V_{Bi2} + V_2)$ mas novamente a altura da barreira Schottky para a junção 2, ϕ_{B2} , também não varia. V_1 e V_2 são as quedas de tensão nas junções 1 e

²Para $\phi_m > \chi_S$.

2, respectivamente. J_1 e J_2 são expressas por [101, 102, 168]

$$J_1 = J_{S1} \left[\exp\left(\frac{eV_1}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.13)$$

$$J_2 = J_{S2} \left[\exp\left(-\frac{eV_2}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (2.14)$$

onde J_{S1} e J_{S2} são densidades de corrente de saturação e expressas por [100]

$$J_{S1,S2} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B1,B2}}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

Utilizando as condições de polarização na junção $J_T = J_1 = -J_2$ e $V = V_1 + V_2$ [102] a densidade de corrente total é dada por

$$J_T = \frac{2J_{S1}J_{S2} \sinh\left(\frac{eV}{ek_B T}\right)}{J_{S1} \exp\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) + J_{S2} \exp\left(-\frac{eV}{2k_B T}\right)}. \quad (2.16)$$

Considerando que $\phi_{B1,B2}$ dependa da voltagem aplicada devido a efeitos de carga imagem e estados de superfície, a dependência de $\phi_{B1,B2}$ com a voltagem será dada por

$$\phi_{B1,B2} = \phi_{B1,B2} + eV_{1,2} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (2.17)$$

e as quedas de potencial nas junções podem ser escritas como $V_1 = V_2 = V/2$, considerando que a resistência em série do semicondutor é pequena (usual). Com isso, a densidade de corrente total torna-se

$$J_T = \frac{2J_{S1}J_{S2} \sinh\left(\frac{eV}{ek_B T}\right)}{J_{S1} \exp\left(\frac{eV}{2nk_B T}\right) + J_{S2} \exp\left(-\frac{eV}{2nk_B T}\right)}. \quad (2.18)$$

O modelo descrito pela eq. (2.16) é geral e válido para qualquer que seja a altura de barreira Schottky, implícita nas correntes de saturação J_{S1} e J_{S2} . Por esta razão é interessante estudarmos alguns casos limites, como por exemplo, o que ocorre quando as barreiras de ambas junções forem iguais. Por outro lado, quando fizemos a altura de uma das barreiras igual a zero, temos que recuperar o modelo de emissão termiônica descrito para um diodo Schottky. Cada um desses casos está descrito na Fig. 2.15. No primeiro caso $\phi_{B1} = \phi_{B2}$ com $n = 1$ temos a situação de dois diodos ideais com alturas de barreiras idênticas. Como se pode ver na Fig. 2.15 (curva 1), temos que tanto para tensão reversa quanto para tensão direta há uma saturação da densidade de corrente. Quando aplicamos tensão reversa em um dos diodos o segundo comporta-se com um diodo

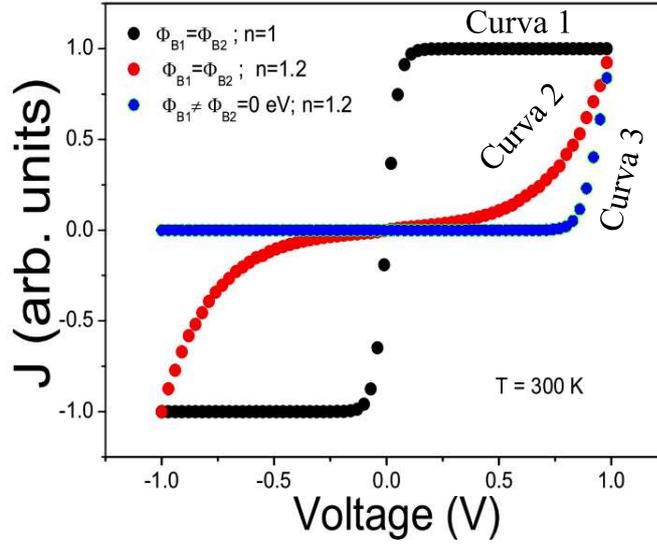


Figura 2.15: Simulações referentes à eq. 2.16 para diferentes situações: $\phi_{B1} = \phi_{B2}$ com $n = 1$; $\phi_{B1} = \phi_{B2}$ com $n = 1.2$; $\phi_{B1} \neq \phi_{B2} = 0$ com $n = 1.2$

sob tensão direta, enquanto que ao invertermos a polaridade, aplicando tensão direta no primeiro diodo o segundo se comportará como que se estivesse em tensão reversa. Dessa forma, a máxima corrente obtida será justamente a corrente de saturação $J_{s1} = -J_{s2}$. A curva 2 representa a situação onde temos duas barreiras Schottky diferentes de zero com dois diodos não ideais ($n \neq 1$). Nesta situação, tanto para tensão direta quanto reversa teremos condução. A terceira e última situação, é um caso limite: uma das barreiras de potencial é tomada como zero, ou seja, um contato ôhmico e a outra diferente de zero. Esta situação representa exatamente a de um diodo Schottky e como resultado, teremos condução para tensão direta e densidade de corrente próxima de zero para tensão reversa. Tal resultado é observado na curva 3 da Fig. 2.15.

O modelo descrito acima para emissão termiônica com barreiras Schottky dupla vem sendo amplamente utilizado, como descritos nos trabalhos de Yohei Ohta *cols.*[103] onde o modelo foi utilizado para a obtenção da altura de barreira em transistor com canal de fulereno. De forma similar, Nagano *et. al.* utilizou o modelo para descrever as propriedades de transportes em transistores com canal de fulereno com contatos de ouro [101], mais recentemente [168] nosso grupo reescreveu e aplicou o modelo como uma generalização para a análise e extração de parâmetros de propriedades elétrica em nanodispositivos. O modelo de barreiras duplas Schottky é bastante interessante, pois algumas vezes, uma análise das curvas de corrente–tensão é realizada de forma limitada, pois se usa apenas a região de tensão direta. Como resultado, encontra-se fator de idealidade muito maior do que a unidade e/ou altura de barreira que não condiz com o valor teórico.

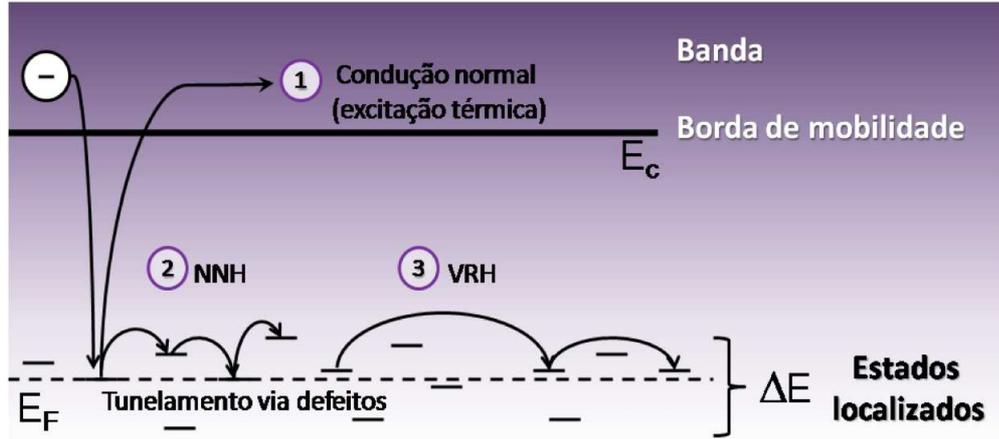


Figura 2.16: Mecanismos de condução ilustrados para elétrons, sendo similares para buracos. Figura adaptada da referência [104].

2.3 Mecanismo de condução *Variable Range Hopping* (VRH)

Óxidos condutores possuem defeitos intrínsecos em suas estruturas cristalinas, que contribuem para a condutividade fornecendo elétrons livres ao transporte de corrente. No entanto, a introdução de impurezas (dopagem ou vacâncias) faz com que a periodicidade cristalina seja localmente destruída sendo o potencial da rede localmente substituído pelo potencial da impureza. Na presença de desordem, gerada devido à presença de defeitos, há a formação de estados localizados que aprisionam cargas no material, dependendo da energia e da quantidade destes estados podemos ter características de transporte bem diferentes. As funções de onda associadas a esses defeitos têm a forma de $\Psi \propto e^{-\alpha r}$, que representam estados localizados com extensão finita no espaço dada pelo comprimento de localização α^{-1} . A Fig. 2.16 apresenta os principais mecanismos de condução que podem ocorrer em sistemas que apresentam alguma desordem.

Sabendo que as equações de transporte dependem fortemente da taxa de transição W_{ij} de um estado i para um estado j vazio localizado a uma distância R_{ij} é dada por:

$$W_{ij} = \nu_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left[-\frac{(\epsilon_i - \epsilon_j)}{k_B T}\right] & \epsilon_i > \epsilon_j; \\ 1 & \epsilon_i < \epsilon_j. \end{cases} \quad (2.19)$$

onde ν_0 é a frequência de saltos, γ é o inverso do comprimento de localização, R_{ij} é a distância entre dois estados localizados e ϵ_i é a energia no sítio i . Na realidade, a condição mais favorável para ocorrer transição será aquela na qual os fônons presentes no sistema participam, ou seja, possuam condições favoráveis de energia ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e distâncias entre

os estados R_{ij} .

Então, para obter-se a relação para a condutância podemos usar a seguinte aproximação: na presença de um fraco campo elétrico, a média do fluxo de corrente entre dois estados pode ser descrita por

$$I_{ij} = G_{ij} (\mu_i - \mu_j), \quad (2.20)$$

onde G_{ij} é a condutância entre os sítios i e j ; $\mu_{i,j}$ é o potencial químico dos sítios i e j . No estado estacionário, a corrente entre dois estados quaisquer é dada por

$$I_{ij} = e [W_{ij} f_j (1 - f_i) - W_{ji} f_i (1 - f_j)], \quad (2.21)$$

com a probabilidade de ocupação f_i sendo dada por

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{(\epsilon_i - \mu_i)}{k_B T} \right]}. \quad (2.22)$$

Relacionando as eq. 2.19 e eq. 2.22 com a eq. 2.21, obtemos:

$$I_{ij} = \frac{e\nu_0 \exp \left(-2\gamma R_{ij} - \frac{|\epsilon_i - \epsilon_j|}{2k_B T} \right) \sinh \left[\frac{(\mu_i - \mu_j)}{2k_B T} \right]}{2 \cosh \left[\frac{(\epsilon_i - \mu_i)}{2k_B T} \right] \cosh \left[\frac{(\epsilon_j - \mu_j)}{2k_B T} \right]}. \quad (2.23)$$

Se a energia térmica $k_B T$ é pequena comparada a diferença das energias entre os sítios, uma aproximação para a condutância entre dois sítios pode ser obtida das eq. 2.20 e 2.23, como segue:

$$G_{ij} = \frac{e\nu_0}{k_B T} \exp \left(-2\gamma R_{ij} - \frac{|\epsilon_i - \epsilon_f| + |\epsilon_f - \epsilon_i| + |\epsilon_i - \epsilon_j|}{2k_B T} \right) \quad (2.24)$$

Para um portador saltar para um sítio de mais alta energia dentro de um intervalo $\Delta\epsilon$ a uma distância R , ele tem tanto quantos $4/3\pi R^3 N(E_F) \Delta\epsilon$ sítios possíveis, assegurando para isso que o salto ocorra para um sítio existente dentro do intervalo de [105, 106]

$$\frac{4}{3}\pi R^3 N(E_F) \Delta\epsilon \sim 1. \quad (2.25)$$

Considerando que $|\epsilon_i - \epsilon_f| + |\epsilon_f - \epsilon_i| + |\epsilon_i - \epsilon_j| = 2\Delta\epsilon$ para $\epsilon_i \neq \epsilon_j$, obtemos

$$G \propto \exp \left[-2\gamma R - \frac{1}{k_B T (4/3) \pi R^3 N(E_F)} \right] \quad (2.26)$$

Analisando a eq. 2.26 temos duas exponenciais competindo e dessa forma, a condutância será otimizada quando o argumento da exponencial for minimizado, de forma que $\frac{dG}{dR} = 0$.

Assim,

$$\frac{d}{dR} \left[2\gamma R + \frac{1}{k_B T (4/3) \pi R^3 N(E_F)} \right] = 0. \quad (2.27)$$

Dessa forma, a distância mínima para condutância ser maximizada é dada por

$$R_{min} = \left(\frac{9}{8\pi N(E_F) k_B T} \right)^{1/4}. \quad (2.28)$$

Substituindo R_{min} na eq. 2.26 e invertendo-a, chegamos na expressão para a resistividade, dada por

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left(\frac{T_{1/4}}{T} \right)^{1/4}, \quad (2.29)$$

onde $T_{1/4} = \frac{5,7\alpha^3}{k_B N(E_F)}$ e $N(E_F)$ é a densidade de estados tomada no nível de Fermi.

O modelo, expresso pela eq. 2.29, descreve os saltos de portadores em intervalos variáveis [*Variable Range Hopping* – (VRH)], desde que esteja na faixa de energia ΔE , uma vez que o modelo considera a densidade de estados [$N(E_F)$] constante. Além do mais, como dito anteriormente, o modelo *hopping* baseia-se na presença de um potencial aleatório que fornece a localização de cargas. Estes portadores localizados podem contribuir para os processos de condução *saltando* de um sítio para outros desde que estejam em níveis de energia similares e que esse *salto* seja assistido por fônons: quanto maior a densidade de fônons, maior a mobilidade de portadores entre estados localizados o que deve aumentar a quantidade de eventos de *hopping* no material. Segundo a teoria, descrita por Mott, os elétrons devem *saltar* uma distância $R_{hop,Mott}$ que é consideravelmente maior do que o comprimento de localização (α^{-1}). Para uma dada temperatura, a distância $R_{hop,Mott}$ pode ser calculada como

$$R_{hop,Mott} = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{9}{8\pi\beta} \right)^{1/4} \left(\frac{T_{1/4}}{T} \right)^{1/4}. \quad (2.30)$$

De forma geral, o mecanismo VRH depende da dimensionalidade do sistema, e assim podemos encontrar a relação entre resistividade e temperatura. Assim, a eq. 2.25 pode ser reescrita da seguinte forma

$$\Delta E \approx \gamma_d R_0^d N(E_F), \quad (2.31)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema, R_0 é a distância média entre os saltos e $R_0 = \frac{d}{d+1} R$ e γ_d é um fator numérico dependente da dimensionalidade: $\frac{4\pi}{3}$ para o caso 3D; π para 2D e 2 para o caso 1D. Utilizando estes resultados na eq. 2.26 e fazendo os ajustes necessários

para cada um sistema d -dimensional, obtemos

$$G \propto \exp \left[-2\gamma R - \frac{B}{T^{1/(d+1)}} \right], \quad (2.32)$$

com

$$B = \frac{4\alpha^{d/(d+1)}}{[2\gamma_d N(E_F) k_B]^{1/(d+1)}} \quad (2.33)$$

Substituindo a eq. 2.32 na eq. 2.33 obtemos uma expressão geral para a resistividade em função da dimensionalidade do sistema dada por

$$\rho(T) = \rho_{0,d} \exp \left[\left(\frac{T_m}{T} \right)^m \right] \quad (2.34)$$

onde $m = \frac{1}{d+1}$ e T_m é uma constante específica para cada dimensionalidade.

2.4 Caráter Metálico de Condução: interação elétron-fônon

Da mesma maneira que consideramos o problema da localização de cargas e sua influência na condutividade de um material (dando essencialmente uma contribuição termicamente ativada), devemos considerar que em se tratando de óxidos condutores deve-se levar em conta também o caráter metálico para os processos de condução de corrente.

Um elétron de condução se propaga na forma $\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ em um potencial periódico. O teorema de Bloch assume que o vetor de onda \vec{k} permanece inalterado na rede periódica, quer dizer os elétrons não são espalhados. A resistência elétrica somente irá aumentar em casos onde a periodicidade da rede é perturbada. Existem duas fontes de perturbação possíveis: fonte estática, o qual incluem impurezas atômicas, vacâncias e fontes dinâmicas devido a vibrações da rede (ou os próprios elétrons). Fontes de espalhamentos estáticos nos levam à resistividade independente da temperatura enquanto que vibrações da rede fornece uma resistividade dependente da temperatura. A interação do elétron de condução com vibrações da rede, conhecido como interação elétron-fônon, será a base para a dedução da dependência da resistividade com a temperatura. A resistividade em metais pode ser expressa como a soma de duas contribuições independentes:

$$\rho = \rho_{rede} + \rho_{imp}, \quad (2.35)$$

onde ρ_{rede} é a resistividade devido a vibrações da rede e ρ_{imp} é a resistividade causada pelo espalhamento dos elétrons por impurezas as quais perturbam a periodicidade da rede. Se a concentração de impurezas é pequena, ρ_{imp} pode ser independente da temperatura.

O valor de ρ_{rede} em um cristal metálico perfeito diminui conforme diminuimos a temperatura e torna-se desprezível no zero absoluto, enquanto que o ρ_{imp} é independente da temperatura.

A contribuição da rede ou fônons para a resistividade depende da temperatura em metais essencialmente como

$$\rho_{rede}(T) \propto T \quad \text{para } T \gg \Theta_D, \quad (2.36)$$

$$\rho_{rede}(T) \propto T^5 \quad \text{para } T \ll \Theta_D, \quad (2.37)$$

onde Θ_D é a temperatura de Debye. A proporcionalidade direta com T a altas temperaturas segue devido a probabilidade de espalhamento de um elétron ser proporcional ao número de fônons. Em baixas temperaturas o número de fônons varia com T^3 , e o espectro dos fônons excitados consiste de fônons com grandes comprimentos de onda o qual carrega um pequeno momento, somente o bastante para defletir um elétron por um pequeno ângulo. Um pequeno ângulo de deflexão causa uma pequena contribuição a resistividade.

Grüneisen mostrou que a resistência em muitos metais pode ser dada por uma função da temperatura do tipo [107]

$$\rho(T) \sim R_0 + A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.38)$$

onde $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$. A eq. 2.38 recupera a proporcionalidade a T para $T \gg \Theta_D$ e a T^5 quando $T \ll \Theta_D$, como exigido pela teoria.

2.5 Transistores de efeito de campo

O transistor de efeito de campo (*field effect transistor – FET*) é o mais importante dispositivo para circuitos integrados em larga escala, tal como microprocessadores e memórias semicondutoras. O início dos estudos sobre o transistor de efeito de campo se deu em 1930 [108, 109] e posteriormente por Schockley e Pearson nos anos de 1940 [110]. Em 1960, foi proposto o primeiro transistor comercial utilizando uma estrutura de silício termicamente oxidada [111].

Um FET do tipo-n consiste de três contatos elétricos: contato de fonte, que funciona como um emissor de portadores que serão *drenados* no dispositivo pelo contato de dreno; uma camada de óxido que separa estes terminais de um terceiro contato, conhecido como

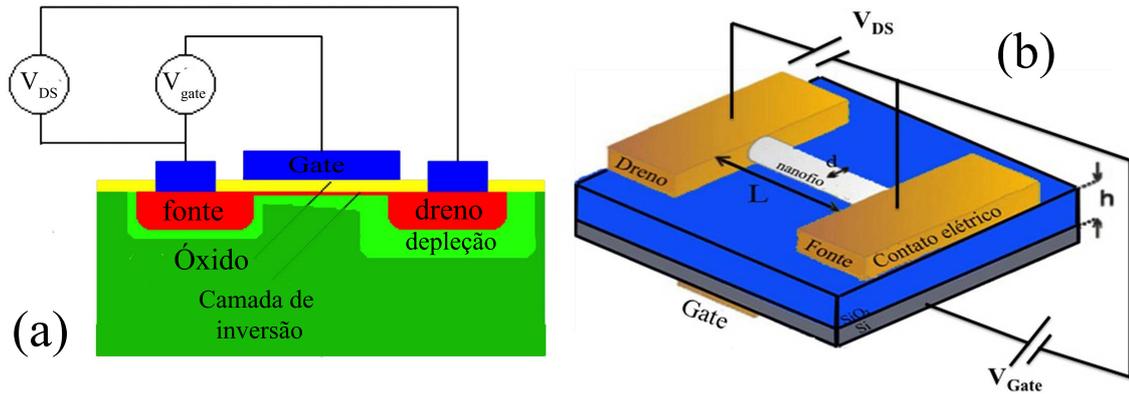


Figura 2.17: Em (a) corte transversal de um transistor de efeito de campo com canal do tipo- n . Os símbolos V_{DS} e V_{Gate} são a voltagem aplicada nos contatos de fonte e dreno e a voltagem aplicada no contato de gate, respectivamente. (b) Dispositivo equivalente, porém com canal formado por uma nanofita, h é a espessura do óxido de silício, L e d são o comprimento e o diâmetro do canal, respectivamente.

contato de porta ou *gate*³. A estrutura básica de um MOSFET com canal do tipo- n é apresentada na Fig. 2.17a. O canal do transistor, apresentado na Fig. 2.17 possui um comprimento L e uma largura w . Da mesma forma, a região ativa do *gate* terá as mesmas dimensões. A 2.17b apresenta um dispositivo equivalente com canal construído por uma única nanofita: h é a espessura do óxido de silício, L e d são o comprimento e o diâmetro do canal, respectivamente.

A voltagem aplicada no contato de *gate* controla o fluxo de elétron entre os contatos fonte e dreno. Por exemplo, uma voltagem positiva no *gate* atrai elétrons para a interface entre o dielétrico e o semicondutor, atraindo elétrons para o canal. Ao aplicarmos uma voltagem negativa no *gate*, elétrons são afastados do canal, diminuindo a corrente elétrica no dispositivo. Nenhuma corrente de *gate* é necessária para manter o canal conduzindo: na verdade a camada de óxido deve bloquear qualquer fluxo de portadores. O resultado é que a voltagem aplicada no contato de *gate* é o que controla o fluxo de corrente entre os contatos fonte/dreno.

2.5.1 Análise do comportamento de um FET: modelos linear e quadrático

O modelo linear descreve o comportamento de um FET polarizado com uma pequena voltagem de fonte/dreno. Como sugerido pelo nome, o modelo linear, descreve o com-

³É usual usar a nomenclatura “*gate*” para o terminal de controle do FET ao invés de sua tradução para “porta”.

portamento do FET atuando na região linear de corrente. Especificamente, ele pode ser modelado como um resistor linear no qual a resistência é modulada por uma voltagem *gate*-fonte. Neste regime, o FET pode ser utilizado como um interruptor para sinais analógicos e digitais. A expressão geral para a corrente de dreno pode ser descrita como

$$I_D = \frac{Q_{canal}wL}{t_{tr}} \quad (2.39)$$

onde Q_{canal} é a carga no canal, t_{tr} é o tempo de trânsito e w e L é a largura e o comprimento do canal, respectivamente. Se a velocidade dos portadores é constante entre os contatos de fonte/dreno, o tempo de trânsito é dado por $t_{tr} = L/v$, e a velocidade v é igual ao produto da mobilidade μ e o campo elétrico

$$v = \mu E = \mu \frac{V}{L} \quad (2.40)$$

A velocidade constante também implica um campo elétrico constante de forma que o campo é igual a voltagem aplicada na fonte/dreno (V_{DS}) pela largura do canal e dessa forma podemos escrever a corrente de dreno como

$$I_D = \mu Q_{canal} V_{DS} \frac{w}{L}. \quad (2.41)$$

Considerando a carga no canal constante e relacionando-a com a capacitância do óxido por

$$Q_{canal} = -C_{ox} (V_{gate} - V_{th}), \text{ para } V_{Gate} > V_{th}, \quad (2.42)$$

a carga no canal será praticamente zero se a V_{Gate} for menor do que V_{th} (voltagem limiar – voltagem necessária para que o canal do transistor comece a conduzir). Substituindo a carga do canal na expressão para a corrente de dreno chegamos na relação linear entre I_D e V_{Gate}

$$I_D = \mu C_{ox} (V_{gate} - V_{th}) V_{DS}, \text{ para } V_{DS} \ll (V_{gate} - V_{th}) \quad (2.43)$$

A capacitância na eq. 2.42 é a definida pelo contato de *gate* e o canal. Quando $V_{Gate} \ll V_{th}$ a corrente de dreno será praticamente zero. O modelo linear é somente válido se a V_{DS} é muito menor do que $V_{Gate} - V_{th}$. Isto assegura que a velocidade, o campo elétrico e a carga no canal sejam constantes entre a fonte e dreno. Como exemplo da característica do modelo linear de um FET, a Fig. 2.18a mostra uma simulação do modelo. A figura ilustra o comportamento do dispositivo no regime linear. A inclinação da curva é igual a condutância do dispositivo, a qual aumenta linearmente com V_{Gate}

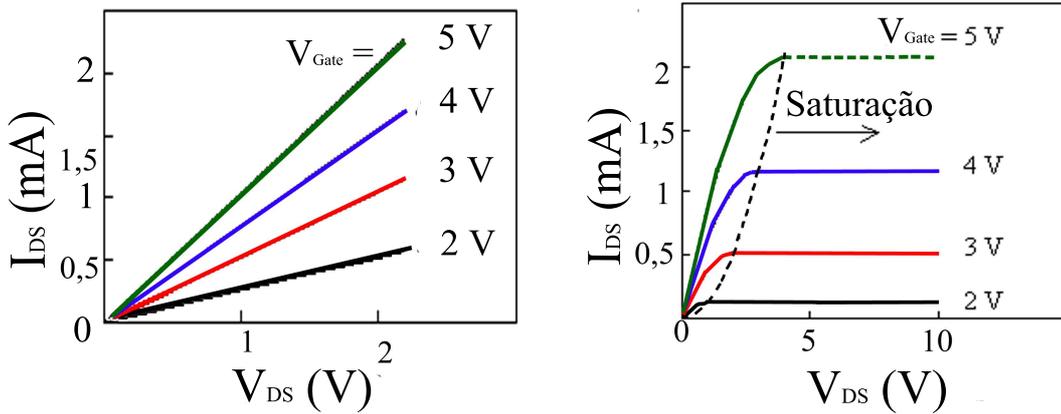


Figura 2.18: No painel (a) estão as curvas características do FET para diferentes valores de V_{Gate} no modelo linear, enquanto que no quadro (b) estão as curvas características I_D vs. V_{DS} de um FET com canal do tipo-n obtidas através do modelo quadrático. A linha tracejada separa a região quadrática do lado esquerdo da curva da região de saturação do lado direito.

aplicado.

O modelo quadrático utiliza-se das mesmas suposições do modelo linear, no entanto este modelo permite que carga no canal varie entre a fonte e o dreno. A derivação do modelo baseia-se no fato de que a corrente é contínua em todo o canal. A corrente relacionada com voltagem do canal agora é dado por

$$I_{DS} = \mu C_{ox} w (V_{gate} - V_{th} - V(x)) \frac{dV(x)}{dx}. \quad (2.44)$$

Integrando a eq. 2.44 em todo comprimento do canal e de uma voltagem inicial a V_{DS} obtemos a corrente total

$$I_{DS} = \frac{\mu C_{ox} w}{L} [(V_{Gate} - V_{th}) V_{DS} - V_{DS}^2]. \quad (2.45)$$

A corrente de dreno primeiro aumenta linearmente com V_{DS} aplicado, mas então alcança um valor máximo, a corrente de saturação. A corrente de saturação no entanto ocorre quando $V_{DS} = V_{Gate} - V_{th}$. O valor desta corrente de saturação pode ser expressa por

$$I_{DS,sat} = \frac{\mu C_{ox} w}{2L} (V_{Gate} - V_{th})^2, \quad (2.46)$$

O modelo quadrático explica o comportamento típico de um transistor na curva característica I_{DS} vs. V_{DS} , as quais são calculadas para diferentes valores de V_{Gate} , como mostrado na Fig. 2.18. A saturação da corrente é mostrada do lado direito da linha

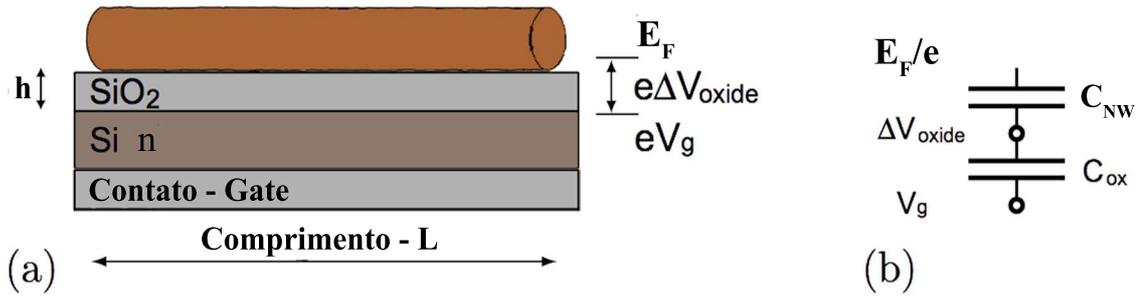


Figura 2.19: (a) Estrutura de um transistor do tipo metal-silício-óxido de silício, com canal formado por nanofita de comprimento L e com as energias envolvidas: eV_{Gate} energia devido a aplicação do potencial de gate, $e\Delta V_{ox}$ é a variação do potencial na camada do óxido e E_F é a energia de Fermi; enquanto que em (b) são mostrados as capacitâncias envolvidas na estrutura descrita no quadro (a).

pontilhada e segue a relação entre corrente e voltagem do tipo $I_{DS} = \mu C_{ox} w V_{DS}^2 / L$.

Podemos utilizar o modelo quadrático para calcular alguns parâmetros interessantes relacionados às propriedades elétricas do canal do transistor. Por exemplo, pode-se estimar a transcondutância do canal, ou seja, a variação da corrente entre fonte/dreno em relação a voltagem aplicada no *gate*, enquanto mantém-se a voltagem fonte/dreno constante. Esta relação pode ser obtida derivando-se a eq. 2.46:

$$g_m = \frac{dI_{DS,sat}}{dV_{Gate}} = \frac{\mu C_{ox} w}{2L} (V_{Gate} - V_{th}). \quad (2.47)$$

Dessa forma, podemos estimar a mobilidade do canal uma vez que determinamos a transcondutância, através de medidas experimentais.

2.5.2 Modelo para a análise de FET Nanofitas

Vimos na seção anterior que quando aplicamos uma voltagem de *gate* em um dispositivo FET, serão induzidos portadores de carga que irão contribuir para o fluxo de corrente no canal do transistor. E através da relação entre a quantidade de cargas no canal com o voltagem de *gate* aplicada, é possível obter parâmetros como mobilidade e densidade de portadores. Nesta seção, iremos investigar o comportamento de um transistor formado por um canal de nanofita e verificar como a carga é controlada no canal devido à voltagem de *gate* aplicada.

Em analogia à teoria desenvolvida para o dispositivo FET convencional, na qual a capacitância do metal-óxido-semicondutor foi usada, vamos analisar a estrutura metal-silício-óxido-nanofita (Fig. 2.19a). A capacitância $C = \frac{dQ}{dV}$ desta estrutura é melhor

descrita pelo modelo de um fio metálico a uma distância h de uma placa metálica infinita [18], porém, como mostrado na Fig. 2.19b temos duas capacitâncias em série, uma devido a capacitância da nanofita, C_{NW} e outra devido a camada de óxido, C_{ox} . Se o raio do fio r for muito menor do que a distância até a placa metálica, $r \ll h$, a capacitância pode ser descrita por

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon}{\ln\left(\frac{2(h+r)}{r}\right)}. \quad (2.48)$$

A nanofita não é envolto por um único dielétrico, entre o contato de *gate* e a nanofita há o óxido de silício com ϵ_{SiO_2} , enquanto que acima da nanofita há uma camada de ar com ϵ_{ar} . Isto tem que ser levado em consideração e pode ser feito tomando-se uma constante dielétrica efetiva $\epsilon_r^{eff}/2 \sim 2$. A Fig. 2.20 obtida por Khanal e cols. [112] ilustra muito bem as considerações que acabamos de fazer. A Fig. 2.20a mostra um dispositivo FET com canal de nanofita típico, como já descrito anteriormente. Na Fig. 2.20b é mostrado um corte transversal deste dispositivo, onde, segundo a legenda apresentada na Fig. 2.20a, está o nanofio, camada de ar, óxido de silício e o metal de *gate*. A aproximação $r \ll h$ pode ser justificada pelas equipotenciais, apresentada na Fig. 2.20c, para o dispositivo descrito anteriormente. Neste caso, foram usados como parâmetros de um nanofio metálico com $r = 20$ nm e $h = 50$ nm, $V_{Gate} = 0,1$ V e $L = 1$ μ m. As dimensões de r e h são comparáveis entre si, porém pode-se observar que se r diminui, ficando muito menor do que h justificando a aproximação realizada para a capacitância.

Para calcular como os portadores de carga são induzidos dentro canal quando V_{Gate} é aplicado, consideraremos a condição de que a voltagem aplicada entre os contatos fonte-dreno através do nanofio é pequena, quer dizer $eV_{DS} \ll k_B T \approx 25$ meV. Neste caso, estamos assumindo que o potencial ao longo do nanofio é uniforme. O número de portadores pode ser descrito por

$$n(E_F) = \int N(E_F) f(E_F) dE \quad (2.49)$$

com $N(E_F)$ e $f(E_F)$ sendo a densidade de estados e a distribuição de Fermi-Dirac.

A condutância, G , para o transporte difusivo pode ser descrita por

$$G_{NW} = e \frac{n\mu}{L} \quad (2.50)$$

com e sendo a carga do elétron, μ a mobilidade eletrônica e L o comprimento do canal de nanofio. A resistência total do dispositivo é caracterizada pela soma da resistência do

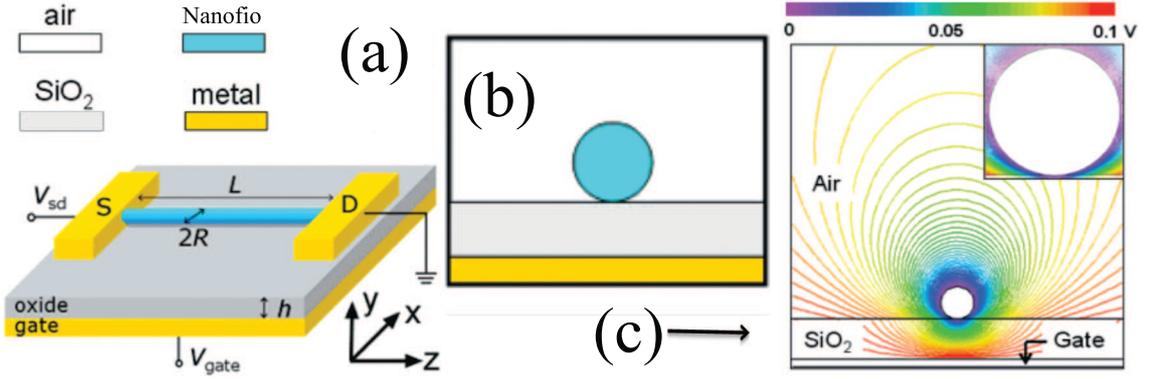


Figura 2.20: (a) Figura esquemática de um transistor de efeito de campo com canal formado por nanofita, em (b) corte transversal esquemático do dispositivo apresentado em (a) com uma configuração do tipo back-gate, esta nomenclatura é utilizada quando o contato de gate é construído na parte inferior do substrato, ao invés de construir o contato de gate sobre o material, utilizando a camada de óxido desse para gerar o efeito de campo desejado. Em (c) é mostrado o contorno equipotencial da seção transversal de dispositivo do tipo FET com canal de nanofio no plano (x,y) com o centro do nanofio em $z = 0$. A figura foi obtida simulando com os seguintes parâmetros: $r = 20 \text{ nm}$; $h = 50 \text{ nm}$; $L = 1 \text{ }\mu\text{m}$ e $V_{Gate} = 0,1 \text{ eV}$. [112].

canal $R_{NW} = 1/G_{NW}$, da resistência quântica $h/4e^2$, onde h é a constante de Planck, e da resistência de contato, R_C . Para este canal, que estamos estudando, consideramos que R_C é constante. Com isso, obtemos a condutância total do FET construído com nanofios.

$$G = \frac{1}{\frac{h}{4e^2} + R_C + \frac{L}{ne\mu}} \quad (2.51)$$

Para estudar melhor este resultado vamos analisar a eq. 2.51 no regime linear de G vs. V_{Gate} . Para altos valores de V_{Gate} a condutância é fortemente suprimida, enquanto que para altos valores negativos de V_{Gate} a condutância tende a saturar, limitada pela resistência de contato e quântica. No regime linear de G vs. V_{Gate} , a condutância é dominada pela condutância do canal dada pela eq. 2.50 e desta equação podemos calcular a inclinação por

$$\frac{dG}{dV_{Gate}} = \frac{e\mu}{L} \frac{dn}{dE_F} \frac{dE_F}{dV_{Gate}}. \quad (2.52)$$

O termo dn/dE_F pode ser derivado através da análise da Fig. 2.19a. A queda de potencial no óxido pode ser escrita como a diferença entre a voltagem de gate aplicada e a energia de Fermi dentro do nanofio, como

$$V_{Gate} - \frac{E_F}{e} = \Delta V_{ox} = \frac{Q_{ind}}{C_{ox}}, \quad (2.53)$$

⁴Se o sistema é quantizado essa contribuição é bastante significativa.

onde E_F é a energia de Fermi, ΔV_{ox} é a variação do potencial dentro do óxido e Q_{ind} é a carga induzida no canal. Derivando a eq. 2.53 em relação à energia de Fermi, obtemos

$$\frac{dV_{Gate}}{dE_F} = \frac{1}{e} + \frac{1}{C_{ox}} \frac{dQ_{ind}}{dE_F} = \frac{1}{e} \left(1 + \frac{C_{NW}}{C_{ox}} \right), \quad (2.54)$$

com a capacitância quântica sendo dada por $C_{NW} = e \frac{dQ_{ind}}{dE_F}$. O termo dn/dE_F pode ser derivado da integral dada pela eq. 2.49. Para energias bem acima do limite da banda de condução podemos aproximar a função de Fermi–Dirac por uma função degrau justamente em E_F e então a derivada de $dn/dE_F = N(E_F)$. Inserindo a eq. 2.54 na eq. 2.52 obtém-se

$$\frac{dG}{dV_{Gate}} = \frac{e^2 \mu}{L} N(E_F) \left(1 + \frac{C_{NW}}{C_{ox}} \right)^{-1}, \quad (2.55)$$

e a capacitância quântica C_{NW} pode ser escrita como $e^2 N(E_F)$. Dessa forma, a eq. 2.55 é descrita como

$$\frac{dG}{dV_{Gate}} = \frac{\mu}{L^2} \frac{C_{ox} \cdot C_{NW}}{C_{ox} + C_{NW}} \sim \mu \frac{C_{ox}}{L^2} \quad \text{para } C_{ox} \ll C_{NW}. \quad (2.56)$$

Em termos da corrente I_{DS} passando pelo canal com uma voltagem aplicada V_{DS} constante, obtemos

$$\frac{dI_{DS}}{dV_{Gate}} \sim \mu \frac{C_{ox}}{L^2} V_{DS}. \quad (2.57)$$

No regime linear de G vs. V_{Gate} a inclinação da $G(V_{Gate})$ pode se diretamente relacionada a mobilidade dos portadores e a geometria do dispositivo, expressa em termos de L e C_{ox} .

3 *Detalhes Experimentais*

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados para a caracterização estrutural e elétrica das nanoestruturas utilizadas neste trabalho e em linhas gerais o crescimento das amostras pelo método Vapor-Líquido-Sólido – (VLS) e Vapor-Sólido – (VS). Serão também discutidas algumas das técnicas para caracterização estrutural, como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX). A cristalinidade das amostras e sua direção preferencial de crescimento foi analisada por difração de raios-X, enquanto que os tamanhos e o método de crescimento foram avaliados pela microscopia eletrônica de varredura. Em seguida serão detalhadas as rotinas para a produção de dispositivos e de sua caracterização elétrica: limpeza dos substratos, remoção da camada de óxido para a formação do contato de *gate*, litografia, deposição dos contatos metálicos, *lift-off* e experimentos para a determinação das propriedades elétricas dos dispositivos.

3.1 Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas

3.1.1 Vapor-Líquido-Sólido – (VLS)

Os métodos de crescimento por fase vapor, como VLS e VS têm sido as principais técnicas de crescimento da grande maioria das nanoestruturas como SnO₂ [34], In₂O₃ [31, 32, 33], ITO [35], e ZnO [28, 29, 30] na forma de nanofios/nanofitas. O método VLS é um mecanismo de crescimento de cristais unidimensionais assistido por um metal catalisador, enquanto que no método vapor-sólido não há a necessidade de um catalisador. O mecanismo VLS foi estudado por Wagner em 1964, o qual o utilizou para o crescimento de nanofios de Si [13].

A Fig. 3.1 apresenta um diagrama esquemático do mecanismo de crescimento VLS, o qual pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente, deposita-se uma camada metálica muito fina (2 – 3 nm) e em seguida é realizado um tratamento térmico para que se formem

pequenas gotas (esferas) do material metálico, que servirão como sítios catalisadores para a adsorção de vapores do material a ser crescido (Fig. 3.1a). Quando a atmosfera fica saturada, seja por um processo de diminuição da temperatura do sistema com um todo ou pelo excesso de reagentes na atmosfera, a gota catalítica adsorve vapor até que o valor ótimo do nível de supersaturação seja atingido (Fig. 3.1b). Nessa configuração, a gota catalítica tem uma alta energia livre de Gibbs de modo que o crescimento e nucleação devem ocorrer quando houver minimização desta energia e portanto, haverá segregação do excesso de reagentes dissolvidos gerando assim a precipitação de átomos na gota e a criação de uma interface líquido-sólido: formação da fase sólida (Fig. 3.1c).

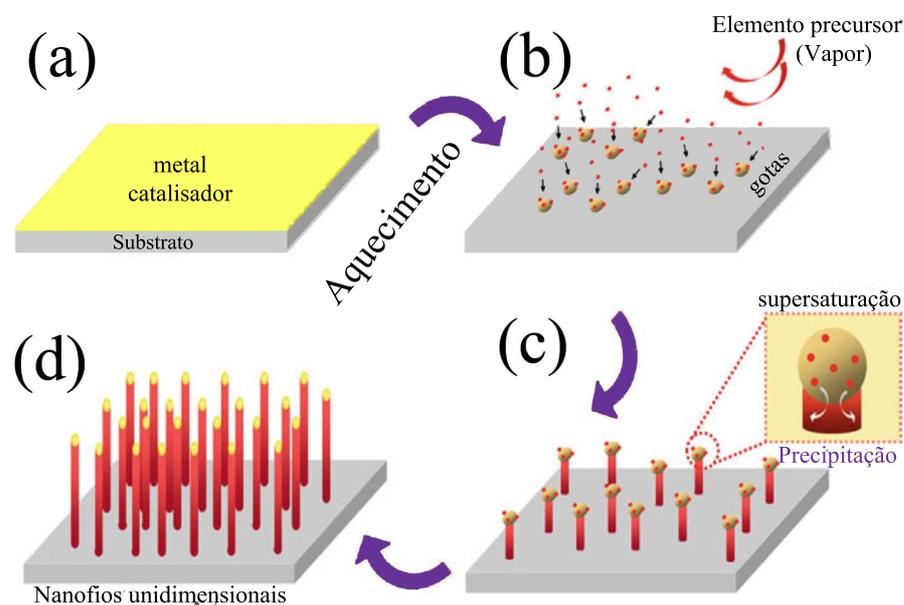


Figura 3.1: *Crescimento de estruturas unidimensionais pelo mecanismo vapor-sólido-líquido (VLS): (a) deposição do filme metálico utilizado como catalisador; (b) após tratamento térmico do filme metálico, há a formação de gotas que servirão como sítios para a adsorção de vapores do material a ser crescido; (c) supersaturação e precipitação do material de interesse e (d) formação das nanofitas.*

A minimização da energia livre de Gibbs é a força motriz para nucleação e crescimento das nanoestruturas. A mudança da energia livre de Gibbs por unidade de volume da fase sólida ΔG_V é dependente da concentração do reagente, como indicado na seguinte relação

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

onde C é a concentração do reagente, C_0 é a concentração de equilíbrio ou solubilidade, Ω é o volume atômico e σ é definido como supersaturação por $C - C_0 / C_0$. 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

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

No entanto, esta redução na energia é contra-balanceada pela introdução de uma energia superficial, acompanhada da formação de uma nova fase. Isto resulta em um aumento na energia superficial, $\Delta\mu_S$, do sistema por

$$\Delta\mu_S = 4\pi r^2 \gamma \quad (3.3)$$

onde γ é a energia superficial por unidade de área. A mudança total do potencial químico para a formação do núcleo, ΔG , é dada por

$$\Delta G = \Delta\mu_V + \Delta\mu_S. \quad (3.4)$$

A Fig. 3.2 mostra esquematicamente a mudança da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_V$, a energia livre superficial, $\Delta\mu_S$, e a energia livre total ΔG , em função do raio do núcleo. Da figura pode-se notar que o núcleo será estável somente quando o seu raio exceder um tamanho crítico r^* . Um núcleo menor do que r^* dissolverá a solução para reduzir a energia livre total, enquanto que um núcleo maior do que r^* é estável e continua a crescer. O tamanho $r = r^*$, é obtido quando $d\Delta G/dr = 0$ e assim obtemos

$$r^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_V}, \quad (3.5)$$

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_V)^2}. \quad (3.6)$$

O processo de nucleação vai ocorrer apenas quando a supersaturação alcança um valor ótimo acima da solubilidade a qual corresponde uma barreira de energia como aquela definida pela eq. 3.6 para a formação do núcleo. Depois da nucleação inicial, a energia livre de Gibbs deve diminuir e a supersaturação deve aumentar favorecendo o crescimento do fio na fase sólida (ver Fig. 3.1d), de forma que na haverá mais a formação de núcleos. Este processo deve continuar até que a concentração dos reagentes tenha atingido a concentração de equilíbrio.

O crescimento unidirecional é uma consequência da anisotropia causada pela energia na interface líquido-sólido que induz a condensação em um plano preferencial de crescimento do cristal [113]. Uma vantagem deste método é que o crescimento das estruturas é orientado pela gota formada entre o catalisador e o material a ser depositado e, portanto, estruturas monocristalinas são formadas. O diâmetro da nanoestrutura pode ser

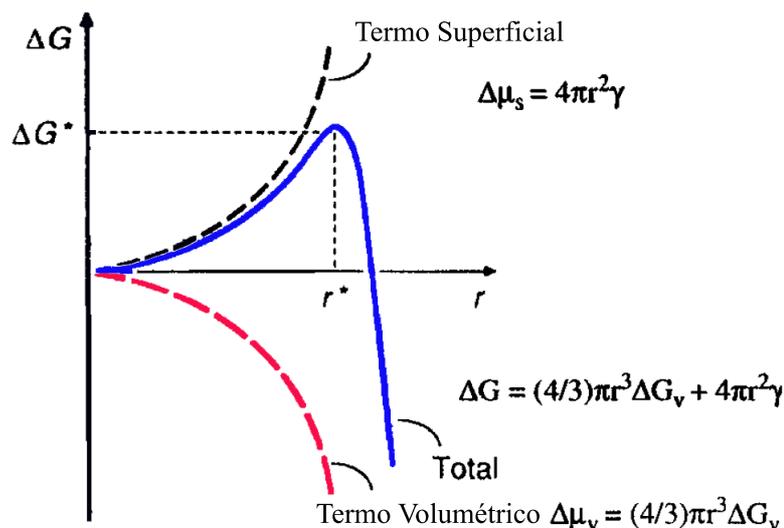


Figura 3.2: Variação das energia livre volumétrica, $\Delta\mu_v$, energia livre superficial, $\Delta\mu_s$ e energia livre total ΔG em função do raio do núcleo. Figura adaptada da referência [114].

controlado pelo diâmetro da gota, que permanece praticamente inalterado durante todo o processo. Dessa forma, cada gota serve como um *template* que limita o crescimento lateral da nanoestrutura. Outra vantagem desse método é a possibilidade de obter um controle maior da posição de crescimento das nanoestruturas.

No entanto, há duas desvantagens nesse método: primeira, a necessidade de haver a formação de uma gota líquida metálica que serve como solvente para a dissolução do vapor, e a segunda são possíveis contaminações causadas pelo metal da gota nas nanoestruturas crescidas.

3.1.2 Vapor–Sólido (VS)

O método *VS* é um mecanismo de crescimento no qual a deposição de vapor se processa em uma superfície sólida e muitos dos óxidos nanoestruturados conhecidos atualmente são sintetizados por este método. Neste mecanismo, o crescimento unidirecional acontece sem que um catalisador seja inserido para gerar a quebra de simetria necessária a esse crescimento de modo que as nanoestruturas crescem onde é termodinamicamente favorável, em geral, nas paredes do tubo onde se processa a síntese [113, 115, 114]. No processo *VS*, partículas do material a ser crescido são formadas diretamente do vapor pela adsorção deste em um plano cristalino preferencial da partícula, fazendo com que as características superficiais destas sejam decisivas nesse ponto porque é a superfície que vai receber o vapor para o crescimento. Com relação a isso podemos dividir a superfície em duas categorias: rugosas ou planas. Na superfícies rugosas os átomos não dispostos de

forma ordenada de modo que existem degraus e dobras nos quais os átomos se depositam mais facilmente do que em uma superfície lisa. Nas superfícies lisas, a interação com o vapor se processa de forma fraca e a deposição da fase sólida acontece apenas em uma frente de deposição direcionada. No crescimento *VS*, o controle dos níveis de supersaturação do vapor é fundamental para o crescimento de nanoestruturas unidimensionais [116, 117].

A obtenção do vapor necessário à síntese dos materiais estudados nesse trabalho é viabilizada pela ocorrência de reações químicas, como a redução carbotérmica que faz com que as nanoestruturas de interesse sejam sintetizadas em temperaturas mais baixas do que nas sínteses por métodos convencionais nas quais os óxidos com estequiometria iguais aos que se quer depositar são evaporados.

3.1.3 Processo de redução carbotérmica

O processo de redução carbotérmica é uma técnica de evaporação na qual os materiais de interesse são misturados com uma fonte de carbono (grafite, negro de fumo, etc) e com isso consegue-se uma menor temperatura para a geração de vapor dos precursores quando comparada com as temperaturas utilizadas em métodos convencionais de evaporação. Essa menor temperatura ocorre porque a adição de carbono faz com que o estado de oxidação dos materiais metálicos envolvidos (MO_{ox}) diminuam, aumentando assim a pressão de vapor destes e favorecendo o processo de redução dos elementos [118, 122],



Portanto, o processo de redução carbotérmica torna possível uma série de crescimento de nanoestruturas que antes necessitava de fornos com altas temperaturas. Por exemplo, a presença da fonte de carbono faz com que SnO_2 se reduza a SnO e Sn , assim como In_2O_3 para In^0 ambos com temperatura de fusão menor que a do seu precursor, nesse caso, a temperatura da síntese de nanoestruturas baseadas nestes óxidos cai de $1400^\circ C$ para $1150^\circ C$ [116].

3.2 Crescimento de Nanofitas de In_2O_3 , SnO_2 e FTO

O processo de crescimento das amostras utilizadas neste trabalho ocorre de forma semelhante entre si. As sínteses das nanofitas In_2O_3 , SnO_2 e $SnO_2:F$ (FTO) foram vi-

abilizadas pela associação do método VLS com a redução carbotérmica dos óxidos precursores. Os pós precursores utilizados nas sínteses foram: In_2O_3 (Alfa Aesar, 99,99% de pureza) e SnO_2 (Aldrich, 99,99% de pureza) e negro de fumo como fonte de carbono (Union Carbide, 99,99 %).

Um processo importante para que a síntese das nanofitas aqui estudadas seja eficiente é a preparação dos pós precursores às sínteses. Estes foram misturados com o agente redutor de forma que mistura resultante fique o mais homogênea possível, aumentando assim ambas reatividade e taxa de evaporação/redução dos óxidos. Assim, definidas as proporções estequiométricas de In_2O_3 (1:1 em massa - $m_{Total} = 2,0003$ g), SnO_2 (1:1 em massa - $m_{Total} = 0,6030$ g) e o agente redutor e pesados os pós em uma balança de precisão (Modelos *Sartorius TE214S*) utilizou-se um processo de moagem mecânica com um moinho de alta energia (*Spex Certiprep*, modelo *8000 M*) e pequenas esferas de zircônio a seco por 120 minutos. Todos os recipientes para moagem e pesagem e também os tubos de alumina (*CHR Cerâmica técnica*, alta alumina tipo 710) utilizados em cada sínteses são diferentes para cada precursor usado a fim de se evitar contaminações. O forno utilizado para as sínteses de todos os materiais (In_2O_3 , SnO_2 e FTO) é do tipo tubular (*Lindberg*, modelo *Blue M*) sendo a câmara de síntese constituída por um tubo de alumina com as dimensões de 5,0 x 4,6 x 100 cm (Fig. 3.3a). Na Fig. 3.3b é mostrado um diagrama esquemático do forno localizando a posição do cadinho com o material precursor e conexões utilizadas.

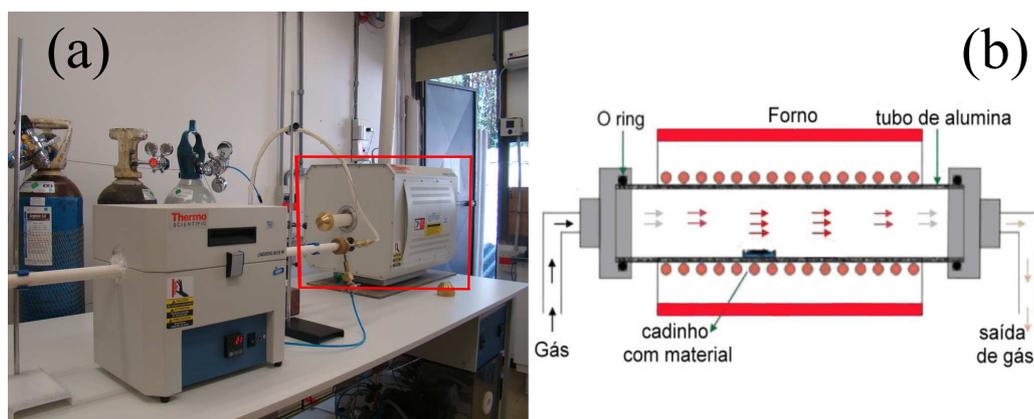


Figura 3.3: Em (a) é mostrado uma imagem do forno utilizado no processo de síntese das amostras crescidas no NanoLab; no painel (b) é mostrado um esquema no qual está indicada a posição do cadinho contendo o material precursor.

Um fator importante para o sucesso da síntese é o controle da temperatura em todo o processo de crescimento: de fato, para que exista o controle do processo de deposição das amostras é necessário conhecer o comportamento do forno. Foi realizado um mapeamento

no qual se pode determinar as regiões quente (redução dos óxidos) e fria (deposição e crescimento) no tubo de alumina. A Fig. 3.4 mostra este perfil de distribuição de temperatura obtida para o sistema usado considerando a origem no centro do tubo de alumina que coincide com o centro do forno.

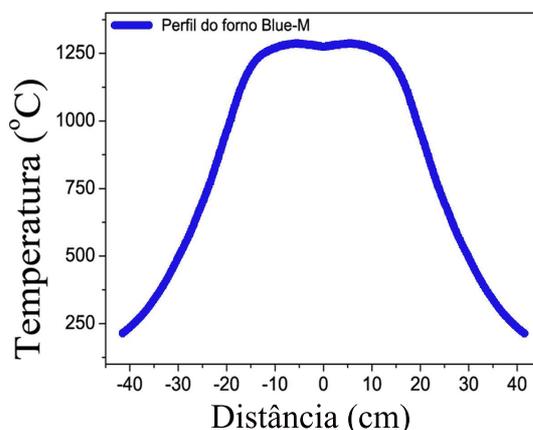


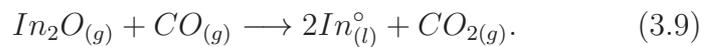
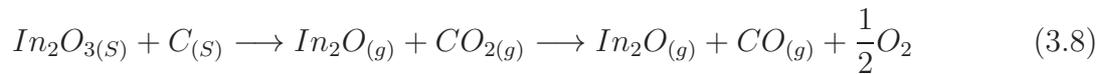
Figura 3.4: A curva apresenta o perfil de variação da temperatura ao longo do tubo de alumina usado para a síntese das nanofitas. Para a obtenção da curva, o forno foi programado para um patamar de $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Outro fator importante para uma alta eficiência e reprodutibilidade da síntese é o controle da atmosfera dentro do tubo. Para isso tanto os sistemas de admissão de gás quanto o de vedação do tubo devem estar livres de vazamentos que comprometem o processo de síntese.

3.2.1 Parâmetros de Síntese: In_2O_3 , SnO_2 e FTO

Para as sínteses de nanofitas de In_2O_3 foi inserido um cadinho de alumina contendo um grama dos pós precursores devidamente moídos, $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{C}$, no centro do forno tubular sob uma pressão de 2 *psi*. Foi mantido um fluxo de 60 sccm de nitrogênio (do inglês, *standart centimeter cubic minute*) para direcionar o material fonte da região quente para a região fria, afim de obter a cristalização do óxido de índio. Da temperatura ambiente à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi mantido o fluxo de nitrogênio, para manter uma atmosfera inerte; neste ponto são trocadas as mangueiras de gás de nitrogênio para oxigênio e um fluxo de 20 sccm é mantido durante todo o restante da síntese; a temperatura é aumentada até $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e neste patamar é mantida por 2 horas. Utilizando a técnica de redução carbotérmica, as

reações químicas envolvidas no processo de síntese podem ser escritas como



De acordo com estas equações, o vapor dirigido pelo gás de arraste para a região mais fria do tubo deve favorecer a criação de um par redox e conseqüentemente, a eq. 3.9 deve ser mais favorável nesse caso. Como resultado dessa reação, nanofitas de In_2O_3 crescem pela formação de vapores saturados dos precursores em conjunto com o oxigênio adicional inserido com o gás de arraste. As nanofitas obtidos logo após o término da síntese e a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura na qual é possível notar que não há a presença de um gota catalítica em uma das extremidades dos nanofitas são mostrados na Fig. 3.5a. A presença dessa gota seria uma evidência que o mecanismo de crescimento das nanofitas é o VLS. Adicionalmente podemos observar que as nanofitas de óxido de índio são consideravelmente longas, com comprimentos em várias dezenas de micrômetros.

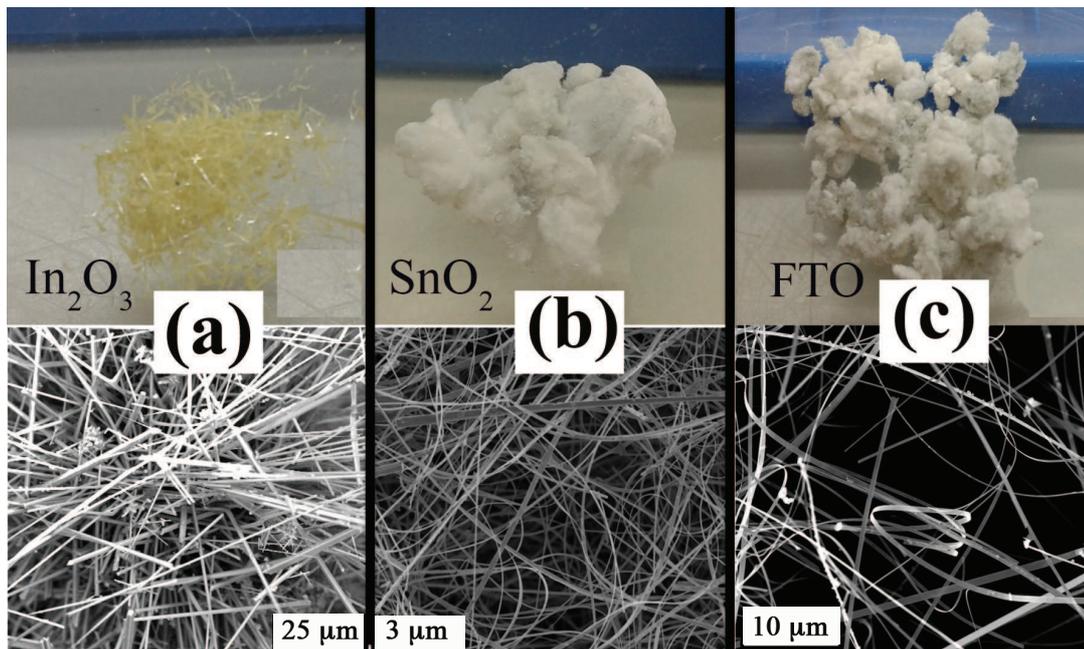


Figura 3.5: Imagem das nanoestruturas obtidas logo após o término na síntese. Inicialmente obtemos imagens através de um microscópio óptico de um conjunto de nanofitas e microfitas e em seguida foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura mostrando que as nanoestruturas não apresentam a gota catalítica, assinatura do método de crescimento VLS: em (a) In_2O_3 ; (b) SnO_2 e (c) SnO_2 dopado com flúor (FTO), respectivamente.

O crescimento das nanofitas de SnO_2 ocorre de forma similar ao de óxido de índio.

O material precursor obtido através de moagem ($SnO_2 + C$) na proporção de 95:5 em massa foi inserido dentro de um cadinho de alumina e este foi colocado dentro do forno tubular. O material precursor reage na região quente do tubo de alumina, que nesse caso encontra-se em 1150 °C e por 2 horas, produzindo vapor de SnO e CO pelo processo de redução carbotérmica (eq. 3.10). O vapor saturado é dirigido para a região fria do tubo por um gás inerte de nitrogênio com fluxo de 60 sccm.

Foi possível encontrar diferentes fases referentes ao óxido de estanho (SnO , SnO_2 e Sn_3O_4), sendo o que irá determinar qual dessas fases é predominante na síntese é a concentração de oxigênio presente durante o processo de crescimento das nanoestruturas. As nanoestruturas de SnO_2 foram crescidas pelo método VS, uma vez que a formação de nanopartículas de estanho atuam como fontes da anisotropia e rugosidade necessárias ao crescimento das nanofitas. Vale ressaltar que tanto nanoestruturas de fases estequiométricas e não estequiométricas do óxido de estanho como SnO e Sn_3O_4 podem também ser crescidas utilizando a mesma rota apresentada para a síntese de SnO_2 desde que a atmosfera de síntese, e portanto o nível de oxigênio, seja controlado. Assim, em altas temperaturas o SnO é metaestável e pode ser decomposto em SnO_2 e em estanho metálico que na região fria devem dar origem a nanopartículas de $SnO_{2(s)}$ e gotas líquidas de Sn_l^0 . O processo que representa a redução carbotérmica é dado por



As nanofitas obtidas logo após o término da síntese e a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (são mostrados na Fig. 3.5b), é também possível notar que não há a presença de um gota catalítica em uma das extremidades das nanofitas e a ausência dessa gota é uma evidência que o mecanismo de crescimento das nanofitas é por VS. Adicionalmente, podemos observar que as nanofitas de óxido de estanho são consideravelmente longas, com comprimentos em várias dezenas de micrômetros possuindo o formato de “fitas”.

O processo para a obtenção das nanofitas de SnO_2 dopado com flúor (FTO) difere em apenas uma parte do apresentado para o SnO_2 . Uma fonte de flúor é necessária para a dopagem e a fonte escolhida foi o fluoreto de amônia (NH_4F). O fluoreto de amônio se decompõe da seguinte forma



Os pós precursores foram colocados em um cadinho no centro do forno, enquanto que a fonte de flúor foi inserida em ambas as extremidades do tubo a uma distância bem definida. Testes foram realizados em diferentes distâncias da extremidade do tubo (origem), a posição de 2,5 cm para o cadinho com a fonte de flúor foi a que apresentou uma maior eficiência na dopagem do óxido de estanho (os detalhes sobre o percentual de dopagem serão apresentado no Cap. 5). A posição próxima a extremidade foi escolhida pois a temperatura naquela região era muito próxima da temperatura de ebulição do NH_4F . Este material foi crescido pelo Dr. Cleocir J. Dalmaschio no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, sob a orientação do Prof. Dr. Edson R. Leite. As nanofitas obtidos logo após o término da síntese e a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (são mostrados na Fig. 3.5c) e novamente o mecanismo de crescimento dos nanofitas e o material obtido é análogo aos resultados para o SnO_2 .

Para caracterizar as amostras quanto à sua estrutura e componentes químicos foram usadas técnicas complementares como: difração de raios-X, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia. Os resultados suas análises serão apresentados nos *Cap. 4, 5 e 6* para as amostras de óxido de índio, óxido de estanho e óxido de estanho dopado com flúor, respectivamente.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra seguindo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usam como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de voltagens de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta voltagem criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e

daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons refletidos possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons refletidos irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, dentre estes os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons refletidos.

A imagem formada dá-se quando elétrons são acelerados com uma quantidade significativa de energia cinética, produzindo uma variedade de sinais através da interação elétron-amostra. Estes sinais incluem elétrons secundários, elétrons refletidos, elétrons refletidos difratados que são usados para determinar a estrutura cristalina, fótons, luz visível e calor. Elétrons secundários e refletidos são utilizados para a formação da imagem da amostra: elétrons secundários são mais relevantes para mostrar morfologia e topografia nas amostras enquanto que os elétrons refletidos são mais úteis para ilustrar contrastes na amostra.

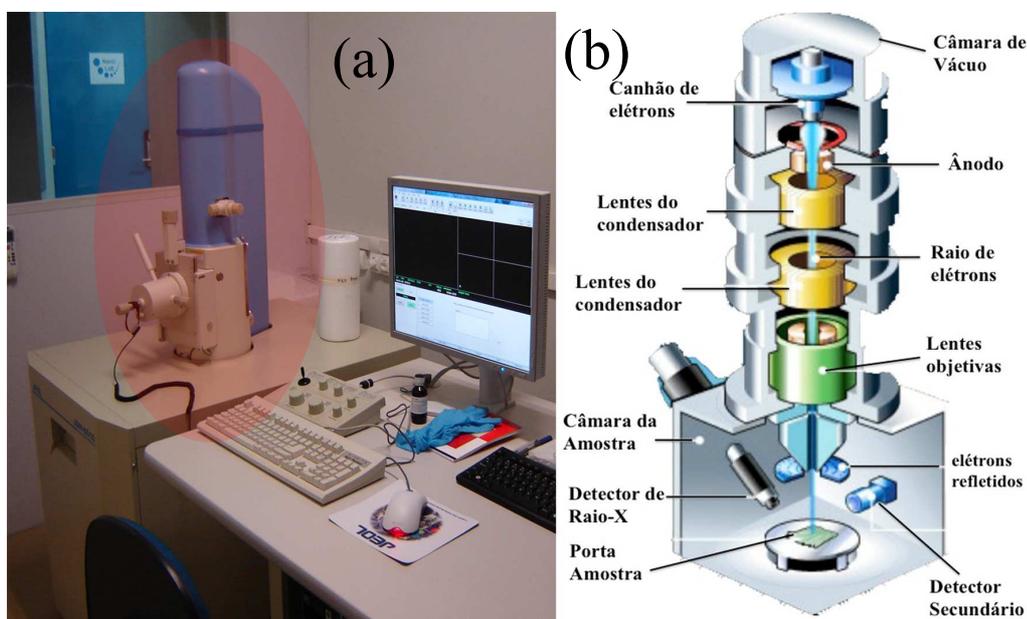


Figura 3.6: (a) Imagem mostrando o microscópio eletrônico de varredura utilizada para a obtenção das imagens. Em (b) é apresentado um desenho esquemático dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

A microscopia eletrônica de varredura proporciona uma visão geral sobre a morfo-

logia e a homogeneidade das amostras e sua superfície e pode ser usada para estimar comprimentos referentes à amostra. Na Fig. 3.6a uma imagem mostrando o equipamento utilizado para a obtenção das imagens utilizadas neste trabalho, enquanto que na Fig. 3.6b é apresentado um esquema dos componentes básicos do MEV. Para realizar as análises da morfologia e os comprimentos típicos das amostras um microscópio *JEOL JSM 6510* foi utilizado para obtenção das imagens apresentadas neste trabalho. Para imagens com maior resolução, foi utilizado também um *FEG-SEM Zeiss Supra 35* com fonte de elétrons por emissão de campo, permitindo voltagens de aceleração menores e ainda maior resolução.

3.4 Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia (EDX)

A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) é uma técnica essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre a superfície de um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que elemento químico está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe de elétrons permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 1 \mu\text{m}$), permitindo uma análise pontual da nanoestruturas.

Neste trabalho a técnica de EDX foi utilizada para quantificar a quantidade de cada elemento presente após o crescimento das nanoestruturas. Em especial, utilizamos o EDX para determinar a proporção de flúor nas amostras de óxido de estanho dopado com flúor.

3.5 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X é amplamente utilizada na caracterização de sólidos, por possibilitar obter grande quantidade de informações. Para materiais em escala nanométrica é possível através da técnica de difração de raios-X e utilizando a equação de Scherrer estimar o tamanho dos cristalitos formados. A difração de raios-X ocorre devido

ao espalhamento, coerente ou incoerente, entre os raios-X por um elétron. Quando duas ondas em fase incidem no átomo ocorrerá interferência, para que ocorra transferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida condição de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.13)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

Neste trabalho, as análises de difração de raios-X foram realizadas com o objetivo principal de determinar a cristalinidade das amostras e suas principais direções de crescimento. A estrutura do material foi também analisada por difração de raios-X e comparada com padrões obtidos na literatura. A difração de raios-X dessa forma, torna-se uma ferramenta útil para a determinação de estruturas cristalinas. Os dados de difração de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro *Rigaku modelo DMAX 2500PC*. A radiação emitida é monocromatizada, sendo utilizado um filtro de níquel, resultado numa radiação com comprimento de onda predominante de $\lambda = 1,54056$, referente à linha de emissão $K\alpha$ do cobre. As condições de rotina utilizadas nas análises foram: varredura $\theta - 2\theta$, cobrindo a faixa de 2θ entre 20° e 75° , passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1s.

3.6 Desenvolvimento dos dispositivos eletrônicos

3.6.1 Clivagem e evaporação do contato de *gate*

Foram construídos dois tipos de dispositivos para o estudo das propriedades de transporte descritas neste trabalho: dispositivo de uma única nanofita e dispositivo multifitas. O procedimento será descrito para a construção dos dispositivos que foram utilizados como transistores, sendo a única diferença destes para um dispositivo de dois contatos elétricos o fato de não ser necessário formação do contato de *gate*. Todo o processo, desde a clivagem até o *lift-off* foi realizado dentro da sala limpa (classe 10000), para manter um ambiente livre de partículas que possam prejudicar a construção e o desempenho dos dispositivos.

Iniciamos o processamento com a clivagem dos substratos, para deixá-los com dimensões próximas do padrão de contatos a ser utilizado ($7 \times 7 \text{ mm}^2$). A Fig. 3.7a,b mostra as duas configurações de máscara utilizada, Fig. 3.7a foi utilizada para os dispositivos construídos com uma única nanofita e detalhe da imagem mostra uma ampliação da região central do padrão. Nestes dispositivos a distância entre contatos é de $5 \mu\text{m}$.

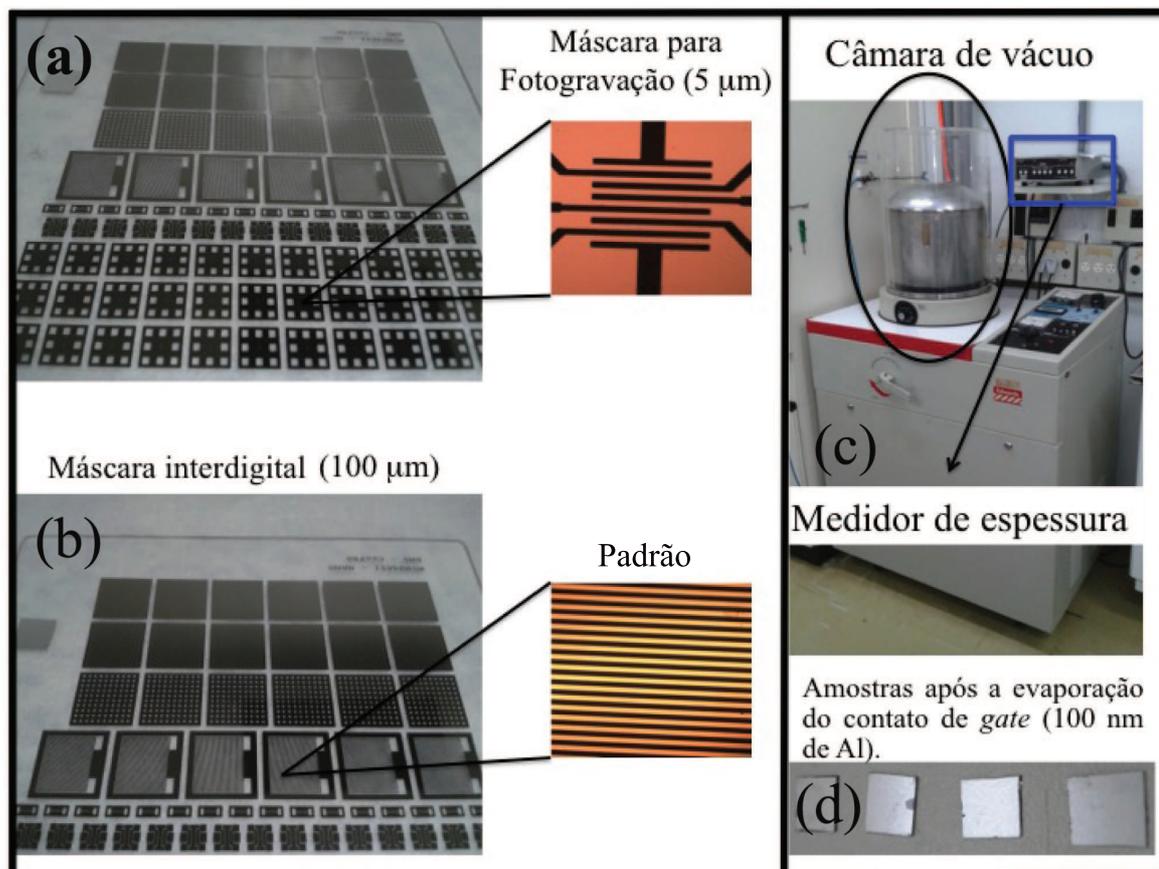


Figura 3.7: No painel (a) é mostrado uma máscara para fotogração, utilizada para os dispositivos de uma única fita, com a possibilidade de se obter oito contatos elétricos; em detalhe é apresentada uma imagem ampliada da região central da máscara na qual há um padrão de interesse (a distância entre trilhas é de $5\ \mu\text{m}$). Em (b) esta uma imagem da máscara interdigital utilizada nos dispositivos construídos com multifitas; no detalhe da imagem é apresentada uma ampliação do padrão. No painel (c) é exibida a evaporadora Edwards 605 equipada com uma fonte térmica utilizada na definição dos contatos elétricos. Em (d) são mostrados alguns substratos após a evaporação de alumínio ($100\ \text{nm}$) como contato de *gate*.

A Fig. 3.7b mostra uma máscara interdigital utilizada para os dispositivos construídos com multifitas e no detalhe da imagem é apresentado uma ampliação da região central do padrão sendo a distância entre duas trilhas é de $100\ \mu\text{m}$. Os substratos clivados passaram por um processo de pré-limpeza, onde apenas acetona (em ebulição + ultrassom) e água deionizada foram utilizados. Esta pré-limpeza foi utilizada para a remoção de partículas originárias do processo de clivagem. Após esta etapa os substratos foram levados à evaporadora *Edwards* (ver Fig. 3.7c) com uma fonte térmica para a definição do contato de *gate*. A Fig. 3.7d mostra alguns substratos após a evaporação de uma camada de $100\ \text{nm}$ de alumínio para a definição do contato de *gate*.

3.6.2 Construção dos dispositivos elétricos

Para a obtenção de dados experimentais confiáveis em experimentos de transporte eletrônico, a construção de contatos elétricos, tanto em estruturas nanométricas quanto em micrométricas é de extrema importância. Para isto, o tamanho das amostras é um fator limitador para a escolha de qual técnica se utilizar para produzir os contatos elétricos: em amostras micrométricas, geralmente, utiliza-se de técnicas manuais (máscara de sombra) de fabricação de contatos e para as nanométricas um processo de litografia ótica deve ser escolhido.

Antes de dar início à fabricação dos dispositivos, foi realizada uma limpeza para remoção de quaisquer resíduos que possam contaminar os substratos e as nanoestruturas que serão depositadas sobre estes. Para isso, foi realizado o seguinte processo de limpeza: tricloroetileno, acetona, metanol e etanol, sendo que em todas as etapas os substratos foram mantidos por 5 minutos em ebulição, seguido por um mesmo período em ultrassom. Por fim, as amostras foram lavadas em água deionizada e secas com jato de nitrogênio.

Para a fabricação de dispositivos formados com microestruturas, como as amostras utilizadas para efeito Hall de In_2O_3 , as amostras foram dispersas sobre o substrato de silício e pequenas esferas de índio metálico foram pressionadas nas extremidades destas. O dispositivo (substrato + microfio + contatos) foi levado a um forno, construído no NanO LaB (DF/UFSCar), por 10 minutos à 400 °C em um atmosfera inerte de Argônio, para garantir a adesão mecânica do índio com o microfio e a ohmicidade dos contatos elétricos. A Fig. 3.8 mostra uma micrografia ótica de um dispositivo com quatro contatos elétricos de índio que posteriormente foi utilizado para medidas de efeito Hall.

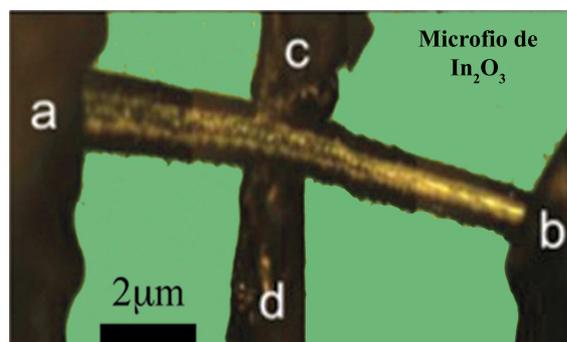


Figura 3.8: Micrografia obtida de um único microfio de In_2O_3 com contatos elétricos de índio metálico pelo método manual de fabricação de contatos. Na imagem, a, b, c e d são os contatos de índio.

Como a produção de contatos elétricos em nanoestruturas é uma tarefa mais com-

plicada, o uso da técnica apresentada anteriormente é praticamente impossível. Neste caso, para a produção dos contatos elétricos necessários para as medidas elétricas pode-se utilizar um processo de litografia ótica. O processo de litografia ótica para obtenção dos contatos elétricos foram realizados por duas maneiras diferentes. Na primeira, as nanoestruturas serão dispersas sobre o substrato de silício e os contatos serão formados sobre estas nanoestruturas e para isso as amostras crescidas foram dispersas em etanol usando um banho ultrassônico (para otimizar a dispersão) e em seguida foram depositadas sobre os substratos com o auxílio de uma micropipeta (gotas de $\sim 3 \mu\text{L}$). No segundo processo, aos contatos são definidos por fotolitografia e as nanofitas dispersas em etanol são depositados sobre o metal evaporado. Neste processo, o metal evaporado será o índio metálico e os dispositivos passarão por um tratamento térmico para que a adesão entre o filme de índio e as nanoestruturas sejam otimizada.

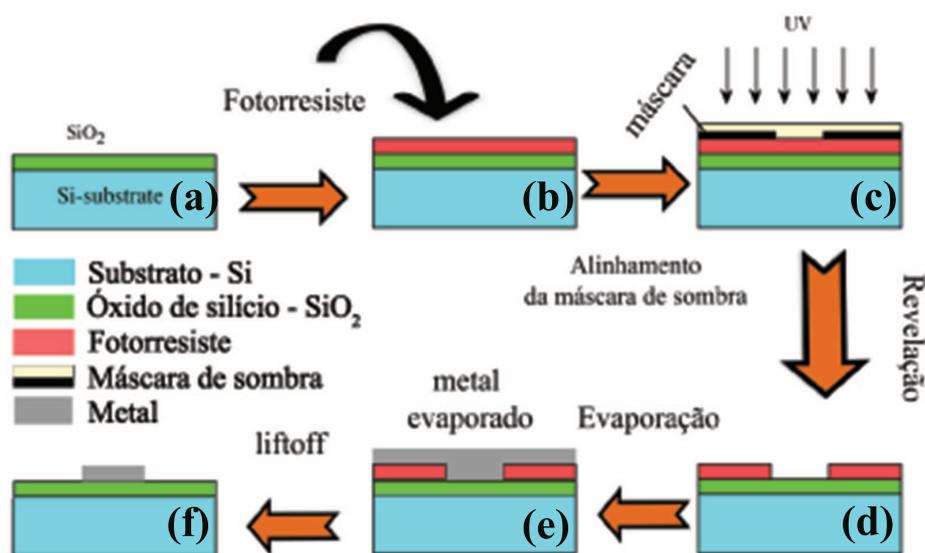


Figura 3.9: Através do processo de fotolitografia: o procedimento inicia-se depositando uma camada de fotorresiste sobre o substrato de silício; fotografação com a emissão de uma luz UV através de uma máscara, com o padrão a ser definido, em cima do substrato com o fotorresiste; revelação com um material o revelador (MIF 319); evaporação do material metálico e remoção do material das partes não desejáveis (lift-off).

O processo de fotolitografia irá gerar uma imagem do padrão escolhido (ver Fig. 3.7) sobre o substrato previamente revestido com camada de fotorresiste (como mostrado nos passos de *a – d* da Fig. 3.9). Para a obtenção dos contatos metálicos, estes substratos são levados a uma evaporadora com uma fonte térmica (*Edwards 605, Brasil*) para evaporação de metais e ligas metálicas como ouro/níquel, índio e alumínio ou a uma evaporadora acoplada com uma fonte de feixes de elétrons (*electron-beam Edwards AUTO 306*) (ver

Fig. 3.10a) para evaporação, neste caso, especialmente de titânio. Após esse processo, é removido o restante do fotorresiste com acetona (em ebulição + ultrassom), e também a camada de metal depositada e não desejada. Dessa forma, obtém-se uma cópia do padrão usado em metal sobre o substrato de silício, este processo é conhecido com *lift-off* (Fig. 3.10e).

A litografia permitiu a obtenção de diferentes dispositivos e com vários contatos elétricos diferentes sendo possível extrair diversas informações dos materiais estudados. A Fig. 3.10b mostra uma imagem dos substratos logo após o processo de *lift-off* e na Fig. 3.10c está uma imagem de um dispositivo de uma única fita (neste dispositivo foi utilizado nanofitas de SnO₂ e FTO) com contatos de índio, onde as nanoestruturas foram dispersas sobre o contato elétrico. Estes dispositivos foram utilizados para a realização de medidas de resistência em função da temperatura, com a finalidade de se obter informações sobre o transporte eletrônico e o caráter condutor das nanoestruturas (semicondutor ou metálico). A Fig. 3.10d mostra também um dispositivo de uma única nanofita de SnO₂, porém neste caso as nanoestruturas foram dispersas sobre o contato metálico (para esta situação foram utilizados como contatos elétricos Au/Ni e Al). Por fim, as Fig. 3.10e,f mostram um dispositivo com contatos elétricos no padrão interdigitado de índio (Fig. 3.10e o substrato sem as nanofitas e na Fig. 3.10f está o dispositivo com as nanofitas formando um filme fino). Este dispositivo foi útil para o estudo das interações elétron-elétron e localização fraca em amostras que apresentaram desordem estrutural intrínseca e extrínseca, devido as junções das várias nanoestruturas que formam o filme fino.

Os dispositivos, como descrito acima, e seus contatos elétrico são previamente testados em um micromanipulador acoplado com um sistema de medidas elétricas *Keithley, modelo 2400* e um eletrômetro *Keithley, modelo 6517* com resistência máxima de entrada $\sim 10^{18} \Omega$, como mostrado na Fig. 3.11. Uma vez que as amostras estejam funcionando, elas são colocadas em suportes próprios e levadas ao sistema de caracterização (baixas e altas temperaturas, excitações externas como luz e campo magnético).

3.7 Caracterização Elétrica

Após a realização do testes iniciais no micromanipulador, as amostras foram inseridas em um criostato operando com um ciclo fechado de hélio com $T_{min} \sim 3,2$ K (*Janis Research, modelo CCS150*) acoplado a um controlador de temperatura (*Lake-Shore, modelo LS332*). Uma vez dentro do criostato, é realizada a caracterização elétrica dos dispositivos com base em medidas de corrente-voltagem utilizando com fonte de corrente um *Keith-*

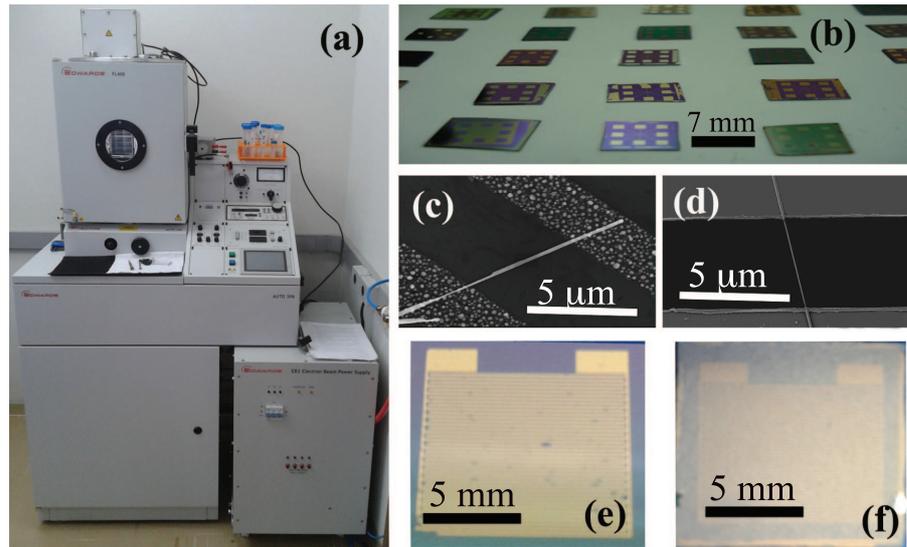


Figura 3.10: (a) *Evaporadora Edwards AUTO 306 utilizada neste trabalho para evaporação de titânio. No painel (b) são mostrados os substratos, já com os contatos definidos, após o lift-off, em (c) é apresentado uma micrografia de um desses dispositivos contendo uma única nanoestrutura é possível observar na imagem as partículas do filme de índio, as quais após tratamento térmico, otimizam a adesão das nanoestruturas. Quando as nanoestruturas são dispersas sobre o substrato o metal evaporado deve cobrir parte da nanoestrutura para que o contato seja eficiente, como mostrado no painel (d). Os painéis (e) e (f) mostram substratos com contatos interdigitais utilizados para a construção de dispositivos formados por filmes de nanofitas, sendo (e) sem nanofitas e (f) com nanofitas.*

ley 2400 (ver Fig. 3.12a) Assim, foi possível determinar o comportamento do contato elétrico entre a nanoestrutura e o metal (ôhmico ou retificador). Nas amostras com altas resistências, como as nanofitas de SnO_2 , tornou-se necessário o uso de um detector mais preciso de corrente, um eletrômetro *Keithley 6517* com resistência máxima de entrada $\sim 10^{18} \text{ M}\Omega$, capaz de medir correntes extremamente baixas (10 fA).

Foram realizadas medidas em várias temperaturas permitindo o cálculo da resistividade da amostra, obtendo-se assim o perfil resistividade em função da temperatura, determinando-se o comportamento das amostras: semicondutor (resistividade diminui com a temperatura) ou metálico (resistividade aumenta com a temperatura). Para experimentos nos quais é necessário detecção de baixos sinais sujeitos a ruídos foi utilizado um amplificador *lock-in*. O amplificador *lock-in* irá fornecer uma pequena voltagem fixa em baixa frequência (entre 5 e 13 Hz) que será aplicada à amostra em série com um resistor de precisão (R). Este resistor tem finalidade de manter uma corrente constante na amostra, pois $R \gg R_{am}$. A voltagem diferencial é aplicada na entrada do *lock-in*, com uma alta taxa de rejeição de ruídos. A Fig. 3.12b uma o esquema de montagem descrito para as medidas de resistividade em função da temperatura utilizando o *lock-in*. Todas

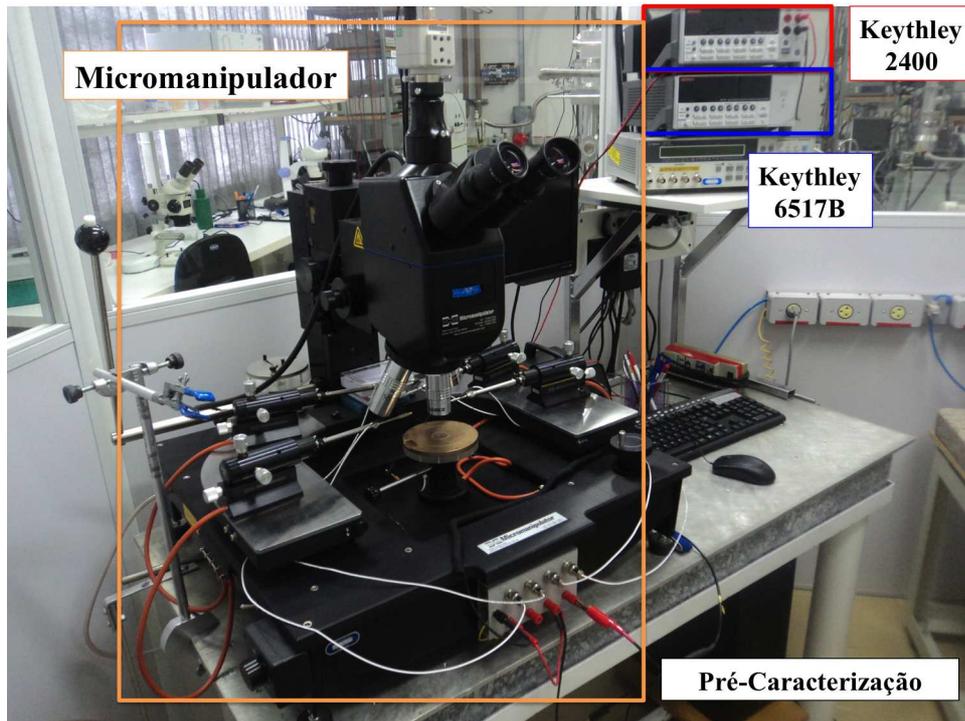


Figura 3.11: Aparato experimental para a pré-caracterização dos dispositivos, na figura é apresentado o micromanipulador. São mostrados também os equipamentos utilizados para a caracterização elétrica: Keithley 2400 (amostras com $R \leq M\Omega$) e Keithley 6517 (amostras com $R > 10 M\Omega$).

as medidas são obtidas por um *software* que controla os equipamentos eletrônicos

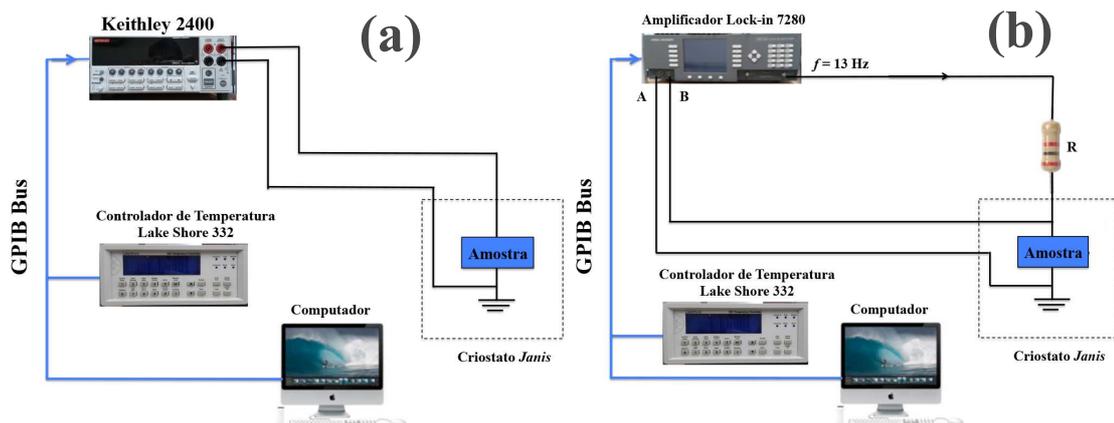


Figura 3.12: (a) Esquema de montagem para medidas de corrente-voltagem utilizando como medidor de corrente e fonte de voltagem um Keithley 2400, para amostras com alta resistência foi utilizado Keithley 6517, resistência máxima de entrada $\sim 10^{18} M\Omega$. (b) Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o amplificador lock-in.

Para as medidas de efeito Hall e de transporte eletrônico sujeitas a campos magnéticos

variáveis e/ou fixos (magneto-transporte) foi utilizado um aparato específico (Fig. 3.13a). A amostra inserida no criostato é posicionada no centro do magneto (*LakeShore, Modelo EM7* acoplado a um controlador de campo magnético *LakeShore, modelo 475*), tanto paralelo quanto perpendicular ao campo magnético (Fig. 3.13b). Os dados foram coletados e armazenados com a ajuda de um *software*, para medidas de resistividade em função da temperatura com um campo magnético fixo. Adicionalmente, foram obtidas medidas de magnetorresistência variando-se o campo magnético no intervalo de -1,5 a 1,5 T.

Nas medidas de efeito Hall a amostra foi mantida perpendicularmente ao campo magnético fixo e uma corrente elétrica foi aplicada na nanofita. Os elétrons defletidos, devido à aplicação do campo magnético, geraram um potencial Hall que foi medido com um *lock-in*, o valor obtido foi utilizado para estimar a mobilidade eletrônica e a densidade de estados da amostra.

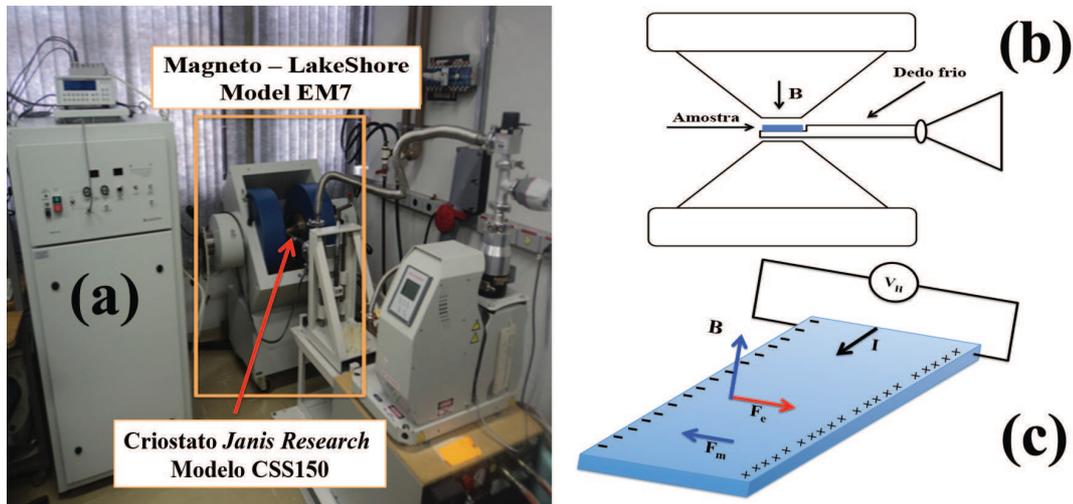


Figura 3.13: O painel (a) mostra o criostato e o magneto (LakeShore Modelo EM7) acoplado a um controlador de campo magnético (LakeShore, modelo 475) utilizado para medidas de magneto-transporte, como magnetorresistência e efeito Hall. Em (b) é uma imagem esquemática do magneto e do dedo frio do criostato com a amostra. No quadro (c) é apresentado um esquema referente ao efeito Hall. O campo magnético aplicado perpendicularmente à amostra sob uma corrente I irá gerar uma força magnética F_m e uma força elétrica F_e ortogonal a B e F_m . A força elétrica surge devido à separação de cargas positivas das negativas, que por sua vez causa uma diferença de potencial V_H na amostra.

4 *Caracterização Elétrica e Estrutural de Nanofitas de In_2O_3*

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações estruturais e eletrônicas em nanofitas de In_2O_3 . Foram obtidas informações sobre composição, estrutura e qualidade cristalina, processos de transporte e a influência das vacâncias de oxigênio nas propriedades de transporte eletrônico. Também, foram investigadas as propriedades de dispositivos baseados nestas estruturas à luz das características intrínsecas do material.

4.1 *Algumas Propriedades Estruturais de Nanofitas de In_2O_3*

Para o melhor entendimento e desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em nanofitas de In_2O_3 é importante a obtenção de informações detalhadas referentes às suas características estruturais, bem como sobre as propriedades de condução de corrente ou mais especificamente, sobre os mecanismos de transporte de corrente. O primeiro passo nesse desenvolvimento é obtido através do estudo da cristalinidade das amostras que foi realizado por técnicas complementares como difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, cujos resultados estão apresentados Fig. 4.1a e b.

A difração de raio-X obtida para amostra pura, apresentada na Fig. 4.1a, mostrou uma excelente concordância com o padrão PDF 6-416: pode-se identificá-la como uma estrutura cúbica do tipo *bixbyite* com parâmetro de rede $a = 10,119 \text{ \AA}$ pertencente ao grupo cristalográfico $Ia\bar{3}$. Adicionalmente, é possível identificar os principais planos cristalinos encontrados nesta estrutura e a presença de um pico mais intenso relacionado com o plano (400) sugere que os fios podem possuir uma direção preferencial de crescimento e um caráter monocristalino. Estas informações foram confirmadas por microscopia de

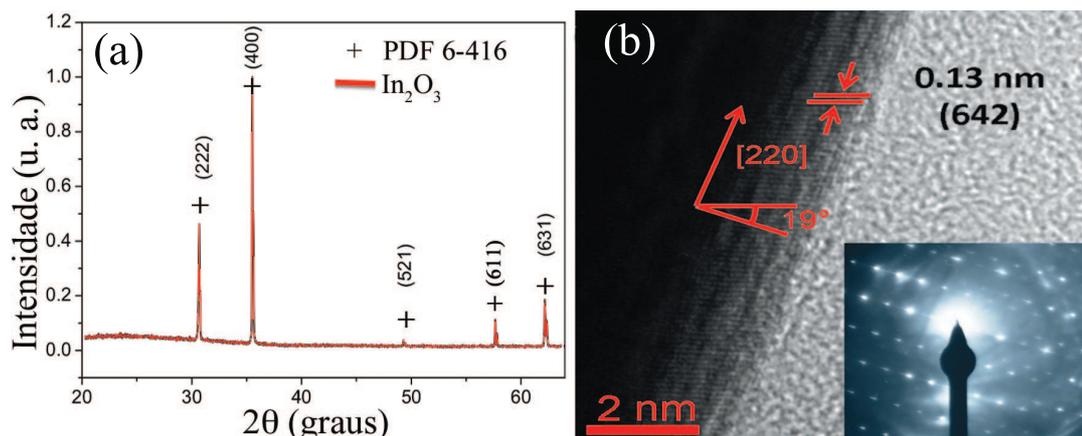


Figura 4.1: (a) Padrão de difração de raios-X para amostra de In_2O_3 sintetizada de acordo com o método VS: tanto a característica cristalina quanto a cúbica do tipo bixbyte foram observadas de acordo com o padrão PDF 6-416. No painel (b) é apresentada a micrografia de transmissão de alta resolução e difratograma de elétrons de área selecionada (DRXAS) de uma única nanofita de In_2O_3 .

transmissão de alta resolução em uma única nanofita de óxido de índio, como apresentados na Fig. 4.1b.

O caráter monocristalino das amostras é revelado facilmente pela inspeção das imagens de microscopia de transmissão de alta resolução e destas imagens foi possível obter a direção de crescimento das nanofitas puros detectando a presença de uma família específica de planos. Com auxílio de um *software* de análise (*Image J115*) detectou-se a presença da família de planos (642) com uma distância interplanar calculada de 0,13 nm. A direção de crescimento da nanofita foi determinada pelo ângulo entre o plano (642) e a direção paralela à superfície da nanofita mostrada na micrografia que em termos geométricos é um ângulo de 71° . De acordo com estes dados, a direção (400) pode ser indicada como a direção de crescimento, fato em total concordância com o padrão de difração PDF 6-416.

Para determinar os comprimentos típicos das nanofitas de óxido de índio foi usada a microscopia FEG-SEM, como se vê na Fig. 4.2. É possível observar que não ocorreu a formação de esferas na ponta dos fios, uma assinatura de que o material foi crescido pelo método vapor-sólido (no qual não há a necessidade de um sítio catalisador).

Alguns dados adicionais sobre a estrutura foram obtidos por espectroscopia Raman, na qual o espectro de fônons do material pode ser investigado. Por ser uma técnica muito sensível às alterações da rede cristalina, informações sobre cristalinidade, composição química, efeito de desordem, stress na rede entre outras propriedades podem ser observadas. O In_2O_3 pertence ao grupo $I_a^3 (T_h^7)$ para o qual, segundo a teoria de grupos,

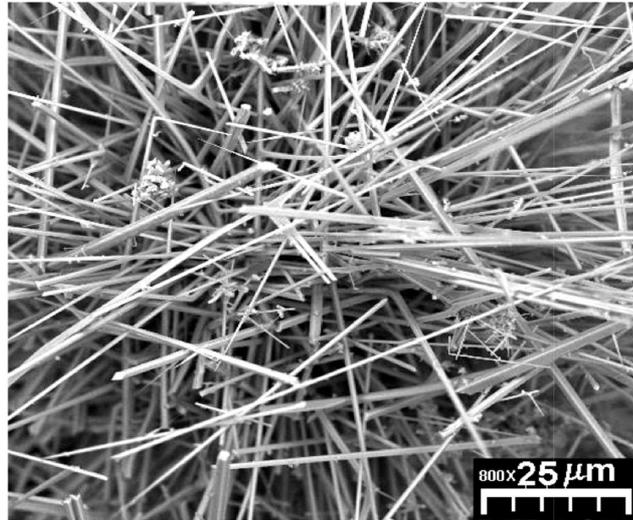


Figura 4.2: Micrografia FEG-SEM das nanofitas de In_2O_3 mostrando que as nanoestruturas sintetizadas possuem diversos comprimentos e larguras.

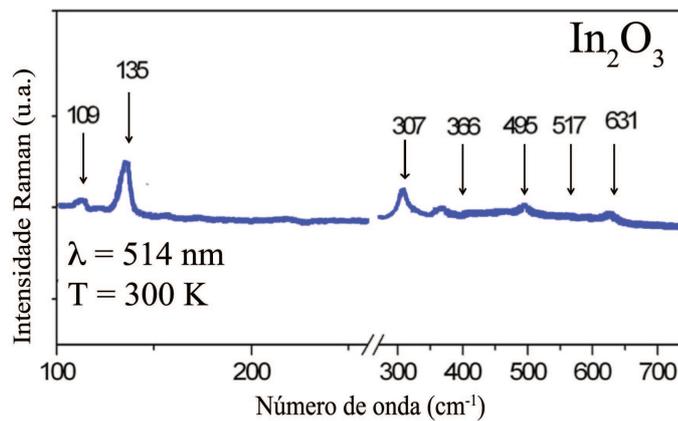


Figura 4.3: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente para nanofitas de In_2O_3 . Os modos vibracionais característicos da estrutura cúbica também são identificados

são previstos 22 modos Raman-ativos – simetrias A_g , E_g , T_g – e 16 modos infravermelho-ativos (simetria T_u) [119]. Apenas 6 dos 22 modos normais Raman-ativos e 11 dos 16 modos infravermelho-ativos foram previamente detectados para o In_2O_3 com simetria cúbica [119, 120] cujas frequências são 308, 365, 471, 504, 637 e 707 cm^{-1} [121]. A Fig. 4.3 mostra o espectro Raman obtido para a amostra de óxido de índio onde foi possível observar os modos vibracionais 109, 135, 307, 366, 495, 517 e 631 cm^{-1} o que permite concluir que se trata da fase cúbica deste material.

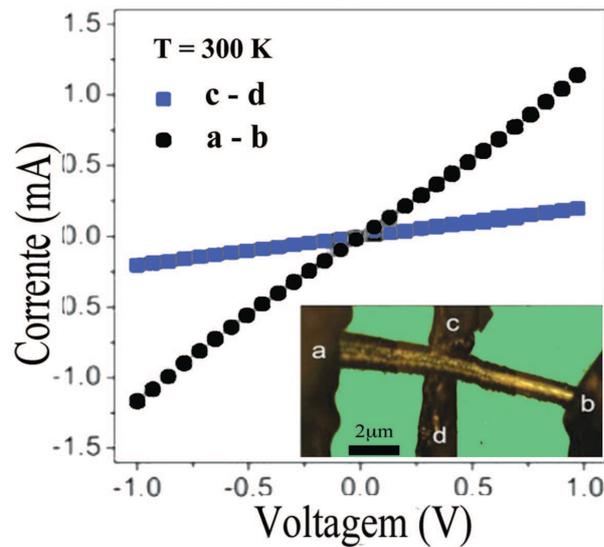


Figura 4.4: Curva de corrente–voltagem para um dispositivo de um único microfio de In_2O_3 . A curva foi obtida para dois contatos diferentes a–b e c–d à 300 K, evidenciando comportamento ôhmico dos contatos elétricos.

4.2 Propriedades de Transporte Eletrônico em Nanofitas de In_2O_3

Após a caracterização estrutural, que mostraram o caráter cristalino das amostras sintetizadas um dispositivo com quatro contatos elétricos, numa geometria especial, foi construído para estudo de propriedades de transporte eletrônico. Fig. 4.4 apresenta curvas de corrente–voltagem para um dispositivo de um único microfio de In_2O_3 com quatro contatos elétricos e para duas diferentes configurações: as curvas foram obtidas entre os contatos a–b e c–d em 300 K e em ambos os casos foi obtido uma relação linear (ôhmica) entre a corrente e a voltagem aplicada (os detalhes da obtenção do dispositivos foram descritos na seção 3.6). É interessante notar que os contatos fabricados com índio possuem caráter ôhmico em toda faixa de voltagem medida: esse resultado já era esperado, pois após tratamento térmico o índio incorpora-se ao material que está em contato dopando superficialmente aquela região, servindo como reservatório de elétrons, ou contato ôhmico.

Após realizada esta primeira caracterização, uma investigação mais aprofundada das propriedades de transporte foi iniciada, através de experimentos baseados na determinação da resistividade (ρ) em função da temperatura. Apesar de simples, esta técnica permite a obtenção dos regimes de transporte característicos do dispositivo. A Fig. 4.5a mostra uma curva de ρ vs. T obtida para o microfio de óxido de índio, e é possível observar a presença de dois comportamento distintos: entre 10 e 180 K um caráter semiconductor

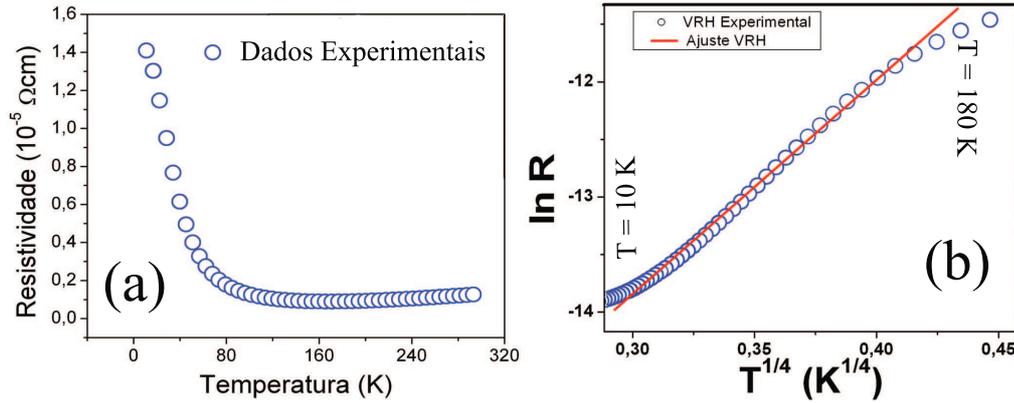


Figura 4.5: (a) Resistividade em função da temperatura para um dispositivo de um único microfio de In_2O_3 , sendo o mecanismo de condução VRH apontado como responsável pelo transporte eletrônico. No painel (b) é apresentado o ajuste referente ao modelo VRH para o intervalo de temperatura de 10 – 180 K.

é prontamente identificado (resistividade decresce com o aumento da temperatura); no intervalo de 180 a 300 K há um pequeno aumento da resistividade com o aumento da temperatura o qual pode ser interpretado como uma tendência de um comportamento “metálico”.

Para explicar os resultados apresentados na Fig. 4.5a o mecanismo de condução por ativação térmica foi testado, porém descartado por apresentar energia de ativação irreal para o In_2O_3 . Dessa forma, considerando que as amostras foram crescidas por um método auto-organizado, podem exibir tanto um comportamento metálico como semicondutor dependendo da quantidade de oxigênio utilizado durante a síntese. Ukah e cols. mostraram que é possível produzir amostras com um caráter metálico através do controle da pressão de oxigênio durante o crescimento do material [124]. Resultado similar foi obtido em nosso grupo, quando através do controle do fluxo de oxigênio induzimos uma transição metal-isolante em nanofitas de In_2O_3 [84]. Devido a estas considerações, acreditamos que a quantidade de oxigênio usada durante a síntese não foi o suficiente para produzir amostras semicondutoras puras. Assim, para altas temperaturas o mecanismo de espalhamento elétron-fônon começa a apresentar uma contribuição significativa resultando no aumento da resistividade (comportamento metálico).

Vimos na seção 2.1.2 que os elétrons no óxido de índio são provenientes das vacâncias de oxigênio, as quais criam uma distribuição de níveis de energia próximo à banda de condução. De maneira análoga, as vacâncias induzem alguma desordem no espectro eletrônico levando a um caráter localizado do transporte a baixas temperaturas. Esta descrição é característica do processo de condução elétrica de *hopping* de alcance variável (VRH), como descrito na seção 2.3. Naquela seção vimos que o mecanismo VRH é descrito

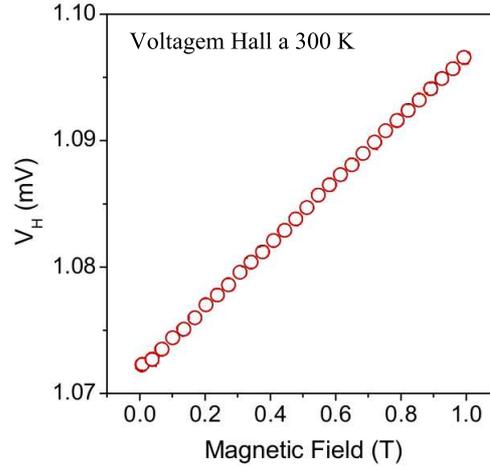


Figura 4.6: Voltagem Hall em função do campo magnético para um dispositivo com um único microfio de óxido de índio à temperatura ambiente.

por [100, 125] (reproduzido aqui para clareza)

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^m \right], \quad (4.1)$$

onde $T_0 = 5.7\alpha^3/k_B N(E_F)$. Com $N(E_F)$ sendo a densidade de estados e α^{-1} o comprimento de localização. Em linhas gerais, podemos escrever $m = 1/(d+1)$ e para o caso tridimensional $d = 3$, resultando em $m = 1/4$. A Fig. 4.5b apresenta o gráfico $\ln R$ vs. $T^{1/4}$ na qual nota-se um bom acordo entre as curvas experimental e teórica no intervalo de temperatura de 10 a 180 K, evidenciando que o mecanismo de condução VRH é o mais apropriado para descrever as amostras de óxido de índio.

Através do ajuste da eq. 4.1 obtemos $T_0 = 18\text{K}^{1/4}$, muito próximo do valor teórico de $15\text{K}^{1/4}$ e conseqüentemente o comprimento de localização estimado foi de $\sim 4\text{nm}$. Este valor foi obtido considerando que os estados de energia são uniformemente distribuídos, o que é razoável para a extensão espacial da função de onda dos portadores de carga em nossas amostras. Além do mais, o comprimento de localização obtido é muito menor do que as dimensões do microfio de In_2O_3 , corroborando o caráter tridimensional suposto anteriormente.

Com o intuito de determinar a quantidade de portadores na amostra, o dispositivo usado já foi construído na forma de uma barra Hall (Fig. 4.4). A Fig. 4.6 apresenta uma curva de voltagem Hall em função do campo magnético: considerando a montagem experimental e a direção do campo magnético aplicado, a inclinação da curva indica um comportamento típico de um semiconductor do tipo-n, o que era esperado para este material. A Fig. 4.7a apresenta a densidade de portadores, n_H , calculada através da

inclinação das curvas de voltagem Hall para diferentes temperaturas. Analisando a curva é possível observar uma dependência linear da densidade de portadores com a temperatura. Este comportamento linear simples pode ser explicado com base no modelo de condução por *hopping* VRH já evidenciado nestas amostras. Para isso, é necessário relembrar um pouco do processo de condução por *hopping*. A probabilidade de *hopping* de um estado ocupado para um não ocupado é dada por

$$P \sim \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

onde R é o alcance de *hopping* e ΔE é a energia de ativação entre dois estados. Esta energia é interpretada como a energia necessária para os portadores superarem o potencial Coulombiano que existe entre os estados ocupados e os não ocupados. Os portadores que participam do processo de *hopping* serão aqueles que possuem energias tal que $E - E_F \sim k_B T$. Neste sentido, podemos escrever a densidade de portadores como [126]

$$n = k_B T N(E_F). \quad (4.3)$$

A eq. 4.3 apresenta uma dependência linear da densidade de portadores com a temperatura e tem como fator de proporcionalidade a densidade de estados $N(E_F)$. Ajustando a eq. 4.3 aos dados experimentais mostrados na Fig. 4.7 foi possível estimar a densidade de estados presentes na amostra de In_2O_3 : $N(E_F) = 1,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Para comparação, a densidade de estados à temperatura ambiente pode ser estimada por $n_H(300)/\Delta E \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, com $\Delta E = e^2/\epsilon r \approx 390 \text{ meV}$ [127]. Ambos os valores estão em acordo com aqueles que foram usados para o cálculo do comprimento de localização (a partir dos dados de resistividade) confirmando que o mecanismo de condução VRH é o processo de condução apropriado para descrever o comportamento do transporte de portadores neste sistema e adicionalmente mostrando que o processo de ativação térmica não pode explicar os resultados obtidos experimentalmente. Comparando os valores de n_H apresentados na Fig. 4.7a com a densidade de estados obtida, fica evidente que as nossas amostras de óxido de índio comportam-se como um semiconductor não degenerado.

Ainda utilizando-se da geometria de quatro contatos e dos resultados prévios obtidos através do efeito Hall foi determinada a mobilidade eletrônica através de uma série de medidas seqüenciais de voltagem nos quatro contatos. A relação da resistividade com a

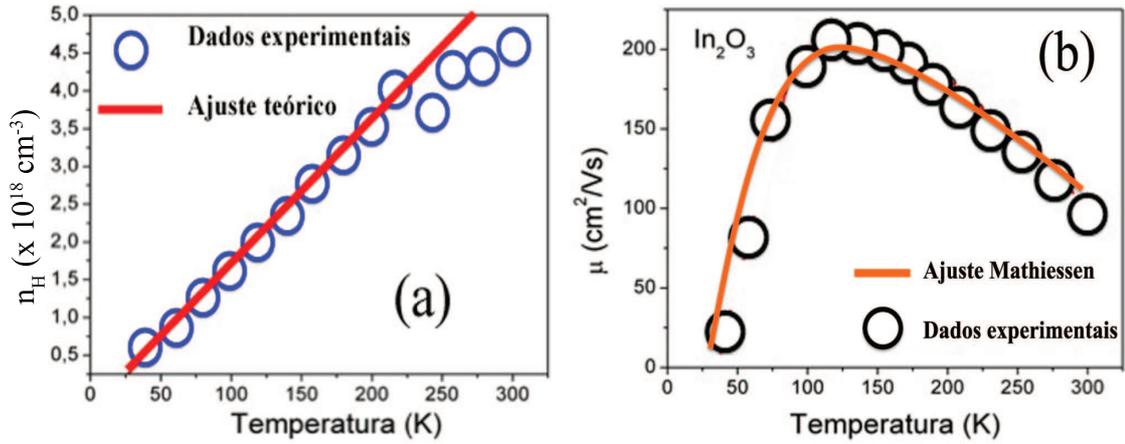


Figura 4.7: O quadro (a) mostra a densidade de elétrons obtida através de medidas de efeito Hall para diferentes temperaturas. O ajuste linear, $n = k_B T N(E_F)$, está de acordo como o modelo VRH possibilitando assim a estimativa da densidade de estados. No painel (b) a mobilidade dependente da temperatura é apresentada, mostrando claramente que dois mecanismos de espalhamento estão presentes.

resistência entre os contatos elétricos polarizados é dada por

$$\rho_H = \frac{\pi d}{\ln(2)} \left[\frac{\sum_{i,j}^n R_{i,j}}{n} \right], \quad (4.4)$$

onde d é a distância entre contatos e a resistividade é feita sobre todas as combinações i, j dos contatos elétricos apresentados no detalhe da Fig. 4.4 e $R_{i,j}$ é a resistência dos contatos i, j ¹. A Fig. 4.7b mostra os resultados obtidos para a mobilidade em função da temperatura. O máximo encontrado no gráfico de mobilidade é resultado de dois diferentes mecanismos de espalhamento envolvidos no processo de condução: quando a mobilidade aumenta com o aumento da temperatura temos uma assinatura do mecanismo de espalhamento por impurezas ionizadas; quando a mobilidade diminui com o aumento da temperatura o espalhamento por fônons acústicos torna-se predominante [128, 129]. A mobilidade de um semiconductor não degenerado com bandas parabólicas pode ser qualitativamente estimada utilizando a regra de Matthiessen [130]

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_{outros}}, \quad (4.5)$$

onde μ_I e μ_L são referentes aos espalhamentos por impurezas e pela rede, respectivamente. Outros mecanismos de espalhamento, como impurezas neutras e rugosidade da superfície, são incorporados no termo μ_{outros} . Na Fig. 4.7b podemos observar uma dependência proporcional à $T^{3/2}$ em baixas temperaturas para espalhamento por impurezas enquanto que

¹Tomando como referência o dispositivo em detalhe na Fig. 4.4 os contatos i, j correspondem aos contatos a, b, c e d combinados dois a dois.

em temperaturas maiores uma dependência de $T^{-3/2}$ é observada, devido ao mecanismo de espalhamento por fônons acústicos. No entanto, estes mecanismos de espalhamento contém informações físicas distintas, situação muito útil para o entendimento dos processos de condução nas amostras. O modelo de transporte representado na eq. 4.5 quando ajustado ao dados experimentais fornece por exemplo, a concentração de centros espalhadores. Quantitativamente, a contribuição para a mobilidade proveniente do processo de impurezas pod ser escrito como [131]

$$\mu_I = \frac{8\sqrt{2}k_B^{3/2}}{\pi^{3/2}q^3} \frac{\epsilon^2 k_B^{3/2}}{N_0 m^{*1/2}} T^{3/2} \quad (4.6)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron ($0,28m_0$ para o caso do In_2O_3), q é a carga do elétron e N_0 é a densidade de impurezas. Do ajuste da eq. 4.6 apresentado na Fig. 4.7b, encontramos uma densidade de densidade impurezas de $N_0 = 0,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Levando em consideração que nenhum outro parâmetro de ajuste foi utilizado, o valor obtido para N_0 através dos dados de mobilidade está em excelente acordo com aqueles obtidos das medidas de efeito Hall. Os valores de mobilidade e densidade de portadores obtidos neste trabalho estão também em excelente acordo com aqueles encontrados na literatura. Por exemplo, a mobilidade obtida por medidas específicas em transistores de efeito de campo (FET) para o In_2O_3 foi estimada no intervalo de 7 a $300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [132, 133, 134, 135, 136]. A mobilidade nestes casos na temperatura ambiente é controlada por espalhamento por fônons acústicos e a dependência da mobilidade com o comprimento/diâmetro do canal FET pode ser atribuído a erros intrínsecos no cálculo da capacitância do canal do transistor. Além das propriedades geométricas do canal, fontes adicionais de cargas tais como os estados de superfície afetam a capacitância do canal. Estas cargas adicionais usualmente não são levadas em conta no cálculo da mobilidade FET, dessa forma, mascarando os valores destas. Igualmente, Luan e *cols.* mostraram que a resistência de contatos também afeta a estimativa da mobilidade [137]. Como foi observado na Fig. 4.4 somente contatos ôhmicos foram observados e nenhuma contribuição provenientes de estados de superfície ou resistência parasita foram notados.

Os resultados obtidos para a mobilidade e densidade de portadores, apresentados neste capítulo, foram obtidos de forma direta ao contrário daqueles estimados através de medidas de transcondutância. É importante ressaltar que a obtenção destes parâmetros é única para microfios de In_2O_3 , e como já mencionado, não há a influência de fatores geométricos (dimensões da amostra) que possam mascarar os valores estimados. Levando-se em conta o que foi observado, foi possível obter informações relevantes referentes à composição, estrutura e qualidade cristalina das amostras de óxido de índio crescidas pelo método VS.

Através de um dispositivo eletrônico com quatro terminais foram realizadas, de forma inédita, medidas de efeito Hall em microfios de óxido de índio e parâmetros como densidade de portadores e mobilidade eletrônica foram calculados diretamente. Certamente, um ponto a ser destacado neste ponto é o uso conjunto dos parâmetros obtidos via medidas de efeito Hall e via medidas de resistividade (as quais identificaram diretamente o *hopping* como mecanismo de condução). Essencialmente, sem parâmetros adicionais de ajuste, a densidade de estados característica do material foi determinada pela observação da dependência linear da densidade de portadores com a temperatura. Este procedimento pode ser de grande valia para a determinação de propriedades de diferentes tipos de materiais.

5 *Caracterização Estrutural e elétrica de Nanofitas de SnO₂*

Nesse capítulo serão abordadas as análises estrutural e eletrônica de nanofitas de SnO₂ não dopadas. Foram realizados estudos sobre os mecanismos de transporte eletrônico nas amostras de SnO₂ em um amplo intervalo de temperatura. Um estudo detalhado sobre a formação do contato elétrico foi realizado, sendo utilizado para isso diferentes abordagens para compreender a formação da altura barreira Schottky. Por fim, foi construído um transistor de efeito de campo e parâmetros como densidade de portadores e mobilidade eletrônica foram extraídos para diferentes temperaturas.

5.1 *Algumas Propriedades Estruturais de Nanofitas de SnO₂*

Para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em nanofitas de SnO₂ é importante a obtenção de informações detalhadas referentes as suas características estruturais, bem como sobre suas propriedades eletrônicas ou mais especificamente, sobre os mecanismos de transporte de corrente. O primeiro passo realizado foi a obtenção de informações relacionadas à estrutura das amostras crescidas. Para isto, primeiramente utilizamos difração de raio-X e MEV, como mostrado na Fig. 5.1a e b.

Os detalhes do crescimento das amostras de SnO₂ foram descritos na seção 3.2; o material crescido foi analisado por difração de raio-X, apresentado na Fig. 5.1a e os resultados mostraram uma excelente concordância com o padrão PDF 41-1445. É possível observar a presença de dois picos mais intensos no difratograma [(110) e (101)] e a razão entre suas intensidade fornece indícios de uma possível orientação preferencial no crescimento das amostras, pois a razão $\frac{I(110)}{I(101)}$ é igual a 0,65, enquanto que o valor de referência é 1,33 o que indica que um plano é privilegiado em relação ao outro, sugerindo o caráter monocristalino das amostras. A Fig. 5.1b mostra uma imagem das nanofitas de SnO₂

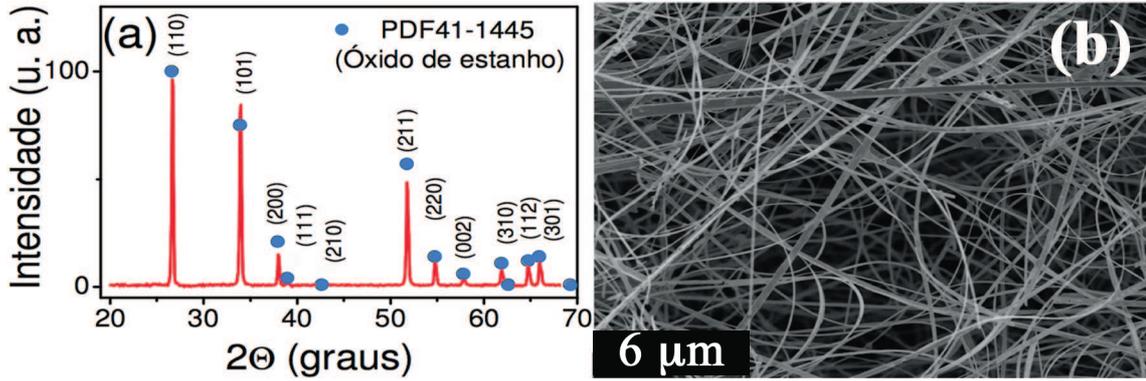


Figura 5.1: No painel (a) é apresentado um difratograma de raios-X e todos os picos presentes foram associados à estrutura tetragonal do óxido de estanho de acordo com o PDF # 41 – 1445. (b) Imagem obtida por um microscópio eletrônico de varredura logo após a síntese; a figura mostra nanofitas de diversos tamanhos.

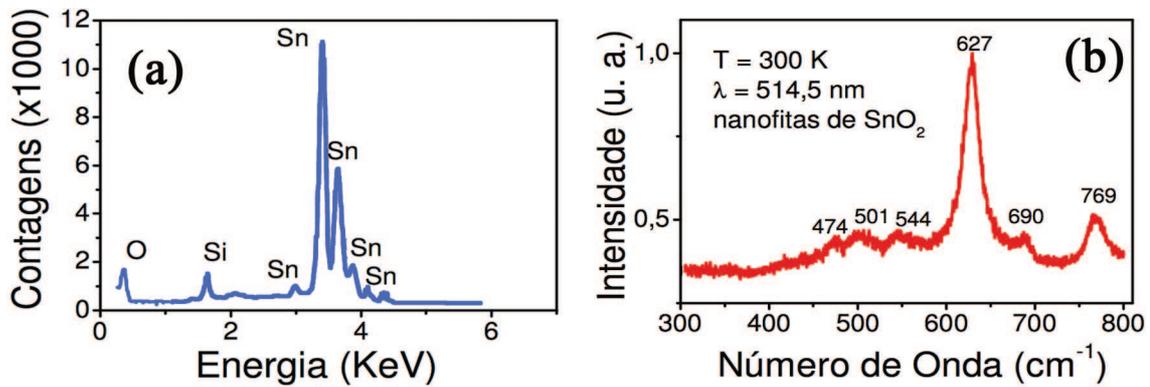


Figura 5.2: (a) EDX mostrando os elementos químicos presentes no material crescido. Os únicos elementos presentes são o Sn e O (o Si é referente ao substrato utilizado para a dispersão das nanofitas). (b) Espectro Raman obtido para uma única nanofita de SnO_2 em 300 K mostrando os modos Raman-ativos esperados para a estrutura rutila do óxido de estanho.

obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostrando fios de 5–500 nm de largura e com centenas de nanômetros de comprimento. Para complementar a análise estrutural, foi utilizado EDX para quantificar a composição química das amostras. Na Fig. 5.2a é possível observar a presença de Sn e O, elementos constituintes do óxido de estanho.

Como no caso do óxido de índio, optamos por usar espectroscopia Raman para complementar os dados e confirmar as análises anteriores que as amostras possuem estrutura do tipo tetragonal e portanto pertencentes ao grupo espacial $P_{42/mnm}$, cujos modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin são dados por [138, 139]:

$$\Gamma = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u, \quad (5.1)$$

com 11 fônons óticos dos quais os modos B_{1g} , E_g , A_{1g} e B_{2g} são Raman-ativos e os modos A_{2u} , E_u e B_{1u} são infravermelho-ativos [140]. O espectro Raman de uma única nanofita apresentado na Fig. 5.2b indica a presença dos modos E_g , A_{1g} e B_{2g} confirmando assim que as amostras possuem estrutura tetragonal, de acordo com o resultado obtido pela difração de raio-X apresentado na Fig. 5.1a. É possível observar, ainda, a presença de dois picos adicionais em 501 e 690 cm^{-1} que não são freqüentemente detectados em amostras do tipo bulk. Berengue e cols. associaram a presença desses picos adicionais como uma evidência da quebra nas regras de seleção do SnO₂ nanoestruturado. O que pode ter acontecido devido a uma desordem estrutural nas amostras ou porque são amostras de baixa dimensionalidade; como efeito disso, fônons em $q \neq 0$ contribuem para o espectro Raman. Assim, os dois modos detectados acima podem ser associados a modos infravermelho-ativos LO (longitudinais óticos) e TO (transversais óticos) do tipo A_{2u} que foram ativados quando a desordem e/ou a redução das dimensões do material são observados [141, 142].

5.2 Propriedades de Transporte Eletrônico em Nanofitas SnO₂

O processo de construção dos dispositivos está descrito na seção 3.6, cujos contatos elétricos foram produzidos com índio, obtendo assim contatos ôhmicos. A Fig. 5.3a mostra uma curva de resistência em função da temperatura em um amplo intervalo, entre 10 e 300 K. As curvas de corrente-voltagem foram obtidas por medidas de duas pontas, não houve a necessidade de se realizar medidas de quatro pontas devido ao fato das amostras de SnO₂ apresentarem altas resistências ($R_{amostra} \gg 1 \text{ M}\Omega$). É possível observar que a amostra apresenta um comportamento típico de um semiconductor, visto que a resistência diminui com o aumento da temperatura em todo intervalo medido.

Esta investigação inicial é muito importante pois, a priori não sabemos qual é o caráter de condução das amostras produzidas. Por isso, acreditamos que a quantidade de oxigênio utilizado durante a síntese não foi o bastante para apresentar o comportamento metálico nas amostras. Porém, as vacâncias de oxigênio fornecem elétrons para condução, produzindo uma distribuição de níveis de energia dentro do *gap*, como discutido na seção 2.1.1. Na verdade, as vacâncias induzem desordem no espectro eletrônico levando a um caráter localizado do transporte a baixas temperaturas. Esta situação pode ser compreendida pelo processo de *hopping* de alcance variável. Com base no que foi discutido nas seções 2.3 e 4.2 foi realizado um ajuste na curva apresentada na Fig. 5.3b, os resultados mostraram

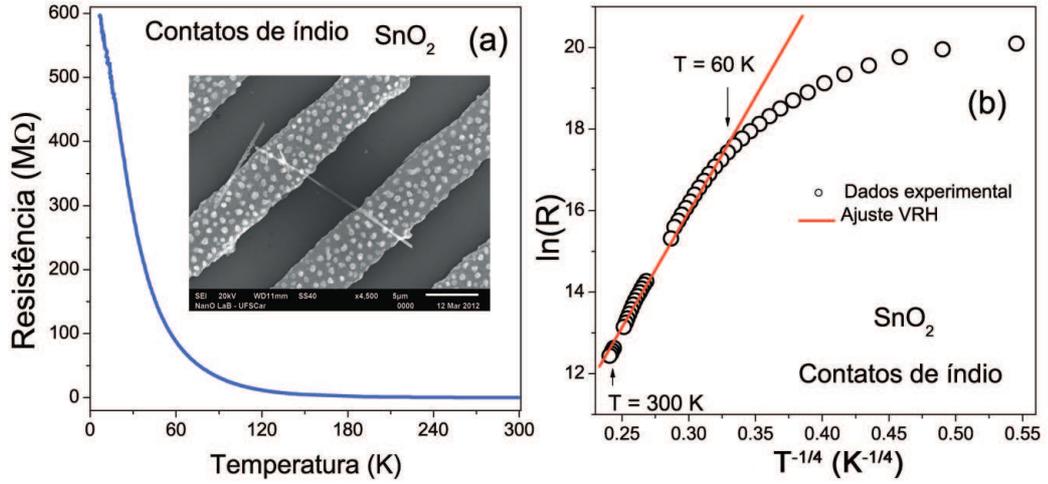


Figura 5.3: (a) Resistência em função da temperatura de um dispositivo de uma única nanofita de SnO₂ com contatos de índio. O detalhe na figura é uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a nanofita e destacando o índio (as bolinhas sobre o metal). (b) Curva de $\ln R$ vs. $T^{-1/4}$, mostrando que o mecanismo de condução por hopping é o responsável pelo transporte no intervalo de temperatura de 60 – 300 K.

que o mecanismo de condução *hopping* é realmente o principal mecanismo de transporte presente nas amostra no intervalo de temperatura $60 < T < 300$ K (ver Fig. 5.3b). O ajuste forneceu um valor de $T_0 = 13 \text{ K}^{1/4}$, o qual foi utilizado para estimar o comprimento de localização $\alpha^{-1} \sim 5$ nm sendo, para isto utilizado uma densidade de estados $N(E_F) \sim 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ de acordo com trabalhos encontrados na literatura [36, 40, 143]. O comprimento de localização está em excelente acordo com o raio de Bohr do SnO₂ (3,3 nm). Ainda do ajuste de T_0 podemos estimar a distância *hopping*, ou seja, a distância que um elétron deve saltar para participar do processo de condução. Para temperatura ambiente a distância *hopping* foi estimada em

$$\bar{R}_{hop} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{9}{8\pi\beta}\right)^{1/4} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} = 7 \text{ nm}, \quad (5.2)$$

muito menor do que a seção transversal das nanofitas ($540 \times 54 \text{ nm}^2$) evidenciando assim o caráter tridimensional das amostras.

Depois dessas investigações iniciais referentes ao caráter de condução das amostras é fundamental estudar a formação da junção metal–semicondutor, pois nem sempre será possível conseguir um contato ôhmico como neste caso. Além do mais, em determinadas situações é interessante que se produzam contatos com barreiras de potencial como a barreira Schottky, pois através dela podemos extrair informações sobre a formação da interface e sobre o material em si. Quando não se obtém contatos ôhmicos é necessário

levar em consideração os efeitos como aqueles produzidos pelos estados de superfície e pela resistência de contato no processo de condução. Dessa forma, o conhecimento da formação da junção metal–semicondutor nos capacita para a obtenção de mais dados sobre o processo de condução em nanofitas de óxido de estanho não dopadas.

5.3 Extração dos Parâmetros de Diodo Schottky

A aplicação do material sintetizado em circuitos eletrônicos ou dispositivos mais eficientes dependem de como se dá o contato da amostra com o mundo externo. Esta interação é obtida através do contato realizado pelo material com o metal depositado, em outras palavras a própria junção metal–semicondutor. E, como vimos na seção 2.2, para um semicondutor em contato com um metal haverá a formação de uma barreira de potencial, definida como altura de barreira Schottky (SBH). Assim, a obtenção de parâmetros relacionados à interface metal semicondutor como a SBH torna-se imprescindível para o desenvolvimento de novos dispositivos. Para o estudo destes parâmetros foi construído um dispositivo de uma única nanofita de SnO_2 cujos contatos metálicos produzidos por uma liga ouro–níquel (Au–Ni). O metal utilizado para a formação do contato elétrico foi escolhido de tal forma que a junção metal–semicondutor resultasse em uma barreira Schottky. De acordo com Mott [144] a SBH depende somente da diferença entre a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor e dessa forma, $\phi_B = \phi_M - \chi \sim 0,25$ eV. O procedimento completo da construção deste dispositivo está detalhado na seção 3.6.

A Fig. 5.4a mostra curvas de corrente–voltagem para diferentes temperaturas para este dispositivo. É possível observar que houve a formação de duas barreiras de potencial (caráter retificador), em consequência da escolha do metal utilizado para a formação dos contatos elétricos. Além do mais, a simetria observada tanto para voltagens positivas quanto para voltagens negativas mostra a qualidade dos contatos obtidos e que ambas as barreiras devem ter valores muito próximos. Dessa forma, estas curvas foram utilizadas para o ajuste com base na teoria de emissão termiônica para voltagens positivas, uma vez que para voltagens negativas espera-se que o resultado seja muito próximo ¹, devido a simetria das curvas.

Vimos na seção 2.2.1 que a corrente na junção metal–semicondutor sob a aplicação

¹Alguns ajustes em diferentes temperaturas e para voltagens negativas foram realizadas e realmente os resultados são muito próximos.

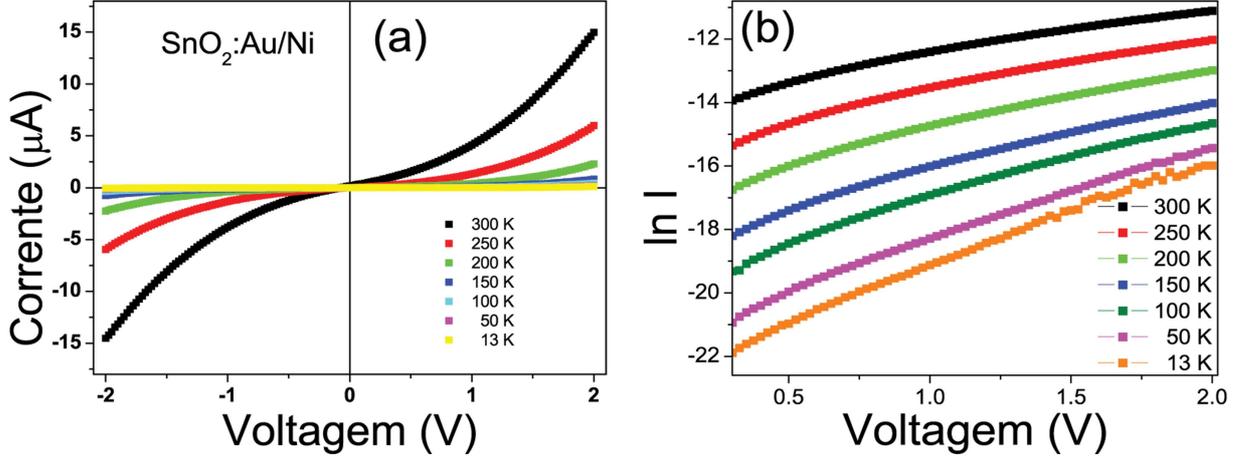


Figura 5.4: (a) Caracterização corrente–voltagem do dispositivo $Au-Ni/SnO_2/Au-Ni$ para diferentes temperaturas; (b) curvas $\ln I \times V$ para o intervalo de temperatura de 10 a 300 K.

de uma voltagem é descrita por (eq. 2.10)

$$I_T = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (5.3)$$

com

$$I_0 = A^* S T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{k_B T}\right), \quad (5.4)$$

e, para o caso $V \gg \frac{3k_B T}{e}$ podemos escrever

$$I_T \sim I_0 \exp\left(\frac{eV}{nk_B T}\right), \quad (5.5)$$

onde S é a área da seção transversal e A^* é a constante de Richardson e aqui foi utilizada a relação que $A^* = 120 \frac{m}{m^*} \times 10^4 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2}$. Com as aproximações apresentadas acima a obtenção dos parâmetros presentes no modelo de emissão termiônica é obtida de forma direta. A eq. 5.5 pode ser reescrita como

$$\ln(I_T) = \ln(I_0) + \frac{e}{nk_B T} V. \quad (5.6)$$

Da eq. 5.6 podemos estimar a corrente de saturação I_0 e conseqüentemente a altura de barreira e a constante de Richardson A^* e da inclinação podemos obter o fator de idealidade. Usando a eq. 5.4, a altura de barreira pode ser estimada por

$$\phi_B = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{S A^* T^2}{I_0}\right) \quad (5.7)$$

Tabela 1: *Parâmetros obtidos através do modelo emissão de termiônica.*

Temperatura (K)	n	I_0 (A)	ϕ_B (eV)
300	27,9	$2,26 \times 10^{-6}$	0,15
250	27,6	$2,36 \times 10^{-7}$	0,17
200	30,1	$5,37 \times 10^{-8}$	0,15
150	34,4	$1,06 \times 10^{-8}$	0,13
100	46,2	$3,36 \times 10^{-9}$	0,09
50	75,1	$4,88 \times 10^{-10}$	0,05
13	258	$1,50 \times 10^{-10}$	0,01

Os parâmetros, n , I_0 e ϕ_B obtidos e apresentados na Tab. 1 mostram uma forte dependência da altura de barreira e fator de idealidade com a temperatura. Porém, como visto na eq. 2.1, a altura da barreira não depende da temperatura e tão pouco o fator de idealidade. Além do mais, n desvia bastante do valor unitário, este fato pode ser atribuído à presença de estados de interface, fazendo com que o fator de idealidade divirja do esperado pela teoria como comumente feito na literatura [145, 146].

Uma possível explicação para a divergência nos valores obtidos para altura de barreira e fator de idealidade foi proposto por diversos autores [147, 148, 149, 150] e tem relação direta com a teoria da emissão termiônica. Estes autores mostraram que o fato do transporte de corrente na junção metal–semicondutor ser um processo termicamente ativado, elétrons em baixa temperatura não estão aptos a saltarem barreiras muito maiores que $k_B T/e$ e conseqüentemente pior será fator de idealidade. Conforme a temperatura aumenta, mais elétrons têm energia suficiente para ultrapassar a barreira e como resultado, percebe-se uma altura de barreira que parece aumentar com o aumento da temperatura e da voltagem aplicada.

Como podemos observar na Tab. 1 o fator de idealidade varia com a temperatura. A dependência do fator de idealidade com a temperatura foi proposta por [145, 146] e pode ser colocado na seguinte forma

$$n = n_0 + \frac{T_0}{T}, \quad (5.8)$$

onde n_0 e T_0 são constantes. A Fig. 5.5 apresenta a dependência do fator de idealidade com o inverso da temperatura e o respectivo ajuste com base na eq. 5.8. Os valores obtidos fora de $n_0 = 14,5 \pm 0,8$ e $T_0 = 3,16 \pm 0,03$ K. O aumento do fator de idealidade com a diminuição da temperatura é conhecido como efeito T_0 e visto em uma série de dispositivos [151, 152, 153]. Explicações da possível origem de tal caso têm sido propostas levando em conta a distribuição de estados de interface, tunelamento quântico e abaixamento da barreira devido a efeito de carga imagem [99, 152, 154, 155]. A anomalia em T_0 também

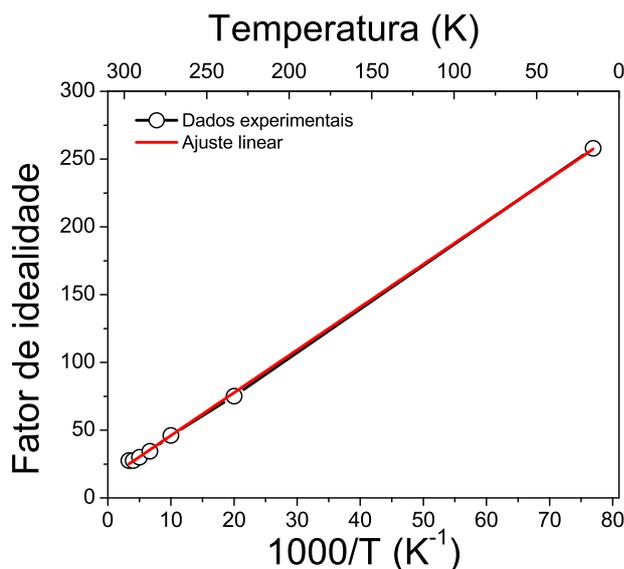


Figura 5.5: Dependência do fator de idealidade com o inverso da temperatura para o dispositivo Au-Ni/SnO₂/Au-Ni.

tem sido atribuída a presença de uma altura de barreira não homogênea por Sullivan e cols.[156].

Com base nos resultados apresentados, altura de barreira Schottky e fator de idealidade dependente da temperatura, podemos afirmar que o modelo de emissão termiônica utilizado da forma apresentada nesta seção não se mostrou eficiente. Ao se analisar os dados somente para voltagem direta ou reversa separadamente, informações sobre o sistema como um todo são perdidas, ao contrário do que acontece quando analisamos somente a corrente para voltagem direta de um diodo Schottky, neste caso a corrente para voltagem reversa pode ser considerada praticamente nula. À luz dessa explicação, a discrepância entre a altura de barreira Schottky obtida e o previsto pela teoria ($T = 300$ K), evidencia a maneira errônea de se utilizar a emissão termiônica para situações onde há a formação de duas barreiras de potencial. Além do mais, a simples ocorrência do fator de idealidade ser muito maior do que a unidade já descartaria o modelo de emissão termiônica. A dependência do fator de idealidade com a temperatura fez surgir a anomalia em T_0 e o valor obtido de 3,13 K pode ser considerado alto, uma vez que no caso de um diodo ideal deveria ser igual à zero, assim como $n_0 = 14,5$, se extrapolarmos o ajuste linear, apresentado na Fig. 5.5. Usualmente os desvios apontados acima são atribuídos aos estados de interface em uma ampla gama de materiais. Entretanto, a consideração de uma variação na homogeneidade do contato Schottky levando a uma distribuição de alturas de barreira é bastante atraente para o nosso caso: como os sistemas são auto-organizados, inomogeneidades nas superfícies das amostras são possíveis e isso poderia

levar a uma distribuição de barreiras Schottky. Isso já foi proposto por diversos autores [147, 148, 149, 150, 157, 158, 159, 160, 161] e dessa maneira, podemos alterar a análise dos resultados considerando uma distribuição estatística de altura de barreiras Schottky.

5.4 Distribuição Aleatória (Gaussiana) de Barreira Schottky

Antes de iniciar uma abordagem teórica sobre o problema de uma distribuição de alturas de barreiras Schottky é interessante verificar os resultados experimentais considerando uma quantidade grande de medidas. Na Fig. 5.6a é apresentado uma imagem obtida por HRTEM evidenciando o caráter irregular da superfície das nossas amostras, crescida por um método auto organizado. Esse perfil evidencia o fato que podemos não ter uma junção metal–semicondutor homogênea e sim uma junção variável, como é mostrado no diagrama de bandas de energia de alturas de barreiras Schottky na Fig. 5.6a . Este modelo mostra que dependendo da temperatura ou da voltagem aplicada os portadores podem “escolher” barreiras menores ou maiores para saltarem, dessa forma, permitindo uma dependência com ambos parâmetros. Esse processo de escolha deve ser claramente aleatório e portanto descrito por uma distribuição gaussiana em torno de um valor médio ($\bar{\phi}_B$) e desvio padrão (σ_s) [157, 158, 159, 160, 161]:

$$P(\phi_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\phi_B - \bar{\phi}_B)^2}{2\sigma_s^2}\right). \quad (5.9)$$

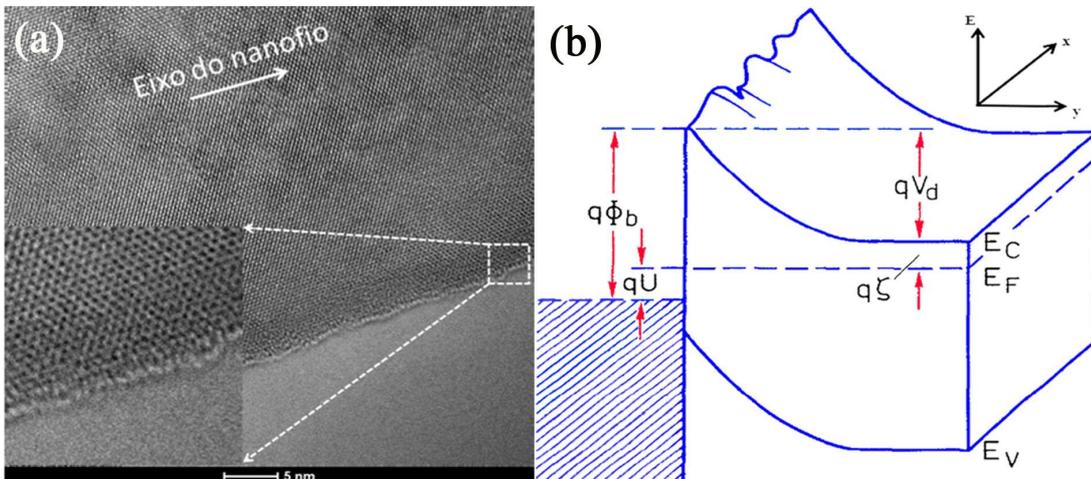


Figura 5.6: Diagrama de bandas tridimensional de um contato Schottky não homogêneo. Variações espaciais na curvatura da banda V_d e altura de barreira Schottky ϕ_B são decorrentes de imperfeições na junção metal–semicondutor.

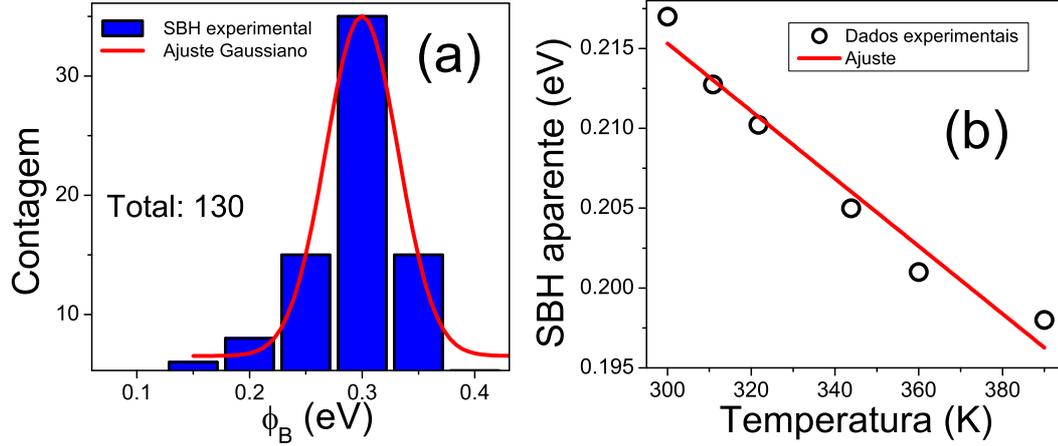


Figura 5.7: No painel (a) são apresentados os resultados obtidos para uma série de medidas de ϕ_B . Foi realizado um total de 130 medidas no dispositivo e como resultado, nota-se que a distribuição das alturas de barreira segue uma distribuição Gaussiana. Em (b) estão os valores obtidos para a altura de barreira em função da temperatura no intervalo de 300 a 380 K. Verifica-se uma dependência linear da altura de barreira com a temperatura.

Foram, então, realizadas uma série de medidas (130 no total; $T = 300$ K) no dispositivo Au–Ni/SnO₂/Au–Ni e foi extraída a altura de barreira em todas as medidas de acordo com a eq. 5.7 evidenciando que a altura de barreira pode ser realmente descrita pela eq. 5.9. A Fig. 5.7a apresenta a distribuição estatística da altura de barreira Schottky obtida em temperatura ambiente, mostrando que os dados se ajustam bem a uma distribuição gaussiana. Dos resultados, vê-se que a largura à meia altura foi de 75 meV, o desvio padrão observado foi de 60 meV e altura de barreira Schottky média de 0,30 eV, valor muito próximo do teórico (modelo de Schottky) de 0,25 eV.

Neste modelo em discussão, a condução pode ser vista como ocorrendo através de vários diodos em paralelo com diferentes alturas de barreira Schottky, contribuindo para a corrente independentemente (condução em paralelo). A corrente total em função da voltagem em uma distribuição de barreiras Schottky não homogênea, será dada pela soma sobre todos estes diodos e pode ser escrita como

$$I_T(V) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\phi_B, V) P(\phi_B) d\phi_B, \quad (5.10)$$

onde $I(\phi_B, V)$ é a corrente para uma voltagem aplicada V com uma barreira Schottky ϕ_B no modelo de emissão termiônica clássica.

O modelo de emissão termiônica apresentado na seção 5.3 não traz a dependência da altura de barreira tanto com a temperatura quanto com a voltagem, porém ao considerarmos uma distribuição gaussiana de altura de barreira esta dependência é permitida

e foi discutida por diversos autores como Werner and Guttler [157] sugeriram uma dependência linear de σ_s e uma dependência quadrática de $\bar{\phi}_B$ com a voltagem aplicada. Por outro lado Chand and Kumar [160, 161] propuseram que tanto $\bar{\phi}_B$ quanto σ_s são linearmente dependentes da voltagem. Assumiremos neste trabalho que ambos $\bar{\phi}_b$ e σ_s variam linearmente com a voltagem aplicada. Dessa forma, podemos escrever $\bar{\phi}_B$ e σ_s como

$$\bar{\phi}_{B0} = \bar{\phi}_{B0}(T=0) + \rho_1 V + \alpha T, \quad (5.11)$$

$$\sigma_s = \sigma_{s0} + \rho_2 V \quad (5.12)$$

onde $\bar{\phi}_{B0}(T=0)$ é a SBH média quando não há voltagem aplicada e é obtida extrapolando a curva para $T=0$; σ_{s0} é o desvio padrão em $V=0$, α é o coeficiente de temperatura da SBH, ρ_1 e ρ_2 são coeficientes de voltagem de $\bar{\phi}_b$ e σ_s , respectivamente. Calculando a integral na eq. 5.10 e desprezando os termos proporcionais $\rho^2 V^2$, obtemos

$$I_T(V) = I_s \exp \left[\exp \left(\frac{eV}{n_{ap} k_B T} \right) - 1 \right] \quad (5.13)$$

e

$$I_s = SA^{**} T^2 \exp \left(\frac{-e\phi_{ap}}{n_{ap} k_B T} \right) \quad (5.14)$$

onde a SBH aparente é dada por [158]

$$\phi_{ap} = \bar{\phi}_{b0}(T=0) - \frac{\sigma_{s0}^2}{2k_B T} + \alpha T \quad (5.15)$$

e o fator de idealidade aparente [160, 161] pode ser descrito como

$$n_{ap} = (1 - \rho_1) + \frac{e\sigma_{s0}\rho_2}{k_B T}. \quad (5.16)$$

Adicionalmente, podemos estimar a constante de Richardson modificada através do ajuste da seguinte equação

$$\ln \left(\frac{I_s}{T^2} \right) = \ln \left[SA^{**} \exp \left(\frac{e\alpha}{k_B} \right) \right] - \frac{e\bar{\phi}_{B0}(T=0)}{k_B T} + \frac{e^2 \sigma_{s0}^2}{2k_B^2 T^2}. \quad (5.17)$$

Dessa forma, podemos obter todos os parâmetros relevantes à teoria de emissão termiônica. A Fig. 5.7a mostra a curva ϕ_B vs. T da qual foi possível estimar $\bar{\phi}_B = 0,31$ eV valor este que concorda com o obtido através da suposição de distribuição Gaussiana de barreiras (esperado); obtemos também $\sigma_{s0} \simeq 46$ meV, valor muito próximo ao que encontramos através do ajuste $\frac{1}{n_{ap}}$ vs. $1/T$ (ver Fig. 5.8a) e coeficiente de temperatura $\alpha \simeq -0,214$ meV valor consistente com aqueles observados na literatura por Altindal

para diodo Schottky de SnO_2 com contatos de alumínio e silício do tipo p [162].

A Fig. 5.8b mostra a curva $\ln\left(\frac{I_s}{T^2}\right)$ vs. T para a amostra de Au–Ni/ SnO_2 /Au–Ni (eq. 5.17) e construída pelos pontos obtidos das curvas de corrente–voltagem apresentadas na Fig. 5.4b. Do ajuste foi possível calcular a constante de Richardson modificada $A_c^{**} = A^{**} \exp\left(\frac{e\phi}{k_B}\right) \simeq 70 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-1}$, valor próximo ao valor teórico de $120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-1}$ [144].

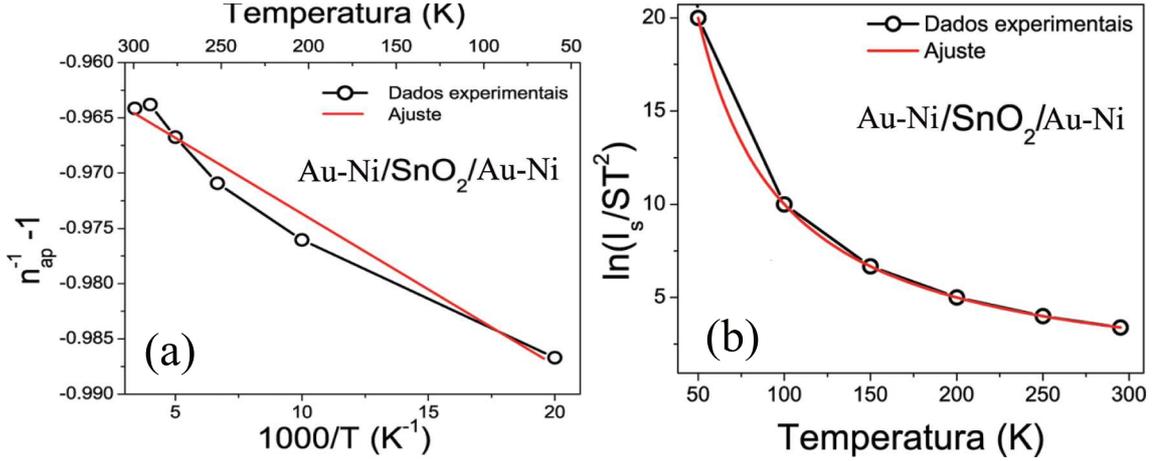


Figura 5.8: O painel (a) mostra a curva $\ln\left(\frac{I_s}{T^2}\right)$ vs. T para a amostra de Au–Ni/ SnO_2 /Au–Ni, o qual foi utilizado para estimar a constante de Richardson modificada $A_c^{**} = A^{**} \exp\left(\frac{e\phi}{k_B}\right)$. Os pontos foram obtidos das curvas de corrente–voltagem da Fig. 5.4a. Em (b) temos $n_{ap}^{-1} - 1$ vs. $1000/T$ para a mesma amostra de SnO_2 e o respectivo ajuste linear.

A dependência do fator de idealidade com a temperatura pode ser entendida com base na eq. 5.16, sendo o intercepto do eixo–y e a inclinação da reta os coeficientes de voltagem ρ_1 e ρ_2 , respectivamente (ver Fig. 5.8b). O ajuste da eq. 5.16 forneceu os coeficientes $\rho_1 = -0,95$ e $\rho_2 = -0,004$, os quais quantificam a deformação da SBH com a voltagem. Assim como encontrado na literatura (CoSi_2 , PtSi/Si , Si , GaAs e InP [157]), também observamos $\rho_1 < 1$ e $\rho_2 < 1$. No entanto, nenhum relato sobre estes coeficientes de voltagem foi encontrado na literatura para SBH em nanofitas (não somente para o SnO_2), embora alguns trabalhos referentes à distribuição de SBH foram encontrados para diferentes nanoestruturas [46, 163].

Os dados obtidos, considerando a distribuição gaussiana, apresentaram uma ótima concordância com os valores teóricos. A altura de barreira Schottky encontrada foi de 0,30 eV contra 0,25 do valor estimado pela teoria, mostrando uma variação menor do que 0,05 eV. Por outro lado a dependência do fator de idealidade é explicada com base no fator de idealidade aparente (eq. 5.16). Como consequência, os valores obtidos para

os coeficientes de voltagem revela que a voltagem aplicada homogeniza a flutuação da altura de barreira Schottky, ou seja, quando aumentamos a voltagem aplicada, ocorre uma mudança na altura máxima da altura da barreira na junção, estreitando a distribuição da barreira, devido a efeitos de força imagem [99, 164, 165].

Apesar do sucesso na consideração de uma distribuição de barreiras, ainda o valor de n apresenta valores diferentes do esperado (Fig. 5.8) e a altura de barreira não coincide muito bem com a literatura (0,4 eV [168]). Apesar do valor ficar próximo daquele obtido com o modelo Schottky a observação do efeito dos estados de interface em diodos de SnO₂ na literatura exigem uma investigação mais completa. Dessa forma, na próxima seção será apresentada uma análise do modelo de emissão termiônica considerando as duas barreiras de potencial simultaneamente, verificando o que ocorre com os parâmetros, altura de barreira e fator de idealidade. Não serão descartadas as contribuições para voltagem positiva ou negativa como feito até agora.

5.5 Barreira Schottky e Fator de Idealidade: Modelo de Duas Barreiras

A Fig. 5.4a apresenta as curvas de corrente voltagem para diferentes temperaturas. Os valores de corrente apresentados na figura são simétricos o que indica que as alturas de barreira, devido às duas junções metal–semicondutor, devem ser semelhantes. Estas junções têm como característica duas barreiras Schottky conectadas em série com a nanofita tendo uma resistência $R_{nanofita}$, como mostrado na Fig. 5.9a e cada junção pode ser descrita através da emissão termiônica.

Se o semicondutor é altamente dopado, ambos contatos podem ser reduzidos a contatos ôhmicos resultando em uma característica linear nas medidas $I - V$. Por outro lado, se um dos contatos for ôhmico enquanto o outro permanece um contato Schottky, a teoria de emissão termiônica prediz uma característica retificadora nas curva corrente–voltagem, como observado em todos os diodos Schottky. No entanto, o mais comum observado na caracterização I–V de nanoestruturas é um comportamento simétrico ($\phi_{B1} = \phi_{B2}$) nas curvas $I - V$, como mostrado na Fig. 5.4a. Como a maioria das curvas de corrente-voltagem observadas em nossos dispositivos mostram dupla barreira Schottky, analisaremos as curvas corrente–voltagem com base na teoria descrita na seção 2.2.2. Com o intuito de facilitar a leitura, reproduz-se a seguir a eq. 2.18 que representa a corrente no dispositivo

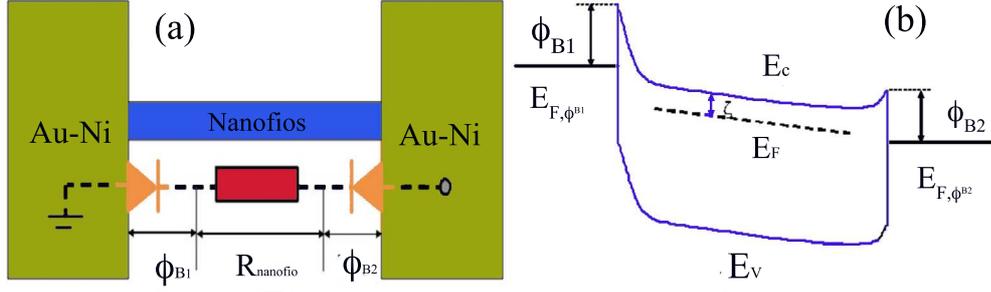


Figura 5.9: A figura (a) mostra um diagrama esquemático da estrutura metal/semicondutor/metal, onde $R_{nanofita}$, ϕ_{B1} e ϕ_{B2} são as alturas de barreira Schottky devido as junções 1 e 2, respectivamente. Em (b) temos o respectivo diagrama de bandas sob uma voltagem V aplicada com $E_{F,\phi_{B1}}$ e $E_{F,\phi_{B2}}$ sendo os níveis de Fermi do metal 1 e 2, ξ e distância entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução, E_F é o nível de Fermi de semicondutor, E_C e E_V representam as banda de condução e valência, respectivamente.

considerado duas barreiras schottky.

$$J_T = \frac{2J_{S1}J_{S2} \sinh\left(\frac{eV}{ek_B T}\right)}{J_{S1} \exp\left(\frac{eV}{2nk_B T}\right) + J_{S2} \exp\left(-\frac{eV}{2nk_B T}\right)}. \quad (5.18)$$

Na Fig. 5.10a são apresentadas as curvas de corrente-voltagem para temperaturas de 200 e 150 K, com os respectivos valores obtidos para as alturas de barreira Schottky bem como os valores encontrados para o fator de idealidade. O ajuste do modelo de duas barreiras aos dados experimentais resultaram em $\phi_{B1} = 0,43$ eV, $n = 1,09$ e $\phi_{B2} = 0,42$ eV, $n = 1,11$ para temperaturas de 200 e 150 K, respectivamente. Como mencionado anteriormente, fica evidente o comportamento simétrico das curvas de corrente, pois os valores da altura de ambas barreiras são muito próximos.

O excelente acordo entre o modelo teórico e os dados experimentais para todo intervalo de voltagem aplicada é nitidamente observado. Em geral, a contribuição devido a voltagem reversa em um dispositivo Schottky é desprezada e somente a contribuição devido a voltagem direta é utilizada para extração da altura de barreira e fator de idealidade. Para todos os experimentos realizados a altura de barreira manteve-se no intervalo de 0,41 – 0,44 eV, como mostrado na Fig. 5.10b. Este valor de altura de barreira é diferente do previsto pelo modelo de Schottky ($\phi_B = \phi_M - \chi = 0,25$ eV) e podemos notar que não houve nenhuma variação significativa do fator de idealidade com a temperatura (entre 1,05 e 1,15).

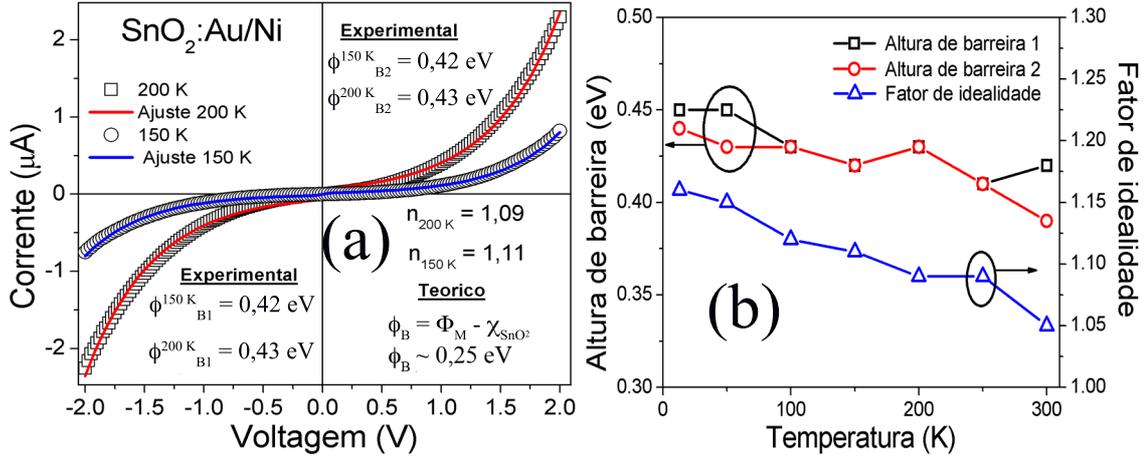


Figura 5.10: (a) Curvas de corrente–voltage para a temperaturas de 200 e 150 K. Em (b) são apresentados a altura de barreira e o fator de idealidade em função da temperatura.

Este modelo permite mais avanços na análise dos dispositivos: para estudar as características da formação de barreira Schottky nos diodos estudados e verificar os efeitos dos estados de interface como sugerido na literatura, construímos uma série de dispositivos com diferentes metais.

Para todos os dispositivos a altura de barreira obtida manteve-se no intervalo de 0,41 – 0,44 eV, independente do metal utilizado na junção [168]. Este resultado é reproduzido na Fig. 5.11, onde são indicados os valores experimentais das barreiras Schottky em comparação com o modelo de Schottky (sem estados de interface, como indicado pela eq. 2.1). É possível observar também a discrepância entre os valores experimentais e teóricos, confirmando a influência de estados de interface, levando ao *pinning* do nível de Fermi na superfície do semiconductor. Quando inserimos o efeito dos estados de interface, pelo modelo de Bardeen, recuperamos os valores obtidos experimentalmente para a altura de barreira, como visto na linha sólida na Fig. 5.11. Se assumirmos que os estados de interface na superfície do semiconductor determinam a altura de barreira, as flutuações observadas na barreira Schottky deveriam estar relacionadas com variações espaciais daqueles estados (potencial de superfície desordenado). Considerando que a altura de barreira média é de $\phi_B = 0,42\text{ eV}$, o nível de neutro (ϕ_0) foi estimado em $\sim 5,1\text{ eV}$ em relação ao nível de Fermi (ver Fig. 5.11). O nível neutro é determinado pela estrutura do semiconductor e regula a transferência de carga na superfície do semiconductor e portanto o nível de Fermi da superfície. Recentemente, Wager mostrou que para o óxido de estanho [166], $\phi_0 \sim 5,15\text{ eV}$ valor muito próximo ao observado com nossos resultados.

Os estados de superfície são usualmente estudados considerando uma fina camada isolante separando as cargas na interface metal/semiconductor, formando um dipolo. No

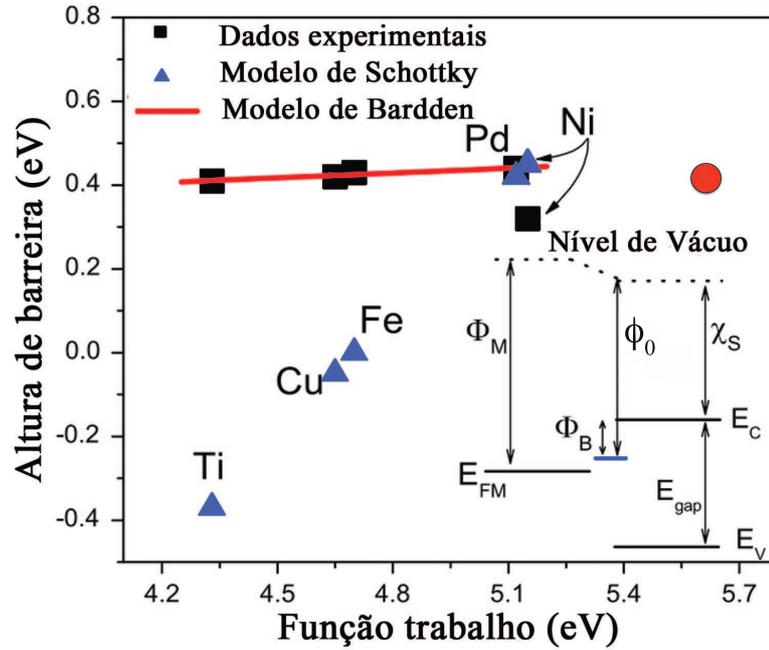


Figura 5.11: Alturas de barreira teórica e experimental para diferentes sistemas metal/SnO₂/metal estudados. Os triângulos representam a altura de barreira prevista pelo modelo Schottky e para os metais titânio, cobre e ferro haveria a formação de um contato ôhmico (altura de barreira 'negativa' ou nula), enquanto que o símbolo quadrado representa os valores observados experimentalmente. Isto mostra a presença de estados de interfaces, como previsto pelo modelo de Bardeen (linha sólida). O correspondente diagrama de bandas de energia é mostrado no detalhe da figura. Para comparação, a altura de barreira para um sistema atômicamente limpo de Pt/SnO₂ calculado por [167] é indicado na figura por um círculo. Figura adaptada da referência [168].

entanto, acreditamos que esta não é a situação que ocorre com nossas amostras. Como observado por Korber e cols. [167] ao analisar a junção Pt/SnO₂ usando espectroscopia de fotoemissão *in situ* – em condições de ultra vácuo – foi observado $\phi_B = 0,4$ eV, valor este próximo aos apresentados aqui. Esta situação pode ser entendida se os estados de interface e as correspondentes cargas de dipolo estão distribuídas dentro do semicondutor, próxima à interface [169]. A altura de barreira no limite de Bardeen é descrita por

$$\phi_B = E_G - \phi_0, \quad (5.19)$$

onde E_G é o *gap* de energia e ϕ_0 é o potencial neutro, o qual a altura de barreira é determinada pela presença de estados de superfície e não pela diferença entre função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor, como mostrado no modelo de Schottky.

Levando em conta que as nanofitas de SnO₂ são crescidas por um método auto-organizado, há certamente quebras ou incompatibilidades nas ligações, o que leva à de-

sordem eletrônica superficial. Todos esses efeitos causam uma distribuição aleatória de estados eletrônicos na superfície das amostras. As considerações acima, em conjunto com os resultados experimentais sugerem que o nível de *pinning* no óxido de estanho é causado pelos estados de interface induzidos pela desordem.

Os resultados obtidos nas seções precedentes, mostraram que a teoria de emissão termiônica aplicada somente para voltagem direta ou reversa, não fornece resultados compatíveis com o esperado pela teoria. Por outro lado, quando utilizamos a distribuição Gaussiana de altura de barreira Schottky os resultados podem ser explicados mas ainda retém alguns problemas. Por fim, a teoria de emissão termiônica aplicada ao modelo de duas barreiras reproduz os resultados como um todo, além de obtermos fator de idealidade e altura de barreira compatíveis com a teoria. Dessa forma, o entendimento da formação e comportamento da junção metal–semicondutor nos habilita a obter dispositivos mais eficientes, como um transistor de efeito de campo. Na próxima seção será apresentado a caracterização elétrica de transistores de efeitos de campo com canal formado por nanofitas de SnO_2 .

5.6 Medidas de Transistor de Efeito de Campo

Os resultados preliminares, como os referentes a caracterizaçãoo estrutural e da junção metal–semicondutor não só contribuíram para a obtenção de informações importantes sobre características das nanofitas de SnO_2 e de dispositivos associados como também viabilizou a obtenção de dados para a construção de um dispositivo de grande interesse tecnológico: um transistor de efeito de campo no qual o canal é composto por uma única nanofita desse material.

O transistor de efeito de campo, utilizado para a medidas que serão apresentadas nesta seção, foi construído sobre um substrato de silício do tipo–n. O contato de *gate* foi feito com uma camada de 100 nm de alumínio, formando um contato ôhmico com o substrato de silício. Separando o contato de *gate* da nanoestrutura há uma camada de $h = 1 \mu\text{m}$ de espessura, sobre esta estrutura foi depositada a nanofita de SnO_2 e os contatos de *fonte* e *dreno* foram definidos por uma camada de 50 nm de titânio seguido por mais 50 nm de índio. Após a evaporação dos contatos elétricos o dispositivo foi levado a um forno tubular com fluxo de argônio para tratamento térmico, para garantir a ohmicidade dos contatos. A caracterização do dispositivo deu-se inicialmente com medidas de corrente–voltagem entre os contados de fonte e dreno (I_{DS} vs. V_{DS}) em temperatura ambiente para uma nanofita de seção retangular 540 x 54 nm, com canal de largura $L = 5 \mu\text{m}$ e

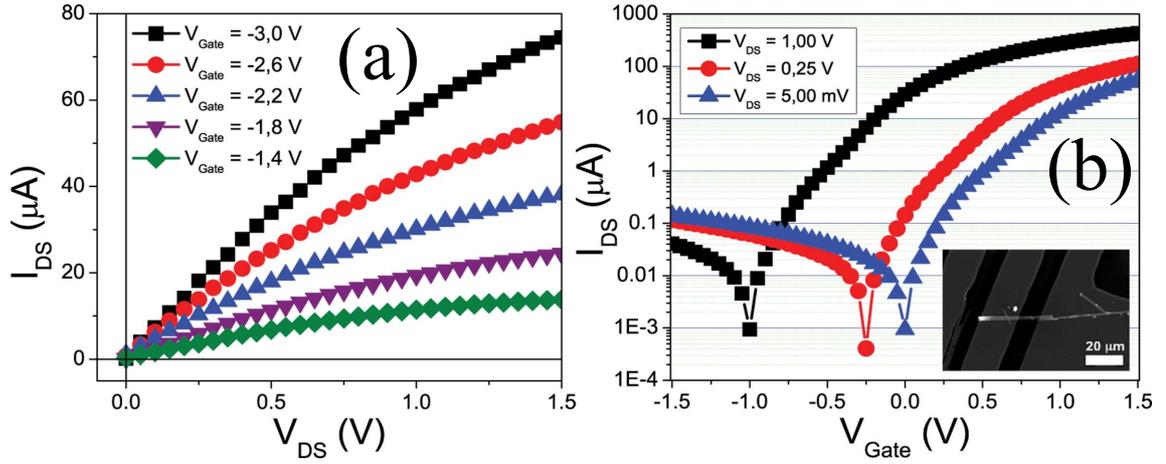


Figura 5.12: No panel (a) são mostradas as curvas I_{DS} vs. V_{DS} para V_{Gate} no intervalo de -3 a 1,4 V, em (b) são mostrados as curvas de transcondutância com o canal do transistor sendo polarizado em 5 mV, 0,25 V e 1 V; no detalhe é mostrada uma imagem do dispositivo.

com diferentes voltagens aplicadas no contato de *gate*.

Para uma caracterização completa de um transistor de efeito de campo são necessários a obtenção de algumas curvas específicas que descrevem o funcionamento do dispositivo. Entre estas, estão a curva característica (I_{DS} vs. V_{DS}) a qual é realizada para diferentes valores de voltagem de *gate* e nesta curva é possível verificar se há saturação de portadores no transistor; uma segunda curva, tão importante quanto a primeira, é a curva de I_{DS} vs. V_{Gate} a qual é obtida para um valor fixo de polarização do canal V_{DS} e através desta é possível obter a transcondutância do transistor e conseqüentemente a mobilidade eletrônica do canal.

A Fig. 5.12a apresenta as curvas I_{DS} vs. V_{DS} para V_{Gate} no intervalo de -3 a 1,4 V. As curvas I_{DS} vs. V_{DS} evidenciaram a influência do contato de *gate*, característica típica de um transistor de efeito de campo. Na Fig. 5.12b é apresentado a curva I_{DS} vs. V_{Gate} para diferentes valores de polarização do canal (V_{DS} de 5 mV, 0,25 V e 1 V). Através das curvas de I_{DS} vs. V_{Gate} , podemos concluir que as nanofitas de SnO_2 comportam-se como um semicondutor do tipo-n e que o canal se encontra completamente aberto (há condução de corrente) para valores de $V_{Gate} > 1$ independente do valor de V_{DS} .

Adicionalmente, podemos calcular das curvas I_{DS} vs. V_{Gate} a transcondutância, através da derivada da corrente no canal em relação a voltagem aplicada no *gate* ($g_m = dI_{DS}/dV_{Gate}$), e a partir deste dado podemos estimar a mobilidade através da relação

$$\mu_{FET} = \frac{g_m L^2}{C_{ox} V_{DS}}, \quad (5.20)$$

onde L é o comprimento do canal do transistor, C_{ox} é a capacitância do óxido e pode ser estimada utilizando modelo de um capacitor com uma placa plana e outra cilíndrica, como descrito na seção 2.5.2

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0}{\cosh^{-1}\left(\frac{2h+d}{d}\right)}L \quad (5.21)$$

aqui ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, $h = 500$ nm é a espessura do óxido de silício (SiO_2) e $d \simeq 54$ nm é o tamanho lateral da nanofita e $\epsilon \simeq 2$ é a constante dielétrica. Para casos quando $h \gg d$ a eq. 5.21 pode ser aproximada para

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0}{\ln\frac{4h}{d}}L, \quad (5.22)$$

e dessa forma estimamos a capacitância em $\simeq 8$ fF, valor este próximo a outros encontrados na literatura para transistor com canal a base de SnO_2 [34, 50]. O valor da transcondutância obtido através de $\frac{dI_{DS}}{dV_{DS}}$ foi estimado em aproximadamente $16 \mu\text{S}$ e consequentemente a mobilidade foi encontrada no intervalo de $\sim 137 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, valor este em acordo com aqueles encontrados na literatura [34, 50].

Adicionalmente à obtenção da mobilidade, podemos estimar a densidade de portadores através da voltagem limiar, ou seja, a voltagem a qual o canal do transistor começa a ser populado por elétrons, V_{th} . Para isso, utilizando a relação [61, 29]

$$n_e = \frac{V_{th}C}{e\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2L}, \quad (5.23)$$

estimamos a densidade de portadores em $n_e = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Levando em consideração que o transporte eletrônico nas amostras de óxido de estanho, é governado pelo mecanismo de condução VRH podemos escrever a densidade de portadores como $n_e \sim k_B T N(E_F)$ [144].

Dessa forma, a densidade de estados nas amostra pôde ser estimada em $\sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-3}$. Este valor está próximo ao utilizado para o calcular o comprimento de localização e a distância *hopping*, descrito anteriormente. É importante ressaltar que o valor obtido para a densidade de estados das nanofitas de óxido de estanho serve como base para a literatura, uma vez que poucos trabalhos relatam esta grandeza (e geralmente a estimam).

Prosseguindo com o processo de caracterização do transistor de efeito de campo medidas de I_{DS} vs. V_{Gate} para temperaturas no intervalo de $10 < T < 300$ K foram realizadas. Os resultados são apresentados na Fig. 5.13a e podemos notar que há um ganho substancial na taxa on/off com a diminuição da temperatura. À temperatura ambiente a taxa

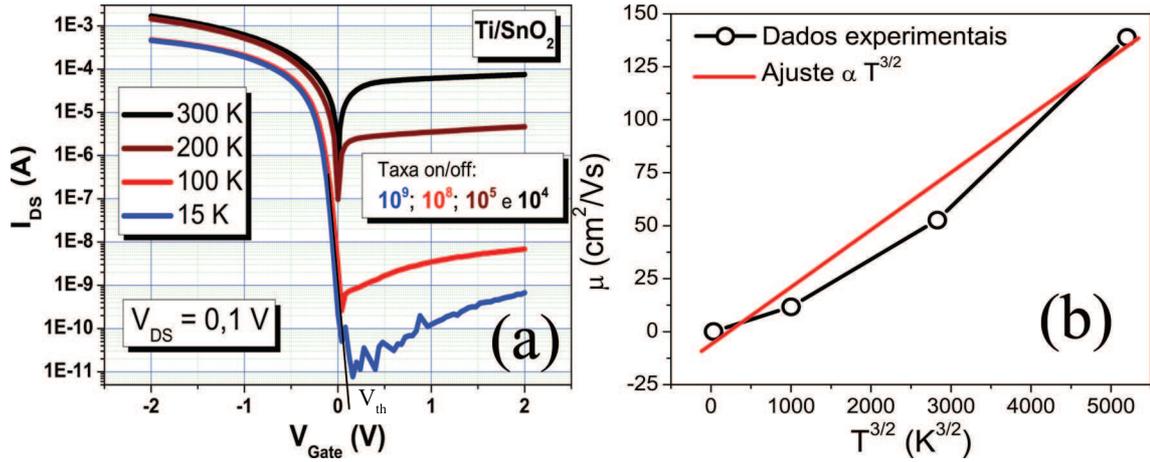


Figura 5.13: (a) Curva de I_{DS} vs. V_{Gate} para $V_{DS} = 0,1$ V para diferentes valores de temperatura (10 – 300 K). A mobilidade obtida esteve no intervalo de 5 a $140 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Adicionalmente, o gráfico apresenta as taxas on/off das medidas obtidas em cada temperatura. Em (b) é apresentado o gráfico μ vs. $T^{3/2}$ obtido através dos valores de transcondutância para diferentes temperaturas. A dependência linear indica que o mecanismo de espalhamento é devido a impurezas ionizadas.

on/off está em 10^4 enquanto que à 10 K a taxa on/off está em 10^9 , um aumento em 5 ordens de grandeza. Este aumento substancial deve-se ao fato de que em 300 K há um grande número de portadores termicamente ativados populando o canal. Dessa forma, o número de portadores com a aplicação de um potencial no contato de *gate*, não será tão significativa. Por outro lado, em baixa temperatura existem poucos portadores termicamente ativados, assim o potencial de *gate* terá um efeito maior no número de portadores populando o canal do transistor, fazendo com que a taxa on/off seja muito maior nesta temperatura. Adicionalmente, podemos extrair das curvas apresentadas na Fig. 5.13a a transcondutância e dela a mobilidade dos portadores. A Fig. 5.13b apresenta estes resultados para as temperaturas medidas. O aumento da mobilidade com o aumento da temperatura evidencia que o processo de espalhamento nas nanofitas de SnO_2 é governado por impurezas ionizadas. Vimos no capítulo anterior que a mobilidade de um semicondutor não degenerado com bandas parabólicas pode ser estimada utilizando a regra de Matthiessen [130] e usando o procedimento já descrito no cap. 4, encontramos $N_0 = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para a curva na Fig. 5.13b. Este valor está em excelente acordo com aquele estimado através da voltagem limiar V_{th} de $n_e = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (eq. 5.23). Finalmente, a mobilidade obtida por medida de transcondutância (eq. 5.20) para o óxido de estanho foi estimada no intervalo de 50 a $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [34, 170, 171].

Dos resultados apresentados nesta seção, podemos ter um esboço do comportamento do SnO_2 e sua eficiência como material ativo em um dispositivo eletrônico. O mecanismo

de condução de *hopping* de alcance variável é, segundo os dados, responsável pelo transporte eletrônico nas amostras. Em paralelo a isso, foi realizado uma análise detalhada da junção metal–semicondutor e com isso, foi possível descrever o comportamento do contato Schottky o que permitirá a confecção de dispositivos eletrônicos (transistores) mais sensíveis e controláveis.

6 Nanofitas de SnO₂ Dopadas com Flúor: Propriedades Eletrônicas, de Magneto-Transporte e Dispositivos

Após as investigações relacionadas às propriedades estruturais e de transporte nas nanofitas de SnO₂ e de In₂O₃ sem dopagem intencional, será abordado neste capítulo alguns resultados também inéditos referentes à dopagem de nanofitas de SnO₂ dopadas com flúor (FTO). Usando o conhecimento acumulado nos experimentos anteriores, foram desenvolvidas e caracterizadas nanofitas de FTO quanto à suas propriedades eletrônicas e quanto à possibilidade de desenvolvimento de um dispositivo prático. Resultados bastante interessantes foram obtidos, o quais apontam a dopagem com o flúor uma alternativa viável tanto para o controle da densidade de portadores no SnO₂ como também para substituir o ITO como um TCO.

6.1 Algumas Propriedades Estruturais das Nanofitas de FTO

As nanoestruturas estudadas neste capítulo foram crescidas seguindo a rotina detalhada na seção 3.2. As nanofitas foram crescidas pelo método vapor-sólido, com os pós precursores (SnO₂ + C) sendo colocados no centro de um forno tubular. A fonte de flúor (NH₄F) foi colocada em ambas extremidades do tubo do forno e a distância ótima encontrada para a dopagem foi de $\sim 2,5$ cm da extremidade ¹.

A estrutura do material crescido foi analisada através de um difratograma de raio-X (Fig. 6.1a) e o resultado foi indexado como estrutura tetragonal de acordo com o padrão

¹Foram testadas outras distâncias: 0, 5, 7,5 e 10 cm.

PDF # 41 – 1445. No difratograma de raio-X dois máximos foram mais destacados, sendo que o máximo com índice de Miller (101) mais intenso do que o (110). A relação de intensidade I_{101}/I_{110} está invertida se comparado com o arquivo PDF analisado; esta inversão está associada com a direção e o caráter monocristalino das nanofitas. As amostras de FTO apresentaram uma orientação preferencial como consequência da estrutura morfológica resultando em uma mudança na intensidade relativa comparada com o PDF indexado. Afim de checarmos se as nanofitas de SnO_2 foram dopadas efetivamente com o flúor inicialmente um espectro de EDX foi realizado. A Fig. 6.1b apresenta este espectro, no qual é possível observar que as nanofitas de FTO são compostas por Sn, O e F. A presença do F foi claramente observada e a taxa atômica foi de $\sim 4\%$ (ver Fig. 6.1b); esta análise foi realizada em várias nanofitas e todos espectros apresentaram aproximadamente a mesma taxa atômica.

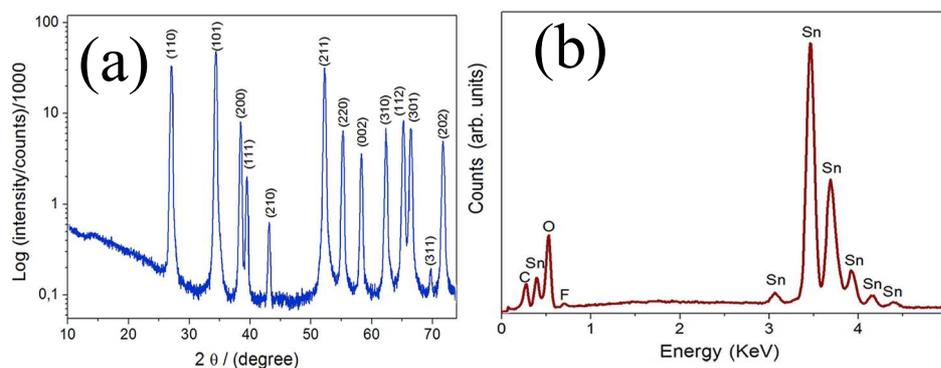


Figura 6.1: No painel (a) é apresentado um difratograma de raios-X sendo todos os picos presentes foram associados à estrutura tetragonal do óxido de estanho, de acordo com o PDF # 41 – 1445. É possível observar que há dois mais destacados, correspondentes aos índices de Miller (101) e (110). No painel (b) é mostrado o espectro EDX mostrando os elementos químicos presentes no material crescido. Podemos observar que os elementos presentes no material foram Sn, O e F, sendo este último estimado em $\sim 4\%$.

Como uma evidência adicional da incorporação do flúor na rede do SnO_2 , fizemos medidas de resistência de duas pontas no material sintetizado assim que retirado do forno em um intervalo de temperatura de 30 – 900 °C: conforme a temperatura foi aumentada nenhuma variação significativa foi verificada na resistência até 750 °C quando um aumento substancial foi observado, como mostra a Fig. 6.2. Paralelamente, medimos a resistência de amostras de SnO_2 sem dopagem e foi observado que a resistência diminuía conforme a temperatura aumentava. A resistência da amostra de FTO também foi medida durante o resfriamento (900 – 30 °C), porém a resistência da amostra permaneceu igual aquela observada para temperaturas acima de 750 °C. Considerando que 750 °C é uma temperatura muito próxima da temperatura de síntese (600 °C) o aumento da resistência significa que

os átomos de flúor estavam realmente incorporados a rede do SnO_2 . Pelo contrário, por exemplo, se os átomos de flúor estavam fisicamente adsorvidos na superfície das nanofitas de FTO – seriam liberados em temperaturas muito menores.

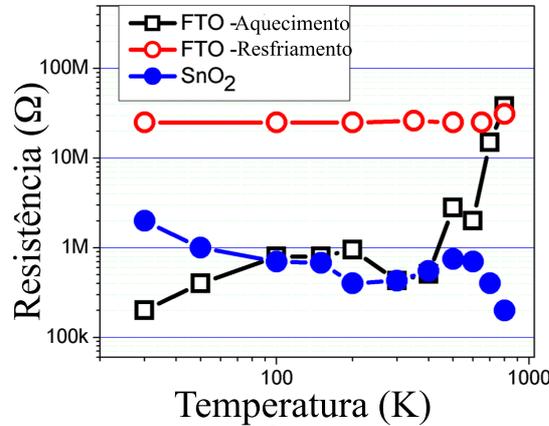


Figura 6.2: A figura mostra a dependência da resistência em função da temperatura para o SnO_2 puro e dopado com flúor (FTO). Estas medidas foram realizadas em um dispositivo rudimentar, ou seja, a resistência foi medida diretamente no material como crescido. Ao aumentar a temperatura a resistência do FTO manteve-se constante até aproximadamente 750°C quando um aumento substancial na resistência foi observado. O aumento da resistência é uma indicação que os átomos de flúor estavam realmente incorporados a rede do SnO_2 .

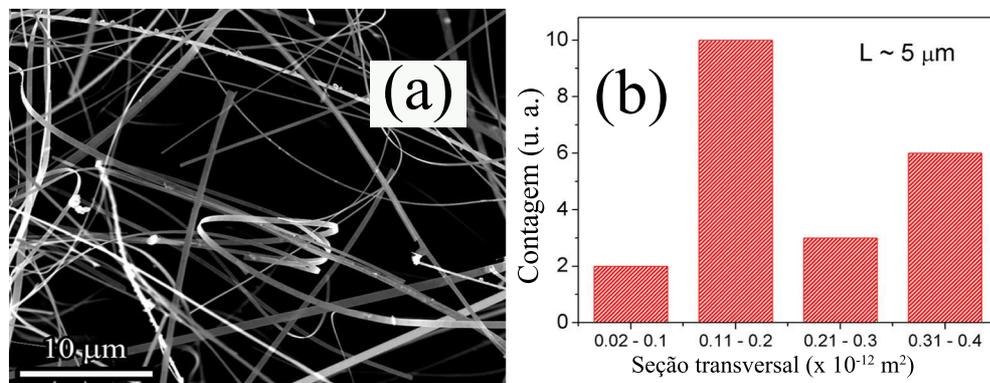


Figura 6.3: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do material crescido de FTO mostrando a morfologia das nanofitas com vários micrômetros de comprimento. Em (b) é mostrado uma distribuição de nanofitas com diferentes seções transversais, com uma grande contagem de nanofitas com áreas entre $0,11 - 0,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$.

Os tamanhos típicos das nanoestruturas foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura e foi possível observar que o material apresenta nanofitas com comprimentos da ordem de micrômetros e larguras de poucas centenas de nanômetros, como pode ser visto na Fig. 6.3a. Na Fig. 6.3b é apresentado um gráfico com uma distribuição de tamanhos

da seção transversal das nanofitas de FTO, a qual manteve-se em torno de $0,11 - 0,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$.

6.2 Propriedades Magneto-Eletrônicas das Nanofitas de FTO

Como primeira caracterização dos processos de transporte de cargas realizamos medidas em dispositivos com uma única nanofita de FTO e SnO_2 para compararmos a corrente elétrica em cada uma delas. As medidas de corrente-voltagem são apresentadas na Fig. 6.4, na qual nota-se que a corrente nas nanofitas de FTO foram muito maiores do as registradas nas de SnO_2 puro. A resistência medida para a amostra de SnO_2 não dopada, conseqüentemente, apresentou uma resistência muito maior ($\sim 3 \text{ G}\Omega$) do que aquela observada no FTO ($\sim 100 \text{ k}\Omega$).

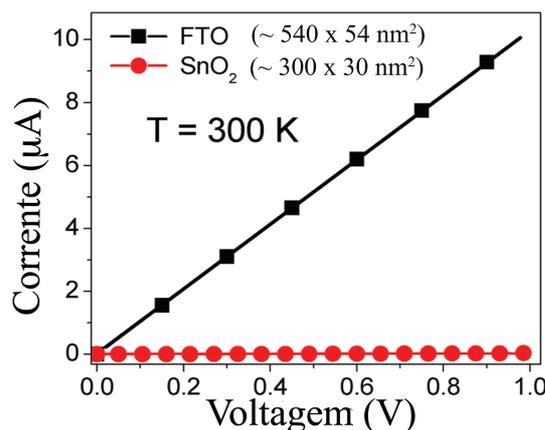


Figura 6.4: Medidas de corrente-voltagem em temperatura ambiente comparando as correntes em dispositivo de uma única nanofita de SnO_2 dopado (FTO) e não dopado.

Na Fig. 6.5 é apresentada a caracterização de corrente-voltagem para o dispositivo de FTO com dois contatos elétricos. Através das curvas é possível observar que a corrente elétrica apresentou uma dependência linear com a voltagem, evidenciando assim um comportamento ôhmico no intervalo de temperatura estudado (10 – 300 K). As propriedades de transporte das nanofitas de FTO foram inicialmente avaliadas por medidas de resistência dependente da temperatura e os resultados são mostrados na Fig. 6.6a. Os dados de resistência em função da temperatura mostraram uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura, um comportamento típico de um sistema semiconductor [100]. Os valores de $\rho(T)$ em 10 e 300 K foram estimados em $106 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ e $12 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, respectivamente. Estes valores de $\rho(T)$ são muito próximos aos encontrados na literatura,

para nanofitas de ITO, óxido de estanho dopado com antimônio e filmes finos de FTO. Além do mais, mostram que as nanofitas de FTO são excelentes candidatas a aplicações práticas como TCOs. Adicionalmente, os valores obtidos da resistividade estão em ótimo acordo com os obtidos para filmes finos de FTO ($\rho(T) \sim 4.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) [40], $\rho(T = 300\text{K}) \sim 1.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ e $\sim 1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ para ITO e filmes finos de óxido de estanho dopado com antimônio, respectivamente [36, 40]. A taxa $[\rho(300\text{K})/\rho(10\text{K})]$ para nossas nanofitas foi obtida no valor de 0,11 e é essencialmente similar ao obtido por Giraldi et. al. para filmes finos de ATO (0,1) [36].

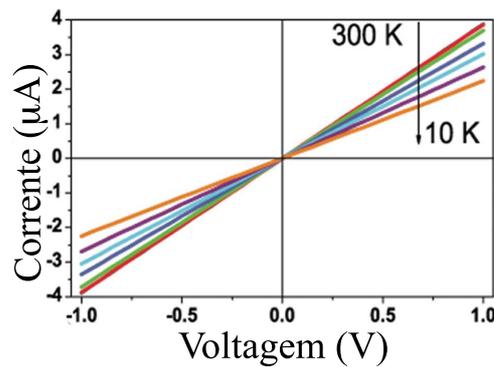


Figura 6.5: Medidas de corrente-voltagem para diferentes temperatura (10 – 300 K) foram realizadas para verificar a ohmicidade dos contatos elétricos das amostras de nanofitas de FTO.

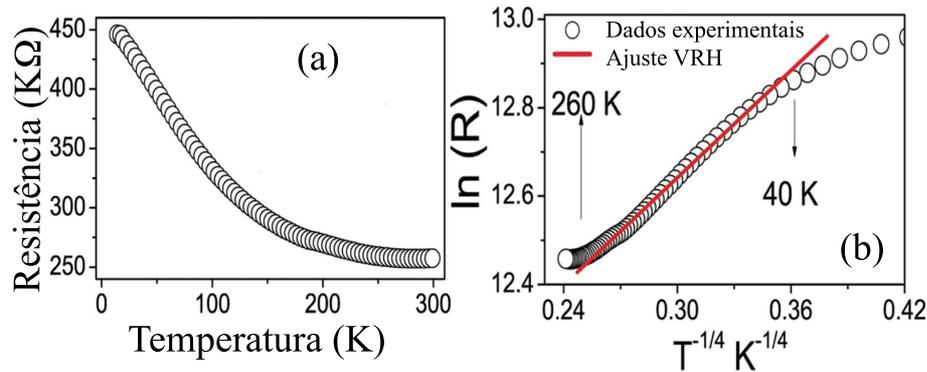


Figura 6.6: (a) Dependência da resistência com a temperatura para uma única nanofita de FTO, enquanto que em (b) é mostrado um ajuste do mecanismo de condução VRH aos dados experimentais exibidos em (a).

Como vimos anteriormente, nossas amostras foram crescidas através de métodos auto-organizados [13]. Nestes casos, dependendo da desordem originária do processo de crescimento ou da dopagem envolvida as amostras podem exibir tanto um comportamento metálico quanto semiconductor. Em situações envolvendo desordem o mecanismo de condução VRH é mais relevante como já visto em outras partes deste trabalho. Assim,

de forma semelhante ao que fizemos na seção 2.1.2, estamos aptos a estudar o mecanismo de condução de uma única nanofita de FTO. A curva de resistividade em função da temperatura mostrada na Fig. 6.6a claramente exhibe um comportamento semicondutor: a resistência diminui com o aumento da temperatura, isto para um amplo intervalo de temperatura (40 – 160 K). A ativação térmica foi testada, porém descartada por fornecer uma energia de ativação sem significado físico. A Fig. 6.6b mostra o ajuste da eq.2.34 aos dados experimentais e através dele obtivemos $T^{1/4} = 4,3 K^{1/4}$.

Considerando que os estados de energia sejam uniformemente distribuídos² podemos calcular o comprimento de localização característico dos portadores. Para tanto, a densidade de estados para o SnO₂ é da ordem de $N(E_F) \simeq 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ [36, 40, 143]. Analisando as curvas experimentais à luz do mecanismo VRH, encontramos que o comprimento de localização é de aproximadamente 4 nm, o qual está muito próximo ao valor do raio de Bohr do SnO₂, que é de 3 nm. Tanto o comprimento de localização quanto o raio de Bohr são muito menores do que a seção de choque das nanofitas estudadas (30 x 300 nm) evidenciando o caráter tridimensional do transporte. Pode-se estimar a distância característica *hopping* via o parâmetro de ajuste obtido (T_0). A distância *hopping* à 300 K pode ser estimada através da seguinte relação [126] (e também confirmando o caráter tridimensional do processo)

$$\bar{R}_{hop} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{9}{8\pi\beta}\right)^{1/4} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} = 5.2 \text{ nm}. \quad (6.1)$$

Dispositivos fabricados com uma única nanofita são de grande interesse, do ponto de vista da física básica, para o estudo de diversas propriedades. Porém, para aplicações como, sensores e dispositivos opto-eletrônicos o processamento desses materiais pode não ser vantajoso. Estudos prévios mostraram que muitos dispositivos baseados em uma única nanofita apresentam baixo sinal resposta ($< 10 \mu\text{A}$) [29, 172, 173]. Estes problemas podem ser resolvidos pela construção de dispositivos com múltiplas nanofitas, pois podem ser obtidos de forma rápida e de fácil reprodutibilidade. Zhang et. al. reportou o uso de transistores com múltiplas nanofitas de germânio com corrente excedendo 0,1 mA [174] assim como Suh et. al. [30]. Neste ponto, é importante lembrar que muitos dispositivos são feitos dispersando uma grande quantidade de nanofitas resultando em uma estrutura semelhante a um filme fino.

Algumas condições determinantes para o mecanismo de condução destacadas anteri-

²Esta suposição é razoável para a extensão espacial das funções de onda dos portadores de carga em nossas amostras.

ormente são típicas de materiais que apresentam algum tipo de desordem e esta tem um papel crucial nas propriedades de transporte. Elétrons sujeitos a um potencial aleatório não são aptos a se moverem livremente através do sistema se a flutuação do potencial devido a desordem exceder um valor crítico ou a energia do elétron é menor do que a flutuação do potencial característico [175, 176]. A teoria de localização de Anderson atribui à desordem um papel fundamental no transporte de carga levando a localização dos portadores [177]. Visto que a largura das nanofitas é reduzida, os espalhamentos por bordas torna-se relativamente mais importante do que para fitas mais largas pois a maior porção dos portadores estão localizadas próximos a borda das fitas. Então considerando os diferentes graus de desordem nas amostras devido ao processo de crescimento, dopagem ou construção do dispositivo, podemos supor que os mecanismos de condução serão influenciados por este fator.

Esse dispositivo com múltiplas nanofitas ou um filme fino delas, então, apresentará desordem devido ao processo de crescimento e/ou dopagem (intrínseca) e devido a interações entre as diversas nanofitas presentes no filme formado por nanofitas (extrínseca). Como primeira análise realizamos medidas de resistividade dependente da temperatura afim de estudar o regime de condução e o mecanismo de espalhamento dominante. A Fig. 6.7a apresenta a caracterização corrente-voltagem para diferentes valores de temperatura. Para todas as medidas uma relação linear entre corrente-voltagem foi observado, evidenciando o caráter ôhmico dos contatos elétricos. A Fig. 6.7b apresenta os dados de resistência em função da temperatura, em baixa temperatura (10 – 20 K). Para $T < 15$ K, o aumento da resistividade com a diminuição da temperatura (coeficiente de temperatura negativo da resistência) indica que diferentes processos de espalhamento estão presentes e atuando em diferentes faixas de temperatura e o comportamento da resistência observado não pôde ser ajustado como uma lei de ativação térmica. Este resultado é totalmente diferente do que vínhamos obtendo! De fato, encontrou-se que o aumento de resistência associado à faixa de temperaturas baixas segue essencialmente a lei $T^{-1/2}$: $R(T) = 142 + 0.52/\sqrt{T - 11.3}$. A observação de uma lei do tipo $T^{-1/2}$ é normalmente considerada uma assinatura de efeitos de localização fraca sendo o mecanismo de espalhamento característico elétron-elétron [178]. No mesmo sentido, o pequeno intervalo temperatura no qual observamos o aumento da resistência pode ser explicado com base no tamanho das nanoestruturas: levando em conta a seção de choque das nanofitas, o espalhamento por bordas também torna-se um mecanismo importante para espalhamento inelásticos em baixas temperaturas. Anteriormente foi observado por nosso grupo que nanofios de ITO com largura da ordem de 30 nm apresentaram espalhamento elétron-elétron

para temperatura no intervalo de 10 a 77 K; enquanto que para fios mais largos (1 μm de largura) o mecanismo de espalhamento elétron-fônon de Bloch-Grüneisen é observado [179]. O mecanismo de espalhamento elétron-elétron foi observado também em nanofios com larguras de 68 nm e 150 nm, com intervalos de temperatura de 10 a 50 K e 10 a 25 K, respectivamente [180]. Desta discussão, para o filme fino formado por nanofitas de FTO os efeitos de espalhamento elétron-elétron e elétron-bordas são originários da desordem do transporte eletrônico e devem ser considerados como uma propriedade intrínseca. A desordem extrínseca, originária da dispersão aleatória de nanofitas, parece não contribuir significativamente para o processo de condução.

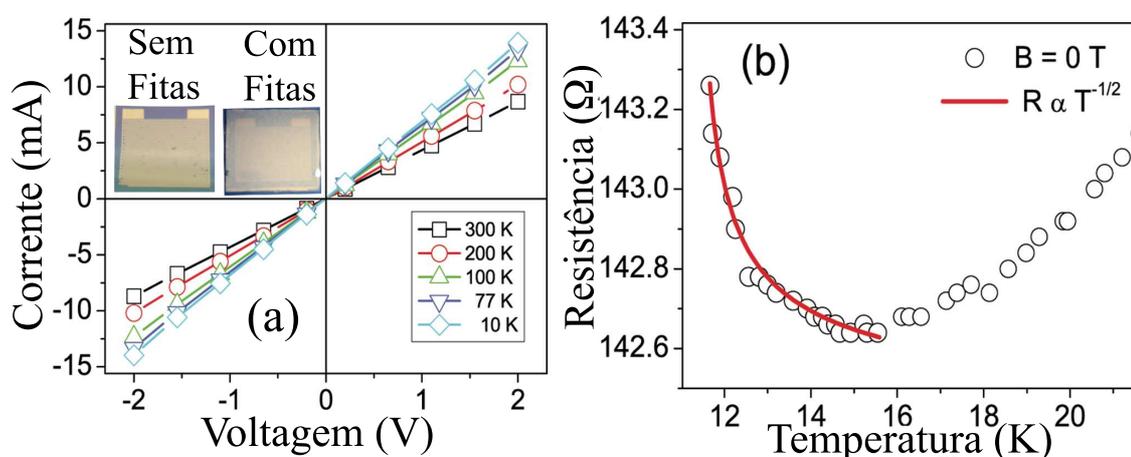


Figura 6.7: Em (a) são mostrados as curvas de corrente-voltagem para diferentes valores de temperatura, exibindo a característica ôhmica dos contatos elétricos. No painel (b) são apresentados medidas de resistência em função da temperatura. Para $T < 15$ K os dados experimentais são bem descritos pelo ajuste teórico da dependência da resistência com $T^{-1/2}$.

Para sustentar a discussão acima, realizamos diversas medidas de magneto-transporte os quais permitem, com a introdução de uma campo magnético, investigar o processo de espalhamento envolvido. Quando um material apresenta um comprimento de quebra de fase maior do que o comprimento de localização o sistema é dito estar no regime fracamente localizado [181]. A desordem pode ser considerada fraca quando $k_F l \gg 1$ onde k_F é o comprimento de onda de Fermi e l é o livre caminho médio dos elétrons. Para nossa amostra, estimamos $k_F l = 14,1$ da teoria de elétrons livres [182]. Independentemente do mecanismo de espalhamento inelástico dos elétrons, o tempo e o comprimento de quebra de fase são dependentes da temperatura levando a uma correção quântica para a resistência,

a qual é conhecida por regime de localização fraca ³ e é quantificada por

$$\Delta R \propto \ln(\tau_\phi k_B T / \hbar), \quad (6.2)$$

onde τ_ϕ é o tempo de quebra de fase. Das medidas de resistência dependente da temperatura para diferentes campos magnéticos, como mostrado na Fig. 6.8a, fica claro que a localização fraca é quebrada quando o campo magnético atinge um valor limite de $B \sim 0.6$ T. Através do ajuste da eq. 6.2 estimamos o tempo de quebra de fase e conseqüentemente o comprimento de quebra de fase $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ em ~ 93 nm. O coeficiente de difusão foi estimado por $D = v_F \ell / 2 = 3.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, onde v_F é a velocidade de Fermi. De acordo com Datta e cols. o campo magnético crítico, B_C , necessário para suprimir o regime de localização fraca é dado por [181]

$$B_C = \frac{h}{eWL_\phi}, \quad (6.3)$$

onde W é a largura média das nanofitas e h é a constante de Planck. Utilizando os resultados apresentados na Fig. 6.8 encontramos $B_c = 0,53$ T, valor muito próximo ao observado experimentalmente de $\sim 0,6$ T. Abaixo desse valor o regime de localização fraca determina o comportamento da condutividade das amostras, como foi observado. Destes resultados, o coeficiente de temperatura negativa é uma consequência do regime de localização fraca onde o mecanismo de espalhamento elétron-elétron é o mecanismo de espalhamento inelástico. Para explorar este resultado, realizamos medidas de resistência em função da temperatura sob um campo magnético $B = 1.0$ T, como mostrado na Fig. 6.8b. Este valor de B foi escolhido, justamente por ser superior a B_c e a localização fraca foi suprimida. Como resultado foi observado um comportamento metálico em todo intervalo de temperatura (10 – 300 K). Os dados de resistência, então, foram analisados com a teoria de Bloch-Grüneisen baseado no mecanismo de espalhamento elétron-fônon (seção 2.4). Na verdade, com a temperatura e aumento da excitação dos elétrons, a quantidade de eventos de espalhamento dos elétrons de condução também aumenta e como consequência, a resistência aumenta. A resistência dependente da temperatura pode ser descrita, de forma geral, pela equação

$$\rho(T) \sim R_0 + A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6.4)$$

com A sendo um parâmetro de ajuste proporcional ao acoplamento elétron-fônon, R_0 é

³Regime na qual os portadores comportam-se coerentemente sem perda de fase após choques (elásticos) com centros espalhadores. Como não perdem coerência, tal comportamento resulta macroscopicamente como se estivessem localizados. Na presença de uma perturbação como um campo magnético que quebra a coerência de fase, a localização fraca é destruída

a resistência residual e Θ_D é a temperatura de Debye. Do ajuste do modelo de Bloch-Grüneisen aos dados experimentais revelaram $R_0 = 140 \Omega$ e $\Theta_D = 542 \text{ K}$, em ótimo acordo com o encontrado na literatura de $\Theta_D = 570 \text{ K}$ [183]. Além do mais, a análise dos dados nos levou a $n \sim 2$, enquanto que o valor comumente observado quando o espalhamento é devido a interação elétron-fônon está no intervalo $3 < n < 5$. Quando o campo magnético aplicado é superior ao B_C efetivamente destruímos o regime de localização fraca mas os processos de espalhamento elétron-elétron e elétron-bordas permanecem os mesmos. Então, os dados de resistência na Fig. 6.8b refletem mais de um processo de espalhamento. De fato, $n < 3$ na eq. 6.4 indica que há outro mecanismo de espalhamento além do elétron-fônon envolvido em todo o processo (elétron-elétron e elétron-bordas) [184].

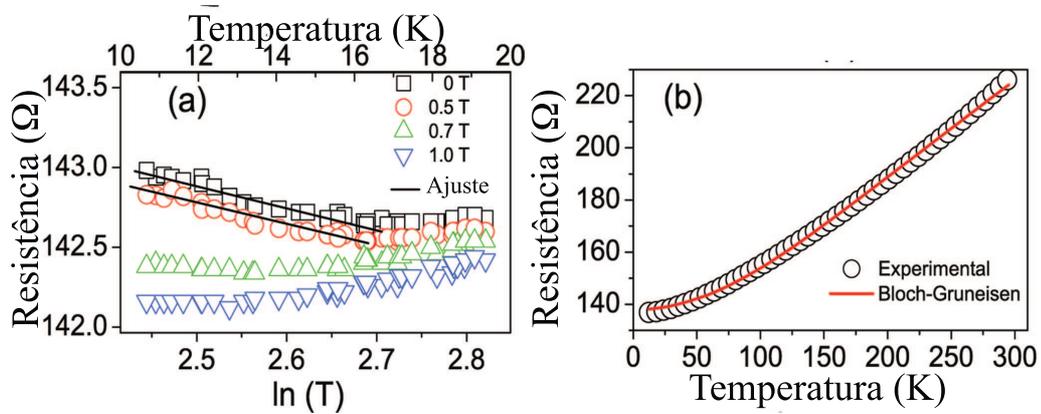


Figura 6.8: (a) Dependência linear da resistência com $\ln T$ para diferentes intensidades de campo magnéticos. A esperada dependência da resistência com $\ln T$ é claramente observada até $B_c \sim 0,7 \text{ T}$, mas para intensidades maiores de B , a resistência não exibe o coeficiente negativo de temperatura. (b) Para $B = 1,0 \text{ T}$ a amostra exibe um comportamento metálico caracterizado pelo espalhamento por fônons acústicos (teoria de Bloch-Grüneisen).

Considerando, agora, os parâmetros do dispositivo macroscópico (filme fino) envolvidos no experimento, obtemos $B_c \sim 10^{-4}$ o qual está muito abaixo do resultado observado experimentalmente ($B = 0.7 \text{ T}$). Levando em conta a discussão acima e o caráter unidimensional do transporte, vê-se que o transporte dos elétrons no filme de nanofitas é dominado somente pelo processo intrínseco ocorrendo dentro das nanofitas ao invés de depender da estrutura macroscópica tridimensional.

6.3 Nanofitas de FTO: Transistor de Efeito de Campo

Após as investigações referentes aos mecanismos de transporte e processos de espalhamento tanto para o dispositivo com uma única nanofita quanto para multifitas construímos

um dispositivo com três terminais e estudamos o desempenho desse transistor de efeito de campo com canal formado por uma única nanofita de FTO. Através dessas medidas foi possível estimar alguns parâmetros importantes para o transporte eletrônico em nossas nanoestruturas. A Fig. 6.9a um conjunto de curvas característica de transistor ($I_{DS}-V_{DS}$) para diferentes valores de voltagem de *gate* (V_{Gate}). O efeito do *gate* é pouco expressivo, como podemos notar na figura: isto é provavelmente causado pela grande dimensão do canal ($\sim 5 \mu\text{m}$) associada com a presença inevitável de desordem. Para corroborar esta discussão, realizamos medidas de $I_{DS}-V_{Gate}$ (ver Fig. 6.9b) e dessa forma é possível visualizar o intervalo de voltagem de *gate* o qual o canal do transistor está aberto (corrente maior) ou fechado (corrente menor). Estas medidas apresentaram uma excelente resposta de condutância para voltagem de *gate*: o canal de FTO foi totalmente “desligado” para $V_{Gate} = -15 \text{ V}$ e a transcondutância (g_m) exibiu um valor máximo de $72,4 \text{ nS}$ para $V_{Gate} = -20 \text{ V}$ ($V_{DS} = 1 \text{ V}$). Adicionalmente, o dispositivo apresentou uma ótima taxa on/off de 10^4 à temperatura ambiente, compatível com valores obtidos na literatura para materiais à base de SnO_2 [34, 50, 61], evidenciando assim o potencial de aplicação das nanofitas de FTO. Utilizando a eq. 2.46 e o valor da transcondutância obtido da Fig. 6.9b estimamos a mobilidade eletrônica das nanofitas de FTO em aproximadamente $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. A capacitância pôde ser estimada através da relação

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}L}{\cosh^{-1}\left(\frac{2h+d}{d}\right)}, \quad (6.5)$$

onde $\epsilon_{SiO_2} = 3,9$ é a constante dielétrica do SiO_2 , $h = 1\mu\text{m}$ é a espessura do óxido e $d \simeq 30 \text{ nm}$ é o tamanho lateral da nanofita. Para casos quando $h \gg d$ a expressão para capacitância pode tornar-se mais simples como $C_g = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}L}{\ln\left(\frac{4h}{d}\right)}$; utilizando esta expressão a capacitância foi estimada em $\sim 280 \text{ aF}$. Através da curva de transcondutância podemos estimar a densidade de portadores presentes na nanofita, para isto utilizamos a voltagem limiar, V_{th} , descrita pela eq. 5.23 e com isso obtemos $n_e = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Levando em conta o mecanismo VRH, como foi realizado na seção 5.6, foi possível estimar a densidade de estados da amostra de FTO em $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, valor muito próximo ao encontrado na literatura [36, 40, 143] justificando a escolha feita antes para estimar o comprimento de localização. Finalmente, utilizando a densidade de portadores e considerando uma interação Coulombiana entre os átomos de flúor, a distância entre impurezas vizinhas pode ser calculada por

$$r_{F-F} = \left(\frac{3}{4\pi n_e}\right)^{1/3} = 5 \text{ nm}. \quad (6.6)$$

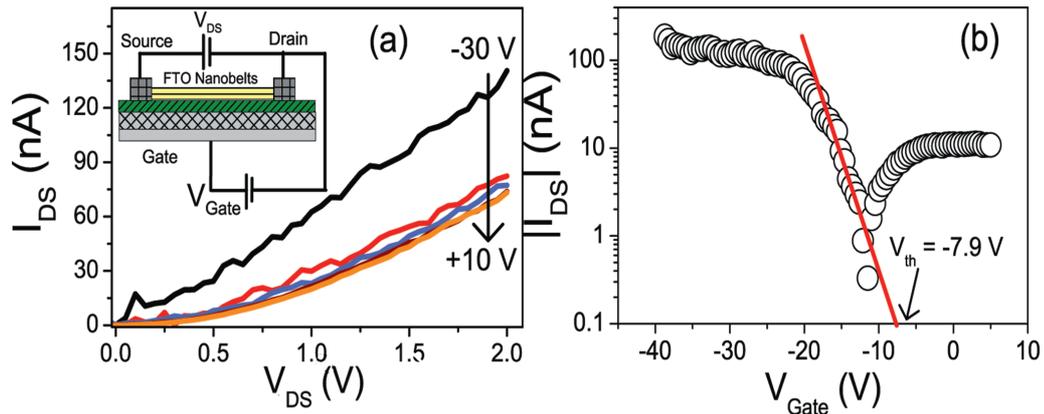


Figura 6.9: Transistor de efeito de campo com nanofitas de FTO sobre substrato de silício/óxido de silício. (a) Conjunto de curvas de corrente entre fonte e dreno para diferentes valores de voltagem de gate em um intervalo de -30 a 10 V, com passos de 10 V. (b) Curva de corrente entre o dreno e a fonte em função da voltagem de gate com canal polarizado em 1,0 V. O detalhe no painel (a) é uma representação de um corte transversal do transistor e o circuito de medida.

Valor em acordo com a distância *hopping*, $\bar{R}_{hop} = 5,2$ nm. Isto significa que a distância *hopping* é aproximadamente igual a distância média entre dois átomos de flúor, confirmando adicionalmente que os átomos de flúor foram incorporados na rede do SnO_2 .

Com os resultados obtidos neste capítulo, foi possível obter o comportamento das amostras de FTO e sua eficiência como canal ativo em um transistor de efeito de campo. O mecanismo de condução de *hopping* de alcance variável foi novamente confirmado como responsável pelo transporte eletrônico no dispositivo de uma única nanofita de FTO, permitindo novamente uma estimativa de um parâmetro muito importante, a densidade de estados ao nível de Fermi. No dispositivo formado por um filme de nanofitas foi observado o fenômeno de localização fraca em temperaturas inferiores a 15 K, efeito que foi suprimido com a aplicação de campo magnético ($B_C \sim 0,7$ T). Neste dispositivo, foram considerados dois processos de desordem, um intrínseco devido a presença de dopagem/vacâncias, e outro extrínseco caracterizado pelo caráter aleatório do filme de nanofitas. Porém foi mostrado que a desordem extrínseca não influencia no processo de condução.

Com as conclusões acima, é possível realizar uma comparação entre as amostras de SnO_2 dopadas com flúor e sem dopagens (apresentadas no cap. 5). Para isso, a tabela 2 faz uma comparação entre os principais parâmetros obtidos para ambas amostras.

É possível observar que ambos materiais seguem o mecanismo de condução *VRH* em um amplo intervalo de temperatura, fornecendo uma distância *hopping* da mesma ordem. Esta igualdade deve-se à baixa dopagem (da ordem de 4 %) de flúor na rede do SnO_2 ,

Tabela 2: Comparação entre os parâmetros obtidos durante a caracterização das amostras de FTO e SnO₂ sem dopagem.

	SnO ₂	FTO
Mec. de condução	VRH: 40 – 260 K	VRH: 60 – 300 K
\bar{R}_{hop} (nm) (300 K)	5,2	7
Capacitância (fF)	0,28	8,00
g_m	72 nS	16 μ S
taxa on/off	10 ³	10 ⁴
μ (300 K) (cm ² /V.s)	137	48
n_e (cm ⁻³)	2×10^{18}	5×10^{18}
DOS (cm ⁻³ eV ⁻¹)	10 ²⁰	10 ²⁰

quantidade não suficiente para promover grandes alterações na estrutura do material. As discrepâncias observadas tanto no valor estimado para capacitância quanto para o valor obtido para transcondutância são atribuídas à fatores geométricos, pois estas quantidades dependem fortemente das dimensões do material. Em contrapartida, a dopagem resultou no aumento de uma ordem de grandeza tanto na taxa on/off quanto na mobilidade. Acreditamos que este aumento não gerou grandes alterações na transmitância/absorbância do FTO, pois a densidade de portadores e a densidade de estado manteve-se praticamente constante para ambas as amostras.

Conclusões

Neste trabalho analisamos diversas propriedades de transporte relacionadas a óxidos condutores transparentes: In_2O_3 , SnO_2 e SnO_2 dopado com flúor (FTO). Deve-se frisar que além dos resultados apresentados com relação a estes materiais, os experimentos e investigações utilizados permitiram o desenvolvimento e aplicação de técnicas que foram úteis no desenvolvimento de análises em diferentes tipos de amostras. Tendo em vista os resultados obtidos sobre as caracterizações estruturais e de transporte eletrônico pode-se concluir que:

- As amostras de In_2O_3 crescidas pelo método vapor-sólido (*VS*) apresentaram um caráter semiconductor, cujo transporte eletrônico está associado ao mecanismo de condução *hopping* de alcance variável (*VRH*). Os resultados estimados para a densidade de portadores e mobilidade eletrônica em função da temperatura nos permitiram identificar dois tipos de processos de espalhamento: por impurezas (baixas temperaturas) e por fônons (altas temperaturas). A densidade de portadores à temperatura ambiente em conjunto com o mecanismo de condução VRH nos permitiu estimar a densidade de estados, fato inédito na literatura. Com a técnica aplicada aqui, o uso do efeito Hall em amostras micrométricas mas crescidas sob as mesmas condições das nanométrica, permite a obtenção de dados com uma confiabilidade maior em relação aos publicados na literatura quando o processo de síntese permite a obtenção de amostras de tamanhos diferentes;
- As nanofitas de SnO_2 crescidas também pelo método *VS* apresentaram um caráter monocristalino com uma estrutura tetragonal. As amostras apresentaram um caráter semiconductor seguindo também o mecanismo de condução *VRH*. Foi realizado um estudo da junção metal-semiconductor, utilizando diferentes abordagens da teoria de emissão termiônica com o objetivo de obter dados sobre a formação da barreira Schottky neste material. Foi observado que em dispositivos que apresentam dupla barreira de potencial a emissão termiônica parece não fornecer resultados corretos e inicialmente, este comportamento foi associado ao fato da análise das curvas se limitar à parte da curva I-V em polarização direta. Considerando também a possibilidade de haver uma distribuição Gaussiana de barreiras Schottky: os resultados

obtidos experimentalmente são melhor explicados mas ainda há problemas. Dessa forma, generalizamos a expressão da emissão termiônica quando há a presença de duas barreiras Schottky no dispositivo, usando para isso, toda a curva de corrente-voltagem (-V a +V). Neste caso, obtivemos tanto a altura de barreira como fator de idealidade mais próxima da realidade. Usando os resultados anteriores, foram construídos transistores de efeito de campo para a determinação de parâmetros como mobilidade eletrônica e densidade de portadores. Em todo o intervalo de temperatura estudado foi observado que o processo de espalhamento por impurezas nas amostras domina o comportamento do dispositivo;

- Assim como as amostras de SnO₂, as de FTO foram crescidas também pelo método *VS* apresentando um caráter monocristalino com uma estrutura tetragonal, implicando que a adição de flúor não influi na formação da estrutura. O mecanismo de condução de *VRH* foi novamente confirmado como responsável pelo transporte eletrônico no dispositivo de uma única nanofita de FTO, permitindo novamente uma estimativa da densidade de estados ao nível de Fermi. Pensando em possíveis aplicações, foi construído um dispositivo baseado em uma dispersão de nanofitas, que a princípio teria como característica um sinal mais intenso além de ser produzido por um processo mais simples. Entretanto, observamos um coeficiente negativo de temperatura para a resistência em temperaturas menores que 15 K. Esse aumento da resistência com a diminuição da temperatura foi encontrado ser proporcional à lei $T^{-1/2}$, a qual é considerada como uma assinatura do mecanismo de espalhamento elétron-elétron, um processo diferente dos observados até o momento em amostras similares. Para investigar esse comportamento e verificar se é originário das nanofitas em sim ou configuração do dispositivo, usamos campos magnéticos como ferramenta. A aplicação de campo magnético mostrou um aumento da resistência realmente estava ligado à localização fraca, tendo o mecanismo de interação elétron-elétron como fonte dos processos de espalhamento (e desordem) no dispositivo. Portanto os resultados observados são devido a um processo intrínseco (dopagem/elétrons) e não extrínseco (caráter aleatório do filme de nanofitas) como foi inicialmente sugerido. Novamente através de um transistor de efeito de campo, verificou-se o desempenho das nanofitas em um dispositivo e parâmetros como mobilidade, densidade de portadores e densidade de estados foram obtidos. Os valores encontrados para a mobilidade estão em ótima concordância com os da literatura (SnO₂ dopado com índio e antimônio). Comparando os resultados obtidos para o SnO₂, é possível concluir que a dopagem não alterou a estrutura e o caráter monocristalino. A dopagem

melhorou em uma ordem de grandeza a mobilidade e a taxa on/off do transistor sem alterar a densidade de portadores e a densidade de estados. Embora não tenha sido realizada nenhuma medida de transmitância/absorbância a manutenção desses parâmetros pode ser usada como um indicativo de que a transparência do SnO₂ não foi alterada com a dopagem.

Referências

- [1] J. A Fleming. *Instrument for converting alternating electric currents into continuous currents*, 1905.
- [2] L. de Forest. *Space Teleobaphy*, 1908.
- [3] J. Bardeen and W. Brattain. *The Transistor, A Semiconductor Triode*. Physical Review, 74 (2) 230–231, 1948.
- [4] R. Feynman. *There is plenty of room at the bottom*. In American Chemical Society, Pasadena, California, 1959.
- [5] A. Franks. *Nanotechnology*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 20 (12) 1442–1451, December 1987.
- [6] A. Aviram and M. A. Ratner. *Molecular rectifiers*. Chemical Physics Letters, 29 (2) 277–283, November 1974.
- [7] M. C. Petty. *Molecular electronics: prospects for instrumentation and measurement science*. Measurement Science and Technology, 7 (5) 725–735, May 1996.
- [8] D. Goldhaber–Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J Opiteck, and J. C Ellenbogen. Overview of Nanoelectronic Devices. Proceedings of the IEEE, (April), 1997.
- [9] R. C. Merkle. *Molecular building blocks and development strategies for molecular nanotechnology*. Nanotechnology, 11 (2) 89–99, June 2000.
- [10] J. S. Moodera and P. Leclair. *Spin electronics: a quantum leap*. Nature materials, 2 (11) 707–708, November 2003.
- [11] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, and J. R. Heath. *Whence molecular electronics?* Science, 306 (5704) 2055–6, December 2004.
- [12] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 354 (6348) 56–58, November 1991.
- [13] R. S. Wagner and W. C. Ellis. *Vapor–Liquid–Solid Mechanism of Single Crystal Growth*. Applied Physics Letters, 4 (5) 89, 1964.
- [14] H. Kamimura, L. S. Araujo, O. M. Berengue, C. A.. Amorim, A. J. Chiquito, and E. R. Leite. *Growth and electrical characterization of semiconducting Ge nanowires*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 44 (7–8) 1776–1779, April 2012.
- [15] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber. *Gallium Nitride Nanowire Nanodevices*. Nano Letters, 2 (2) 101–104, February 2002.
- [16] J. M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber. *Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires*. Science, 293 (5534) 1455–7, August 2001.

- [17] W. Lu and C. M. Lieber. *Semiconductor nanowires*. Journal of Physics D: Applied Physics, 39 (21) R387–R406, November 2006.
- [18] E. da Silva, Antônio da Silva, and A. Fazio. *How Do Gold Nanowires Break?* Physical Review Letters, 87 (25) 256102, November 2001.
- [19] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gosele. *Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays*. Journal of Applied Physics, 91 (5) 3243, 2002.
- [20] J. B. Wang, X. Z. Zhou, Q. F. Liu, D. S. Xue, F. S. Li, B. Li, H. P. Kunkel, and G. Williams. *Magnetic texture in iron nanowire arrays*. Nanotechnology, 15 (5) 485–489, May 2004.
- [21] K. Badeker. *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Krafteiniger Schwermetallverbindungen*. Annalen der Physik, 327 (4) 749–766, 1907.
- [22] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans. *Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes*. Applied Physics Letters, 92 (26) 263302, 2008.
- [23] V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D Andrade, and S. R. Forrest. *New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs*. Organic Electronics, 4 (2–3) 77–87, September 2003.
- [24] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Liu, S. L. Shi, Y. G. Wang, and T. H. Wang. *Synthesis and ethanol sensing properties of indium-doped tin oxide nanowires*. Applied Physics Letters, 88 (20) 201907, 2006.
- [25] S. K. Park, C. Hwang, M. Ryu, S. Yang, C. Byun, J. Shin, J. Lee, K. Lee, M. S. Oh. *Transparent and Photo stable ZnO Thin film Transistors to Drive an Active Matrix Organic Light Emitting Diode Display Panel*. Advanced Materials, 21 (6) 678–682, February 2009.
- [26] T. Minami. *Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes*. Thin Solid Films, 516 (17) 5822–5828, July 2008.
- [27] T. J. Coutts, J. D. Perkins, D. S. Ginley, and T. O. Mason. *Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research*. page 17, Seattle, Washington, 1999. Presented at the 195th Meeting of the Electrochemical Society.
- [28] W. I. Park, J. S. Kim, and G. Yi. *Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field effect transistors*. 85 (21) 5052–5054, 2004.
- [29] J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law, and P. Yang. *ZnO Nanowire Transistors*. (100) 9–14, 2005.
- [30] D. Suh, S. Lee, J. Hyung, T. Kim, and S. Lee. *Multiple ZnO Nanowires Field-Effect Transistors*. J. Phys. Chem. C. 112 (4) 1276–1281, 2008.
- [31] C. Li, D. Zhang, S. Han, X. Liu, T. Tang, and C. Zhou. *Diameter-Controlled Growth of Single-Crystalline In₂O₃ Nanowires and Their Electronic Properties*. Advanced Materials, 15(2):143–146, January 2003.

- [32] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C. Zhou. *Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices*. Nano Letters, 4 (10) 1919–1924, 2004.
- [33] S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, C. Zhou, T. J. Marks, and D. B. Janes. *Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics*. Nature nanotechnology, 2 (6) 378–84, June 2007.
- [34] E. N. Dattoli, Q. Wan, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, and W. Lu. Fully transparent thin-film transistor devices based on SnO₂ nanowires. Nano letters, 7 (8) 2463–9, August 2007.
- [35] Q. Wan, E. N. Dattoli, W. Y Fung, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, and W. Lu. *High-performance transparent conducting oxide nanowires*. Nano letters, 6 (12), pp 2909–2915, 2006.
- [36] T. R. Giraldi, M. T. Escote, A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite, and J. A. Varela. *Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films*. Thin Solid Films, 515 (4) 2678–2685, December 2006.
- [37] T. R. Giraldi, A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite, M. T. Escote, E. Longo, J. Varela, C. Ribeiro, and A. J. Chiquito. *Electrical characterization of SnO₂:Sb ultrathin films obtained by controlled thickness deposition*. Journal of Applied Physics, 102 (3) 034312, 2007.
- [38] T. G. Conti, A. J Chiquito, R. O. Silva, E. Longo, and E. R. Leite. Electrical Properties of Highly Conducting SnO₂:Sb Nanocrystals Synthesized using a Nonaqueous Sol-Gel Method. Journal of the American Ceramic Society, 93 (11) 3862–3866, November 2010.
- [39] A. I. Martinez and D. R. Acosta. *Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO and ZnO–SnO thin films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 483 (1–2) 107–113, July 2005.
- [40] M A. Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, and M. Abd-Lefdil. *Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis*. Materials Research Bulletin, 44 (7) 1458–1461, July 2009.
- [41] K. K. Purushothaman, M. Dhanashankar, and G. Muralidharan. *Preparation and characterization of F doped SnO₂ films and electrochromic properties of FTO/NiO films*. Current Applied Physics, 9 (1) 67–72, January 2009.
- [42] F. L. Yang, *5nm-gate nanowire FinFET*. In: Digest of Technical Papers. 2004 Symposium on VLSI Technology, 196–197, 2004.
- [43] M. Hasan, M. F. Huq, and Z. H. Mahmood. *A review on electronic and optical properties of silicon nanowire and its different growth techniques*. SpringerPlus, 2 (1) 151, December 2013.
- [44] M. Park, G. Wang, Y. Kang, D. Wexler, and S. Dou. *Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires for Application in Lithium Ion Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 764–767, 2007.
- [45] J. R. Kim, H. Oh, H. M. So, J. J. Kim, J. Kim, C. J. Lee, and S. C. Lyu. *Schottky diodes based on a single GaN nanowire*. Nanotechnology, 13 701, 2002.
- [46] S. Y. Lee, C. Jang, J. H. Hyung, T. H. Kim, and S. K. Lee. *High-temperature characteristics of GaN nano-Schottky diodes*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 40 (10) 3092–3096, September 2008.

- [47] R. Koonenkamp, R. C. Word, and C. Schlegel. *Vertical nanowire light-emitting diode*. Applied Physics Letters, 85 (24) 6004, 2004.
- [48] K. W. Min, Y. K. Kim, G. Shin, S. Jang, M. Han, J. Huh, G. T. Kim, and J. S. Ha. *White Light Emitting Diode Array of p+ Si/Aligned n-SnO₂ Nanowires Heterojunctions*. Advanced Functional Materials, 21 (1) 119–124, 2011.
- [49] P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han, and M. Meyyappan. *Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field Effect Transistor*. Nano Letters, 4 (4) 651–657, April 2004.
- [50] J. Sun, Q. Tang, A. Lu, X. Jiang, and Q. Wan. *Individual SnO₂ nanowire transistors fabricated by the gold microwire mask method*. Nanotechnology, 20 (25) 255202, 2009.
- [51] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber. *Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics*. Nature, 415 (6872) 617–20, February 2002.
- [52] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber. *Single-nanowire electrically driven lasers*. Nature, 421 (6920) 241–5, January 2003.
- [53] T. Moon, J. C. Jung, Y. Han, Y. Jeon, S. M. Koo, and S. Kim. *Flexible Logic Gates Composed of Si-Nanowire-Based Memristive Switches*. IEEE Transactions on Electron Devices, 59 (12) 3288–3291, December 2012.
- [54] N. I. Kovtyukhova and T. E. Mallouk. *Nanowires as Building Blocks for Self-Assembling Logic and Memory Circuits*. Chemistry—A European Journal, 8 (19) 4354–4363, 2002.
- [55] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath. *Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors*. Nature materials, 6 (5) 379–84, May 2007.
- [56] O. S. Wolfbeis. *Fiber-optic chemical sensors and biosensors*. Analytical chemistry, 80 (12) 4269–83, June 2008.
- [57] F. Patolsky, G. Zheng, and C. M. Lieber. *Nanowire Based Biosensors*. Analytical Chemistry, 78 (13) 4260–4269, July 2006.
- [58] D. W. Kim, I. S. Hwang, S. J. Kwon, H. Y. Kang, K. S. Park, Y. J. Choi, K. J. Choi, and J. G. Park. *Highly conductive coaxial SnO₂-In₂O₃ heterostructured nanowires for Li ion battery electrodes*. Nano letters, 7 (10) 3041–5, October 2007.
- [59] N. S. Ramgir, I. S. Mulla, and K. P. V. Mohanan. *A room temperature nitric oxide sensor actualized from Ru-doped SnO₂ nanowires*. Sensors and Actuators B: Chemical 107 708–715, 2005
- [60] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits. *Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors*. Advanced Materials, 15 (12) 997–1000, June 2003.
- [61] Y. Cheng, R. Yang, J. Zheng, Z. Lin, and P. Xiong. *Characterizing individual SnO₂ nanobelt field-effect transistors and their intrinsic responses to hydrogen and ambient gases*. Materials Chemistry and Physics, 137 (1) 372–380, 2012.

- [62] P. C. Chen, G. Shen, H. Chen, Y. G. Ha, C. Wu, K. S. Sukcharoenchoke, Y. Fu, J. Liu, A. Facchetti, T. J. Marks, M. E. Thompson and C. Zhou. *High-Performance Single-Crystalline Arsenic-Doped Indium Oxide Nanowires for Transparent Thin-Film Transistors and Active Matrix Organic Light-Emitting Diode Displays*. ACS Nano, 3 (11) 3383–3390, 2009.
- [63] D. Chen, J. Xu, and G. Shen. *Fully transparent flexible transistors built on metal oxide nanowires*. Frontiers of Optoelectronics in China, 3 (3) 217–227, August 2010.
- [64] J. Robertson. *Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 12 (22) 4767–4776, November 1979.
- [65] K. Mishra, K. Johnson, and P. Schmidt. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. Physical Review B, 51 (20) 13972–13976, May 1995.
- [66] J. Robertson and B. Falabretti. *Handbook of Transparent Conductors*. 2011.
- [67] Z. M. Jarzebski. *Physical Properties of SnO₂ Materials*. Journal of The Electrochemical Society, 123 (7) 199C, 1976.
- [68] K. L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya. *Transparent conductors – A status review*. Thin Solid Films, 102 (1) 1–46, April 1983.
- [69] B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel, and L. Haggstrom. *Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mossbauer spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 68 (12) 6241, 1990.
- [70] C. Kilic and A. Zunger. *Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂*. Physical Review Letters, 88 (9) 095501, February 2002.
- [71] M. Maki-Jaskari and T. Rantala. *Band structure and optical parameters of the SnO₂ (110) surface*. Physical Review B, 64 (7) 075407, July 2001.
- [72] F. Trani, M. Causa, D. Ninno, G. Cantele, and V. Barone. *Density functional study of oxygen vacancies at the SnO₂ surface and subsurface sites*. Physical Review B, 77 (24) 245410, June 2008.
- [73] F. Trani, M. Causa, S. Lettieri, A. Setaro, D. Ninno, V. Barone, and P. Maddalena. *Role of surface oxygen vacancies in photoluminescence of tin dioxide nanobelts*. Microelectronics Journal, 40 (2) 236–238, February 2009.
- [74] M. Causa, M. Pavone, F. Trani, and V. Barone. *Computational materials science at work: Density functional based study of structural and optical properties of tin oxide surface*. In II Nuovo Cimento, 123B, pages 1381–1390. 2008.
- [75] A. S. Ricardo. *Contribuições ao estudo do transporte eletrônico em nanofios semicondutores: localização e estados de interface*. Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [76] H. Hartnagel, H. Dawar, K. Jain, and C. Jagadish. *Semiconducting Transparent Thin Films*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, London, 1995.
- [77] M. Marezio. *Refinement of the crystal structure of In₂O₃ at two wavelengths*. Acta Crystallographica, 20 (6) 723–728, June 1966.
- [78] I. Hamberg, C. Granqvist, K. Berggren, B. Sernelius, and L. Engström. *Band gap widening in heavily Sn doped In₂O₃*. Physical Review B, 30 (6) 3240–3249, September 1984.

- [79] O. Mryasov and A. Freeman. *Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior*. Physical Review B, 64 (23) 233111, December 2001.
- [80] T. Minami. *New n-Type Transparent Conducting Oxides*. MRS Bulletin, 25 (08) 38–44, January 2000.
- [81] G. Horowitz. *Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 10 (5) 365–377, 1998.
- [82] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi. *Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties*. Journal of Applied Physics, 83 (5) 2631, 1998.
- [83] G. Franz, B. Lange, and S. Sotier. *Characterization of sputtered indium tin oxide layers as transparent contact material*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 19 (5) 2514, 2001.
- [84] O. M. Berengue, C. A. Amorim, H. Kamimura, A. J. Chiquito, and E. R. Leite. *Oxygen-induced metal-insulator-transition on single crystalline metal oxide wires*. Journal of Applied Physics, 111 (1) 13713, 2012.
- [85] T. Gerfin and M. Gratzel. *Optical properties of tin-doped indium oxide determined by spectroscopic ellipsometry*. Journal of Applied Physics, 79 (3) 1722, 1996.
- [86] H. Bisht, H. T Eun, A. Mehrkens, and M. A. Aegerter. *Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates*. Thin Solid Films, 351 (1-2) 109–114, August 1999.
- [87] T. Serin, A. Yildiz, N. Serin, N. Yildirim, F. Ozyurt, and M. Kasap. *Electron-Electron Interactions in Sb-Doped SnO₂ Thin Films*. Journal of Electronic Materials, 39 (8) 1152–1158, May 2010.
- [88] P. A. Cox, R. G. Egdell, C. Harding, A. F. Orchard, W. R. Patterson, and P. J. Tavener. *Free-electron behaviour of carriers in antimonydoped tin (IV) oxide: A study by electron spectroscopy*. Solid State Communications, 44 (6) 837–839, November 1982.
- [89] R. G. Egdell, W. R. Flavell, and P. Tavener. *Antimony-doped tin (IV) oxide: Surface composition and electronic structure*. Journal of Solid State Chemistry, 51 (3) 345–354, March 1984.
- [90] A. I. Martinez, L. Huerta, J. M. O. R. de Leon, D Acosta, O. Malik, and M. Aguilar. *Physicochemical characteristics of fluorine doped tin oxide films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 39 (23) 5091–5096, December 2006.
- [91] J. M Themlin, M. Chtaib, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, and J. M. Gilles. *Characterization of tin oxides by X-ray photoemission spectroscopy*. Physical Review B, 46 (4) 2460–2466, July 1992.
- [92] J. Xu, S. Huang, and Z. Wang. *First principle study on the electronic structure of fluorine-doped SnO₂*. Solid State Communications, 149 (13-14) 527–531, April 2009.
- [93] K. H. Kim, S. W. Lee, D. W. Shin, and C. G. Park. *Effect of Antimony Addition on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Film*. Journal of the American Ceramic Society, 77 (4) 915–921, April 1994.
- [94] S. Shanthi, C. Subramanian, and P. Ramasamy. *Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films*. Journal of Crystal Growth, 197 (4) 858–864, 1999.

- [95] F. Braun. *Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle*. Annalen der Physik und Chemie, 229 (12) 556–563, 1875.
- [96] A. H. Wilson. *The Theory of Electronic Semiconductors*. In: Proceedings of the Royal Society of London, pages 458–491, London, 1931.
- [97] W. Schottky. *Halbleitertheorie der Sperrschicht*. Die Naturwissenschaften, 26 (52) 843–843, December 1938.
- [98] N. F. Mott. *Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 34 (04) 568, October 2008.
- [99] E. H. Rhoderick. *Metal–semiconductor contacts*. IEE Proceedings I Solid State and Electron Devices, 129 (1) 1, 1982.
- [100] S. M. Sze. Bell Laboratories. *Physical of Semiconductor Device*. New York, second edition, 1936.
- [101] T. Nagano, M. Tsutsui, R. Nouchi, N. Kawasaki, Y. Ohta, Y. Kubozono, N. Takahashi, and A. Fujiwara. *Output Properties of C₆₀ Field effect transistors with Au electrodes modified by 1-alkanethiols*. The Journal of Physical Chemistry C, 111 (19) 7211–7217, 2007.
- [102] X. L. Tang, H. W. Zhang, H. Su, and Z. Y. Zhong. *A novel spin-polarized transport effect based on double-Schottky barriers*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 31 (1) 103–106, January 2006.
- [103] Y. Ohta, Y. Kubozono, and A. Fujiwara. *Transport properties in C₆₀ field effect transistor with a single Schottky barrier*. Applied Physics Letters, 92 (17) 173306, 2008.
- [104] H. Kamimura. Nanofios de Ge: síntese e dispositivo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sao Carlos, São Carlos, 2012.
- [105] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon, 2a edition, 1979.
- [106] M. C. J. M. Vissenberg. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. Physical Review B, 57 (20) 12964–12967, May 1998.
- [107] V. F. Gantmakher. *Electron and disorder in solids*. Oxford University Press Inc., New York, first edition, 2005.
- [108] J. E. Lilienfeld. *Method and apparatus for controlling electric currents*, 1930.
- [109] O. Heil. *Improvement in or Relating to Electrical Amplifiers and Other Control Arrangements and Devices*, 1930.
- [110] W. Shockley and G. Pearson. *Modulation of Conductance of Thin Films of Semiconductors by Surface Charges*. Physical Review, 74(2):232–233, July 1948.
- [111] D. Kahng. *Silicon–silicon dioxide field induced surface devices*. In: World Scientific Publishing Co., editor, Semiconductor Devices: Pioneering Papers, chapter Silicon–si, pages 583–596. World Scientific Publishing Co., Singapore, world scie edition, 1961.
- [112] D. R. Khanal and J. Wu. *Numerical studies of semiconductor nanowire electrostatics*. SPIE Proceedings, 67680D–67680D–13, September 2007.

- [113] N. Wang, Y. Cai, and R.Q. Zhang. *Growth of nanowires*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 60 (1-6) 1–51, March 2008.
- [114] G. Cao. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. Imperial College Press, London, 1a. edition, 2004.
- [115] H. J. Choi. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*. NanoScience and Technology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [116] A. P. Levitt. *Whisker Technology*. New York, 1a. edition, 1970.
- [117] Y. J. Hsu and Shih-Yuan Lu. Vapor–solid growth of Sn nanowires: growth mechanism and superconductivity. The journal of physical chemistry. B, 109 (10) 4398–403, March 2005.
- [118] G. V. Samsonov. *The Oxide Handbook*. Plenum Press, Londres, 1a. edition, 1973.
- [119] W. B. White and V. G. Keramidas. *Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure*. Spectrochimica Acta, 72A 501–509, 1972.
- [120] H. Sobotta, H. Neumann, G. Kuhn, and V. Riede. *Infrared lattice vibrations of In₂O₃*. Crystal Research and Technology, 25 (1) 61–64, January 1990.
- [121] C. Y. Wang, Y. Dai, J. Pezoldt, B. Lu, Th. Kups, V. Cimalla, and O. Ambacher. *Phase Stabilization and Phonon Properties of Single Crystalline Rhombohedral Indium Oxide*. Crystal Growth & Design, 8 (4) 1257–1260, April 2008.
- [122] O. M. Berengue. *Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos*. Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [123] G. Turrel. *Infrared and Raman spectra of crystals*. Academic Press, Londres, 1. ed. edition, 1972.
- [124] N. B. Ukah, R. K. Gupta, P. K. Kahol, and K. Ghosh. *Influence of oxygen growth pressure on laser ablated Cr-doped In₂O₃ thin films*. Applied Surface Science, 255 (23) 9420–9424, September 2009.
- [125] M. Alexander and D. Holcomb. *Semiconductor-to-Metal Transition in n-Type Group IV Semiconductors*. Reviews of Modern Physics, 40 (4) 815–829, October 1968.
- [126] T. Sato, K. Ohashi, H. Sugai, T. Sumi, K. Haruna, H. Maeta, N. Matsumoto, and H. Otsuka. Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. 61 (19), 2000.
- [127] B. I. Shklovskii. *Theory of exponential magnetoresistance in semiconductors*, Sov. Phys. Semiconductors 5:1053, 1973.
- [128] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan. *Disordered electronic systems*. Reviews of Modern Physics, 57 (2) 287, 1985.
- [129] Q. Wan, E. Dattoli, and W. Lu. *Doping-dependent electrical characteristics of SnO₂ nanowires*. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 4 (4) 451–4, April 2008.
- [130] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. New York, 1996.
- [131] P. S. Kireev. *Semiconductor Physics*. Moscow: Mir, 1978.

- [132] D. Zhang, C. Li, X. Liu, S. Han, T. Tang, and C. Zhou. *Doping dependent NH₃ sensing of indium oxide nanowires*. Applied Physics Letters, 83 (9) 1845, 2003.
- [133] G. Jo, J. Maeng, T. W. Kim, W. K. Hong, M. Jo, H. Hwang, and T. Lee. *Effects of channel-length scaling on In₂O₃ nanowire field effect transistors studied by conducting atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 90 (17) 173106, 2007.
- [134] P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han, and M. Meyyappan. *Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor*. Nano Letters, 4 (4) 651–657, April 2004.
- [135] C. Li, D. Zhang, S. Han, X. Liu, T. Tang, and C. Zhou. *Diameter-Controlled Growth of Single-Crystalline In₂O₃ Nanowires and Their Electronic Properties*. Advanced Materials, 15 (2) 143–146, January 2003.
- [136] M. Jung, H. Lee, S. Moon, W. Song, N. Kim, J. Kim, G. Jo, and T. Lee. *Short-channel effect and single-electron transport in individual indium oxide nanowires*. Nanotechnology, 18 (43) 435403, October 2007.
- [137] S. Luan and G. W. Neudeck. *An experimental study of the source/drain parasitic resistance effects in amorphous silicon thin film transistors*. Journal of Applied Physics, 72 (2) 766, 1992.
- [138] S. H. Sun, G. W. Meng, M. G. Zhang, X. H. An, G. S. Wu, and L. D. Zhang. *Synthesis of SnO₂ nanostructures by carbothermal reduction of SnO₂ powder*. Journal of Physics D: Applied Physics, 37 (3) 409–412, February 2004.
- [139] J. X. Zhou, M. S. Zhang, J. M. Hong, and Z. Yin. *Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO₂ nanowires*. Solid State Communications, 138 (5) 242–246, May 2006.
- [140] Y. Wang, M. Aponte, N. Leon, I. Ramos, R. Furlan, S. Evoy, and J. J S. Aviles. *Synthesis and characterization of tin oxide microfibrils electrospun from a simple precursor solution*. Semiconductor Science and Technology, 19 (8) 1057–1060, August 2004.
- [141] A. Dieguez, A. Romano Rodrigues, A. Vila, and J. R. Morante. *The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles*. Journal of Applied Physics, 90 (3) 1550, 2001.
- [142] S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, T. Gao, B. Y. Geng, L. D. Zhang, and J. Zuo. *Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders*. Chemical Physics Letters, 376 (1-2) 103–107, July 2003.
- [143] L. Hongwei, S. Cheng, L. Junpeng, Z. Minrui, L. K. Yong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, T. S. Hai, Z. Xinhai, and S. C. Haur. *Improved electrical property of Sb-doped SnO₂ nanonets as measured by contact and non-contact approaches*. RSC Advances, 2 (25) 9590, 2012.
- [144] N. F. Mott. *Metal-Insulator-Transitions*. Taylor and Francis, London, 1990.
- [145] S. Zhu, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, F. Cardon, P. Ru, X. Qu, and B. Li. *Barrier height inhomogeneities of epitaxial CoSi₂ Schottky contacts on n-Si (100) and (111)*. Solid-State Electronics, 44 663–671, 2000.
- [146] S. Zhu, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, G. P. Ru, B. Z. Li, and F. Cardon. *A BEEM study of the temperature dependence of the barrier height distribution in PtSi/n-Si Schottky diodes*. Solid State Communications, 112 (11) 611–615, October 1999.

- [147] S. Chand. *On the intersecting behaviour of current-voltage characteristics of inhomogeneous Schottky diodes at low temperatures*. Semiconductor Science and Technology, 19 (1) 82–86, January 2004.
- [148] M. H. Juang and Y. M. Chiu. *Effects of a lightly-doped-drain (LDD) implantation condition on the device characteristics of polycrystalline-Si thin-film transistors*. Semiconductor Science and Technology, 21 (3) 291–294, March 2006.
- [149] S. Zeyrek, S. Altindal, H. Yuzer, and M. M Bulbul. *Current transport mechanism in Al/Si₃N₄/p-Si (MIS) Schottky barrier diodes at low temperatures*. Applied Surface Science, 252 (8) 2999–3010, February 2006.
- [150] S. Karatas, S. Altindal, and M. Cakar. *Current transport in Zn/p-Si(100) Schottky barrier diodes at high temperatures*. Physica B: Condensed Matter, 357 (3-4) 386–397, March 2005.
- [151] J. D. Levine. *Power law reverse current-voltage characteristic in Schottky barriers*. Solid-State Electronics, 17 (10) 1083–1086, October 1974.
- [152] C. R. Crowell. *The physical significance of the T₀ anomalies in Schottky barriers*. Solid-State Electronics, 20 (3) 171–175, March 1977.
- [153] J. D. Levine. *Schottky-Barrier Anomalies and Interface States*. Journal of Applied Physics, 42 (10) 3991, 1971.
- [154] R. Tung, A. Levi, J. Sullivan, and F. Schrey. *Schottky-barrier inhomogeneity at epitaxial NiSi₂ interfaces on Si(100)*. Physical Review Letters, 66 (1) 72–75, January 1991.
- [155] S. Chand and J. Kumar. *Current-voltage characteristics and barrier parameters of Pd₂Si/p-Si(111) Schottky diodes in a wide temperature range*. Semiconductor Science and Technology, 10 (12) 1680–1688, December 1995.
- [156] J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto, and W. R. Graham. *Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers: A numerical study*. Journal of Applied Physics, 70 (12) 7403, 1991.
- [157] J. H. Werner and H. H. Guuttler. *Barrier inhomogeneities at Schottky contacts*. Journal of Applied Physics, 69 (3) 1522, 1991.
- [158] Y. P. Song, R. L. Van Meirhaeghe, W. H. Laflere, and F. Cardon. *On the difference in apparent barrier height as obtained from capacitance-voltage and current-voltage temperature measurements on Al/p-InP Schottky barriers*. Solid-State Electronics, 29 (6) 633–638, June 1986.
- [159] P. G. McCafferty, A. Sellai, P. Dawson, and H. Elabd. *Barrier characteristics of Schottky diodes as determined from I-V-T measurements*. Solid-State Electronics, 39 (4) 583–592, April 1996.
- [160] S. Chand and J. Kumar. *On the existence of a distribution of barrier heights in Pd₂Si/Si Schottky diodes*. Journal of Applied Physics, 80 (1) 288, 1996.
- [161] S. Chand and J. Kumar. *Effects of barrier height distribution on the behavior of a Schottky diode*. Journal of Applied Physics, 82 (10) 5005, 1997.
- [162] S. Altindal, S. Karadeniz, N. Tugluoglu, and A. Tataroglu. *The role of interface states and series resistance on the I-V and C-V characteristics in Al/SnO₂/p-Si Schottky diodes*. Solid-State Electronics, 47 (10) 1847–1854, October 2003.

- [163] S. N. Das, J. H. Choi, J. Pr. Kar, K. J. Moon, T. Lee, and J. Myoung. *Junction properties of Au/ZnO single nanowire Schottky diode*. Applied Physics Letters, 96 (9) 092111, 2010.
- [164] V. L. Rideout and C. R. Crowell. *Effects of image force and tunneling on current transport in metal–semiconductor (Schottky barrier) contacts*. Solid–State Electronics, 13 (7) 993–1009, July 1970.
- [165] C. Y. Chang and S. M. Sze. *Carrier transport across metal–semiconductor barriers*. Solid–State Electronics, 13 (6) 727–740, June 1970.
- [166] J. F. Wager. *Transparent electronics: Schottky barrier and heterojunction considerations*. Thin Solid Films, 516 (8) 1755–1764, February 2008.
- [167] C. Korber, S. P. Harvey, T. O. Mason, and Andreas Klein. *Barrier heights at the SnO₂/Pt interface: In situ photoemission and electrical properties*. Surface Science, 602 (21) 3246–3252, November 2008.
- [168] A. J. Chiquito, C. A. Amorim, O. M. Berengue, L. S Araujo, E. P. Bernardo, and E. R. Leite. *Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices*. Journal of physics Condensed matter an Institute of Physics journal, 24 (22) 225303, June 2012.
- [169] R. T. Tung. *Recent advances in Schottky barrier concepts*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 35 (1-3) 1–138, November 2001.
- [170] Y. Cheng, K. S. Chen, N. L. Meyer, J. Yuan, L. S. Hirst, P. B. Chase, and P. Xiong. *Functionalized SnO₂ nanobelt field-effect transistor sensors for label-free detection of cardiac troponin*. Biosensors & bioelectronics, 26 (11) 4538–44, July 2011.
- [171] J. Sun, A. Lu, L. Wang, Y. Hu, and Q. Wan. *High-mobility transparent thin-film transistors with an Sb-doped SnO₂ nanocrystal channel fabricated at room temperature*. Nanotechnology, 20 (33) 335204, August 2009.
- [172] L. S. Araujo, H. Kamimura, O. M. Berengue, and A. J. Chiquito. *Electrical and Structural Characterization of Germanium Nanowires*. Physics Procedia, 28 62–66, January 2012.
- [173] O. M. Berengue, A. J. Chiquito, L. P. Pozzi, A. J. C. Lanfredi, and E. R. Leite. *Electron-phonon scattering in Sn-doped In₂O₃ FET nanowires probed by temperature-dependent measurements*. Nanotechnology, 20 (24) 245706, June 2009.
- [174] L. Zhang, R. Tu, and H. Dai. *Parallel core-shell metal-dielectric-semiconductor germanium nanowires for high-current surround gate field-effect transistors*. Nano letters, 6 (12) 2785–9, December 2006.
- [175] Y.. Pusep, G. Gusev, A. J. Chiquito, S. Sokolov, A. Bakarov, A. Toropov, and J. Leite. *Vertical longitudinal magnetoresistance of semiconductor superlattices*. Physical Review B, 63 (16) 165307, April 2001.
- [176] A. J. Chiquito, Y. Pusep, G. Gusev, and A. Toropov. *Quantum interference in intentionally disordered doped GaAs/Al_xGa_{1-x}As superlattices*. Physical Review B, 66 (3) 035323, July 2002.
- [177] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan. *Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions*. Physical Review Letters, 42 (10) 673–676, March 1979.

-
- [178] J. Heremans, C. Thrush, D. Morelli, and M. C. Wu. *Resistance, Magnetoresistance, and Thermopower of Zinc Nanowire Composites*. Physical Review Letters, 91 (7) 076804, August 2003.
- [179] A. J. Chiquito, A. J. C. Lanfredi, R. F. M. de Oliveira, L. P. Pozzi, and E. R. Leite. Electron dephasing and weak localization in Sn doped In_2O_3 nanowires. Nano Letters, 7 (5) 1439–43, 2007.
- [180] O. M. Berengue, A. J. C. Lanfredi, L. P. Pozzi, J. F. Q. Rey, E. R. Leite, and A. J. Chiquito. *Magnetoresistance in Sn-Doped In_2O_3 Nanowires*. Nanoscale Research Letters, 4 (8)921–925, January 2009.
- [181] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [182] A. J. Chiquito, A. J. C. Lanfredi, and E. R. Leite. *One-dimensional character of Sn doped In_2O_3 nanowires probed by magnetotransport measurements*. Journal of Physics D: Applied Physics, 41 (4) 045106, February 2008.
- [183] P. Turkes, C. Pluntke, and R. Helbig. *Thermal conductivity of SnO_2 single crystals*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 13 (26) 4941–4951, September 1980.
- [184] L. Qiao and X. Bi. *Nanostructure and performance of Pt– LaNiO_3 composite film for ferroelectric film devices*. Acta Materialia, 57 (14) :4109–4114, August 2009.