

UM ESTUDO SOBRE CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE  
FOSFETO DE ÍNDIO E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES

HANAY KAMIMURA

Departamento de Física  
UFSCar, 2016

Tese de Doutorado submetida  
ao programa de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de São Carlos  
como parte dos requisitos para  
a obtenção do título de Doutor em Física.

Hanay Kamimura: *Um estudo sobre crescimento de nanofios de fosfeto de índio e algumas de suas propriedades,*

**ORIENTADOR:**

Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

Sao Carlos, 2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

K154e Kamimura, Hanay  
Um estudo sobre crescimento de nanofios de  
fosfeto de índio e algumas de suas propriedades /  
Hanay Kamimura. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
74 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2016.

1. Nanofios. 2. Dispositivos eletrônicos. 3.  
Transporte eletrônico. 4. Propriedades eletrônicas. 5.  
Propriedades ópticas. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

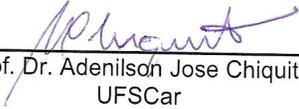
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

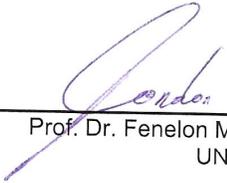
Folha de Aprovação

---

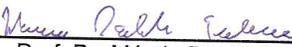
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Hanay Kamimura, realizada em 13/04/2016:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Marcia Tsuyama Escote  
UFABC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes  
UNESP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro  
UFSCar

Tese de Doutorado submetida  
ao programa de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de São Carlos  
como parte dos requisitos para  
a obtenção do título de Doutor em Física.

Hanay Kamimura: *Um estudo sobre crescimento de nanofios de fosfeto de índio e algumas de suas propriedades,*

**ORIENTADOR:**

Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

Sao Carlos, 2016

A meus pais e irmãos.

## RESUMO

---

Este trabalho apresenta o desenvolvimento do aparato experimental e de uma rota para crescimento de nanofios de InP que exibiram, de maneira geral, características e propriedades que os tornaram adequados para a construção de dispositivos eletrônicos, dentre as quais pode-se citar: dimensões, uniformidade, quantidade e composição desejadas. O sistema de síntese permitiu o crescimento de uma grande quantidade de nanofios de InP com diâmetros distribuídos em torno de 80 nm, em diferentes tipos de substratos, recobrando-os com uma camada densa e uniforme, e, o mais importante, de maneira reprodutível. Após as caracterizações estruturais e morfológicas que resultaram nas características descritas acima e na observação da formação de uma camada amorfa/policristalina em torno do núcleo monocristalino dos nanofios, as propriedades optoeletrônicas das amostras foram estudadas. Para isso foram fabricados três tipos de dispositivos: de um único fio, por litografia óptica; dispositivos de muitos fios por evaporação direta de contatos metálicos sobre a camada de nanofios e pelo crescimento de nanofios sobre os contatos, pré definidos. O mecanismo de transporte eletrônico foi investigado por meio de medidas de resistência em função da temperatura e, nos três tipos de dispositivos, foi obtido o mecanismo de *hopping* como dominante no processo de condução, indicando que o efeito da desordem devido à camada amorfa/policristalina, e a sua interface com o núcleo monocristalino, foi crítico para definir as propriedades das amostras. Para complementar e confirmar estes resultados, foram realizadas outros experimentos: corrente termicamente estimulada, mostrando níveis adicionais dentro do *gap*, indicados na literatura como níveis originados por desordem estrutural; fotoluminescência, apresentando uma forte flutuação de potencial devido a estados localizados e fotocondutividade, obtendo uma dependência sublinear com a potência de excitação, típica de materiais com presença de armadilha de portadores. Dessa forma, a influência dos estados localizados devido à desordem estrutural foi confirmada como principal fator para o comportamento das amostras tanto em relação às propriedades eletrônicas quanto ópticas.

## ABSTRACT

---

This work presents the development of an experimental apparatus and a route for the growth of InP nanowires whose general characteristics and properties made them suitable for the construction of electronic devices. Among these characteristics, one may cite: desired dimensions, uniformity, quantity and composition. The synthesis system allowed the growth of a large amount of InP nanowires with diameter distributed around values smaller than 80 nm, grown in different substrates, covering them with a dense and uniform layer. Most important, all this in a reproducible way. The structural and morphological analyses, which resulted in the above described characteristics also allowed the observation of an amorphous/polycrystalline layer around the mono crystalline nucleus of the nanowires. Afterwards, the optoelectronic properties of the samples were studied. For this purpose, three types of devices were fabricated: single nanowire based device, built using photolithography; nanowires network based device built from direct evaporation of contacts over the nanowires layer and from the growth of nanowires over pre defined contacts. The electronic transport mechanism was investigated by temperature dependent resistance measurements, obtaining the same dominant mechanism of hopping in all three types of device. This result indicates that the effect of the disorder attributed to the amorphous/polycrystalline layer and its interface to the monocrystalline nucleus was a critical factor to the determination of the sample's properties. In order to complement and confirm the obtained results, other experiments were carried out: thermally stimulated current, showing additional energy levels inside the band gap, indicated in literature as levels originated from structural disorder; photoluminescence measurements, presenting a strong potential fluctuation due to localized states and photoconductivity, obtaining a sub linear dependence with the power excitation, typically observed in material with the presence of carrier traps. In this manner, the influence of localized states due to structural disorder was confirmed as the main factor to the samples behaviour for both electronic and optical properties.

## PUBLICAÇÕES

---

### ARTIGOS QUE EMBASARAM ESTA TESE:

**Optoelectronic characteristics of single InP nanowire grown from solid source** Kamimura, H.; Dalmaschio, C. J.; Carrocine, S. C.; Rodrigues, A. D. ; Gouveia, R. C. ; Leite, E. R. ; Chiquito, A. J. *Materials Research Express*, v. 2, p. 045012, 2015.

**Characterization of Germanium Nanowires Synthesized Using Copper as Catalyst Metal** Gouveia, R C; Kamimura, H. ; Munhoz, R ; Rodrigues, A D G; Leite, E R ; Chiquito, A. J. *Química Nova (Impresso)*, v. 15, p. 1-4, 2015.

**Back-to-Back Schottky Barrier Model Applied to Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> Nanowires** Kamimura, H. ; Gouveia, R. C. ; Chiquito, A. J. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, v. 6, p. 482-484, 2014.

**Synthesis and electrical characterization of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> nanowires** Kamimura, H ; Gouveia, R C ; Dalmaschio, C J ; Leite, E R ; Chiquito, A J . *Semiconductor Science and Technology (Print)*, v. 29, p. 015001, 2014.

**Disorder induced interface states and their influence on the Al/Ge nanowires Schottky devices** Simon, R. A. ; Kamimura, H. ; Berengue, O. M. ; Leite, E. R. ; Chiquito, A. J. *Journal of Applied Physics*, v. 114, p. 243705, 2013.

**Surface States Influence in Al Schottky Barrier of Ge Nanowires** Chiquito, A. J. ; Kamimura, H. ; Simon, Ricardo A. ; Berengue, Olivia M. ; Amorim, Cleber A. ; Leite, Edson R. *MRS Proceedings*, v. 1510, p. mrsf12-1510-ddo, 2013.

**Oxygen-induced metal-insulator-transition on single crystalline metal oxide wires.** Berengue, O. M. ; Amorim, C. A. ; Kamimura, H. ; Chiquito, A. J. ; Leite, E. R. *Journal of Applied Physics*, v. 111, p. 013713, 2012.

**Electrical and Structural Characterization of Germanium Nanowires** Araujo, L. S. ; Kamimura, H.; Berengue, O. M.; Chiquito, A. J. *Physics Procedia*, v. 28, p. 62-66, 2012.

*"Alice asked the Cheshire Cat, who was sitting in a tree, "What road do I take?"  
The cat asked, "Where do you want to go?"  
"I don't know," Alice answered.  
"Then," said the cat, "it really doesn't matter, does it?"  
-Lewis Carroll, Alice's Adventures in Wonderland*

## AGRADECIMENTOS

---

Ao Prof. Dr. Adenilson José Chiquito pela orientação e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos Profs. Drs. Ariano De Giovanni Rodrigues, Cleocir José Dalmaschio, Edson Roberto Leite, Fenelon Martinho Lima Pontes, Leonardo Dias de Souza, Marcio Daldin Teodoro e Waldir Avansi Júnior pelas medidas e discussões realizadas.

À Natalia Zanardi do DF pelas medidas de DRX.

Ao Ricardo e ao Bruno do LIEC pelas medidas de FEG-SEM e TEM.

Aos amigos e colegas do NanOLaB: André, Cleber, Edgar, Eric, Ivani, João, Leonardo, Luana, Ortega, Rafael e Sara, por todos os momentos e discussões e, em especial, à Riama, por ser a fiel e eterna companheira de batalhas.

À minha família, pelo constante apoio.

A todos os outros amigos que me acompanharam, de longe ou de perto, durante este processo.

Às agências FAPESP (processo 2012/06916-4), CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.



# CONTEÚDO

---

Abreviações    xiv

<b>i</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1	INTRODUÇÃO	2
<b>ii</b>	<b>CRESCIMENTO DE NANOFIOS</b>	<b>7</b>
2	CRESCIMENTO DE NANOFIOS	8
2.1	Fundamentos do processo de crescimento	8
2.2	Método vapor-líquido-sólido	8
2.3	Requisitos para o catalisador metálico	9
2.4	Diagrama de Fases	10
2.5	Tamanho do catalisador	11
2.6	Nanofios de fosfeto de índio	12
2.7	Montagem Experimental	13
2.7.1	Montagem 1	13
2.7.2	Montagem 2	16
3	NANOFIOS DE INP	18
3.1	Caracterização Morfológica e Estrutural	18
3.1.1	Amostras obtidas usando a Montagem 1	18
3.1.2	Amostras obtidas usando a Montagem 2	20
3.2	Espectroscopia Raman em nanofios de fosfeto de índio	26
<b>iii</b>	<b>DISPOSITIVOS DE NANOFIOS</b>	<b>30</b>
4	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	31
4.1	Mecanismos de transporte	31
4.2	Contato Metal-Semicondutor	35
4.2.1	Formação da barreira Schottky	36
4.2.2	Junção linear ou ôhmica	39
4.3	Sistema de medidas	40
4.4	Dispositivo de um único nanofio	41
4.5	Dispositivo tipo sensor - 1	45
4.6	Dispositivo tipo sensor - 2	51
5	PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS	55
5.1	Fotocondutividade	55
5.2	Fotocondutividade em dispositivos de fosfeto de índio	57
5.2.1	Dispositivo de um fio	57
5.2.2	Dispositivos tipo sensor	58
5.3	Fotoluminescência	60
5.3.1	Técnica de Fotoluminescência	60
5.4	Fotoluminescência em amostras de fosfeto de índio	61
6	CONCLUSÕES	64

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1 Estrutura cristalina do InP: (a) rede wurtzita; (b) rede *zinc-blend*. (c) Estrutura de bandas de energia do InP (adaptado da referência [8]). 5
- Figura 2 Etapas do crescimento de nanofios pelo método VLS: (a) Filme metálico evaporado sobre o substrato para formação dos catalisadores, (b) catalisadores adsorvendo a fase de vapor, (c) supersaturação do material nas gotas gerando precipitação, (d) produção dos nanofios pela continuidade da adsorção e precipitação. 9
- Figura 3 Diagrama de fases binário Au-Si (Adaptado da referência [56]). 11
- Figura 4 (a) Perfil de temperaturas ao longo do forno para diferentes patamares. O zero corresponde ao centro do forno, enquanto que distâncias além de 30 cm correspondem a regiões fora dele. (b) Esquema da montagem experimental para a síntese de nanofios de InP. 14
- Figura 5 (a) Nanopartículas de Au formadas a partir de filme fino pelo processo de coalescência e a respectiva distribuição de diâmetros em (b). 15
- Figura 6 Esquema da montagem experimental. 16
- Figura 7 (a) Padrão de difração PDF 32-452 correspondente à estrutura *zinc-blend* de InP, usado para identificação dos picos. (b) Exemplo de amostra com picos em perfeita concordância com o cartão em (a). (c) Amostra com inversão na intensidade dos picos (111) e (220). 19
- Figura 8 (a) Nanofio de InP com nanopartícula catalisadora característica do crescimento pelo mecanismo VLS. No detalhe, família de planos (111) indexada. (b) Detalhe do nanofio com diâmetro de aproximadamente 80 nm e camada de óxido superficial menor que 10 nm. 20
- Figura 9 (a) Padrão de difração PDF 32-452. (b) Amostra crescida sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> e sobre substrato de quartzo amorfo em (c), (d) e (e), crescidas sob as mesmas condições experimentais. (f) Difratoograma do substrato de quartzo. 21
- Figura 10 Distribuição dos diâmetros dos nanofios para três amostras crescidas sob as mesmas condições experimentais com os respectivos ajustes gaussianos centrados em: (a) 56 nm para a Amostra 1 (b), (c) 54 nm para a Amostra 2 (d) e (e) 43 nm para a Amostra 3 (f). 23

- Figura 11 HRTEM de um nanofio de InP na qual pode-se distinguir uma camada amorfa/policristalina recobrendo a estrutura monocristalina com direção de crescimento em [110] e cujos planos foram indexados na FFT do detalhe superior, enquanto que o detalhe inferior mostra a SAED da região da casca, exibindo uma resposta típica para materiais policristalinos. 24
- Figura 12 Análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (a) da nanopartícula catalisadora, composta por uma liga de Au-In, e (b) do nanofio de InP. Os picos de C e Cu correspondem à grade utilizada como suporte para as amostras. No detalhe é mostrada a imagem de TEM da nanopartícula na ponta do nanofio. 25
- Figura 13 (a) Espectro Raman de um conjunto de nanofios de InP exibindo os picos TO e LO, sendo que o primeiro apresenta uma linha de forma assimétrica com alargamento em direção a maiores números de onda. (b) Curva experimental (linha preta) ajustada ao espectro Raman teórico (linha cinza) calculado usando a Eq.4. (c) Imagem por HRTEM de um nanofio de InP, mostrando fronteiras entre domínios cristalinos que podem impedir a propagação de fônons com simetrias definidas. 27
- Figura 14 Modelos da desordem e das bandas de energia (abaixo) num material (a) cristalino, (b) desordenado e (c) amorfo. As regiões preenchidas correspondem aos estados localizados.  $E_c$  e  $E_v$  são as bordas de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da referência [77] 32
- Figura 15 Mecanismos de condução ilustrados para um elétron, com processos similares para buracos: (1) excitação térmica (2) *hopping* entre vizinhos próximos (NNH) e (3) *hopping* de alcance variável (VRH). 33
- Figura 16 Formação de uma barreira entre um metal e um semicondutor, onde  $\Phi_m$  é a função trabalho do metal  $\chi_s$  a eletroafinidade do semicondutor,  $V_i$  a diferença entre os potenciais eletrostáticos nas superfícies do metal e do semicondutor,  $V_{bi}$  o potencial intrínseco e  $w$  a largura da região de depleção. Em (a) ambos eletricamente neutros e isolados, (b) eletricamente conectados, mas separados por uma distância  $\delta$ , (c) separados por uma pequena distância, (d) em total contato. O símbolo  $\circ$  denota elétrons na banda de condução, enquanto que o símbolo  $+$  denota íons doadores. 37
- Figura 17 *Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro  $\phi_0$ .* 39

- Figura 18 Diagrama de bandas de um contato ôhmico. 39
- Figura 19 (a) Circuito esquemático de uma medida de duas pontas e (b) de uma medida de quatro pontas, onde as partes em azul ilustram a fonte de corrente e o voltímetro. 40
- Figura 20 Sistema de medida usado para o estudo das propriedades eletrônicas das amostras. 41
- Figura 21 (a) Dispositivo de um fio fabricado sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> com contatos de titânio. (b) Detalhe das trilhas metálicas do padrão transferido pela máscara. (c) Imagem de SEM de um dispositivo de um único nanofio de InP, fabricado pelo processo de fotolitografia descrito, com contatos de titânio (em azul) e espaçamento entre trilhas de 5 μm. 42
- Figura 22 Curvas corrente-voltagem para dispositivo de um único nanofio com contatos de titânio em temperaturas de 100 a 300 K. 43
- Figura 23 (a) Resistência em função da temperatura exibindo um comportamento semicondutor. (b) Curva experimental ajustada ao mecanismo VRH. (c) Medida de corrente termicamente estimulada ajustada ao modelo teórico. 44
- Figura 24 (a) Imagem de SEM de baixa resolução mostrando a vista lateral de um substrato contendo uma camada de nanofios e contatos metálicos evaporados usando uma máscara de sombra. (b) Imagem de baixa resolução mostrando a visão frontal do dispositivo mostrado no detalhe. Os círculos são as regiões com metal depositado sobre os nanofios. (c) Visão lateral com mais resolução mostrando a espessura de 25 μm da camada de nanofios. (d) Detalhe de uma região da amostra onde é possível observar a diferença entre os nanofios com e sem recobrimento metálico. 46
- Figura 25 Curvas I-V para dispositivos com contatos de antimônio e índio-prata sem cola prata, com cola prata e a comparação entre as duas. 47
- Figura 26 Curva I-V para um dispositivo com contatos de (a) índio-prata e (b) antimônio logo após a evaporação, onde a área entre as curvas representa a flutuação nas medidas, com uma perda considerável no nível de corrente depois de submetido a um tratamento térmico em 200°C, em ambos os casos. Imagens de SEM mostrando os contatos após o tratamento térmico: em (c), a coalescência dos contatos de índio-prata nos nanofios e em (d), os contatos de antimônio. 48

- Figura 27 Curva I-V para um dispositivo com contatos de paládio antes e depois de ser submetido a um tratamento térmico em 200°C, apresentando também queda considerável no valor da corrente. 49
- Figura 28 (a) Curva I-V típica para contatos com características ôhmicas em dispositivos com contatos de titânio. (b) Medida de resistência em função da temperatura, mostrando um comportamento semicondutor. (c) Ajuste teórico da resistência de acordo com o modelo VRH, para temperaturas na faixa de aproximadamente 100 a 250 K. (d) Valores de  $R_{\text{hopping}}$  para os dispositivos medidos ( $\Delta R = \pm 0.5$  nm). 50
- Figura 29 (a) Substrato de quartzo contendo o padrão dos eletrodos evaporados usando uma máscara de sombra e a camada de ouro para o crescimento dos nanofios correspondente à região esverdeada. (b) Substrato após o processo de crescimento, no qual pode-se observar a formação da camada de nanofios numa região delimitada e os contatos sob esta camada, ligados aos eletrodos na região sem nanofios. (c) Imagem de SEM de baixa ampliação mostrando o dispositivo. (d) Imagem com resolução maior do mesmo dispositivo de (c), mostrando os nanofios crescidos apenas na região onde foi evaporada a camada de ouro. 52
- Figura 30 (a) Medidas de resistência em função da temperatura mostrando o comportamento semicondutor tanto para a curva obtida com medidas de duas pontas quanto de quatro pontas. (b) Ajustes para o mecanismo VRH, também mostrando o comportamento inalterado, tendo apenas uma pequena variação no valor da inclinação. (c) Valores de  $R_{\text{hopping}}$  para os dispositivos, medidos com duas e quatro pontas. 53
- Figura 31 (a) Curvas I-V no escuro e com lasers de 405, 532 e 660 nm, mostrando fotoresposta em todos os casos. (b) Curvas de corrente no tempo, sob ciclos de luz e escuro de 240 s para diferentes comprimentos de onda. No detalhe está apresentado um ciclo de 10 s, obtendo o mesmo comportamento. 58
- Figura 32 Curvas de (a) fotocorrente e (b) ganho de fotocondutividade em função da potência de excitação luminosa com os respectivos ajustes teóricos. No detalhe, ciclos reversíveis de 20s de iluminação *on-off* com potência de 0.3 mW. 59
- Figura 33 Representação esquemática de processos físicos envolvidos no efeito de luminescência. Adaptado da referência [97]. 60

- Figura 34 Espectro de fotoluminescência em diferentes valores de temperatura para potência de excitação de (a)  $8 \mu\text{W}$  e (b)  $50 \text{ mW}$ . Em (c) e (d) tem-se o comportamento da energia do pico de PL em função da temperatura para as respectivas potências. 63

## ABREVIACOES

---

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CBE	Epitaxia por feixe químico ( <i>Chemical beam epitaxy</i> )
CCD	Dispositivo de carga acoplada ( <i>charge-coupled device</i> )
DRX	Difracção de raios-X
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia ( <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
FET	Transistor de efeito de campo ( <i>Field effect transistor</i> )
FFT	Transformada rápida de Fourier ( <i>Fast Fourier Transform</i> )
HF	cido fluorídrico
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução ( <i>High resolution transmission electronic microscopy</i> )
LCG	Crescimento catalítico assistido por laser ( <i>Laser-assisted catalytic growth</i> )
LED	Diodo emissor de luz ( <i>light emitting diode</i> )
LO	Longitudinal ptico
MBE	Epitaxia por feixe molecular ( <i>Molecular beam epitaxy</i> )
MOCVD	Deposição de vapor por processos químicos organometálicos ( <i>Metalorganic vapour phase epitaxy</i> )
MS	Metal-semicondutor
NNH	<i>Hopping</i> de vizinho mais próximo ( <i>Nearest-neighbor hopping</i> )
PDF	Cartão de difracção <i>Powder diffraction card</i>
PL	Fotoluminescência
SAED	Difracção de elétrons de área selecionada ( <i>Selected area electron diffraction</i> )
SEM	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>Scanning electronic microscopy</i> )
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão ( <i>Transmission electronic microscopy</i> )

TO	Transversal óptico
TSC	Corrente termicamente estimulada ( <i>Thermally stimulated current</i> )
VLS	Vapor-líquido-sólido
VRH	<i>Hopping</i> de alcance variável ( <i>Variable range hopping</i> )

## Parte I

# INTRODUÇÃO

Esta tese trata do estudo de nanofios de fosfeto de índio (InP) e suas propriedades elétricas e ópticas, e divide-se em seis capítulos. Os principais objetivos deste trabalho foram o desenvolvimento de uma rota para a síntese dos nanofios de InP e o estudo dos efeitos da desordem estrutural, originada pelo crescimento por VLS anisotrópico, nas propriedades das amostras.

- 1) Introdução, fornecendo um panorama da nanociência, discutindo brevemente propriedades diferenciadas de nanoestruturas em relação a materiais *bulk* como uma motivação para o desenvolvimento de novos estudos sobre nanofios;
- 2) Principais conceitos envolvendo o crescimento de nanofios, em seguida retratando os parâmetros adotados e as rotas de síntese desenvolvidas para a obtenção de amostras de forma reprodutível e eficiente;
- 3) Nanofios de InP, apresentando as técnicas de caracterização morfológica e estrutural utilizadas e seus respectivos resultados;
- 4) Propriedades eletrônicas, envolvendo a fabricação de diferentes tipos de dispositivos e o subsequente estudo das propriedades de cada um;
- 5) Propriedades optoeletrônicas; apresentando medidas de fotocondutividade e fotoluminescência.
- 6) Conclusões.

## INTRODUÇÃO

---

Nanomateriais são intermediários, em tamanho, entre átomos e moléculas isoladas e materiais *bulk*. Nesta escala, demonstram propriedades únicas, oferecendo possibilidades extremamente interessantes, tais como seu uso para melhorar materiais já existentes ou criar novos com propriedades desejadas. Permite ainda a integração com moléculas para interagir ativamente num dispositivo, o que é possível devido ao fato de os nanomateriais possuírem dimensões na mesma ordem de tamanho das maiores moléculas encontradas na Natureza [1, 2].

Efeitos quânticos mais notáveis e propriedades físicas mais relevantes em nanoescala:

- Devido às suas pequenas dimensões, sua massa é extremamente pequena de forma que as forças gravitacionais tornam-se desprezíveis. Ao contrário, as forças eletromagnéticas são dominantes para determinar o comportamento de nanomateriais. Um exemplo marcante desta característica é o efeito de magneto resistência gigante, em que ocorrem alterações significativas na resistência elétrica dependendo do alinhamento paralelo ou antiparalelo da magnetização de camadas ferromagnéticas adjacentes, descoberto no final da década de 80 simultaneamente pelos grupos de Grünberg e Fert [3, 4], que usaram filmes com espessuras nanométricas para as camadas. A descoberta de tal fenômeno permitiu o controle do transporte eletrônico baseado no *spin* do elétron, originando a Spintrônica.
- Dualidade onda-partícula da matéria: para objetos de massa muito pequena, tais como o elétron, a natureza ondulatória possui efeitos mais pronunciados, como, por exemplo, tunelamento, confinamento quântico, quantização de energia, etc. Estudos sobre essas propriedades têm sido amplamente estudadas desde suas primeiras evidências até os dias atuais, como o tunelamento de elétrons, cujo efeito permitiu o desenvolvimento da chamada microscopia de corrente de tunelamento, que se tornou uma grande ferramenta para o estudo de materiais tanto macroscópicos quanto nanométricos [5, 6].
- Aumento da razão superfície/volume: uma das propriedades mais distintas dos nanomateriais. Independentemente de ser um material em escala *bulk* ou nanométrica, suas propriedades físicas e químicas dependem significativamente de sua superfície. Os grupos químicos que estão na interface do material determinam propriedades como resistividade elétrica, adesão, reatividade química e armazenamento de gás, sendo que para este último exemplo, nanotubos de carbono e construções mo-

leculares têm desempenhado um papel importante, resultando em materiais com porosidade em escala molecular, o que permite que adsorvam grandes quantidades de gases [10, 11].

- Nanomateriais possuem uma proporção significativa de átomos na superfície, tendo um profundo efeito em reações catalíticas, o tamanho do catalisador, as ligações na superfície, o formato e o material influem na sua reatividade, reações de detecção ou outras que necessitem da adsorção física de outros elementos na superfície do material para serem iniciadas. Essas propriedades também recebem destaque para pesquisas tendo como base a chamada "química verde", pois há uma preocupação crescente, tanto no cenário científico quanto no industrial, em inventar, desenvolver e aplicar processos na tentativa de reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas [7]. Vários trabalhos utilizam nanopartículas e *nanoclusters* como catalisadores para otimizar processos como reações como oxidação de álcoois, aumentando a atividade, seletividade e estabilidade, permitindo até mesmo reutilização [8, 9].
- Átomos e moléculas que existem numa superfície ou numa interface atuam de forma diferente dos átomos localizados no interior do material, sendo este *bulk* ou não. Átomos e moléculas na interface possuem reatividade elevada, ou sejam, possuem alta energia superficial, tornando-se instáveis. A interface entre nanomateriais e sistemas biológicos incluem uma dinâmica série de interações entre a superfície do nanomaterial e superfícies biológicas em nanoescala ou nanoestruturadas. Estas interações são definidas por um grande número de forças que podem determinar se o nanomaterial é biodisponível e pode participar de interações biocompatíveis ou bioadversas [12, 13].

Nanofios semicondutores têm ganhado muita atenção nas pesquisas científicas nas últimas décadas como uma promessa para uma vasta gama de aplicações, dentre as quais se incluem a fabricação de dispositivos eletrônicos, biológicos, fotovoltaicos e magnéticos [14].

Tendo em vista que nos nanofios a razão superfície/volume é maior que em estruturas de dimensões macroscópicas, a região ativa é aumentada e, conseqüentemente, a eficiência de muitos dispositivos construídos a partir destas nanoestruturas são também elevadas, tais como em sensores de luz ou de gás. O mecanismo básico de sensoreamento, baseado na adsorção e dessorção de moléculas de gás, é o mesmo no entanto, comparado com sensores convencionais construídos a partir de filmes finos planos, os sensores de gás fabricados com nanofios ou de arranjo de nanofios exibem muitas características aprimoradas, como ultra sensibilidade [15] e tempo de resposta rápido [16]. Devido ao seu tamanho reduzido com alta razão superfície/volume, algumas poucas moléculas de gás são suficientes para alterar as propriedades elétricas dos elementos sensores, o que permite a detecção de concentrações baixas de gás dentro de poucos segundos, situação extremamente importante quando se trata de gases tóxicos [17, 18].

Dispositivos baseados em um único nanofio têm sido construídos há mais de duas décadas [19, 20] e demonstraram um leque extremamente abrangente de aplicações, sendo que as primeiras enfatizavam dispositivos eletrônicos e ópticos que proporcionassem uma compreensão e estimularam a busca pelo entendimento das propriedades básicas dessas estruturas.

A necessidade por sistemas eletrônicos mais potentes e a possibilidade de controlar as dimensões de nanofios, fez com que fosse buscado seu uso como o componente mais básico de um sistema integrado: o transistor de efeito de campo (*field effect transistor* - FET) [21, 22, 23, 24]. Muitos dos trabalhos iniciais com FETs de nanofios de silício tiveram como foco a atenuação dos efeitos de superfície na condução, de forma a manter a natureza original de canais de nanofios monocristalinos. No entanto, esta sensibilidade a mudanças superficiais pode ser bastante vantajosa para aplicações sensoriais. Detecções químicas, moleculares e biológicas em concentrações extremamente baixas são possíveis pela medida da alteração no sinal elétrico resultante de reações e/ou efeitos de espécies na superfície do canal do nanofio, mesmo que o os mecanismo exatos não sejam totalmente entendidos.

Idealmente, uma mudança no campo elétrico em torno do canal resulta de uma ligação de espécies carregadas que causam uma alteração correspondente na condução, efetivamente agindo como um eletrodo *top-gate* ou *surround-gate*. A ligação de espécies específicas pode ser visada pela funcionalização da superfície, com materiais ou moléculas que promovem a interação desejada. Enquanto efeitos similares podem ser observados em sensores planos, nanofios possuem raios na ordem do comprimento de Debye (distância em que a troca de elétrons pode ocorrer entre a superfície e o *bulk*), tornando todo o canal susceptível à mudanças na superfície. Estas considerações permitem alta sensibilidade e alta seletividade em tempo real para sensores que incorporam nanofios [25, 26, 27, 28].

Por outro lado, sistemas compostos por nanofios aleatoriamente orientados oferecem boa reprodutibilidade e recentemente têm atraído interesse para diversas aplicações [29, 30, 31]. Estes materiais demonstram diversas propriedades interessantes que surgem tanto por conta dos componentes individuais quanto pelas propriedades da própria rede, sendo assim chamados também de "nanoredes".

Dentre as propriedades de maior interesse das nanoredes, pode-se citar: (a) a grande área superficial e a alta porosidade, pois, devido à geometria dos nanofios, a superfície aumenta drasticamente em comparação com filmes finos e, conseqüentemente, a adição de materiais funcionais é favorecida devido à alta porosidade; (b) A condutância elétrica, pois quanto maior a condutividade dos nanofios, melhor a condutância da nanorede, uma vez que esta está acima do limite de percolação. (c) Uma rede com nanoestruturas de alta proporção superfície/volume possui alta transparência óptica, que se aproxima de 100% quando a razão tende ao infinito. No entanto, quando se trata de materiais absorventes, a transparência diminui com o decréscimo da razão. (d) Robustez mecânica e flexibilidade, já que uma rede aleatória de nanofios entrelaçados apresenta uma flexibilidade significativamente maior que

um filme fino. (e) Em escala macroscópica, a nanorede envolve vários milhares de nanofios fazendo com que as propriedades observadas resultem de uma média estatística de propriedades individuais das nanoestruturas, em larga escala. Em decorrência disso, as nanoredes oferecem alta reprodutibilidade de propriedades físicas acopladas ao fácil preparo, em contraste ao uso individual de componentes. (f) As nanoredes mostram-se menos frágeis e mais tolerantes a erros devido ao fato de que a inviabilização ou quebra de um caminho de condutividade na rede tem efeito pouco significativo, pois muitos outros ainda permanecem ativos, dessa forma, as propriedades da nanorede como um todo podem ser consideradas estáveis. (g) Componentes de alta qualidade, uma vez que é possível crescer nanofios com menor quantidade de defeitos em grandes áreas usando rotas relativamente simples, de forma que as propriedades elétricas e ópticas sejam melhoradas.

Dentre os materiais sendo estudados, o fosfeto de índio (InP) é apresentado com uma alternativa interessante pois é um dos semicondutores cujo processo de crescimento envolve compostos menos tóxicos [32] e apresentam características fotoeletrônicas atrativas examinadas em vários trabalhos: *gap* direto na região do infravermelho próximo, entre os *gaps* do silício e do arseneto de gálio, permitindo a fabricação de células solares usando diferentes arranjos de ordem milimétrica de nanofios de InP dopados, feitos por impressão nanométrica de partículas de ouro catalisadoras ou por epitaxia de fase metalorgânica de vapor com área seletiva, atingindo eficiência de 13.8% [33, 34, 35]; fotodetectores explorando a anisotropia intrínseca dos nanofios para aumentar a sensibilidade em função da intensidade e da polarização do laser [36]; lasers de nanofio de InP com estrutura formada por uma mistura de fases wurtzita e *zinc-blend* integrado ao silício que opera em temperatura ambiente [37] e LEDs (*light-emitting diodes*) usando nanofios com junções p-n axiais apresentando características de saída linear de corrente-luz e emissão uniforme em toda a área de nanofios [38].

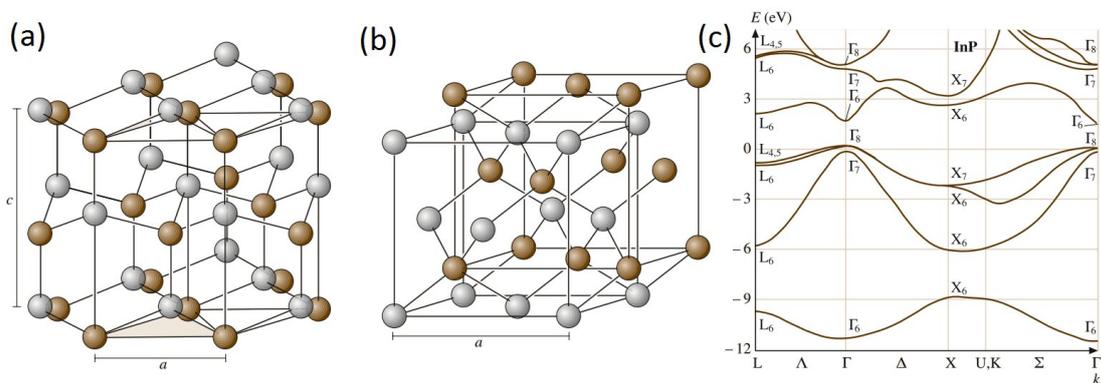


Figura 1: Estrutura cristalina do InP: (a) rede wurtzita; (b) rede *zinc-blend*. (c) Estrutura de bandas de energia do InP (adaptado da referência [8]).

O InP é um importante semicondutor do grupo III-V, concorrente direto do GaAs, dadas as similaridades entre suas propriedades e aplicações. Entretanto, devido à pressão de vapor do fósforo ser maior que a do

arsênio e o ponto de fusão ser menor que do GaAs, o crescimento de nanofios de InP por deposição de vapor é favorecido.

Como a maioria dos semicondutores II-VI e III-V, o InP se cristaliza em estruturas *zinc-blend* ou wurtzita [Figura 1], sendo a primeira a mais estável. Este material é importante na história do desenvolvimento de compostos semicondutores, sendo o primeiro a misturar elementos do grupo III e IV da tabela periódica [39]. O InP tem um gap direto ( $E_g = 1.42$  eV em o K), com o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução no centro da primeira zona de Brillouin [Figura 1]. Longe do centro da zona, as bandas de valência mais altas se separam em dois conjuntos de bandas, referentes às bandas de buracos pesados e leves.

Desde a década de 80, o InP tem sido desenvolvido para o uso em eletrônica, pois sua alta mobilidade tanto para elétrons como para buracos o torna extremamente útil em aplicações de alta velocidade. Também é bastante utilizado como substrato para fotodetectores de InGaAs e InGaP [40]. Além da alta mobilidade, por causa de suas outras propriedades físicas como tempo de vida de éxciton [41], características de guia de onda, etc.

Nos últimos anos, muitos estudos foram feitos sobre InP na forma de nanofios vistos como *building blocks* unidimensionais para aplicações em eletrônica e optoeletrônica. Vários métodos têm sido utilizados para preparar nanoestruturas unidimensionais de InP, tais como crescimento catalítico assistido por laser (LCG) [42, 43], química coloidal [44], deposição de vapor mediante processos químicos organometálicos (MOCVD) [45, 46], epitaxia por feixe molecular (MBE) [47, 48] e epitaxia por feixe químico (CBE) [49].

A possibilidade de controlar o crescimento de nanofios de InP já demonstrou resultados promissores, tais como a construção de nanoestruturas politípicas exibindo alternância das fases *zinc-blend* e *wurtzita*, e a criação de nanofios *core-shell*. Recentemente, experimentos foram conduzidos estudando as características ópticas de heteroestruturas politípicas de InP [50] e a absorção de luz em nanofios *core-shell* de InP [35]. Além destes trabalhos, descobertas teóricas elucidaram alterações nas propriedades de fotoluminescência nestas estruturas devido à concentrações maiores de uma fase ou de outra e a efeitos de confinamento quântico [51], [52].

No entanto, ainda há muito a ser estudado sobre estruturas de InP de dimensões reduzidas, tais como clusters, nanofios, nanotubos, etc. [53, 54]

Neste trabalho foram desenvolvidos o aparato experimental e uma rota para o crescimento de nanofios de InP cujas propriedades foram estudadas. Esta tese foi dividida em três partes sendo esta primeira um panorama geral da nanociência e uma motivação sobre o material escolhido para estudo: nanofios de InP. A segunda parte engloba os capítulos 2 e 3 nos quais são tratados o crescimento de nanofios e as caracterizações estruturais e morfológicas. Já na terceira parte, são discutidos os dispositivos construídos a partir dos nanofios e as propriedades eletrônicas e ópticas estudadas, terminando com as conclusões no último capítulo.

## Parte II

### CRESCIMENTO DE NANOFIOS

Nesta parte serão abordados os principais aspectos do método de crescimento e as montagens experimentais utilizadas para a síntese dos nanofios de InP. Foram realizadas duas montagens diferentes com o intuito de se obter uma grande quantidade de nanofios de forma reprodutível. A primeira montagem foi feita buscando a maneira mais simples para a síntese e, apesar de apresentar ótimos resultados em relação ao material produzido, a quantidade de nanofios obtida foi pequena, dificultando a construção de dispositivos e o uso para aplicações mais práticas. Desta forma, a segunda montagem foi desenvolvida ao longo de uma sequência de pequenos aprimoramentos no aparato já utilizado, para ter um melhor controle do sistema e visando obter quantidades maiores de nanofios. Esta segunda montagem permitiu a produção de amostras com grande densidade de nanofios, viabilizando a construção e o estudo de dispositivos.

## CRESCIMENTO DE NANOFIOS

---

### 2.1 FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE CRESCIMENTO

#### 2.2 MÉTODO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO

O método vapor-líquido-sólido (VLS) é um mecanismo de crescimento de cristais unidimensionais assistido por um catalisador metálico desenvolvido há cerca de 50 anos na indústria do Si, cujo mecanismo foi sugerido para amplo uso por Wagner em 1964 [55]. Desde os anos 70, o mecanismo VLS tem sido utilizado para o crescimento de vários tipos de *whiskers* em escala micrométrica ou milimétrica. Nos anos 90, vários grupos, incluindo o grupo de Lieber na Universidade de Harvard, de Yang na Universidade de Berkeley na Califórnia e o grupo de Samuelson na Universidade de Lund, demonstraram a viabilidade deste método para o crescimento de estruturas unidimensionais em escala nanométrica.

Na Figura 2 está apresentado um esquema das etapas do processo de crescimento de nanofios pelo método VLS. Inicialmente, os catalisadores ou impurezas, cujo papel é agir como sítio preferencial para deposição de vapor do material desejado, são depositados sobre o substrato, que correspondem ao filme metálico indicado em (a). Em (b), tem-se o catalisador metálico, em alta temperatura, formando gotas líquidas que passam a adsorver o material na fase de vapor.

Seja pela temperatura ou pela pressão de vapor, a gota líquida torna-se supersaturada, ou seja, torna-se uma solução na qual a atual concentração dos componentes é maior que sua concentração numa situação de equilíbrio, levando, desta forma, à difusão e à precipitação do material de crescimento na interface entre o substrato e o líquido, devido à alta energia livre de Gibbs que será reduzida com a segregação do soluto [56]. A redução na energia livre de Gibbs é a força motriz para o crescimento e sua variação por unidade de volume da fase sólida,  $\Delta G_V$  é dependente da concentração do soluto, podendo ser escrita da seguinte forma [57]:

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

onde  $C$  é a concentração dos componentes,  $C_0$  é a concentração ou solubilidade de equilíbrio,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $\Omega$  é o volume atômico e  $\sigma$  é a saturação definida por  $(C - C_0)/C_0$ . Se não houver saturação, ou seja,  $\sigma = 0$ ,  $\Delta G_V$  será nula e não ocorrerá a formação de uma nova fase. Quando  $C > C_0$ ,  $\Delta G_V$  será negativa e a formação de fase sólida ocorrerá espontaneamente, conforme esquematizado na Figura 2(c).

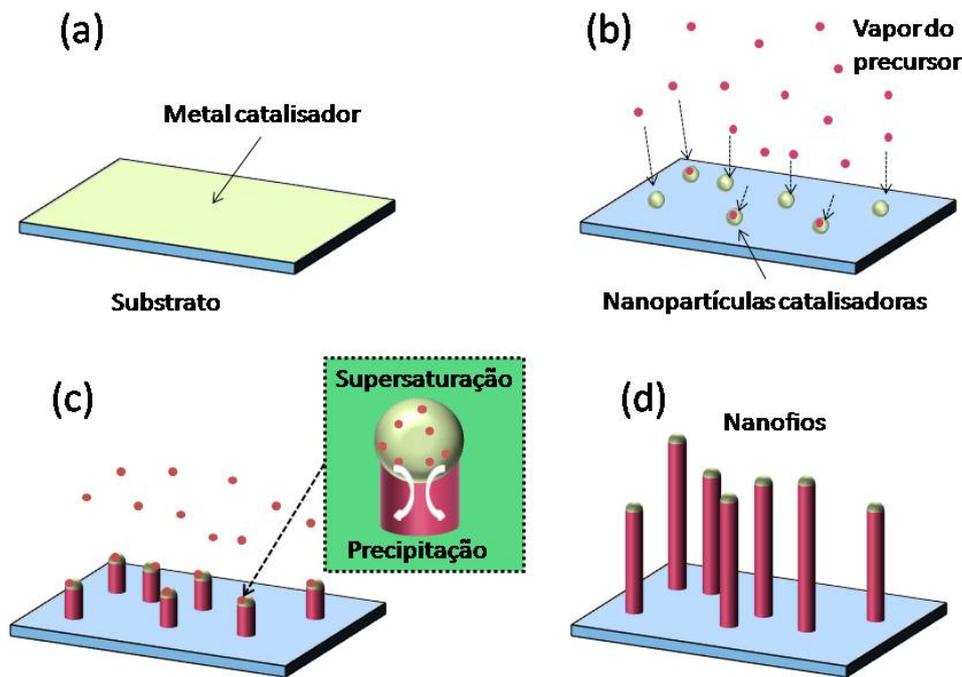


Figura 2: Etapas do crescimento de nanofios pelo método VLS: (a) Filme metálico evaporado sobre o substrato para formação dos catalisadores, (b) catalisadores adsorvendo a fase de vapor, (c) supersaturação do material nas gotas gerando precipitação, (d) produção dos nanofios pela continuidade da adsorção e precipitação.

Enquanto os componentes na forma de vapor forem fornecidos, esta precipitação terá continuidade e resultará no crescimento unidimensional (nanofio) representado em (d) [55].

Por causa das fases de vapor (carregando os componentes), líquido (catalisador) e sólido (estruturas cristalinas precipitadas) estarem envolvidas, o mecanismo é conhecido como VLS.

### 2.3 REQUISITOS PARA O CATALISADOR METÁLICO

Como foi visto, catalisadores metálicos são essenciais para o mecanismo VLS, mas nem todos os metais são apropriados para este processo. É necessário que os catalisadores satisfaçam os seguintes requisitos [56, 57, 58]:

- Devem formar uma solução líquida com o componente na fase sólida;
- O limite de solubilidade do catalisador na forma líquida deve ser muito maior que o da fase sólida, assim catalisador facilmente leva à formação da liga líquida com pouca contaminação na fase sólida;

- A pressão de vapor de equilíbrio do componente catalisador sobre a liga líquida deve ser pequena, caso contrário, o catalisador irá evaporar e assim reduzir o volume total da gota, o que não altera a composição do líquido saturado, mas eventualmente fará desaparecer o catalisador, cessando o processo de crescimento [57, 58];
- O metal deve ser inerte às reações químicas, caso contrário, a reação poderá fazer com que perca sua função catalítica;
- Não deve formar intermediários sólidos, pois isto também causaria uma perda de sua função catalítica [59].

Já foi apresentado em estudos anteriores que metais nobres e de transição costumam ser adequados para o mecanismo VLS. Por exemplo, Au funciona bem para o crescimento de nanoestruturas de materiais do grupo IV (como Si e Ge), óxidos (ZnO) e semicondutores do grupo III-V. Metais de transição, como Ni e Fe, também funcionam para materiais do grupo IV e semicondutores III-V. No entanto, vale ser notado que muitos outros metais também podem ser desenvolvidos como catalisadores para o mecanismo VLS.

#### 2.4 DIAGRAMA DE FASES

O diagrama de fases do material a ser crescido e do metal é um recurso bastante útil para prever como será a atuação do catalisador, uma vez que os fenômenos de adsorção, dissolução, mistura, difusão e precipitação na fase líquida são processos termodinâmicos que ocorrem para atingir uma situação de equilíbrio.

Como um caso ilustrativo, a Figura 3 mostra o diagrama de fases de sistemas Au-Si. Este diagrama indica que a temperatura mínima para o crescimento de Si deve ser maior que o ponto eutético do sistema e que a composição da liga Au-Si acima deste ponto poderá ser encontrada na linha de líquido (ponto A) numa dada temperatura, o que denota o equilíbrio entre as fases líquida e sólida. No entanto, qualquer flutuação na temperatura ou na pressão de vapor sobre a liga líquida pode fazer com que seja dissolvido mais Si que na composição de equilíbrio e, assim, tornar o estado supersaturado.

Quando isso ocorre, a composição da liga vai além da composição de equilíbrio, movendo-se para o lado direito da linha da fase líquida. Este estado de supersaturação é termodinamicamente um estado instável, de forma a causar a precipitação da fase sólida a partir da liga supersaturada até que um estado de equilíbrio seja atingido. A composição irá então mover-se de volta para a esquerda, retornando à linha de líquido. Já a composição da fase sólida precipitada corresponde à do limite de fase e, assim, é indicada por Si puro no diagrama. Enquanto isso, a composição da liga vai além da composição de equilíbrio novamente conforme o Si é adsorvido do vapor e conduz ao crescimento adicional de estruturas 1D com a precipitação nas interfaces.

É importante ressaltar que os diagramas de fase disponíveis foram construídos a partir de sistemas *bulk* e, como visto no capítulo [Capítulo 1](#),

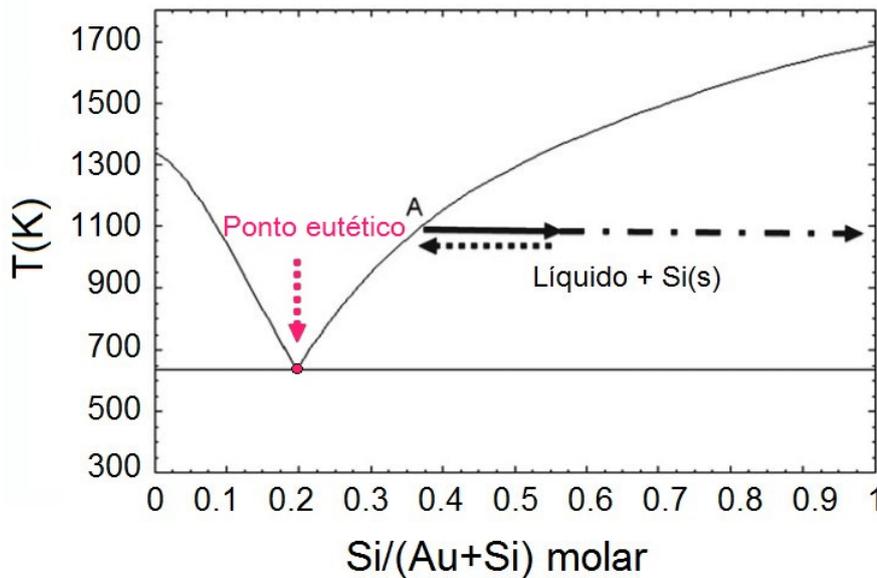


Figura 3: Diagrama de fases binário Au-Si (Adaptado da referência [56]).

nanosistemas podem apresentar propriedades diferentes de sistemas *bulk*, incluindo as termodinâmicas (temperatura, pressão, energia livre de Gibbs, etc.). Esse fato pode fazer com que o diagrama de fase do tipo do nanometal catalisador de interesse difira do seu diagrama *bulk*. De fato, Eli e Peter Sutter investigaram a composição de equilíbrio em nanoescala de gotas de ligas de Au-Ge na ponta de nanofios de Ge e encontraram que a composição de equilíbrio dessas gotas desviavam significativamente daquelas de ligas *bulk* [60]. Adhikari et al. também investigaram nanofios de Ge catalisado com Au e construíram um diagrama de fases binário que mostra a temperatura do catalisador dependente do tamanho [61]. Estes fenômenos podem ser devido ao papel crítico que a energia de superfície possui em nanosistemas [60, 61, 62, 63]. Independentemente da causa dos desvios, deve-se considerar que o equilíbrio termodinâmico diferente em nanosistemas provoca discrepâncias entre o comportamento real do crescimento de nanofios por meio de um nanometal catalisador e nas previsões com base em um diagrama de sistemas *bulk*.

## 2.5 TAMANHO DO CATALISADOR

Como descrito anteriormente, nanofios podem ser crescidos usando um catalisador metálico nanométrico pois o diâmetro de uma estrutura 1D é confinado pelo tamanho do catalisador. De fato, muitos trabalhos mostram o crescimento de nanofios usando nanopartículas ou nanofilmes, que se tornam gotas líquidas em alta temperatura devido à tensão superficial. No entanto, após atingir alguns nanômetros, é difícil diminuir o tamanho do catalisador

ainda mais e, conseqüentemente, o diâmetro dos nanofios. Termodinamicamente, o raio mínimo de uma gota metálica líquida é dada por [64]:

$$R_{\min} = \frac{2V_l}{RT \ln(s)} \sigma_{lv} \quad (2)$$

onde  $V_l$  é o volume molar da gota,  $\sigma_{lv}$  é a energia superficial líquido-vapor e  $s$  é o grau de supersaturação do vapor. De acordo com esta equação, usar um catalisador numa escala pequena exige um alto grau de supersaturação, no entanto, o potencial químico do componente na liga metálica do catalisador torna-se maior conforme o tamanho do catalisador diminui, devido ao efeito Gibbs–Thompson [56]

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma}{r}, \quad (3)$$

onde  $\Delta\mu$  é a diferença de potencial químico dos componentes na gota líquida,  $\gamma$  é a energia superficial e  $r$  é o raio de curvatura da gota. Assim, dissolvendo um componente na fase de vapor dentro de uma liga líquida torna-se crescentemente difícil conforme o tamanho diminui, tornando difícil de atingir o estado de supersaturação, responsável pelo crescimento dos nanofios. De fato, sabe-se que o crescimento de estruturas 1D com diâmetros de vários nm é factível, porém, garantir um diâmetro menor, por exemplo 10 nm, é difícil devido às limitações termodinâmicas associadas com o uso de um nanocatalisador.

Uma dificuldade adicional surge quando a redução de tamanho do catalisador ocorre a partir da manipulação das nanopartículas metálicas ou gotas, pois estas tendem a se transformar em partículas maiores para atingir uma estado de energia menor se a temperatura for alta o suficiente para induzir a difusão do componente metálico. Assim, devido às forças de Van der Waals e a processos como *Ostwald ripening*<sup>1</sup> levarem à formação de gotas maiores, é comum crescer nanoestruturas com grandes diâmetros a partir de um nanocatalisador metálico, por isso nanopartículas metálicas devem ser cuidadosamente separadas umas das outras no curso do preparo, posicionamento no substrato e no aquecimento.

## 2.6 NANOFIOS DE FOSFETO DE ÍNDIO

Para a síntese de nanofios de InP, as principais informações, como temperatura de crescimento e material catalisador, foram obtidas por meio de trabalhos da literatura [65, 66, 67]. Com relação ao catalisador, foi escolhido ouro pela disponibilidade e por ser o mais usual, porém, não foi feito um estudo diretamente do diagrama de fases pois como o InP não é estável em contato com ouro, mesmo em temperatura ambiente, estudos indicam

<sup>1</sup> Processo de dissolução de pequenos cristais ou partículas e deposição nas superfícies de cristais ou partículas maiores.

que as nanopartículas irão interagir com materiais do substrato para atingir uma composição de equilíbrio, mesmo quando uma pressão de vapor de um material do grupo V for mantida constante [68].

Apesar do diagrama de fases ternário deste composto não ter sido completamente investigado em temperaturas elevadas, não houve nenhum relato de formação de uma liga ternária durante o aquecimento a temperaturas moderadas (em torno de 500°C). Assim, considera-se que a maior parte da composição da partícula catalisadora durante o crescimento seja um composto supersaturado de ouro e índio [68].

É difícil confirmar a composição real das nanopartículas durante o crescimento, no entanto, observações consistentes da presença de índio depois do resfriamento mostram claramente que este não é completamente segregado durante o resfriamento, o que sustenta a suposição de que o crescimento provavelmente ocorre com formação da liga ouro-índio com um dos componentes atuando como catalisador, ao invés de ouro puro.

A alta difusibilidade de índio em ouro indica que a difusão pela nanopartícula não deve ser um passo limitante, mesmo que a nanopartícula esteja sólida, de forma que o estado provavelmente não é crítico para o comportamento do crescimento e da morfologia.

Ao longo do desenvolvimento da rota de síntese, os experimentos realizados podem ser divididos em duas montagens principais, sendo que a maior diferença entre elas está na forma de evaporação do precursor, pois numa é por meio do aquecimento do forno e no outro pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. As outras características serão explicadas a seguir.

## 2.7 MONTAGEM EXPERIMENTAL

### 2.7.1 *Montagem 1*

Para a realização das sínteses, inicialmente foi feito o mapeamento do forno a ser usado, determinando assim qual é a variação da temperatura em seu interior de acordo com distância do centro. Para tanto, utilizou-se um tubo de alumina dentro do qual foi colocado um termopar acoplado a um motor de passos, posicionando o termopar no centro do forno, ajustou-se uma temperatura e acionou-se o motor de passos de forma a realizar medidas de temperatura em função da distância percorrida, cujo resultado está apresentado na Figura 4.

Devido aos problemas apresentados na seção anterior em relação ao uso de nanopartículas comerciais como catalisadores, para este trabalho optou-se pelo uso de filmes finos para originá-los. Dessa forma, para o preparo dos catalisadores utilizou-se um procedimento já adotado no laboratório, obtido por meio de diversos testes, em que evapora-se uma camada de 20 Å de Au sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub> ou quartzo amorfo, previamente limpos em solução de HF em água deionizada (1:20) para a remoção de óxidos; então esse filme é tratado termicamente em 600°C, com pressão de 10<sup>-5</sup>

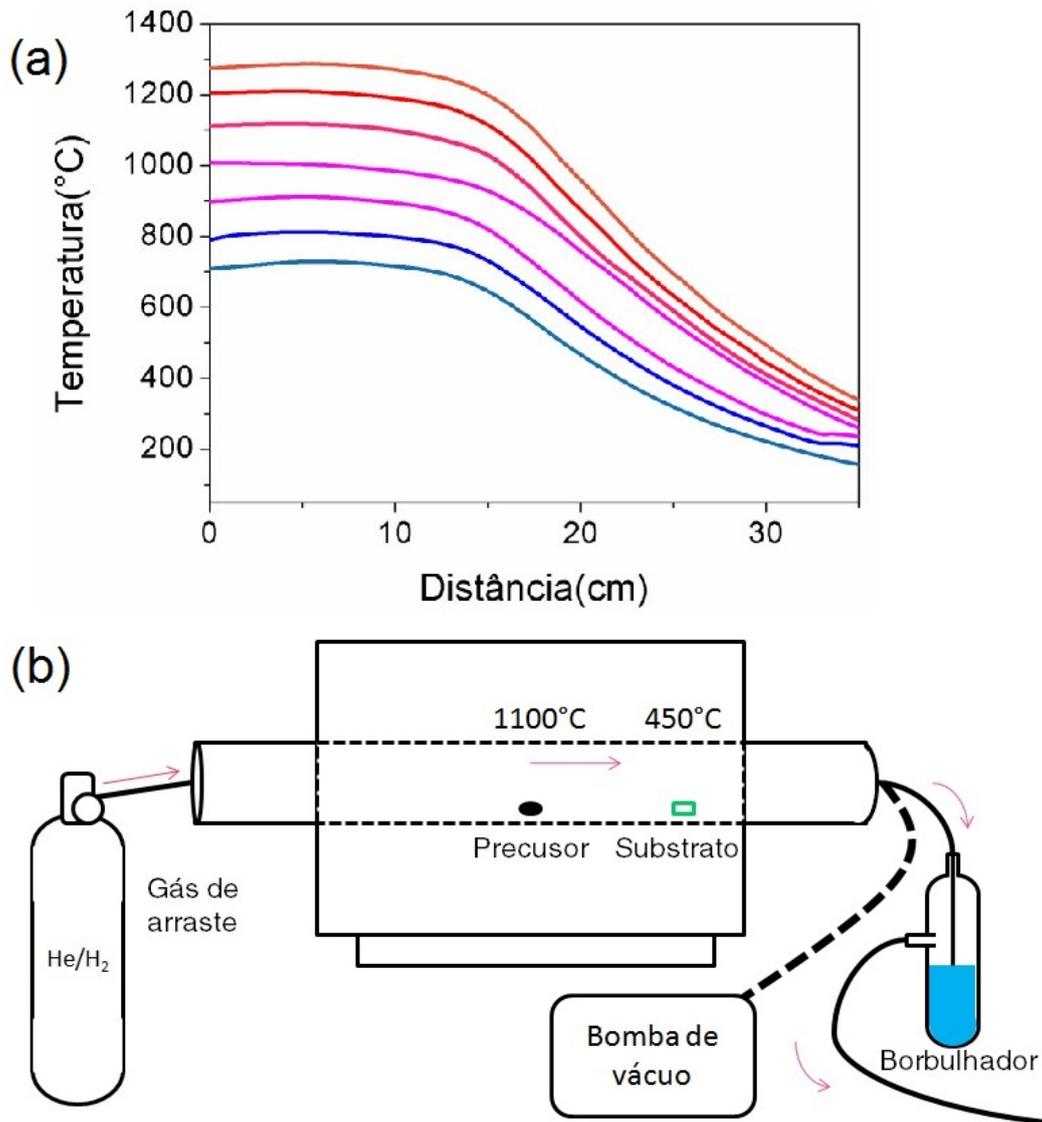


Figura 4: (a) Perfil de temperaturas ao longo do forno para diferentes patamares. O zero corresponde ao centro do forno, enquanto que distâncias além de 30 cm correspondem a regiões fora dele. (b) Esquema da montagem experimental para a síntese de nanofios de InP.

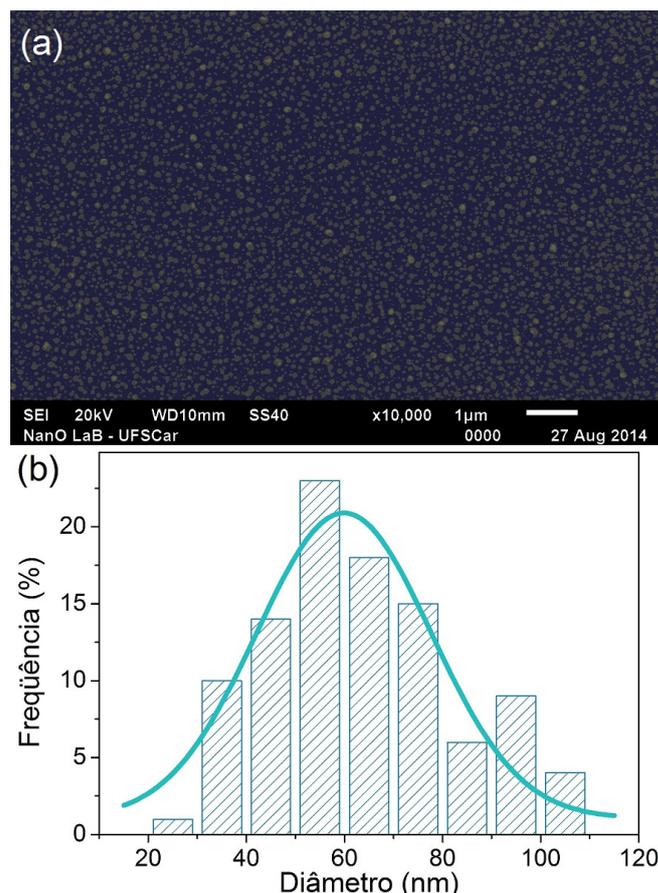


Figura 5: (a) Nanopartículas de Au formadas a partir de filme fino pelo processo de coalescência e a respectiva distribuição de diâmetros em (b).

mbar durante 15 minutos, para que ocorra a formação das nanopartículas. Este processo é realizado num tubo de alumina exclusivamente para este fim, usando um forno menor (Blue M, Minimate). Sabendo-se que o tamanho destes catalisadores é fundamental para o controle do diâmetro dos nanofios, os parâmetros para o tratamento térmico foram baseados na literatura e em estudos anteriores, de forma a obter catalisadores com tamanhos menores que 100 nm.

O resultado deste procedimento são substratos uniformemente recobertos por nanopartículas, como mostrado na imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da Figura 5. Tratamentos estatísticos foram feitos nestas imagens, fornecendo diâmetros das nanopartículas centrados em torno de 60 nm [Figura 5(b)].

Após a obtenção das nanopartículas de ouro, os substratos foram transferidos para outro tubo de alumina, previamente limpo e utilizado apenas para o crescimento. Pedacos de substratos de InP foram inicialmente utilizados como material precursor à síntese das amostras, porém, para melhorar a reatividade, passou-se a usar InP em pó, obtido a partir dos pedacos depois de serem moídos durante 24 horas num moinho de bolas construído no laboratório especificamente para este fim.

O precursor foi colocado num cadinho de quartzo e, este, posicionado na região central do forno tubular, ou seja, a região onde a temperatura atinge o valor programado, que neste caso, deve ser suficiente para evaporar o precursor, assim, o forno foi ajustado para atingir uma temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  e esta foi mantida por duas horas. Os substratos com os catalisadores foram posicionados numa região mais fria do forno ( $450^{\circ}\text{C}$ ) favorecendo a precipitação do vapor quente de índio e fósforo direcionado pelo gás de arraste. Antes do aquecimento ser acionado, o tubo foi evacuado, usando uma bomba na saída do tubo de alumina, para evitar a presença indesejável de oxigênio. Nesta montagem foram utilizados substratos de Si, para testes, e Si/SiO<sub>2</sub>, para possíveis usos como dispositivo, uma vez que a camada de óxido isola os nanofios do silício.

### 2.7.2 Montagem 2

A Figura 6 ilustra a segunda montagem experimental, onde tem-se um tubo de quartzo de 5 cm de diâmetro posicionado dentro do mesmo forno usado na primeira montagem. A partir da tampa deste tubo, hastes metálicas sustentam um filamento de tungstênio ligado a uma fonte de corrente externa e um tubo de quartzo de 1 cm de diâmetro é posicionado passando por este filamento e pela entrada de fluxo na tampa. Dentro deste tubo são colocados o material precursor, InP em pó, na região cercada pelo filamento e o substrato contendo os catalisadores, na região central do forno, isto faz com que o tubo pequeno, além de servir como suporte tanto para o precursor como para os substratos, confine o fluxo dentro de um espaço pequeno.

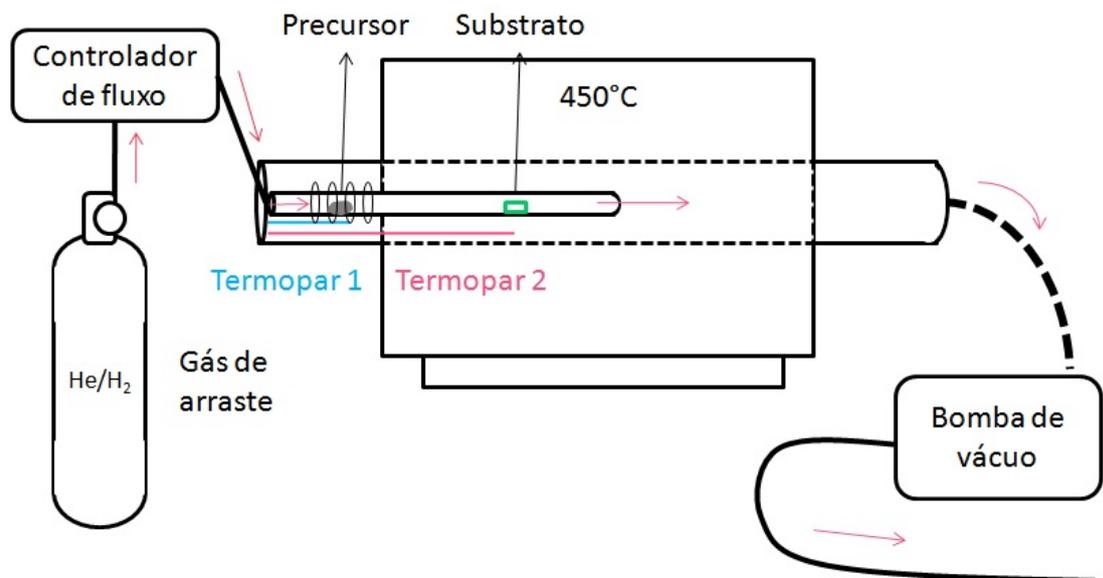


Figura 6: Esquema da montagem experimental.

Nesta configuração, a função do forno é apenas manter os substratos na temperatura de crescimento, isto é,  $450^{\circ}\text{C}$ , enquanto que a fonte

externa irá aquecer o filamento até temperaturas mais altas, entre 750°C e 850°C, para evaporar o precursor.

O sistema todo é evacuado e então, usando um controlador de fluxo (MKS, 1479), o fluxo de He/H<sub>2</sub> é ajustado para 20 sccm, deixando o sistema sob uma pressão de 400 mTorr. Nesta configuração, a função do forno é apenas manter os substratos na temperatura de crescimento; assim este é programado para atingir um patamar de 450 °C e, ao estabilizar, o filamento é aquecido até atingir valores de temperatura entre 750°C e 850°C, para evaporar o precursor. Estas condições são mantidas por 1 hora, então a corrente no filamento e o forno são desligados, mas o fluxo de gás é mantido até que o forno atinja temperaturas em torno de 100°C, para evitar oxidação.

Dois termopares são utilizados durante o crescimento, o primeiro na região do filamento e o segundo na região onde são colocados os substratos, dessa forma é possível controlar o aquecimento do precursor e verificar se os substratos são mantidos na temperatura desejada durante todo o processo. Nesta montagem foram utilizados substratos de Si/SiO<sub>2</sub>, visando a construção de dispositivos, e quartzo, para a realização de medidas ópticas, pois possíveis sinais devido ao quartzo amorfo podem ser facilmente separados do sinal das amostras.

## NANOFIOS DE INP

---

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

Ao retirar as amostras do forno, uma primeira identificação do resultado pode ser feita visualmente, observando o surgimento de aglomerados ou um recobrimento dos substratos por uma camada amarelada, algumas mais espessas e outras menos. Assim, de acordo com o procedimento usual adotado no laboratório, que segue uma sequência iniciada na caracterização estrutural e termina na construção de dispositivos, as amostras foram primeiramente caracterizadas por difração de raios-X (DRX), seguido por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Neste trabalho os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um equipamento Shimadzu (XRD 6100, 40 kV, 30 mA) utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54\text{nm}$ ). As redes de nanofios foram analisadas nos substratos de crescimento, sem manipulação prévia das amostras. O intervalo de ângulos de Bragg explorado durante a análise foi de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  (à taxa de  $1^\circ/\text{min}$ ), que é o intervalo dos principais picos do InP. Os modelos dos microscópios de varredura e transmissão utilizados foram, respectivamente, JEOL JSM 6510 e FEI Tecnai 200. A seguir são apresentadas as caracterizações morfológicas e estruturais das amostras sintetizadas de acordo com as montagens explicadas no capítulo anterior.

#### 3.1.1 Amostras obtidas usando a Montagem 1

A análise visual das amostras obtidas com a primeira montagem, em que o forno foi aquecido até temperaturas suficientes para a evaporação do precursor, enquanto os substratos foram posicionados de forma a ficarem na temperatura de crescimento em  $450^\circ\text{C}$  segundo o gradiente de temperatura do forno, em geral, revelou apenas pequenos aglomerados de nanofios, ou nanofios dispersos em pequena quantidade sobre o substrato. Um dos motivos que pode ser apontado como causa para a irregularidade na formação dos nanofios é a dificuldade de controlar a taxa de evaporação dos precursores, pois o fósforo é muito mais volátil que o índio e apenas a taxa de aquecimento do forno é controlada, além de que este ainda apresenta uma inércia térmica considerável. Além disso, para o precursor InP, sabe-se que temperatura e a taxa de evaporação são diferentes para o índio e para o fósforo. Por estas razões, dentre as sínteses produzidas com esta montagem, foi comum observar a completa evaporação de fósforo ao mesmo tempo que restavam pequenas gotas de índio na região do pó precursor, indicando que a taxa de aquecimento e a temperatura atingida não foram suficientes para manter uma produção de vapor tanto de índio como de fósforo.

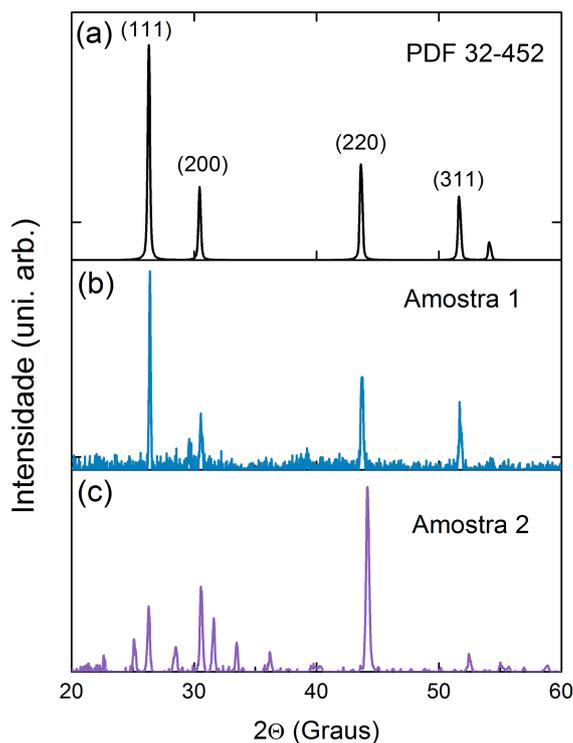


Figura 7: (a) Padrão de difração PDF 32-452 correspondente à estrutura *zinc-blend* de InP, usado para identificação dos picos. (b) Exemplo de amostra com picos em perfeita concordância com o cartão em (a). (c) Amostra com inversão na intensidade dos picos (111) e (220).

Foram feitas variações na temperatura e no tempo de síntese tentando minimizar os efeitos mencionados, mas pouca diferença foi notada, de forma que as análises seguintes ilustram os casos mais interessantes dentre as sínteses realizadas.

Na Figura 7(a) é mostrado o cartão PDF 32-452 de difração utilizado para identificação dos picos e os resultados de duas amostras diferentes.

Os nanofios da Amostra 1 apresentaram grande concordância no padrão de raios-X com o PDF 32-452 [69], referente a InP com estrutura *zinc-blend* com parâmetros de rede de 5.87 Å, mesmo com um sinal ruidoso devido à pouca quantidade de nanofios presentes no substrato, os picos principais podem ser facilmente identificados com a mesma relação de intensidade: (111), (220), (311) e (200).

No padrão obtido para a Amostra 2 [Figura 7(c)], que representa um caso isolado entre as amostras, houve uma inversão na intensidade dos picos (111) e (220), o que pode ter sido causado por uma texturização da amostra devido a uma influência da orientação do substrato durante o crescimento ou pela morfologia e distribuição dos nanofios no substrato.

Na Figura 8(a) é apresentada uma imagem de baixa resolução de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um nanofio de InP, nesta imagem é possível observar a assinatura do crescimento pelo mecanismo VLS que é a presença da nanopartícula catalisadora na ponta do nanofio. Em (b), a nanopartícula e o nanofio são mostrados com maior ampliação, onde pode-se

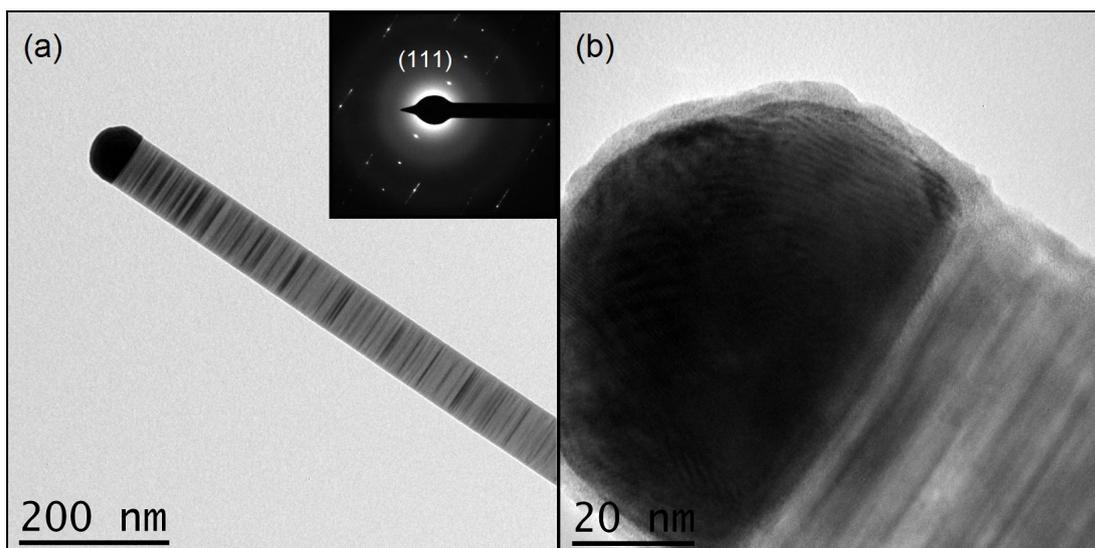


Figura 8: (a) Nanofio de InP com nanopartícula catalisadora característica do crescimento pelo mecanismo VLS. No detalhe, família de planos (111) indexada. (b) Detalhe do nanofio com diâmetro de aproximadamente 80 nm e camada de óxido superficial menor que 10 nm.

notar um diâmetro de aproximadamente 80 nm com uma camada de óxido menor que 10 nm na superfície do material e além disso, pode-se ver a disposição dos planos característica de nanofios de InP.

Ainda que estas análises foram bastante úteis para elucidar os aspectos citados sobre o crescimento dos nanofios, não foi possível realizar adequadamente um estudo dos planos cristalinos, pois as amostras apresentaram uma vibração que não permitiu a obtenção de imagens de alta resolução (HRTEM) com qualidade, sendo que a imagem da Figura 8 foi a de maior resolução obtida que pôde ser utilizada. No entanto, na imagem de difração de área selecionada (SAED) correspondente, foi possível indexar uma família de planos, a (111), com distância de 3.3 Å, corroborando os resultados obtidos na difração de raios-X, indicando também o plano preferencial em (111).

A Montagem 1 possibilitou a produção de amostras com diâmetros da ordem de 100 nm ou menores, camada de óxido desprezível, cristalinas e com composição esperada, o que as torna adequadas para o uso na fabricação de dispositivos, no entanto, a quantidade de nanofios crescidos por síntese foi muito pequena, dificultando a manipulação e reduzindo as possibilidades de uso. Buscando uma solução para estes problemas, foi realizada a Montagem 2, cujos resultados serão mostrados a seguir.

### 3.1.2 Amostras obtidas usando a Montagem 2

Como descrito anteriormente, a Montagem 2 permitiu um melhor controle de parâmetros de síntese tais como temperatura do precursor e dos substratos, taxa de aquecimento e controle de fluxo. Isso possibilitou o

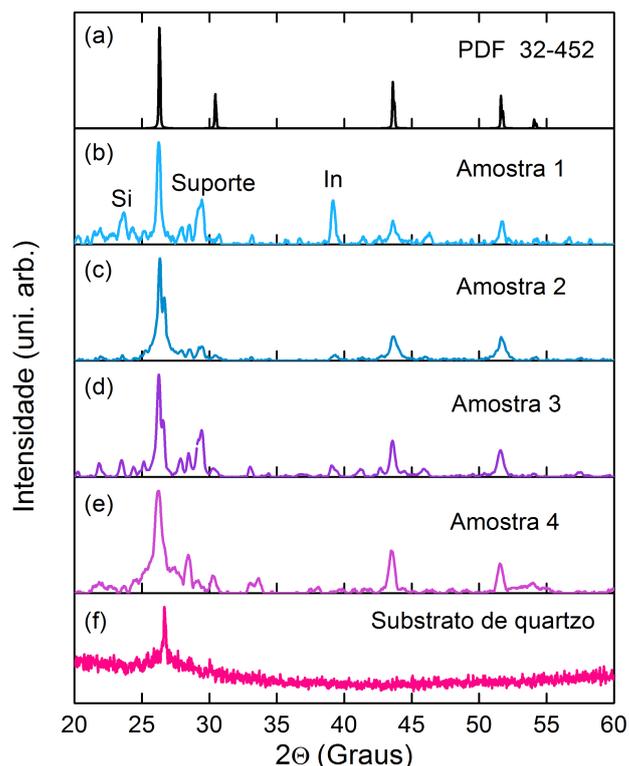


Figura 9: (a) Padrão de difração PDF 32-452. (b) Amostra crescida sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> e sobre substrato de quartzo amorfo em (c), (d) e (e), crescidas sob as mesmas condições experimentais. (f) Difratoograma do substrato de quartzo.

crescimento de nanofios em densas camadas sobre os substratos, na maioria das vezes, cobrindo-os completamente com uma camada amarelada e espessa.

Seguindo o mesmo procedimento, foram feitas análises por DRX e na Figura 9 são apresentados difratogramas medidos em diferentes amostras, mostrando as maiores variações de resultados obtidos, sob as mesmas condições de síntese. Nesta figura pode-se ver que a intensidade relativa dos principais picos do cartão de difração do InP PDF 32-452 mostrou-se praticamente igual em todas as amostras, sendo que a maior diferença está na intensidade dos picos correspondentes ao índio metálico, em 39 graus, fazendo com que a superfície do substrato contendo índio, que forma a liga com ouro e age como catalisador, contribua de forma mais significativa dependendo da forma como a medida foi realizada.

Pode-se observar também que a amostra 1, crescida sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, apresenta a contribuição do Si próxima a 24 graus, enquanto que as amostras 2, 3 e 4 foram crescidas sobre substratos de quartzo amorfo, que apresentou um pico intenso em torno de 26, muito próximo ao pico (111) do InP, mas ainda sim, possível de ser distinguido. O sinal correspondente apenas ao substrato de quartzo é exibido na Figura 9(f).

Em seguida, as amostras foram analisadas por SEM, mostrando que, também conforme a análise visual, os substratos foram completamente cobertos por uma densa camada de nanofios, como mostrado nas imagens (b),

(d) e (f) da Figura 10. A partir desta imagem é possível notar a uniformidade de recobrimento do substrato e dos tamanhos dos diâmetros dos nanofios.

Por conseguinte, estas imagens possibilitaram análises da distribuição desses diâmetros, resultando nos histogramas da Figura 10. Como esperado no mecanismo VLS e evidenciado pelos histogramas, os nanofios crescidos exibiram distribuições de diâmetro compatíveis com a distribuição das nanopartículas de ouro utilizadas como catalisadores.

As porcentagens de nanofios com diâmetros entre 20 e 80 nm foram ajustadas a uma curva gaussiana, como pode ser visto pelas linhas nos gráficos, resultando numa distribuição centrada em 56 nm para a Amostra 1, em 54 nm para a Amostra 2 e em 43 nm para a Amostra 3, com desvios de 24 nm, 23 nm e 13 nm, respectivamente.

Assim, a amostra 1 apresentou a maior variação de diâmetros, de 30 nm até 80 nm, enquanto a amostra 2 não apresentou diâmetros menores que 40 nm em quantidade significativa, mas atingiu valores de 85 nm. Já a amostra 3 apresentou grande quantidade de nanofios com diâmetro de 35 nm, mas não foi observada uma quantidade de nanofios relevante com diâmetros menores que este valor. Este comportamento abrupto na diminuição da quantidade de nanofios com diâmetros menores que 35-40 nm deve estar relacionado ao limite de redução de tamanho das nanopartículas catalisadoras, explicado na seção 5 do capítulo 2, lembrando que o diâmetro do nanofio é controlado pelo diâmetro dos catalisadores.

Por outro lado, os comprimentos dos nanofios revelaram-se de ordem micrométrica, podendo atingir até dezenas de micrômetros. Estas características os tornam viáveis para a fabricação de dispositivos de um único fio por fotolitografia, que será tratada nas próximas seções.

Para uma melhor investigação das propriedades estruturais destes nanofios, a Figura 11 apresenta uma imagem de um único fio obtida por análise de HRTEM, onde é possível ver as franjas dos planos cristalinos de forma bastante distinta. A transformada de Fourier (FFT) correspondente é mostrada no detalhe superior da Figura 11 e exibe as distâncias interplanares indexadas como (220), (111) and (002), indicando uma direção de crescimento dos nanofios ao longo da direção (110). Estes resultados também mostraram que as estruturas monocristalinas são recobertas por uma camada amorfa/policristalina também de InP, com espessuras entre 5 e 20 nm, ilustradas pela SAED do detalhe inferior da Figura 11, apresentado um padrão típico de materiais policristalinos. A camada de óxido superficial mostrou-se desprezível, tanto pelos resultados de DRX como por HRTEM.

Em consequência destes estudos por HRTEM terem sido feitos de forma bem mais satisfatória que nas amostras anteriores, foi possível realizar análises locais de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). No caso da amostra da Figura 12(a), foi obtido o espectro da nanopartícula catalisadora na ponta do nanofio mostrado no detalhe, no qual os picos mais intensos são os correspondentes ao carbono e ao cobre da grade utilizada como suporte para as amostras durante as medidas, seguidos pelos picos de ouro e índio, com quantidade desprezível de fósforo. Este resultado

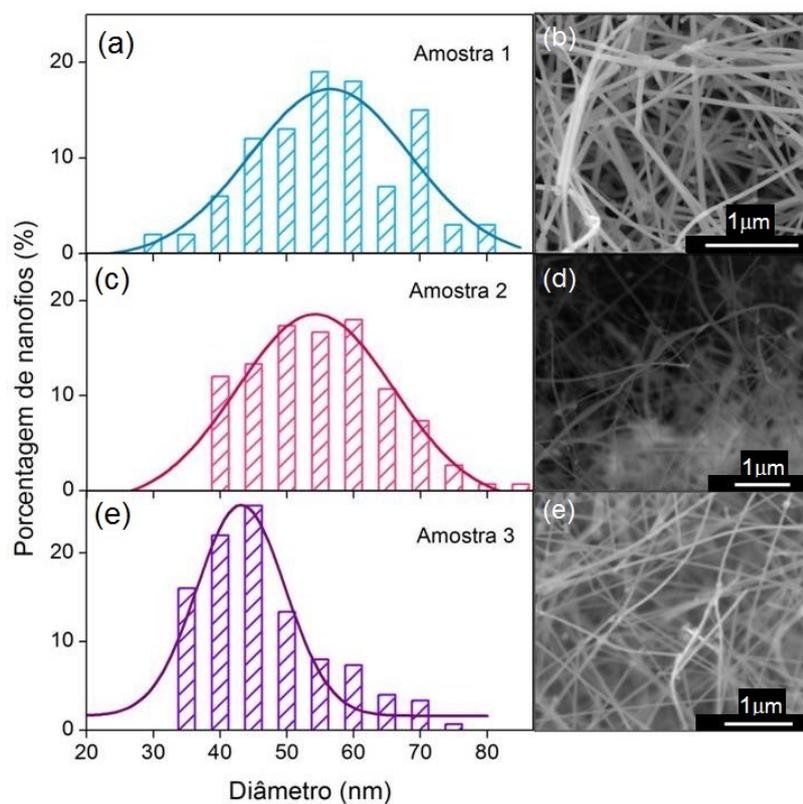


Figura 10: Distribuição dos diâmetros dos nanofios para três amostras crescidas sob as mesmas condições experimentais com os respectivos ajustes gaussianos centrados em: (a) 56 nm para a Amostra 1 (b), (c) 54 nm para a Amostra 2 (d) e (e) 43 nm para a Amostra 3 (f).

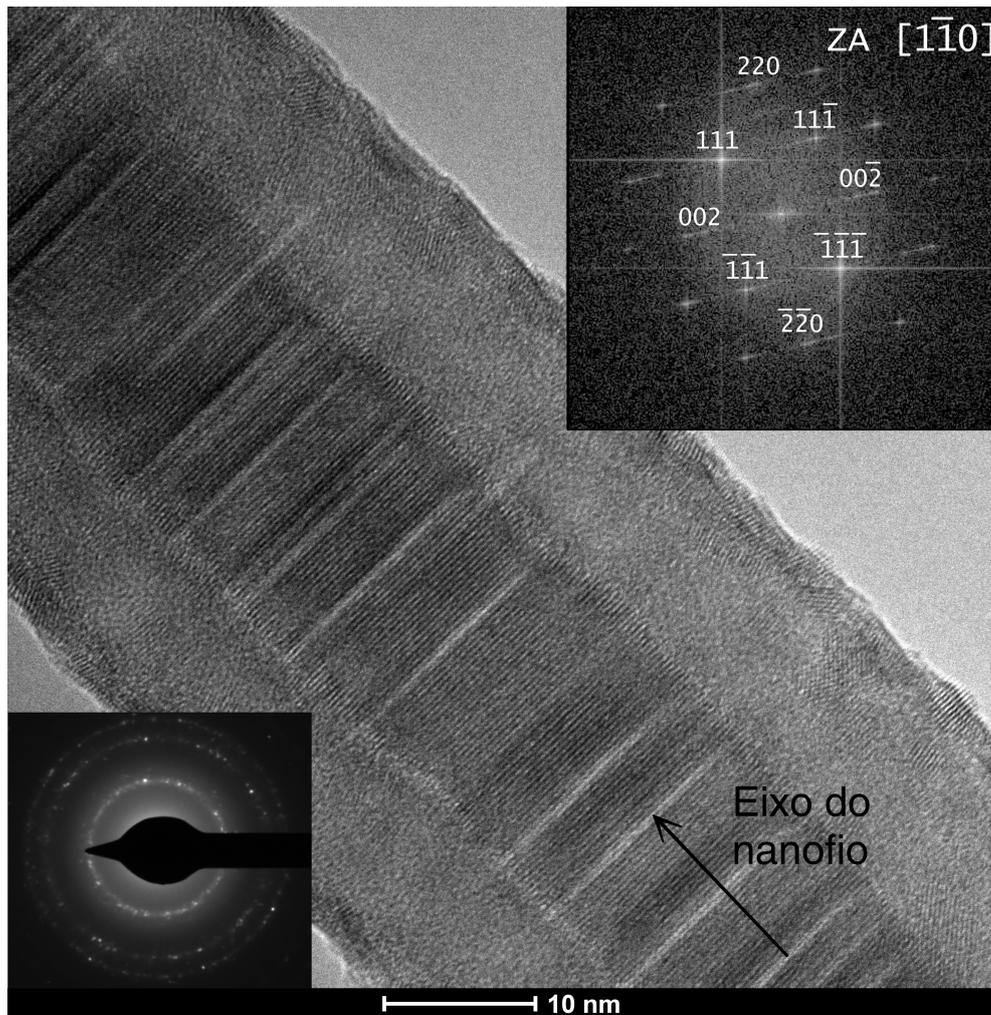


Figura 11: HRTEM de um nanofio de InP na qual pode-se distinguir uma camada amorfa/polícristalina recobrando a estrutura monocristalina com direção de crescimento em  $[1\bar{1}0]$  e cujos planos foram indexados na FFT do detalhe superior, enquanto que o detalhe inferior mostra a SAED da região da casca, exibindo uma resposta típica para materiais policristalinos.

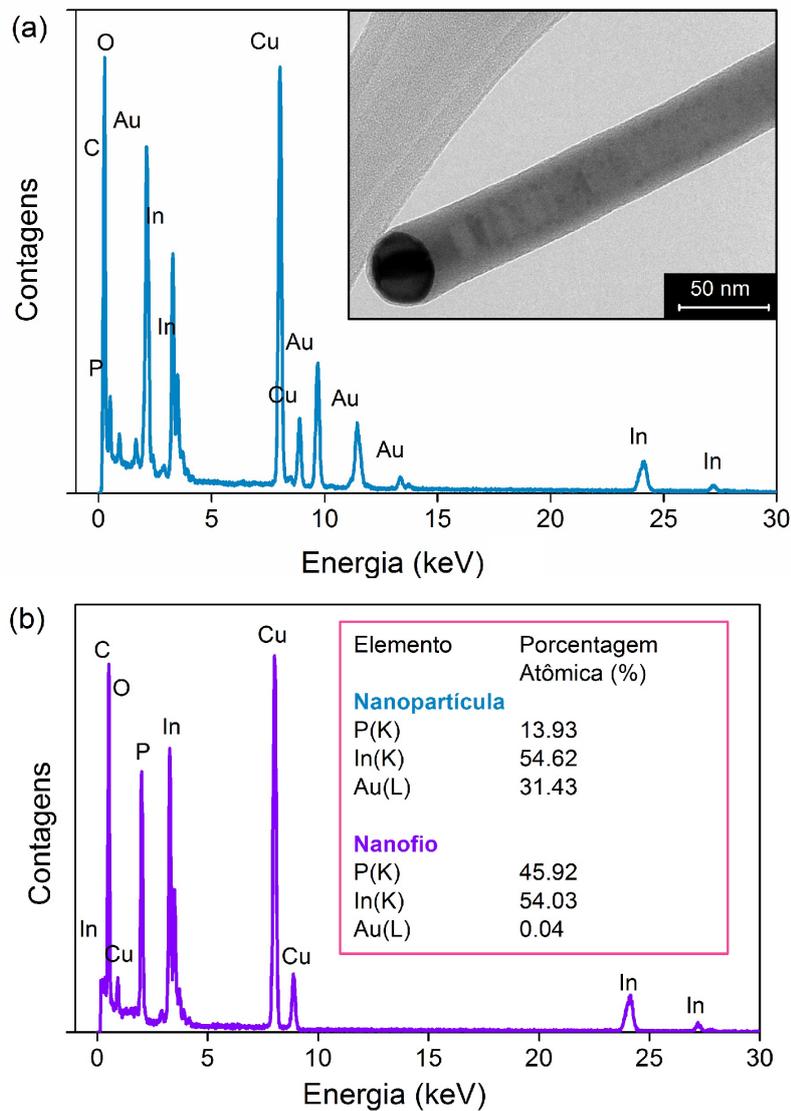


Figura 12: Análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (a) da nanopartícula catalisadora, composta por uma liga de Au-In, e (b) do nanofio de InP. Os picos de C e Cu correspondem à grade utilizada como suporte para as amostras. No detalhe é mostrada a imagem de TEM da nanopartícula na ponta do nanofio.

indica que, com o aumento da temperatura, ocorreu a formação de uma liga metálica de ouro-índio nos catalisadores líquidos e o fósforo adsorvido passou a ser segregado juntamente com parte do índio excedente, confirmando o mecanismo VLS no crescimento nessa estrutura. Já em (b), tem-se o resultado da análise para o nanofio, exibindo picos de índio e fósforo com porcentagem atômica de 1:1, confirmando a composição de InP sem a formação de outras fases, além da presença desprezível de ouro no corpo dos nanofios.

De maneira geral, as amostras apresentaram características e propriedades como dimensões, uniformidade, quantidade e composição desejadas, ou seja, o sistema de síntese permitiu o crescimento uma grande quantidade de nanofios de InP com diâmetros distribuídos em torno de valores menores que 80 nm, em diferentes tipos de substratos, recobrando-os com uma camada densa e uniforme, e, o mais importante, de maneira reproduzível.

### 3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM NANOFIOS DE FOSFETO DE ÍNDIO

A espectroscopia Raman, como ocorre com outras técnicas de espectroscopia, permite o estudo das estruturas cristalinas presentes numa amostra e de sua configuração atômica e molecular. Além disso, possibilita estudos quantitativos da estrutura cristalina que fornecem informações sobre a presença (ou não) de defeitos que interfiram na periodicidade da rede, sobre efeitos de confinamento de fônons provocados pela baixa dimensionalidade de nanoestruturas, sobre efeitos de espalhamento de superfície, entre outros. Outro aspecto interessante da técnica é a facilidade de preparação das amostras, já que não exige nenhum tipo de manipulação, um substrato recoberto com uma rede de nanofios, por exemplo, pode ser colocado diretamente nos equipamentos de medida.

Estudos por espectroscopia Raman baseiam-se, simplificada, na análise da radiação eletromagnética espalhada inelasticamente pelo material. Este espalhamento ocorre devido à interação da radiação incidente com os fônons ópticos e acústicos do material, ou seja, com os quanta de vibração da rede do cristal com íons vizinhos movendo-se fora de fase.

A partir do que pôde ser observado da estrutura dos nanofios por HRTEM, tornou-se interessante fazer um estudo complementar no que diz respeito à camada amorfa/policristalina e pelas vantagens citadas, foi utilizada a espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas nas mesmas amostras estudadas anteriormente e usando na configuração de micro Raman; a luz espalhada foi dispersada por um monocromador triplo e registrada por uma câmera CCD resfriada com nitrogênio líquido.

Para excitação, foi usado um laser de linha de Ar<sup>+</sup> de 514,5nm. Como as amostras estudadas apresentaram uma grande densidade de nanofios, alguns destes ficam suspensos por outros, resultando num contato térmico ruim entre as nanoestruturas e o substrato. Desta forma, qualquer excesso de energia fornecido pela fonte de excitação poderia levar ao aquecimento dos nanofios. De maneira a evitar que isto ocorresse durante os ex-

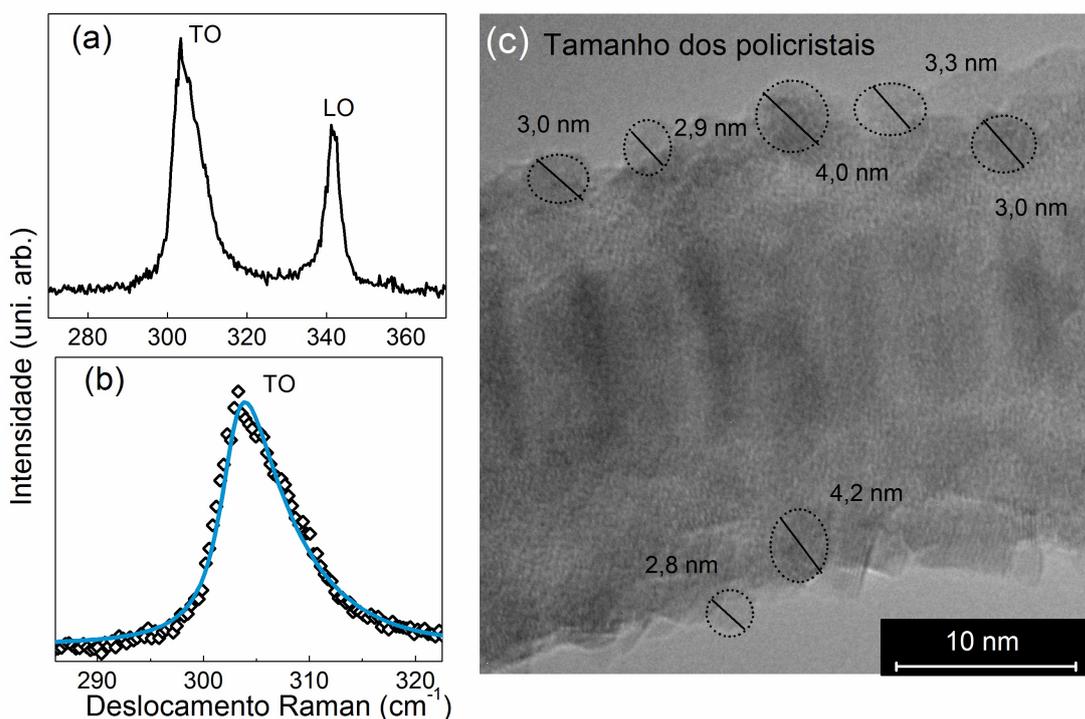


Figura 13: (a) Espectro Raman de um conjunto de nanofios de InP exibindo os picos TO e LO, sendo que o primeiro apresenta uma linha de forma assimétrica com alargamento em direção a maiores números de onda. (b) Curva experimental (linha preta) ajustada ao espectro Raman teórico (linha cinza) calculado usando a Eq.4. (c) Imagem por HRTEM de um nanofio de InP, mostrando fronteiras entre domínios cristalinos que podem impedir a propagação de fônons com simetrias definidas.

perimentos, a potência do laser foi mantida abaixo de 1 mW. A configuração experimental adotada corresponde a uma resolução espectral de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Os estados de energia dos fônons ópticos fornecem a curva de dispersão de fônons para um material que mostra todas as frequências de vibração possíveis para a estrutura cristalina do material, assim é possível identificar os componentes de uma amostra através da espectroscopia Raman.

A curva de dispersão fornece vários modos vibracionais, no entanto, nem todos são observados nos experimentos de espectroscopia Raman, pois na interação da luz incidente com as vibrações da rede, ocorre a transferência de *momentum* do fóton para o fônons e, como o momento do fóton é muito pequeno, o do fônons também será. Isto limita os modos vibracionais para aqueles correspondentes ao centro da primeira Zona de Brillouin, ou seja, com *momenta* próximo de zero [70, 71].

O espectro Raman obtido diretamente do conjunto de nanofios de InP, nos substratos onde ocorreu o crescimento, é apresentado na Figura 13(a), no qual pode-se observar a presença de dois picos bem definidos, sendo que o primeiro, centrado em  $303 \text{ cm}^{-1}$  corresponde aos fônons do modo transversal óptico (TO), e o segundo, centrado em  $342 \text{ cm}^{-1}$ , aos fônons do modo longitudinal óptico (LO) da estrutura *zinc blend* do InP.

Quando os fônons se propagam ao longo de um grande monocristal, o comprimento de localização descrito pode ser considerado infinito e o pico Raman correspondente apresentará uma curva com forma perfeitamente simétrica. Por outro lado, quando há presença de defeitos e imperfeições na estrutura cristalina, a periodicidade da rede é quebrada, causando uma variação nos modos vibracionais de uma região para outra na amostra, ou seja, os fônons podem ficar restritos a uma região pelo fato de não poderem se propagar segundo o mesmo modo vibracional. Essa restrição na localização do fônion leva a uma quebra na conservação do *momentum* pelo aumento em sua incerteza, fazendo com que fônons com *momenta* maiores que zero próximos ao ponto  $\Gamma$  sejam envolvidos no processo de espalhamento Raman.

Observando o pico TO, nota-se que claramente que há uma linha com forma assimétrica, com alargamento em direção aos números de onda maiores. A presença de picos TO com formas assimétricas no espectro Raman medido em nanoestruturas de InP é comumente atribuído à ativação de fônons TO com *momenta* maior que zero [72] citada. Neste contexto, a característica assimétrica do pico TO na Figura 13 leva a afirmar que os fônons ópticos encontram-se fortemente localizados nos nanofios. Fazendo uma análise das imagens de HRTEM, tem-se que a principal origem da localização do fônion deve estar associada aos domínios policristalinos presente na casca dos nanofios.

Uma vez que os fônons TO do InP exibem uma relação de dispersão positiva, a relaxação da regra de seleção  $q = 0$  permitirá que fônons com número de onda maiores participem do espalhamento Raman resultando num pico com forma assimétrica alargada para maior número de onda. A intensidade Raman consequente pode ser calculada pela expressão, baseada no modelo proposto por Richter, Wang e Ley [73], com as funções de onda dos fônons parcialmente confinados numa região do cristal:

$$I(\omega) \propto \int \exp\left(\frac{-q^2 L_c^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}. \quad (4)$$

Nesta equação,  $q$  é o vetor de onda do fônion  $\omega(q)$  é a curva de dispersão do fônion,  $\Gamma$  é a largura natural da onda e  $L_c$  é o comprimento de localização dos fônons ópticos.

A equação 4 foi usada para calcular o espectro Raman teórico na região do ramo TO e com o ajuste das variáveis foi possível determinar a curva teórica que melhor descreve o espectro Raman experimental e, assim, obter o comprimento de localização  $L_c$ , indicando o diâmetro da região de confinamento dos fônons. A curva de dispersão de fônons  $\omega(q)$  necessária ao cálculo foi tomada da referência [74].

A Figura 13 mostra o melhor ajuste obtido entre os dados experimentais (linha preta) e teóricos (linha cinza). Como resultado desta análise, foi determinado que os fônons ópticos nos nanofios estão localizados em extensões espaciais  $L_c = 3$  nm, o que é da mesma ordem dos diâmetros aproxi-

mados dos domínios na região policristalina dos nanofios, como ilustrado na Figura 13(c), corroborando a proposta da origem do efeito de localização dos fônons devido à desordem estrutural presente nas amostras.

## Parte III

### DISPOSITIVOS DE NANOFIOS

Como uma consequência do crescimento resultar em amostras homogêneas e uniformemente cobertas por uma espessa camada de nanofios, tornou-se interessante e viável a fabricação de dispositivos eletrônicos. Três tipos diferentes de dispositivos foram construídos, sendo o primeiro deles baseado em um único fio e os outros dois em redes de nanofios. As propriedades eletrônicas foram estudadas por meio de medidas de corrente-voltagem, resistência em função da temperatura e corrente termicamente estimulada, resultando em dados compatíveis entre cada tipo de dispositivo que mostram a forte influência de estados localizados. Para complementar as informações obtidas pelo estudo do mecanismo de transporte, foram feitas medidas de fotocondutividade e fotoluminescência, mais uma vez evidenciando o papel fundamental dos estados localizados na definição das propriedades dos nanofios.

## PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

---

### 4.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE

Cristais perfeitos possuem átomos idealmente distribuídos numa estrutura tridimensional periódica, no entanto, em sistemas práticos sempre há alguma forma de desordem, ou seja, existem defeitos estruturais como vacâncias, deslocamentos, etc. Estes defeitos podem ser descritos principalmente pelo espalhamento de elétrons de um estado a outro; porém, certos defeitos podem introduzir novos níveis eletrônicos no *gap* de energia, fazendo com que a perfeita periodicidade cristalina seja destruída, pois num sítio atômico particular, o potencial da rede cristalina não será mais regular. Estes níveis são chamados estados localizados. [75, 76]

Na discussão seguinte a densidade de defeitos será considerada pequena de forma que cada defeito possa ser tratado independentemente dos outros. As funções de onda associadas a estes defeitos pontuais possuem uma forma geral

$$\psi \propto e^{-\alpha r}, \quad (5)$$

representando estados localizados cujas funções de onda caracterizadas no espaço pelo comprimento de localização  $\alpha^{-1}$ , onde  $r$  é a coordenada espacial. Esta extensão aumenta de acordo com o grau de desordem presente no sistema, de acordo com a Figura 14: quanto maior a desordem, maior será o número de estados localizados.

Num material com um grande número de defeitos, há muitos estados localizados nos quais um portador livre pode ser aprisionado e, como estes estados não estão conectados no espaço real, os elétrons precisam "saltar" para passar de um estado a outro, assim, uma vez aprisionado num estado de defeito, o portador tem diversas possibilidades para continuar o movimento. A Figura 15 ilustra os três principais mecanismos de condução que podem ocorrer no sistema em questão.

No primeiro, a energia térmica do sistema pode ser suficiente para levar o portador até os estados não localizados, acima da borda de mobilidade, sendo a maior parte deles a partir de estados no nível de Fermi ou próximos a ele. Nestes estados o portador poderá mover-se livremente como num material cristalino, mas com uma taxa de espalhamento muito mais alta. No entanto, após um pequeno intervalo de tempo, este portador será aprisionado novamente e tornar-se-á efetivamente imóvel, não mais contribuindo para a condução no material. O número de portadores excitados acima da

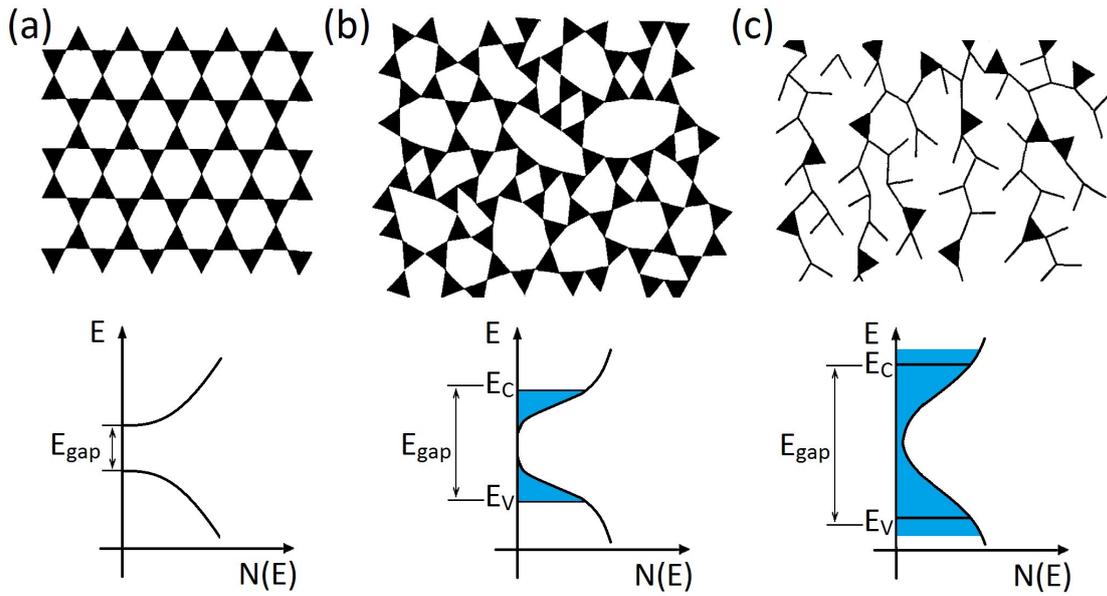


Figura 14: Modelos da desordem e das bandas de energia (abaixo) num material (a) cristalino, (b) desordenado e (c) amorfo. As regiões preenchidas correspondem aos estados localizados.  $E_c$  e  $E_v$  são as bordas de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da referência [77]

borda de mobilidade será, aproximadamente (considerando o caso dos elétrons como portadores) [76]

$$n = k_B T N(E_c) \exp\left(\frac{-(E_c - E_f)}{k_B T}\right), \quad (6)$$

onde  $E_c$  é a borda de mobilidade da banda de condução e  $N(E_c)$  é a densidade de estados na banda de condução e os outros símbolos têm seu significado usual. Neste caso, a condutividade possui uma dependência exponencial simples com a temperatura, descrita pelo comportamento termicamente ativado [75]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-(E_c - E_f)}{k_B T}\right). \quad (7)$$

Este tipo de condução torna-se menos importante conforme a temperatura diminui, especialmente quando a energia de Fermi estiver distante da borda de mobilidade, o que comumente ocorre. Na maioria dos casos, a condução por bandas somente é significativa em altas temperaturas ou quando o material contém uma densidade de estados relativamente pequena [76].

O segundo processo ocorre por ativação térmica de um estado localizado para o estado mais próximo no espaço, acima do nível de Fermi e é

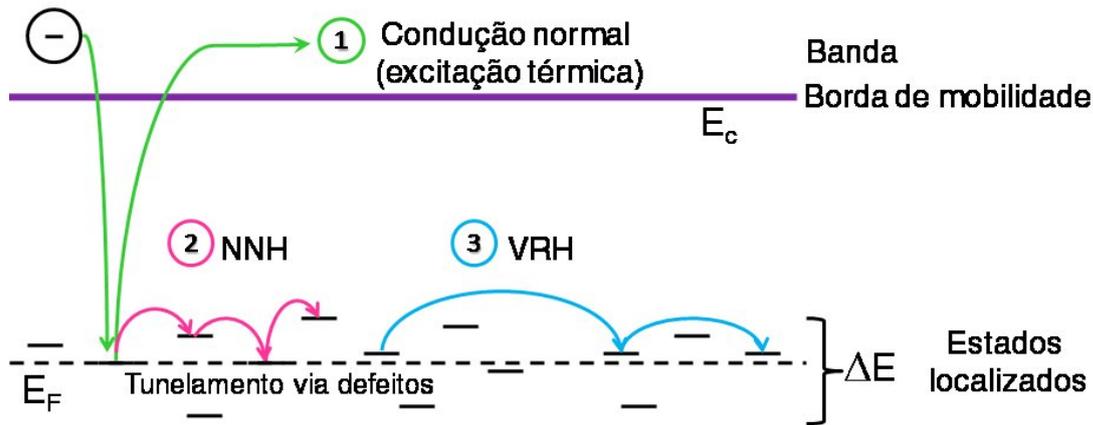


Figura 15: Mecanismos de condução ilustrados para um elétron, com processos similares para buracos: (1) excitação térmica (2) *hopping* entre vizinhos próximos (NNH) e (3) *hopping* de alcance variável (VRH).

possível quando as extremidades das bandas têm uma densidade de estados suficientemente alta.

A probabilidade de um portador saltar de um estado ocupado para um não ocupado, separados por uma distância  $r$ , depende da sobreposição da função de onda dos dois estados e da dispersão  $\Delta E$  da energia dos estados localizados. Esta probabilidade é dada por

$$P \propto \exp\left(-2\alpha r - \frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (8)$$

onde  $\alpha^{-1}$  é o comprimento de localização, caracterizando a extensão espacial da função de onda. De acordo com esta equação, no caso em que  $\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 2\alpha r$ , a probabilidade  $P$  de salto será máxima para uma distância  $r$  mínima, ou seja, os portadores saltam de um estado para outro estado vizinho mais próximo, o que caracteriza o regime de *hopping* entre vizinhos próximos (NNH - *nearest neighbor hopping*). A condutividade também é dada por saltos termicamente excitados, sendo caracterizada por uma energia de ativação constante

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (9)$$

Neste caso,  $\Delta E$  pode ser interpretada como a energia necessária para o portador superar o potencial de Coulomb que existe entre os estados [78]. O *hopping* entre vizinhos próximos é dominante quando quase todos os estados forem fortemente localizados e por isso tem sido usado para explicar a condução de impurezas em semicondutores dopados. Porém, na maioria dos semicondutores desordenados, nos quais o nível de desordem não é tão alto

para levar à localização de todos os portadores, outro importante mecanismo de transporte aparece, o qual será tratado em seguida.

Quando  $\frac{\Delta E}{k_B T}$  não for desprezível comparado a  $2\alpha r$ , o que ocorre em baixas temperaturas ou para grandes dispersões de energia, a probabilidade de *hopping* será máxima quando o termo  $-2\alpha r - \frac{\Delta E}{k_B T}$  for mínimo, ou seja,

$$\frac{d}{dR} \left[ 2\alpha r + \frac{3}{4\pi r^3 N(E) k_B T} \right] = 0, \quad (10)$$

ou, de forma simples,

$$r_m = \left( \frac{9}{8\pi N(E) \alpha k_B T} \right)^{1/4}. \quad (11)$$

Levando em conta a densidade de estados para uma partícula num sistema tridimensional tem-se uma relação entre a distância de *hopping*  $r$  e  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \frac{3}{4\pi r^3 N(E_f)}. \quad (12)$$

Assim, usando as equações (12) e (11) na equação da condutividade, obtemos

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( \frac{T}{T_{1/4}} \right)^{1/4}, \quad (13)$$

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.

Para finalizar e levar em conta as montagens experimentais, a resistividade ( $\sigma^{-1}$ ) pode ser escrita como

$$\rho = \rho_0 \exp \left( \frac{T_{1/4}}{T} \right)^{1/4}. \quad (14)$$

Este mecanismo é conhecido como *hopping* de alcance variável (VRH - *variable range hopping*) e foi introduzido por Mott [79], sendo o modo de transporte dominante em baixas temperaturas para sistemas com desordem, no qual o salto não ocorre entre os vizinhos mais próximos, pois segundo a eq. (8) é mais provável que o elétron vá a um estado mais afastado no espaço, mas que seja mais próximo em energia, de forma que a ativação por fônons não seja fundamental como nos casos anteriores [75].

Um ponto importante para a teoria do VRH é que a densidade de estados foi suposta constante ao redor do nível de Fermi. Isto se justifica

pelo fato de que a temperatura na qual o processo VRH é observado é pequena e que os estados eletrônicos são uniformemente distribuídos.

Para que a teoria de Mott seja válida, o elétron deve saltar uma distância média  $R_{\text{hop}}$  maior que a separação da impureza vizinha mais próxima e consideravelmente maior que o comprimento de localização  $\alpha^{-1}$  [78]:

$$R_{\text{hop}} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{9}{8\pi}\beta\right)^{1/4} \left(\frac{T_{1/4}}{T}\right)^{1/4}, \quad (15)$$

onde  $\beta$  é uma constante que depende da dimensionalidade do sistema e neste caso tridimensional foi adotado o valor encontrado na literatura de 5.7 [78]. Seguindo os mesmos passos, obtém-se para sistemas bidimensionais a dependência da resistividade em relação à temperatura que pode ser colocada na forma [79]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{1/3}}{T}\right)^{1/3}. \quad (16)$$

Analogamente para o caso unidimensional:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{1/2}}{T}\right)^{1/2}. \quad (17)$$

Assim, a forma geral pode ser escrita com um expoente  $m = \frac{1}{1+d}$ , onde  $d$  é a dimensionalidade.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_m}{T}\right)^m. \quad (18)$$

Pela eq. (18) vê-se que a forma da dependência da resistência / resistividade para um sistema desordenado é bastante diferente da forma exponencial simples para o mecanismo de ativação térmica comumente observado em semicondutores. Este fato é um bom ponto de partida para a determinação do mecanismo de transporte num material.

## 4.2 CONTATO METAL-SEMICONDUCTOR

O contato metal-semicondutor (MS) foi descrito por Braun [80] em 1874, que observou a primeira evidência da natureza assimétrica da condução elétrica entre contatos metálicos e semicondutores tais como cobre e sulfeto de ferro, sendo um importante objeto de estudo e motivo de grande interesse para os dispositivos eletrônicos, pois trata-se da forma de conexão do material semicondutor com o mundo externo, permitindo também a formação das interconexões entre dispositivos dentro de um circuito integrado.

O contato *MS* constitui-se numa parte intrínseca de diversos dispositivos, podendo apresentar uma dependência linear e simétrica da corrente em função da tensão com baixa resistência (comportamento ôhmico) ou uma dependência não linear da corrente em função da tensão, característica de um diodo (comportamento retificador).

Em 1938 Schottky e Mott, independentemente, mostraram que a retificação de corrente poderia ser explicada supondo que os elétrons passem sobre uma barreira de potencial através de processos de emissão termicamente estimulada [81, 82]. Segundo Mott, a barreira de potencial é devida à diferença entre a função do trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor, supondo que a região da barreira (interface *MS*) estivesse desprovida de portadores de forma que o campo elétrico fosse constante e o potencial eletrostático variasse linearmente com a distância.

Diversos dispositivos atuais são baseados em contatos *MS* com características como as definidas por Schottky e Mott. O estudo destas barreiras, bem como do processo de formação é fundamental para o desenvolvimento e entendimento de novos materiais com aplicações tecnológicas. Tratando-se de dispositivos baseados em nanofios, é muito comum obter dois contatos Schottky devido às condições de superfície que influenciam enormemente as propriedades do semicondutor [83]. Para entender o processo de condução de corrente em contatos Schottky, é necessário entender como se dá a formação da barreira Schottky e como ela afeta as propriedades do dispositivo.

#### 4.2.1 Formação da barreira Schottky

Para estudar a formação da barreira Schottky, supõe-se inicialmente que o metal e o semicondutor estão eletricamente neutros e separados um do outro. O diagrama de bandas para um semicondutor do tipo-n, com uma eletroafinidade menor que a função trabalho do metal, é mostrado na Fig.16(a), além disso supõe-se que não há estados de superfície presentes <sup>1</sup>.

Ao conectar o metal e o semicondutor haverá então um fluxo de elétrons para o metal e assim os níveis de Fermi de ambos serão forçados a coincidir, como apresentado na Fig.16(b). Quando os elétrons são forçados a ir para o metal, restam no semicondutor doadores ionizados positivamente, que irão ocupar uma camada de espessura considerável chamada de região de depleção indicada por  $w$  na Fig.16(b). [85]

As energias de Fermi longe da interface continuam as mesmas e surge um campo elétrico na interface, causada pela carga negativa na superfície do metal balanceada pela carga positiva no semicondutor. A diferença  $V_i$  entre os potenciais eletrostáticos nas superfícies do metal e do semicondutor é dada por  $V_i = \delta \varepsilon_i$ , onde  $\delta$  é a separação entre os sólidos e  $\varepsilon_i$  o campo elétrico na região de *gap*. Se o metal continuar sendo aproximado do semicondutor,  $V_i$

<sup>1</sup> São formados, de maneira geral, quando a estrutura atômica e química do semicondutor não coincide com a do metal, assim, dipolos elétricos formar-se-ão na interface modificando a altura de barreira na junção.

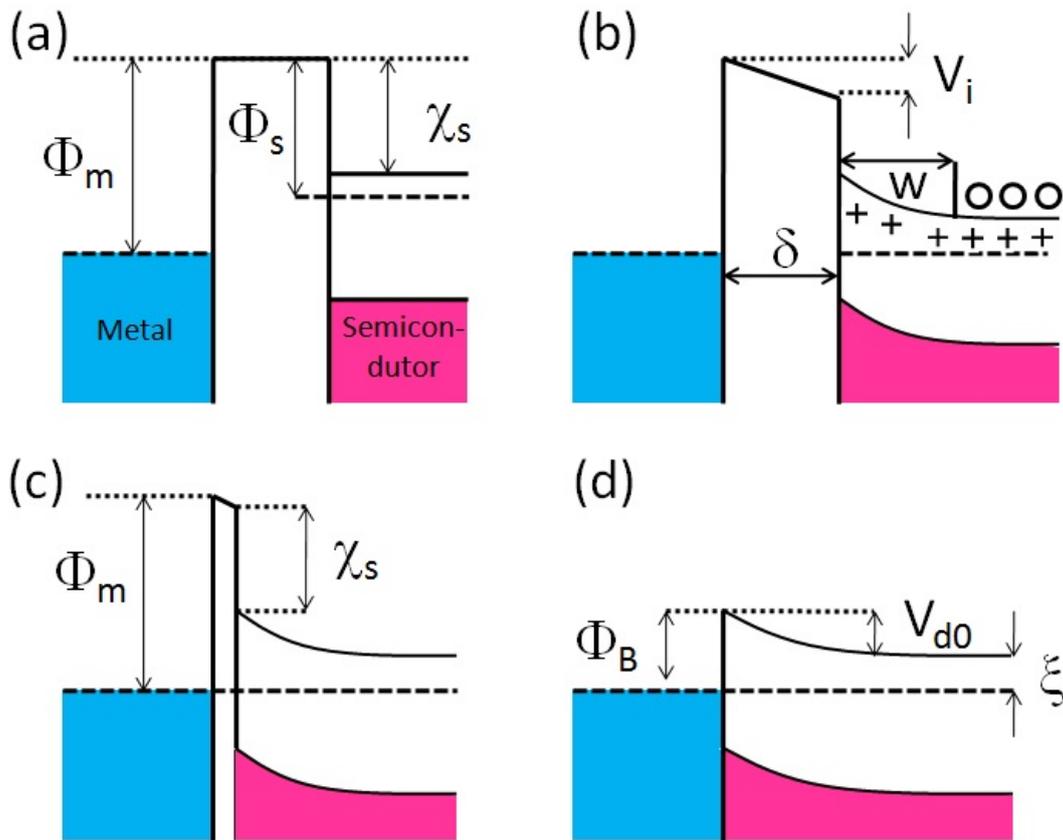


Figura 16: Formação de uma barreira entre um metal e um semiconductor, onde  $\Phi_m$  é a função trabalho do metal  $\chi_s$  a eletroafinidade do semiconductor,  $V_i$  a diferença entre os potenciais eletrostáticos nas superfícies do metal e do semiconductor,  $V_{bi}$  o potencial intrínseco e  $w$  a largura da região de depleção. Em (a) ambos eletricamente neutros e isolados, (b) eletricamente conectados, mas separados por uma distância  $\delta$ , (c) separados por uma pequena distância, (d) em total contato. O símbolo  $\circ$  denota elétrons na banda de condução, enquanto que o símbolo  $+$  denota íons doadores.

tenderá a zero e  $\epsilon_i$  permanecerá finito [Fig. 16(c)] e, quando finalmente metal e semiconductor forem colocados em contato [Fig. 16(d)], obtém-se o caso ideal para um contato metal-semiconductor. Pode-se ver pela figura que  $V_i$  tende a zero e que a altura da barreira,  $\Phi_B$ , medida em relação ao nível de Fermi é dada por [84]

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi_s, \tag{19}$$

onde  $\Phi_M$  é a função trabalho do metal e  $\chi_s$  é a eletroafinidade do semiconductor.

Na prática, tal contato ideal nunca é alcançado, como visto na Fig.16(d), pois geralmente há a presença de uma fina camada de óxido com espessura em torno de 5-20 Å, na superfície do semiconductor. O contato, na prática, é mais frequentemente obtido como na Fig.16(c) com o detalhe de que

a barreira apresentada na Fig. 16(c) é suficientemente estreita de forma que os elétrons possam tunelar facilmente através da interface; assim, considera-se que os diagramas apresentados nas Fig. 16(c) e (d) são praticamente indistinguíveis.

O modelo acima descreve a maneira como se forma a barreira numa junção metal-semicondutor. Quando isso ocorre tem-se um contato retificador, ou seja, haverá condução de corrente para uma polarização (direta) e em outra (reversa) a corrente será extremamente pequena. 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 superfície [85] 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 [84]. Supondo que exista uma pequena desordem na superfície do semicondutor (como aquela causada por uma pequena camada isolante, como por exemplo, um óxido), pode-se pensar numa distribuição de estados eletrônicos na interface entre o semicondutor e o metal. Esta distribuição é caracterizada por um nível neutro de potencial  $\phi_0$  (Fig. 17). Sem os estados de superfície, a quantidade de carga negativa na interface deve ser igual à carga gerada na superfície do semicondutor, pois a junção é eletricamente neutra. Na presença dos 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  $\phi_0$  estiver acima do nível de Fermi ( $E_F$ ), os estados terão uma carga total positiva e a carga da região de depleção deverá ser menor que no caso sem os estados.

Isso significa que a largura da região de depleção e a altura de barreira serão correspondentemente alteradas, o que tende a aproximar  $\phi_0$  e  $E_F$ , diminuindo ou aumentando a quantidade de carga positiva induzida na interface, de acordo com a relação entre  $\phi_0$  e  $E_F$ . Assim, os estados de superfície geram um comportamento de *feedback* negativo entre  $\phi_0$  e  $E_F$ . O processo de aproximação entre  $\phi_0$  e  $E_F$  é determinado pela densidade de estados de superfície por unidade de energia. Medindo  $\phi_0$  a partir do topo da banda de valência, a altura de barreira será dada pela equação

$$\phi_B \approx E_g - \phi_0, \quad (20)$$

onde  $E_g$  é o *gap* de energia. Esta equação é conhecida como limite de Bardeen [84], 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.

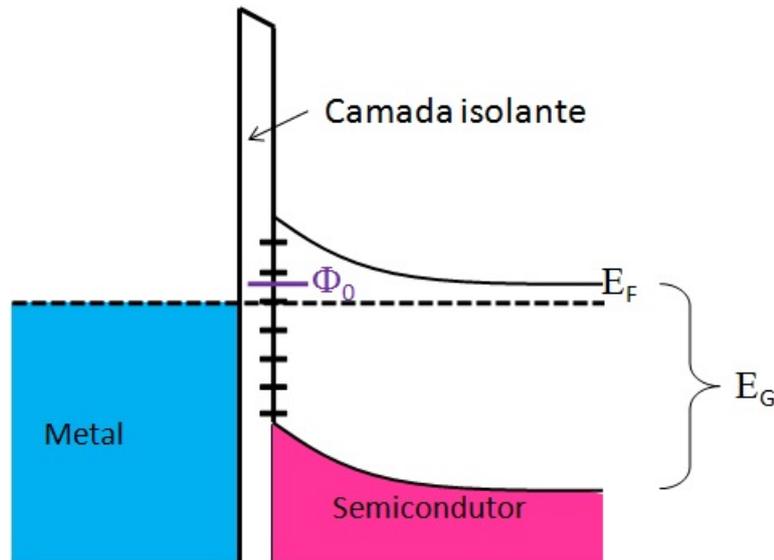


Figura 17: Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro  $\Phi_0$ .

#### 4.2.2 Junção linear ou ôhmica

No caso da eletroafinidade do semicondutor ser maior que a função trabalho do metal ( $\Phi_M < \chi_s$ ), temos que  $V_{d0} < 0$ . Na Figura 18 está representado o diagrama de bandas para este caso.

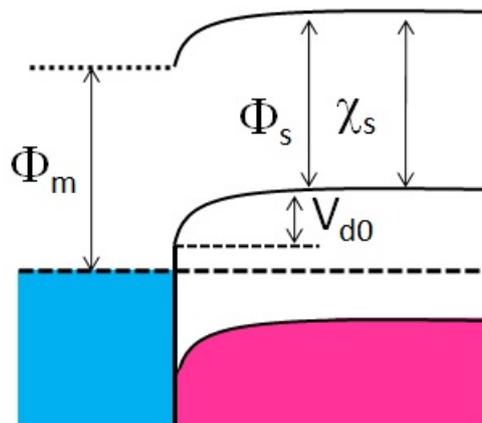


Figura 18: Diagrama de bandas de um contato ôhmico.

Pela análise do diagrama, observa-se a ausência da barreira de energia para os elétrons da banda de condução no semicondutor, assim como a redução da barreira de energia vista pelos elétrons do metal. Desta forma, a densidade de corrente será a mesma para polarização reversa e direta, caracterizando um contato ôhmico.

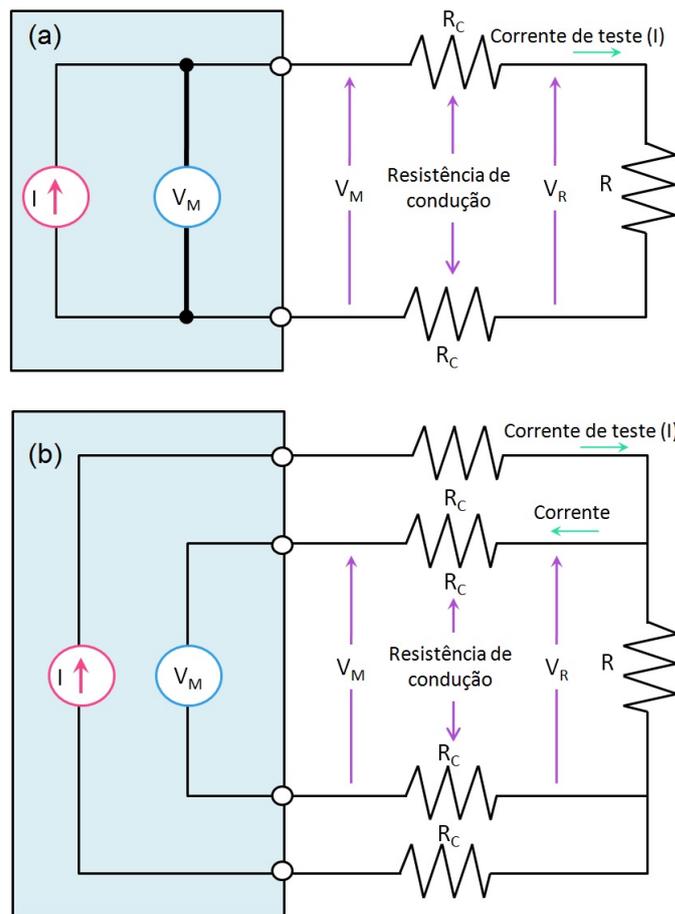


Figura 19: (a) Circuito esquemático de uma medida de duas pontas e (b) de uma medida de quatro pontas, onde as partes em azul ilustram a fonte de corrente e o voltímetro.

#### 4.3 SISTEMA DE MEDIDAS

Para determinar a resistência das amostras foram realizadas medidas em geometrias simples como a de duas pontas. Porém, no último tipo de dispositivo que será apresentado, foram feitas também medidas quatro pontas e assim, as principais diferenças entre esses tipos de medidas serão brevemente discutidas nesta seção.

Em sistemas de medidas de duas pontas a corrente de teste passa pelos contatos, pelos condutores (fios) de teste e pela resistência a ser medida, no caso, o(s) nanofio(s). A medida da queda de potencial na resistência utiliza os mesmos dois condutores por onde passa a corrente, conforme esquema mostrado na Figura 19(a).

Quando este método é aplicado em sistemas de baixa resistência, a resistência de condução, dada pela resistência dos contatos mais a resistências dos fios, é somada aos valores medidos, pois a corrente de teste gera uma queda de tensão, possivelmente significativa, ao passar pelos condutores de resistência ( $R_C$ ). Desta forma, a voltagem medida ( $V_M$ ) será diferente da voltagem relativa ( $V_R$ ), causando, erros na medida. As resistências dos fios

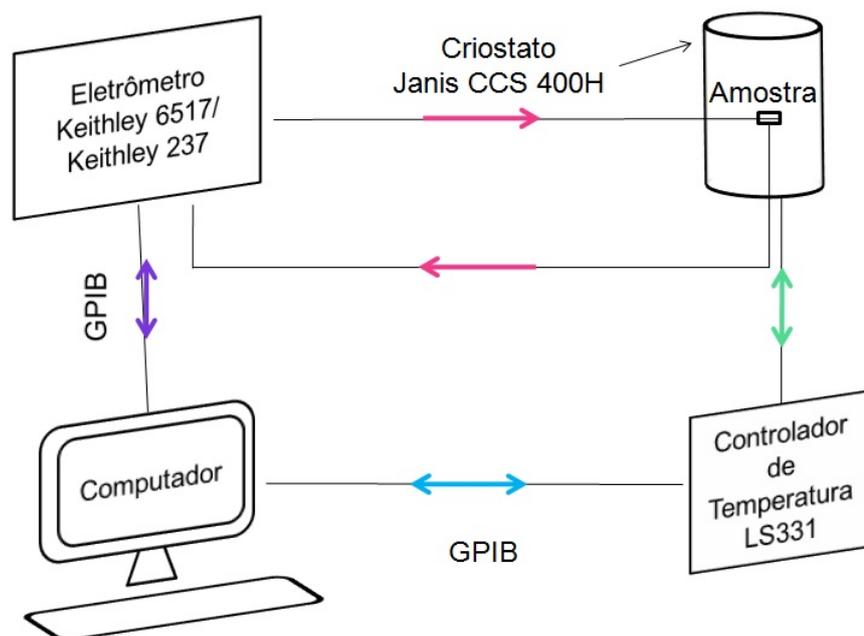


Figura 20: Sistema de medida usado para o estudo das propriedades eletrônicas das amostras.

somadas às resistências dos contatos são tipicamente da ordem de 10 a 100 m $\Omega$  e, portanto, quando a resistência  $R$  a ser medida estiver na faixa de 10 a 100 $\Omega$  será difícil obter valores precisos utilizando o método de duas pontas.

Por outro lado, o método de quatro pontas utiliza dois condutores pelos quais se aplica a corrente de teste e outros dois condutores pelos quais se mede a tensão gerada na resistência a ser medida, conforme circuito esquematizado na Figura 19(b). Neste caso, a corrente que passa pelos contatos e os fios condutores ligados ao voltímetro é suficientemente pequena para ser ignorada e, dessa forma, a queda da voltagem gerada será desprezível. Baseado nisso, a voltagem medida ( $V_M$ ) é aproximadamente igual à voltagem gerada no resistor  $R$  ( $V_R$ ). Sendo assim, o método de quatro pontas gera uma medida mais precisa e confiável para resistências da ordem de 10 a 100 $\Omega$ .

A Figura 20 apresenta uma ilustração da montagem feita para a realização das medidas de resistência em função da temperatura. Um eletrometro Keithley 6517 foi utilizado para todas as medidas de duas pontas, enquanto que para as de quatro pontas foi utilizado o modelo Keithley 237 que permite a configuração desejada sem a necessidade de outro equipamento.

#### 4.4 DISPOSITIVO DE UM ÚNICO NANOFIO

A importância de construir dispositivos de um único fio reside na investigação das propriedades fundamentais do material, de forma já exposta no Capítulo 1, por isso, foram feitas diversas tentativas de construção destes dispositivos, permitindo o estudo de algumas dessas propriedades.

Os dispositivos de um único nanofio foram fabricado via litografia ótica, seguindo o seguinte procedimento: os nanofios são transferidos

do substrato onde ocorreu o crescimento, para substratos de Si/SiO<sub>2</sub> (Silicon Sense, 500nm de SiO<sub>2</sub>) por contato mecânico. Então, em ambiente de sala limpa, espalha-se um filme de fotorresiste (Shipley 1805 ou AZ 5214) que é sensibilizado utilizando uma lâmpada ultravioleta (20μW /cm<sup>2</sup>), impressionando o padrão da máscara, ilustrado na Figura 21(a), para, em seguida, proceder-se à revelação do filme de fotorresiste, definindo o padrão. Em sequência, as amostras são colocadas numa evaporadora Edwards Auto 306 e é depositada uma camada metálica do material desejado para fazer o contato elétrico com o nanofio e, após o processo de *lift-off* (a remoção de todo o fotorresiste), o padrão impresso é obtido, como o mostrado na Figura 21(b).

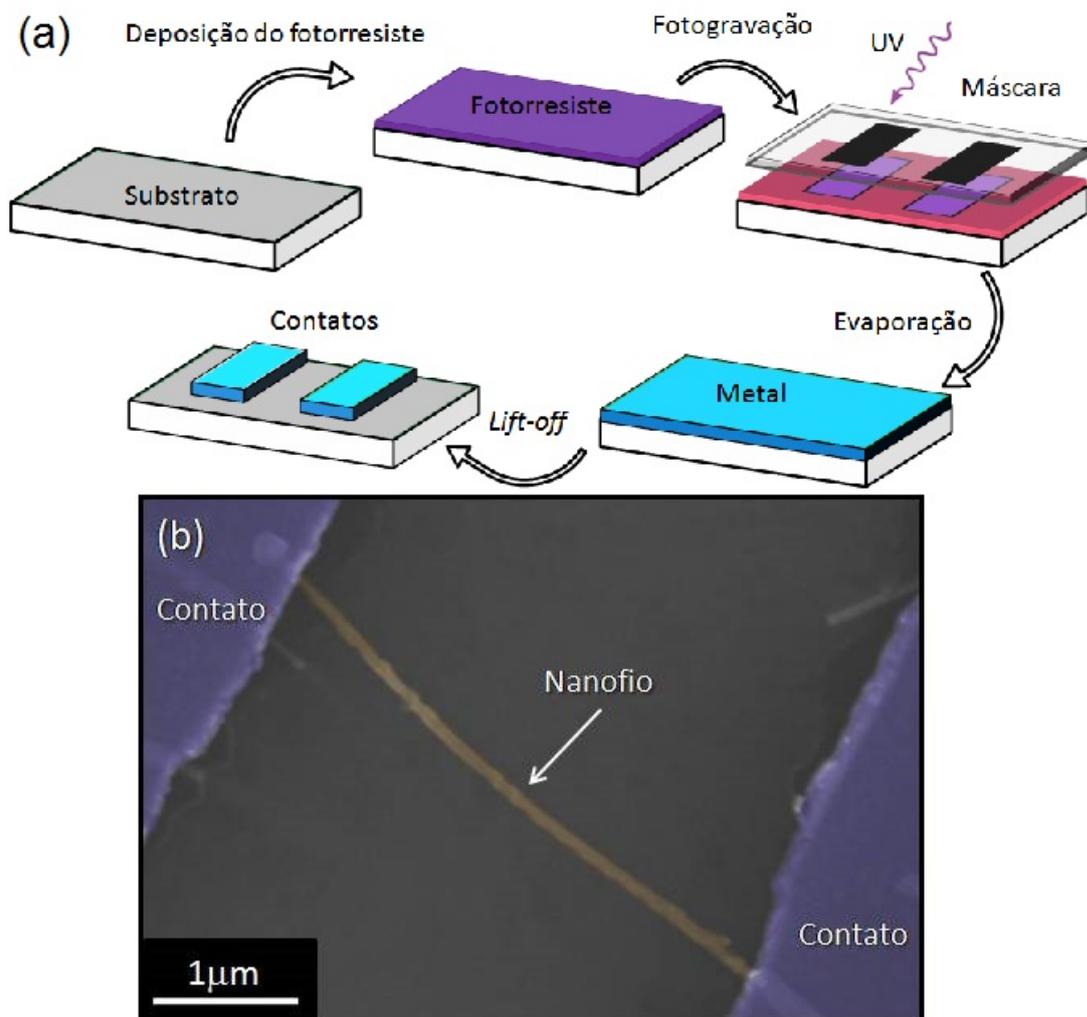


Figura 21: (a) Dispositivo de um fio fabricado sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> com contatos de titânio. (b) Detalhe das trilhas metálicas do padrão transferido pela máscara. (c) Imagem de SEM de um dispositivo de um único nanofio de InP, fabricado pelo processo de fotolitografia descrito, com contatos de titânio (em azul) e espaçamento entre trilhas de 5 μm.

Fabricados os dispositivos, o primeiro passo foi testar os contatos num micromanipulador (The Micromanipulator, Model 6100 Probe Sta-

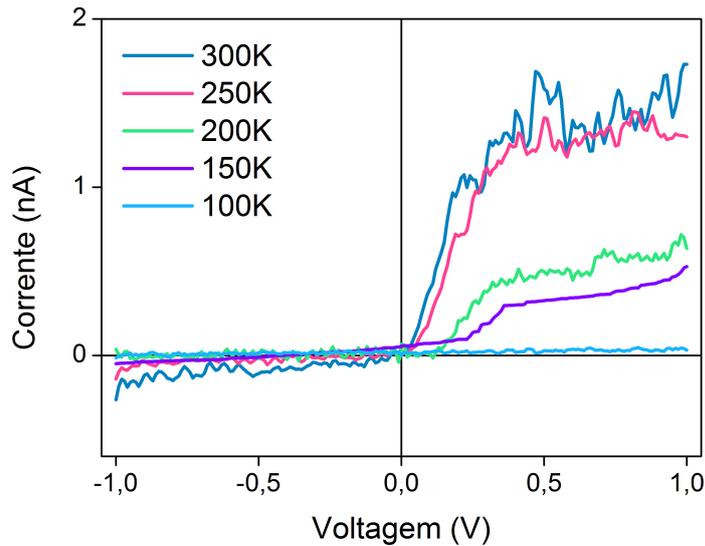


Figura 22: Curvas corrente-voltagem para dispositivo de um único nanofio com contatos de titânio em temperaturas de 100 a 300 K.

tion) medindo a corrente em função da tensão aplicada e observando se há resposta da amostra e se o nível de corrente está de acordo com o esperado, isto é, da ordem de nA, pois durante o processo de *lift-off* pode ocorrer a formação de curto-circuitos pela presença de alguma porção de metal que não foi totalmente desprendida. Nestes testes utiliza-se normalmente uma tensão de 1 V para que não haja risco de danificar o nanofio. As amostras que tiveram o comportamento esperado foram então separadas e depois analisadas por MEV para confirmar se a resposta observada era realmente devida a um nanofio.

Após os procedimentos descritos, os dispositivos foram colocados num criostato de ciclo fechado de hélio trabalhando em pressões menores que  $10^{-6}$  Torr (Janis Research, CCS 400H) e medidas de corrente-voltagem foram realizadas utilizando um eletrômetro em temperaturas de 300, 250, 200, 150 e 100 K.

As curvas obtidas são apresentadas na Figura 22 na qual pode-se notar uma assimetria em relação à voltagem aplicada, apresentando uma barreira de potencial (barreira Schottky), devida ao contato metal-semicondutor, diferente para polarização direta e reversa. Apesar de os contatos serem do mesmo metal, irregularidades, defeitos ou desordem podem gerar estados localizados na superfície [85] e que alteram a dependência ideal da barreira com a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor [84, 83].

Para analisar o mecanismo de transporte dominante, foi medida a resistência em função da variação da temperatura, cujo resultado é apresentado na Figura 23(a), o que mostra um comportamento típico de um semicondutor, uma vez que a resistência diminui com o aumento da temperatura. A partir destes dados foi determinado o mecanismo de transporte atuando no nanofio por meio do ajuste da curva com as equações apresentadas na seção 4.1 deste capítulo. Na Figura 23(b) está o ajuste da curva experimental com

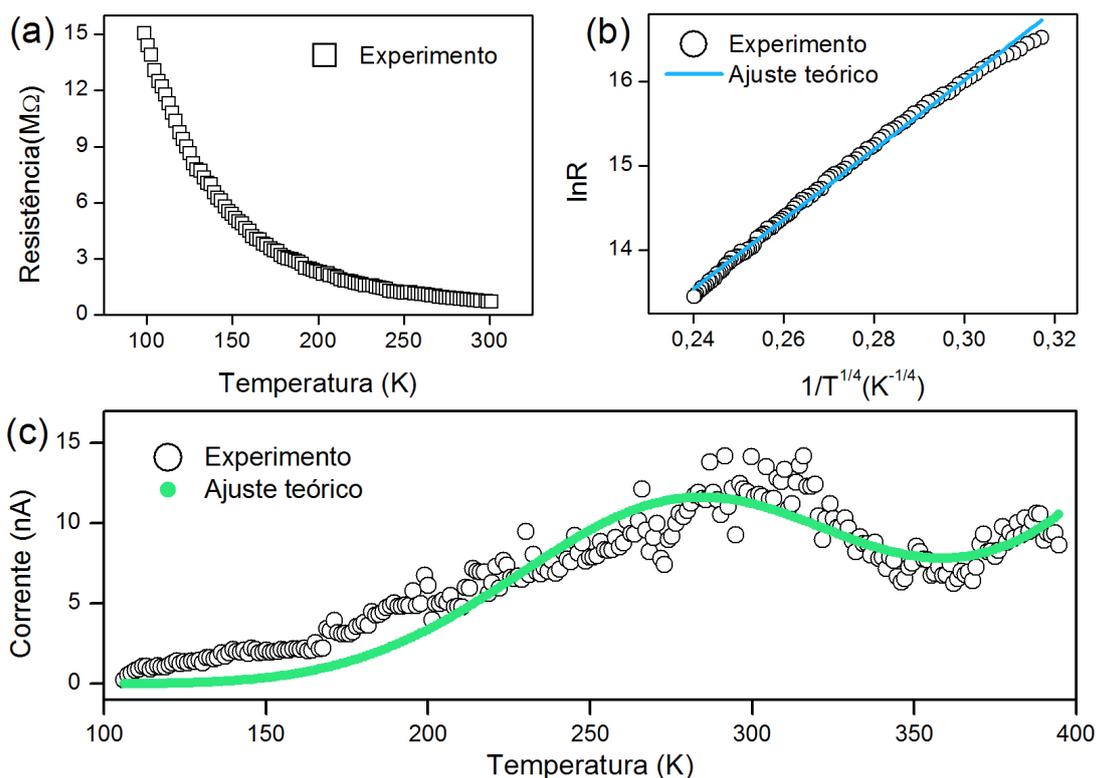


Figura 23: (a) Resistência em função da temperatura exibindo um comportamento semiconductor. (b) Curva experimental ajustada ao mecanismo VRH. (c) Medida de corrente termicamente estimulada ajustada ao modelo teórico.

a previsão teórica para transporte pelo mecanismo VRH, indicando também a presença de uma desordem. Usando este ajuste, foi calculada a distância média de *hopping* de 19 nm para temperatura de 250 K (temperatura máxima em que a excitação térmica não afetou a predominância do mecanismo VRH); esta é a distância típica que o portador salta para passar de um estado a outro e, sendo menor que as dimensões do nanofio (largura entre 80 e 100 nm, comprimento maior que 5  $\mu\text{m}$ ), indica que o sistema pode ser tratado como um sistema tridimensional.

Como uma consequência do processo VRH ser o mecanismo de transporte dominante, os estados localizados devem ser o fator principal para a contribuição na corrente elétrica das amostras. A influência observada dos estados localizados é tão forte que mesmo as temperaturas próximas à ambiente, que normalmente são muito elevadas para a observação deste mecanismo, não foram suficientes para afetar o transporte de maneira significativa.

Visando a verificação direta da presença destes estados atuando como armadilha de portadores, medidas de corrente termicamente estimulada (TSC) foram realizadas também num criostato de ciclo fechado de hélio. Neste procedimento, a amostra foi irradiada por um laser vermelho (660 nm) e resfriada até 100 K, estimulando, dessa forma, os portadores aprisionados em níveis dentro do *gap* de energia proibida. Se houver algum centro de aprisionamento de elétrons com energia acima do nível de Fermi normal no escuro, então os elétrons aprisionados estarão num estado de não equilíbrio, assim a

sua taxa de excitação dependerá sobretudo da energia de fônons disponível na rede [86].

Dessa forma, depois de remover o estímulo óptico, as armadilhas serão esvaziadas para a banda de condução com o aumento da temperatura, produzindo aumentos temporários na corrente elétrica. Conforme o número de estados de armadilha preenchidos diminui com o tempo e não há mais injeção de portadores devido à barreira Schottky, o excesso de condutividade apresenta pontos de máximos. No caso das amostras, picos foram observados com centros em torno de 300 K e 370 K, como mostrado na Fig.23(c). Estes dados foram ajustados à equação [87]

$$I_{TSC}(T) = I_0 N_{C,V} \exp \left( -\frac{\Delta E}{k_B T} - \frac{1}{N_T \beta \tau} \int_{T_0}^T N_{C,V} \exp \left( -\frac{\Delta E}{k_B T} \right) dT \right), \quad (21)$$

onde  $I_0$  está relacionado às propriedades das armadilhas,  $N_{C,V}$  é o número de estados na banda de condução (valência),  $\tau$  é o tempo de vida do portador,  $N_T$  é o número de armadilhas,  $\Delta E$  é a energia de ativação necessária para liberar os portadores aprisionados,  $T_0$  é a temperatura de preenchimento e  $\beta$  é a taxa de aquecimento usada no experimento.

A curva verde na Figura23(c) representa o ajuste para este modelo, com boa concordância entre os pontos experimentais e teóricos em toda a faixa de temperatura ( $100 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ ), mostrando a presença de níveis adicionais em torno de  $115$  and  $270 \pm 10 \text{ meV}$ . Na literatura, energias de ativação de  $120 \text{ meV}$  e  $270 \text{ meV}$  para buracos em armadilhas foram relatadas para InP *bulk* e foram associadas a defeitos nativos na estrutura cristalina, tais como vacâncias [88, 89].

#### 4.5 DISPOSITIVO TIPO SENSOR - 1

Como já foi discutido no [Capítulo 1](#), dispositivos tipo sensor, isto é, formado por uma grande quantidade de nanofios, são vantajosos em relação a dispositivos de um único fio em alguns aspectos, como a praticidade, facilidade e rapidez com que podem ser fabricados, o que os torna muito úteis principalmente quando visam aplicações práticas.

A primeira forma de fabricação destes dispositivos foi crescer uma camada de nanofios sobre um substrato isolante e evaporar contatos metálicos diretamente sobre essa camada, usando uma máscara de sombra, de forma que a corrente elétrica entre os eletrodos seja transmitida pelos nanofios e pelas junções entre estes.

Para entender melhor como, de fato, ficam os nanofios da região onde o metal de contato foi evaporado, foram feitas análises de SEM em diversos dispositivos. A Figura24(a) mostra uma imagem de SEM de baixa ampliação da visão lateral do substrato contendo a camada de nanofios e os contatos metálicos com  $500 \mu\text{m}$  de diâmetro cada, identificados pela região mais clara. Em Figura24 (b), tem-se a visão frontal da camada de nanofios e dos contatos da amostra correspondente à fotografia apresentada no detalhe.

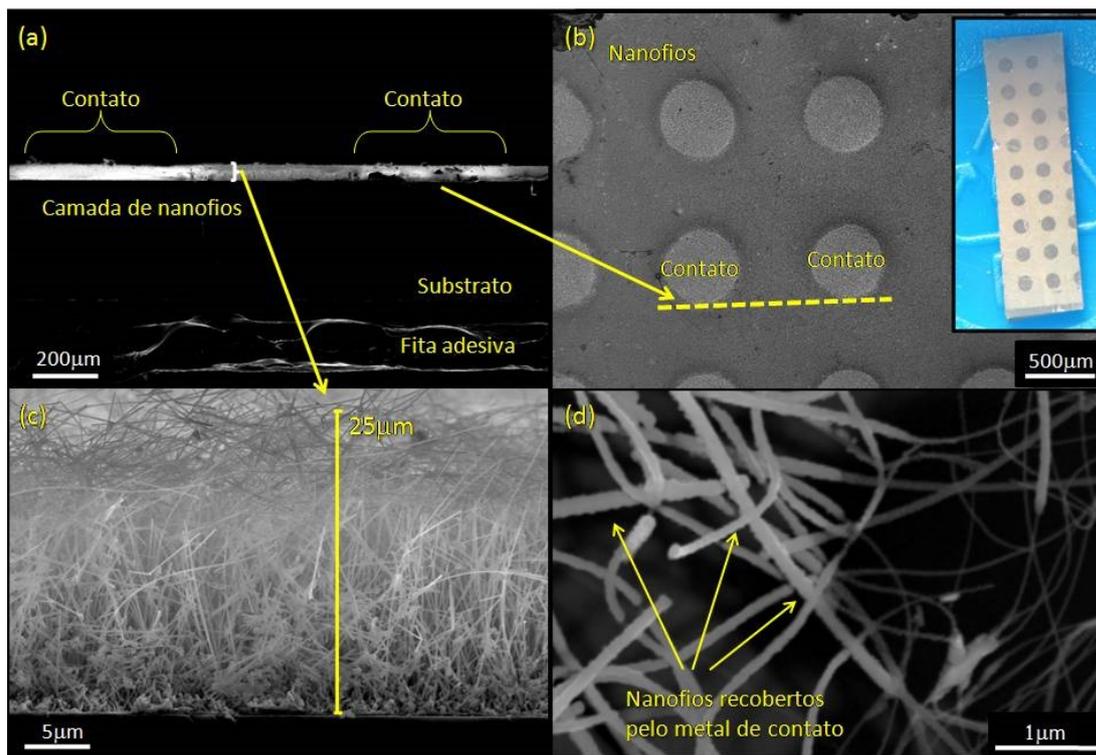


Figura 24: (a) Imagem de SEM de baixa resolução mostrando a vista lateral de um substrato contendo uma camada de nanofios e contatos metálicos evaporados usando uma máscara de sombra. (b) Imagem de baixa resolução mostrando a visão frontal do dispositivo mostrado no detalhe. Os círculos são as regiões com metal depositado sobre os nanofios. (c) Visão lateral com mais resolução mostrando a espessura de  $25\mu\text{m}$  da camada de nanofios. (d) Detalhe de uma região da amostra onde é possível observar a diferença entre os nanofios com e sem recobrimento metálico.

A camada de nanofios fora da região dos contatos é mostrada com maior ampliação em Figura 24 (c), na qual pode-se notar uma espessura em torno de  $25\mu\text{m}$ , que se mostrou uniforme por toda a lateral do substrato. Outras amostras foram analisadas e as espessuras de todas as camadas de nanofios observadas foram em torno de  $20\mu\text{m}$ , mostrando um resultado bastante satisfatório para os dispositivos. Já em Figura 24 (d) é mostrada a diferença entre os nanofios contendo um recobrimento, por conta da evaporação do metal de contato, e os nanofios da forma em que foram crescidos.

Normalmente, para realizar o estudo das propriedades eletrônicas, o suporte para medidas e os eletrodos da amostra são conectados por fios de ouro colados com tinta prata comercial (Ticon 90701), gerando a possibilidade de os contatos estarem sendo feitos, não pelo metal evaporado, mas sim pela tinta prata. Assim, visando analisar o funcionamento dos contatos elétricos construídos desta maneira, foram feitos testes num micromanipulador medindo curvas I-V nas amostras depois da evaporação dos contatos, com e sem o uso de cola prata.

A Figura 25 mostra dois dispositivos no qual este teste foi feito, no primeiro foram utilizados contatos de antimônio, obtendo um comporta-

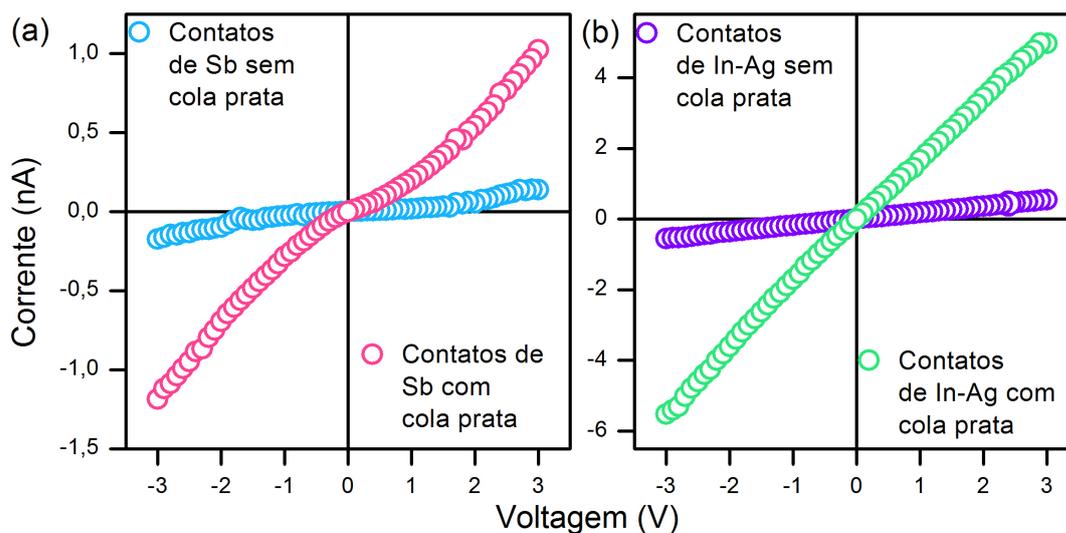


Figura 25: Curvas I-V para dispositivos com contatos de antimônio e índio-prata sem cola prata, com cola prata e a comparação entre as duas.

mento Schottky, como mostrado em 25(a). Após estas medidas, colocou-se tinta prata nos contatos e as medidas foram repetidas, resultando na curva exibida em 25(b), na qual pode ser visto o mesmo comportamento retificador, porém, com um nível de corrente aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o anterior.

No segundo exemplo, foram utilizados contatos de índio-prata, resultando num comportamento ôhmico e, assim como no caso anterior, a presença da cola prata gerou um aumento de aproximadamente uma ordem de grandeza no nível de corrente, ao mesmo tempo que a característica ôhmica da curva foi preservada. Destes testes concluiu-se que o uso da cola não alterou as características retificadoras ou ôhmicas do contato, alterando apenas o nível de corrente, servindo assim como um recurso para melhorar o sinal nas medidas.

Pela imagem da Fig. 24(d), é possível explicar o efeito da tinta prata apenas no nível da corrente medida da seguinte forma: a tinta prata age como um conector entre os nanofios recobertos pelo metal evaporado, sem afetar o o contato entre o metal e o semiconductor, mas fazendo com que uma área maior de nanofios efetivamente atue como eletrodo, sendo esta área maior que a região conectada utilizando apenas a ponta de prova do micromanipulador.

Com o intuito de avaliar se o uso de tratamento térmico para a melhora dos contatos, ou seja, obtenção de contatos ôhmicos e com valores menores de resistência [91], era uma alternativa válida para este tipo de dispositivo, foi feito um breve estudo dos contatos quando submetidos a temperaturas de 100, 200 e 300°C.

Para este fim, foram feitos contatos com vários metais com baixo ponto de fusão, como índio-prata, prata, antimônio e alumínio, e mediu-se curvas I-V antes e depois de tratamentos térmicos nas temperaturas citadas.

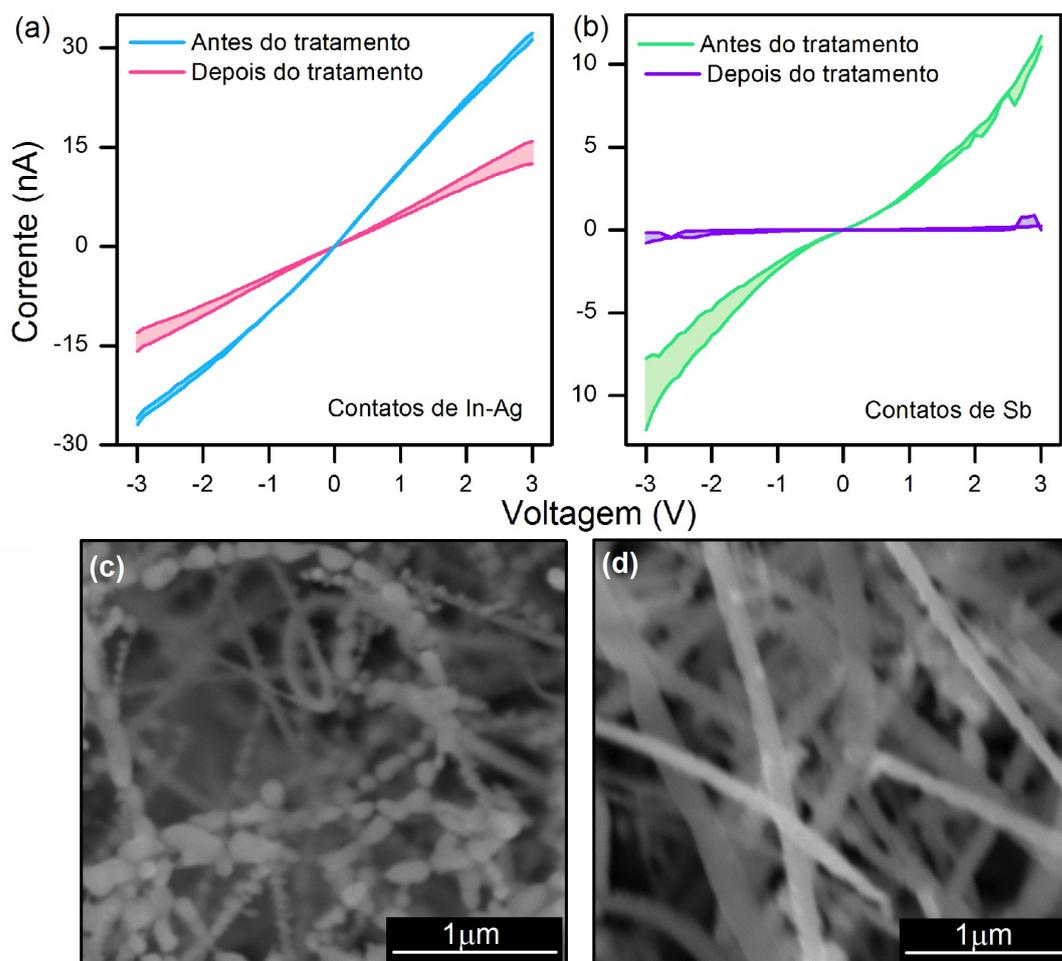


Figura 26: Curva I-V para um dispositivo com contatos de (a) índio-prata e (b) antimônio logo após a evaporação, onde a área entre as curvas representa a flutuação nas medidas, com uma perda considerável no nível de corrente depois de submetido a um tratamento térmico em  $200^{\circ}\text{C}$ , em ambos os casos. Imagens de SEM mostrando os contatos após o tratamento térmico: em (c), a coalescência dos contatos de índio-prata nos nanofios e em (d), os contatos de antimônio.

A Figura 26 apresenta dois exemplos, índio-prata em (a) e antimônio em (b), onde o nível de corrente diminuiu com o tratamento térmico, em  $200^{\circ}\text{C}$  nestes casos. Apenas os dados em  $200^{\circ}\text{C}$  foram mostrados pois é o caso mais ilustrativo sobre os resultados, uma vez que amostras tratadas em  $100^{\circ}\text{C}$  exibiram variação muito pequena ou nula nas curvas, enquanto que, quando tratadas em  $300^{\circ}\text{C}$ , a queda no nível de corrente foi muito similar à observada em  $200^{\circ}\text{C}$ , ou seja, de maneira geral, não houve melhora no nível de corrente depois do tratamento.

Os efeitos da temperatura foram observados também por análises de SEM, evidenciando, na amostra com contatos de índio-prata, um efeito de coalescência na camada metálica que recobre os nanofios vistos na Figura 26(c). Este efeito pode ser uma indicação da causa da queda no nível de corrente obtido nas curvas I-V, porém, nas amostras com outros metais também

houve uma queda similar na corrente, mas não foi observada coalescência no metal sobre os nanofios, como no caso dos contatos de antimônio em (d).

Como um teste adicional para verificar qual seria o efeito da temperatura sobre as amostras, utilizou-se paládio para fazer os contatos, uma vez que este é um metal com alto ponto de fusão ( $1555^{\circ}\text{C}$ ) e não deve ser afetado pelas temperaturas utilizadas, ainda que com espessuras próximas a 100 nm. O resultado obtido foi também uma redução no nível de corrente após o tratamento térmico, como mostrado na Fig. 26(c) acompanhada também pela imagem de SEM dos nanofios recobertos pelo metal em (d).

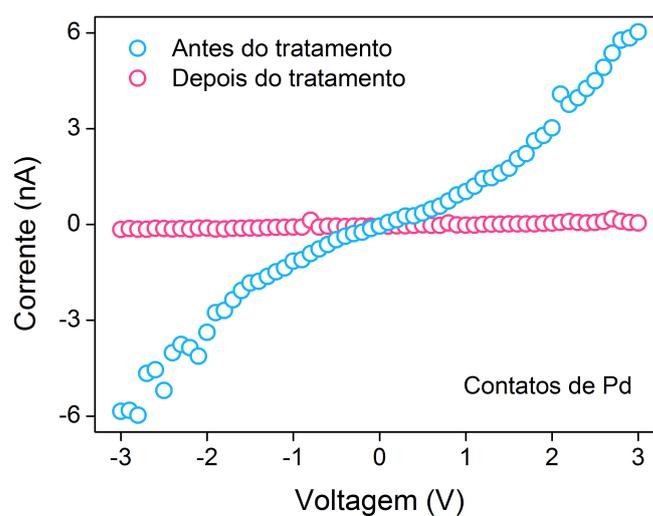


Figura 27: Curva I-V para um dispositivo com contatos de paládio antes e depois de ser submetido a um tratamento térmico em  $200^{\circ}\text{C}$ , apresentando também queda considerável no valor da corrente.

Devido à complexidade do sistema, apenas por estes testes não é possível definir de que forma a temperatura afeta os dispositivos, no entanto os dados obtidos indicam que o principal efeito é sobre a rede composta pelos nanofios, e não sobre os contatos, assim, optou-se por não realizar nenhum tratamento térmico e utilizar metais com alto ponto de fusão para evitar qualquer possibilidade de produzir alterações nos contatos durante as medidas. Dentre destas condições, as amostras com contatos de titânio e níquel, com pontos de fusão em  $1668^{\circ}\text{C}$  e  $1455^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, exibiram um comportamento ôhmico invariante e adequado para medidas de resistência dependente da temperatura, como mostrado na Fig.28(a).

A fim de estudar o mecanismo de condução eletrônica, medidas de resistência foram realizadas variando a temperatura de 100 a 400 K num criostato de ciclo fechado de hélio com pressões menores que  $10^{-6}$  mbar. O comportamento típico de semicondutor é mostrado na Figura28(b), na qual a resistência decai exponencialmente conforme a temperatura aumenta. Uma vez que a curva observada não segue a lei de excitação térmica simples para um semicondutor [90], é necessário uma investigação mais detalhada para determinar o mecanismo de transporte dominante.

Os ajustes da equação 14 aos dados experimentais, levaram a valores de  $p$  de  $1/4$ , o que corresponde a uma estrutura tridimensional, onde  $p$

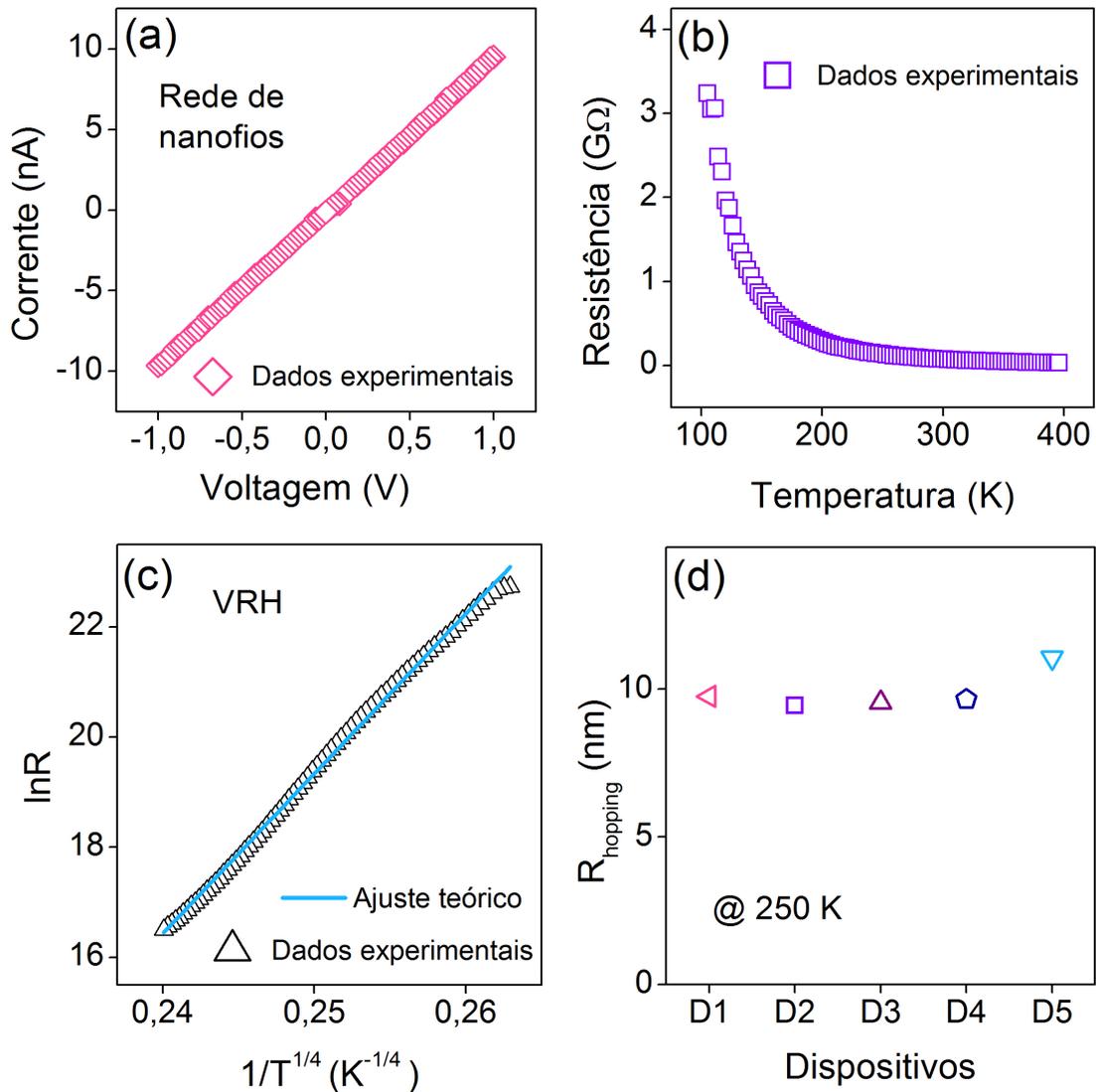


Figura 28: (a) Curva I-V típica para contatos com características ôhmicas em dispositivos com contatos de titânio. (b) Medida de resistência em função da temperatura, mostrando um comportamento semicondutor. (c) Ajuste teórico da resistência de acordo com o modelo VRH, para temperaturas na faixa de aproximadamente 100 a 250 K. (d) Valores de  $R_{\text{hopping}}$  para os dispositivos medidos ( $\Delta R = \pm 0.5$  nm).

foi um dos parâmetros variáveis durante o procedimento de ajuste. A boa concordância entre os dados experimentais e o valores teóricos para temperaturas na faixa de aproximadamente 100 a 250 K é claramente vista na Figura 28(c). Abaixo de 100 K, as amostras apresentam uma resposta muito pequena e ruidosa; acima de 250 K, o efeito da excitação térmica começa a aparecer de forma mais evidente.

Os valores do comprimento de *hopping*,  $R_{\text{hopping}}$ , próximos à temperatura ambiente (250 K) estão dispostos na Figura 28(d) e são similares para todos os dispositivos medidos. Estes valores foram determinados próximos de 10 nm e correspondem à distância que o portador deve "saltar" para que haja contribuição no valor da condutividade. Este comprimento é menor que as dimensões dos nanofios, confirmando que as nanoestruturas se comportam como um sistema tridimensional.

#### 4.6 DISPOSITIVO TIPO SENSOR - 2

Diversos tipos de medidas foram realizadas nos dispositivos descritos na seção anterior, no entanto, entre as principais desvantagens, podem ser citados a dificuldade de identificação da região dos contatos sem o uso de microscópios dependendo do metal evaporado, a fragilidade dos contatos metálicos, uma vez que qualquer contato mecânico pode arrancar os nanofios recobertos pelo metal e o fato de, nestes dispositivos, os contatos serem feitos sobre os nanofios, fazendo com que o acesso a estes seja dificultado em medidas que utilizem alguma excitação óptica, especialmente quando já foram feitas as conexões com suportes para medidas.

Por estes motivos e pela possibilidade de explorar novas formas de construção de dispositivos, um terceiro tipo foi fabricado. Contatos metálicos foram feitos sobre substratos de quartzo também por evaporação direta, usando máscaras de sombra, como ilustrado na Figura 29(a). Parte dos contatos foram cobertos por uma camada de fotorresiste, de forma a deixar apenas uma região exposta, em seguida, foi feita a evaporação de uma camada de ouro de 20 Å, então o fotorresiste foi removido com acetona e os substratos foram submetidos a um processo de síntese como descrito no Capítulo 2, esperando-se obter, com este procedimento, uma camada de nanofios crescida sobre os eletrodos, fazendo com estes possam ser facilmente conectados pelos contatos exteriores.

Na Figura 29(b) está uma imagem mostrando uma amostra obtida seguindo os passos descritos e em (c) tem-se um esquema da visão lateral do dispositivo. Para confirmar o crescimento foi bem sucedido, foram feitas análises por SEM e, como exemplo, é mostrada a imagem nas Figuras 29(d), onde é possível notar a região da camada crescida na região que continha os catalisadores, enquanto que no restante do substrato não ocorreu crescimento, como pode-se notar pelo brilho e deslocamento durante o processo de varredura devidos ao acúmulo de carga na região do quartzo (isolante).

O esperado é que o mecanismo de transporte dominante seja o mesmo observado nos dispositivos anteriores, pois apesar de serem cons-

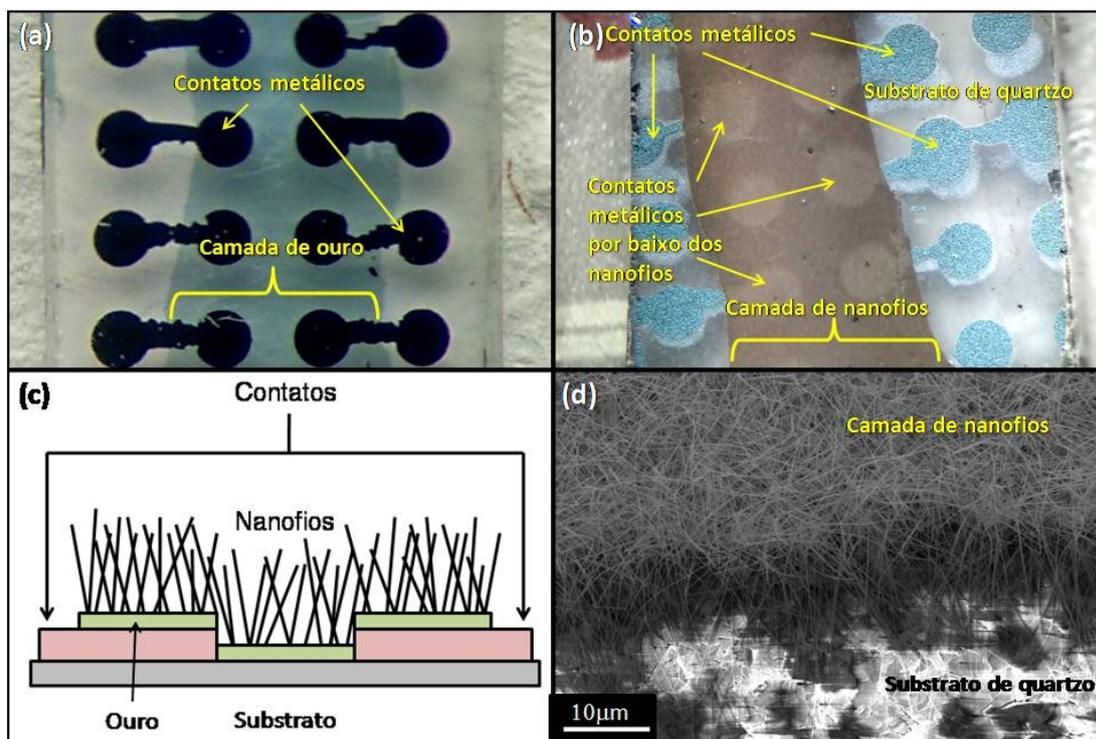


Figura 29: (a) Substrato de quartzo contendo o padrão dos eletrodos evaporados usando uma máscara de sombra e a camada de ouro para o crescimento dos nanofios correspondente à região esverdeada. (b) Substrato após o processo de crescimento, no qual pode-se observar a formação da camada de nanofios numa região delimitada e os contatos sob esta camada, ligados aos eletrodos na região sem nanofios. (c) Imagem de SEM de baixa ampliação mostrando o dispositivo. (d) Imagem com resolução maior do mesmo dispositivo de (c), mostrando os nanofios crescidos apenas na região onde foi evaporada a camada de ouro.

truções diferentes, é utilizado o mesmo material em todos eles e, assim, as propriedades intrínsecas não devem ser alteradas. Naturalmente, os valores de resistência devem diferir, devido à forma como as conexões são feitas e quantidade de resistências envolvidas no caso dos dispositivos tipo sensor, principalmente quando comparadas aos dispositivos de um único nanofio.

Logo, foram feitas medidas de resistência em função da temperatura em vários dispositivos e, como a geometria deste dispositivo permitiu a conexão de vários contatos com a mesma camada de nanofios, utilizou-se tanto duas quanto quatro pontas para confirmar o mecanismo observado nos casos anteriores. As amostras apresentam resistências muito superiores aos valores mencionados na seção 4.3, minimizando os efeitos da resistência de contato em medidas de duas pontas, mas mesmo assim, a comparação com as medidas de quatro pontas tornou-se interessante pois não haviam sido feitas em nenhum outro dispositivo.

Na Figura 30(a) é apresentado o mesmo comportamento semicondutor para medidas de duas pontas (triângulos) e quatro pontas (quadrados), apesar da diferença entre os valores de resistência.

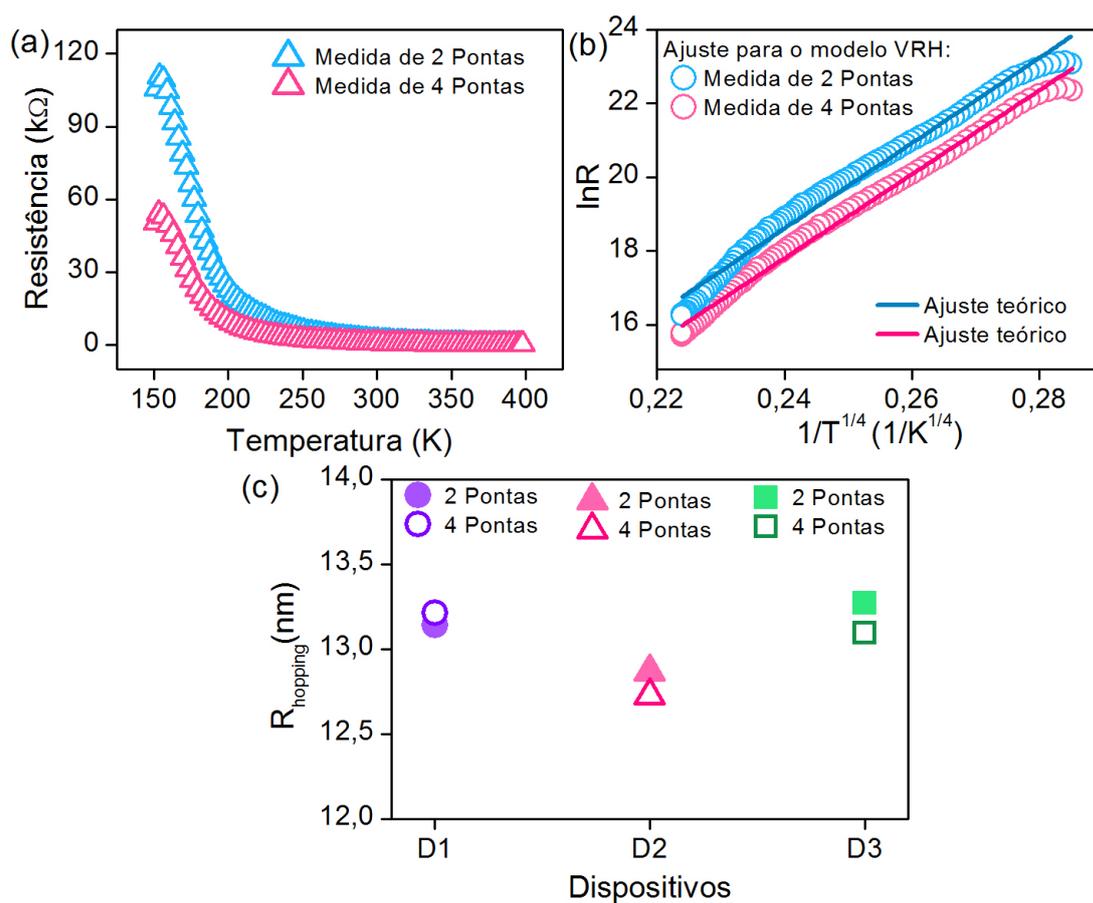


Figura 30: (a) Medidas de resistência em função da temperatura mostrando o comportamento semiconductor tanto para a curva obtida com medidas de duas pontas quanto de quatro pontas. (b) Ajustes para o mecanismo VRH, também mostrando o comportamento inalterado, tendo apenas uma pequena variação no valor da inclinação. (c) Valores de  $R_{\text{hopping}}$  para os dispositivos, medidos com duas e quatro pontas.

Fazendo o ajuste dessas curvas ao mecanismo VRH, foi possível observar, como em (b), que, apesar dessa variação obtida no valor da resistência, o comportamento não se alterou em cada tipo de medida, sendo que as inclinações para os ajustes lineares apresentaram variações muito pequenas devidas a flutuações da própria medida, o que indica que há uma resistência de contato não significativa para estes resultados.

O gráfico da Figura 30(c) mostra os valores de  $R_{\text{hopping}}$  obtidos para três dispositivos usando medidas de duas e quatro pontas para cada um. A maior diferença observada entre valores no mesmo dispositivo foi de 0.02 nm e entre dispositivos diferentes foi de 0.05 nm, ou seja, desprezíveis. Estes resultados também estão de acordo com o tratamento tridimensional considerado no ajuste para o mecanismo VRH.

Analisando os resultados para os três tipos de dispositivos estudados, observa-se que cada um exibiu contribuições diferentes mas o mecanismo de transporte dominante foi o mesmo para todos, o que está de acordo com o esperado, uma vez que a condução por *hopping* é uma característica dos nanofios, não dos dispositivos. Os efeitos dos estados localizados originados pela desordem estrutural dos nanofios foram perceptíveis em todas as medidas, independentemente da forma como foi feito o acesso às nanoestruturas, o que mostra que a influência destes estados é o fundamental para a definição das propriedades dos nanofios.

## PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS

---

### 5.1 FOTOCONDUTIVIDADE

O estudo da fotocondutividade realizado nas amostras foi uma breve investigação de seu potencial para aplicações como sensores de luz; no entanto, os dados obtidos resultaram num complemento em perfeito acordo com as informações a respeito das propriedades dos nanofios sob a influência da desordem estrutural.

A fotocondutividade é definida como a condutividade elétrica resultante de excitações eletrônicas induzidas pela absorção de luz. Quando a luz é incidida diretamente sobre um fotodetector, a energia desta excita os elétrons no semiconductor da banda de valência para a banda de condução, criando portadores adicionais e, assim, aumentando a corrente pelo nanofio.

Uma abordagem parcialmente fenomenológica pode ser feita para a descrição dos principais conceitos envolvendo a fotocondutividade: quando uma absorção óptica por um semiconductor ou um isolante produz portadores livres adicionais, a condutividade elétrica do material é aumentada no fenômeno de fotocondutividade. Supondo que tal material tenha uma condutividade no escuro

$$\sigma_0 = n_0 e \mu_0, \quad (22)$$

onde foi considerado, por simplicidade, um material com condutividade dominada por elétrons independentemente da presença de luz.

Na presença de uma fotoexcitação,

$$\sigma = n e \mu \quad (23)$$

onde  $\sigma = (\sigma_0 + \Delta\sigma)$ ,  $n = (n_0 + \Delta n)$  e  $\mu = (\mu_0 + \Delta\mu)$ . Se as definições forem substituídas na eq. 23, obtém-se, para a fotocondutividade,

$$\Delta\sigma_0 = \sigma - \sigma_0 = e\mu_0\Delta n + n e\Delta\mu, \quad (24)$$

mostrando que existem mecanismos tanto para variações na densidade  $\Delta n$ , quanto na mobilidade dos portadores  $\Delta\mu$  com fotoexcitação [92].

É conveniente expressar a relação entre a variação na densidade de portadores  $\Delta n$  e da intensidade de excitação  $f$  por volume por segundo em termos do tempo de vida,

$$\Delta n = f\tau_n \quad (25)$$

Esta relação diz que a quantidade estacionária é igual à taxa de geração vezes o tempo de vida médio e mostra que a variação na densidade de carga pode acontecer tanto por uma variação na taxa de excitação  $f$  ou no tempo de vida  $\tau_n$ , isto é,

$$\delta(\Delta n) = \tau_n \delta f + f \delta \tau \quad (26)$$

Uma variação em  $\Delta n$  com uma variação em  $f$  constitui o que pode ser chamada de condutividade "normal". Uma variação em  $\tau_n$  com uma variação em  $f$  também ocorre, uma vez que os mecanismos governando a taxa de recombinação, e consequentemente  $\tau_n$ , podem se alterar com variações em  $f$ . Assim, três relações podem ser distinguidas:

$$\Delta n \propto f; \quad \tau_n \text{ constante, independente de } f \quad (27a)$$

$$\Delta n \propto f^{<1}; \quad \tau_n \propto f^{-a}, \quad 0 < a < 1 \quad (27b)$$

$$\Delta n \propto f^{>1}; \quad \tau_n \propto f^a, \quad a > 1 \quad (27c)$$

O comportamento da eq.27 é chamado variação *linear* de  $\Delta n$ , observado em semicondutores típicos; o comportamento da eq.27 é às vezes chamado variação *sublinear*, normalmente atribuído a isolantes e semicondutores com estados de armadilhas; já o da eq.27 é uma variação *superlinear*, envolvendo processos de excitação e recombinação mais complexos [92].

Se a eq.25 for substituída na eq.24, obtém-se:

$$\delta \sigma = f e \tau_n \mu_0 + n e \Delta \mu. \quad (28)$$

Como na maioria das situações reais o primeiro termo da direita na eq.28 quase sempre domina, vê-se que a magnitude da fotocondutividade para uma dada intensidade de excitação é proporcional ao produto  $\tau_n \mu_0$ .

Outra propriedade importante para fotodispositivos é a fotossensibilidade, que pode ser descrita como o produto  $\tau \mu$  e pode ser entendida como a mudança na condutividade por fóton absorvido. A fotossensibilidade também pode ser descrita em termos da *detectividade*, que é medida da potência de radiação necessária para fornecer um sinal equivalente ao ruído. Uma terceira maneira de descrever a fotossensibilidade é o *ganho*, definido como o número de portadores de carga passando entre os eletrodos por fóton absorvido:

$$G = \frac{\Delta i}{eF}, \quad (29)$$

onde  $\Delta i/e$  é o número de elétrons passando por segundo, e  $F$  é o número total de fóton absorvidos por segundo produzindo um par elétron-buraco. Essa expressão também pode ser escrita como:

$$G = \frac{\Delta i}{e q F'}, \quad (30)$$

onde  $q$  é a *eficiência quântica*, fornecendo o número de pares elétron-buraco criados por fóton absorvido, e  $F'$  é o número de fótons absorvidos por segundo.

## 5.2 FOTOCONDUTIVIDADE EM DISPOSITIVOS DE FOSFETO DE ÍNDIO

### 5.2.1 Dispositivo de um fio

As medidas para estudo de fotocondutividade foram feitas depois das caracterizações elétricas, usando a mesma montagem experimental descrita no Capítulo 4 com a adição de laser para a excitação luminosa das amostras.

Para testar o comportamento da amostra, foi obtida uma curva corrente-voltagem e então repetiu-se a medida sob iluminação de um laser emitindo em 660 nm, com potência nominal de 10 mW, resultando num comportamento Schottky em ambos os casos. Entretanto, sob iluminação, houve um considerado aumento nos valores de corrente, como apresentado na Figura 31(a).

Devido a esses resultados e buscando uma investigação da resposta das amostras a estímulos ópticos, a corrente foi monitorada em função do tempo enquanto o dispositivo foi submetido a repetidos ciclos *on-off*, com 1 V de tensão aplicada e iluminação nos comprimentos de onda de 405, 532, 660 nm. Os resultados são mostrados na Figura 31(b), onde ciclos de 240 s foram realizados e valores de corrente menores que 1 nA atingiram 4 nA para 532 nm e 7 nA tanto para 405 nm quanto para 660 nm. Vale lembrar que a diferença nas potências não permite uma comparação direta entre as respostas para cada comprimento de onda, mas apenas a existência de diferença no sinal de corrente. Em cada curva, é possível notar um atraso tanto no aumento (laser ligado) quanto na diminuição da corrente (laser desligado).

No detalhe da Figura 31(b), está representado um ciclo de 5 s no qual a corrente rapidamente aumenta de aproximadamente 1,2 nA para 3,6 nA em 1 s quando o laser vermelho é ligado, permanecendo praticamente constante entre 3,5 nA e 3,9 nA. Depois de 5 s o laser é desligado e a corrente começa a cair de volta para 1,2 nA, demorando 3 s para que isso ocorra, ou seja, um tempo maior na descida do que na subida.

A resposta lenta para o aumento e a queda da corrente pode ser causado pela presença de estados localizados agindo como armadilha que capturam portadores e então os liberam de volta para a banda onde foram capturados. Assim, o portador é temporariamente aprisionado num nível no meio do processo, ao invés de se recombinar diretamente, levando a um tempo de resposta maior [70].

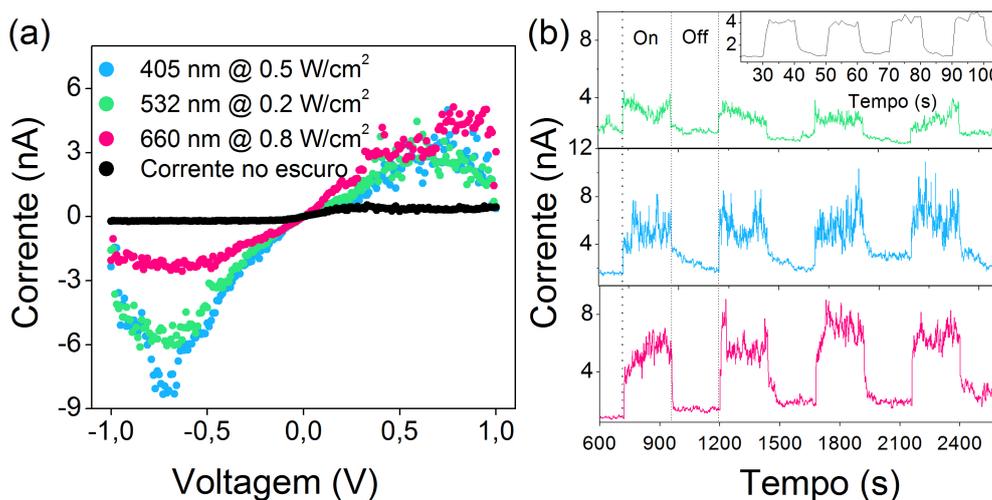


Figura 31: (a) Curvas I-V no escuro e com lasers de 405, 532 e 660 nm, mostrando fotoresposta em todos os casos. (b) Curvas de corrente no tempo, sob ciclos de luz e escuro de 240 s para diferentes comprimentos de onda. No detalhe está apresentado um ciclo de 10 s, obtendo o mesmo comportamento.

### 5.2.2 Dispositivos tipo sensor

As medidas de fotocondutividade foram realizadas em dispositivos tipo sensor 1 e 2, descritos no Capítulo 4, porém, como o tipo 2 apresenta um modelo que favorece estudos usando excitação óptica, devido ao fato dos contatos estarem sob a camada de nanofios, os resultados aqui apresentados correspondem a este tipo de dispositivo. Nesta etapa, houve a disponibilidade de lasers com potência controlada, permitindo maiores possibilidades de estudo em comparação com o caso anterior.

As medidas de fotocondutividade foram realizadas em temperatura e atmosfera ambiente usando um laser emitindo em 488 nm e a corrente monitorada por um eletrômetro (Keithley 6517). Foram feitos ciclos no escuro e sob iluminação (ciclos *on-off*) com diferentes intervalos de tempo, para uma potência de excitação fixa.

Dessa forma, foram obtidos ciclos reversíveis variando da potência do laser de 10  $\mu$ W até 10 mW, como exemplificado no detalhe da Figura 32. A partir desses ciclos, foi determinada a fotocorrente, correspondente à diferença entre corrente sob iluminação e a corrente no escuro ( $I_{\text{iluminação}} - I_{\text{escuro}}$ ) em função da potência, como mostrado em (a).

Fazendo um ajuste linear da curva obtida em escala logarítmica, obteve-se o expoente de 0,33, correspondente ao regime sublinear da relação 27. Como já mencionado, este regime é típico de isolantes ou de semicondutores com presença de estados de armadilhas [92, 93], o que está de acordo com os dados já obtidos sobre as amostras.

Usando a eq. 30 e considerando, por simplicidade, a eficiência quântica ( $F'$ ) igual a 1, calculou-se o ganho ( $G$ ) em função da potência, repre-

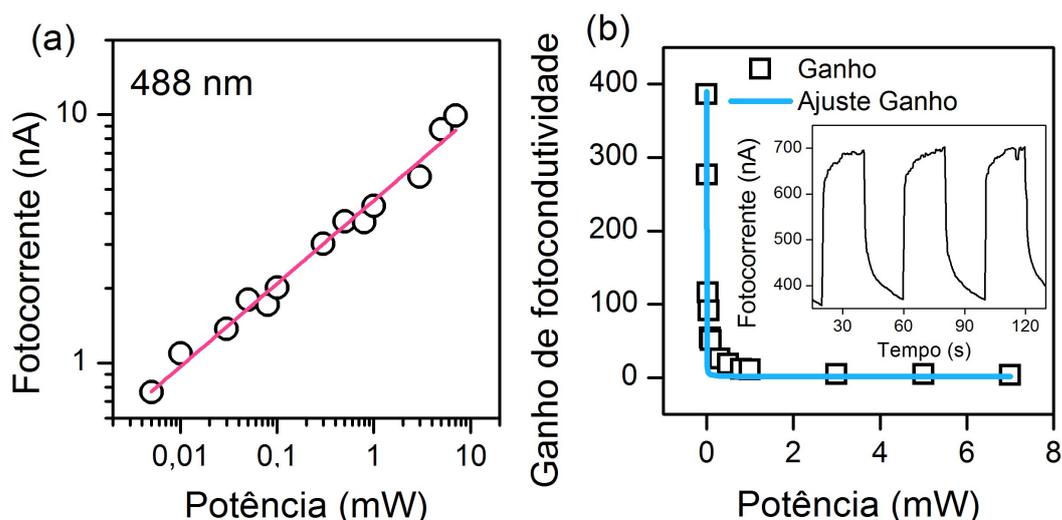


Figura 32: Curvas de (a) fotocorrente e (b) ganho de fotocondutividade em função da potência de excitação luminosa com os respectivos ajustes teóricos. No detalhe, ciclos reversíveis de 20s de iluminação *on-off* com potência de 0.3 mW.

sentado pelos quadrados na Figura 32(b). Esta curva foi então ajustada à eq. [95]:

$$G = \frac{1}{1 + \left(\frac{P}{P_{\text{saturação}}}\right)^n} \quad (31)$$

onde  $P$  é a potência de excitação e  $n$  um parâmetro fenomenológico de ajuste. O ajuste (linha azul) forneceu um valor de potência de saturação em  $3,9 \mu\text{W}$  e  $n = 0,8$ , próximo a valores encontrados na literatura [95].

Analisando esta curva, nota-se que a fotocondutividade apresenta um aumento no ganho com o aumento da potência, mas apenas até atingir um valor próximo à potência de saturação de  $3,9 \mu\text{W}$ . Isto pode ser entendido da seguinte forma: a densidade de estados localizados acessíveis diminui conforme a potência de excitação aumenta, mas, ao atingir a potência de saturação, termina o preenchimento desses estados e assim é observado uma diminuição no ganho com o aumento da potência. O expoente sublinear observado na curva de fotocorrente é uma manifestação dessa saturação do ganho.

Estes resultados são mais um indício de que as propriedades do material são fortemente influenciadas pela presença de estados localizados, evidenciados nos estudos de fotocondutividade tanto pelo tempo de resposta da fotocorrente em ciclos *on-off* em todos os dispositivos estudados, como na dependência da fotocorrente e do ganho com a potência de excitação.

## 5.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

## 5.3.1 Técnica de Fotoluminescência

Fotoluminescência (PL) é a emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica. A técnica de fotoluminescência consiste na análise dos canais de recombinação radiativos do par elétron-buraco foto-excitado. A grande versatilidade desta técnica na caracterização óptica de semicondutores permite o estudo das propriedades ópticas em função da temperatura, intensidade de excitação e campos magnéticos externos. As características dos espectros de emissão da amostra permitem identificar impurezas, desordens na composição de ligas, *gaps* de energia, rugosidade de interfaces e investigar níveis discretos de energia. Além disso, apresenta uma vantagem muito importante que é de ser uma técnica não destrutiva e não requerer preparação especial das amostras [96, 97].

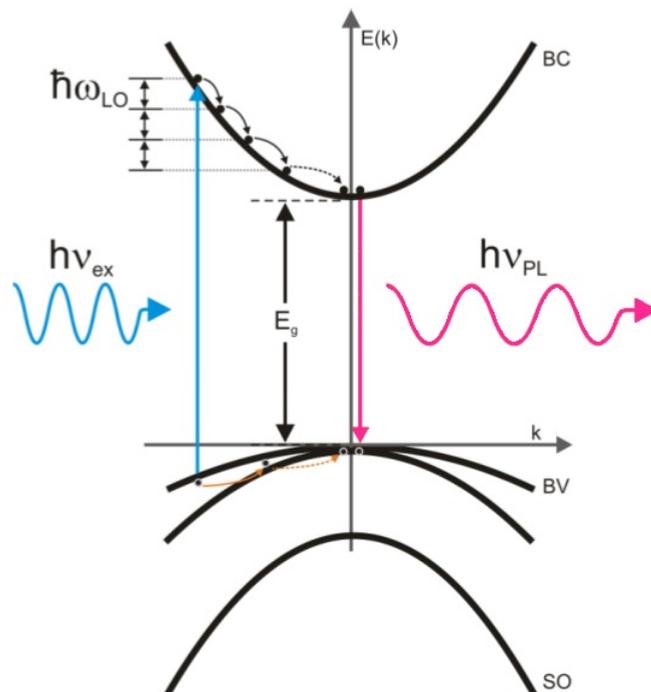


Figura 33: Representação esquemática de processos físicos envolvidos no efeito de luminescência. Adaptado da referência [97].

Em medidas de PL, a amostra é excitada opticamente através de um laser emitindo com energia maior que o *gap* do material que constitui a estrutura. Através deste processo de excitação, um elétron é promovido para a banda de condução e um buraco é gerado na banda de valência. Elétrons e buracos terão inicialmente energia maior que a separação entre os estados fundamentais da banda de valência e de condução, respectivamente, e, assim, os elétrons decaem para o fundo da banda de condução e buracos para o topo da banda de valência, de maneira não-radiativa, mas por meio de emissões de fônons.

Esse decaimento acontece até que atinjam os estados fundamentais de energia e, se não houvesse interação Coulombiana, poderiam recombinar radiativamente com energia igual ao *gap* efetivo do material. Porém, como existe interação Coulombiana, os pares elétron-buraco podem formar éxcitons (ou mesmo outros complexos excitônicos) num sistema semelhante a um átomo de hidrogênio e, neste caso, a energia do pico de luminescência é ligeiramente menor que o *gap* efetivo do sistema confinado, onde esta diferença é denominada de energia de ligação Coulombiana do par.

Na Figura 33 estão esquematicamente representados os processos físicos de excitação do par elétron-buraco, por meio uma radiação de energia maior que o *gap* do material, relaxamento e recombinação [97]:

- Quando uma radiação ( $h\nu_{ex}$ ) de energia maior que o *gap* incide sobre um semiconductor, um elétron e um buraco são fotogerados simultaneamente nas bandas de condução (BC) e de valência (BV);
- O relaxamento rápido ocorre por meio da emissão de fônons ópticos (setas contínuas) inter ou intrabandas;
- Próximo do fundo das bandas, elétrons e buracos relaxam através de emissões de fônons acústicos (setas tracejadas);
- Finalmente formam éxcitons e recombinam radiativamente com energia menor que o *gap* do material.

#### 5.4 FOTOLUMINESCÊNCIA EM AMOSTRAS DE FOSFETO DE ÍNDIO

Visando uma confirmação da composição dos nanofios e uma investigação complementar dos efeitos da desordem nas respostas eletrônicas, medidas ópticas foram realizadas usando a técnica de fotoluminescência com amostras colocadas dentro de um criostato de ciclo fechado de hélio (Janis CCS100/204N) operando entre 7 e 300 K. Um laser de diodo emitindo em 660 nm (Coherent Obis 660), focado numa área de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro, foi utilizado para excitação e a luminescência foi dispersada por um espectrômetro de 75 cm (Andor, Semrock 750) e captada por um detector de silício.

Nos primeiros testes já é possível observar um pico em torno de 1,42 eV, característico do InP (*zinc-blend*). Para obter informações sobre o comportamento do pico de PL, foram feitas medidas usando uma potência do laser de 8  $\mu\text{W}$  em temperaturas de 7, 10, 15, 21, 27, 35, 45, 60, 80 e 100 K (a partir de 100 K o sinal foi muito pequeno), resultando na imagem da Figura 34(a), onde os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para uma melhor visualização.

É possível observar que o pico principal de PL, associado a transições do estado fundamental de buracos pesados, sofre um *redshift*<sup>1</sup> de aproximadamente 17 meV quando a temperatura aumenta de 10 para 50 K e um *blueshift*<sup>2</sup> de aproximadamente 20 meV ao aumentar a temperatura de 60 para

<sup>1</sup> Deslocamento para maiores comprimentos de onda.

<sup>2</sup> Deslocamento para menores comprimentos de onda.

100 K, a formação de um ombro do lado de maior energia do espectro também pode ser observado, correspondente à separação dos picos de buracos leves e pesados [98].

A dependência com forma de S no pico de PL é usualmente associada com a localização de éxcitons nos estados na borda da banda de energia, que podem ser formados por flutuações de potencial. Deve ser notado que os estados localizados não estão em equilíbrio térmico em baixas temperaturas e, assim, o efeito de transferência térmica de portadores entre esses estados deverá ser mais pronunciado em situações de baixa potência de excitação. Reciprocamente, sob altas potências de excitação, espera-se que o preenchimento dos estados da borda da banda de energia mesmo em baixas temperaturas seja proeminente, mascarando os efeitos de localização e termalização. Já em temperaturas próximas da ambiente, a termalização dos portadores deverá substituir os efeitos dependentes da potência [98].

Assim, para verificar esta suposição e entender esta dependência incomum do pico de energia de PL com a temperatura, as medidas foram refeitas com uma potência de laser maior. A imagem na Figura 34 (b) mostra os espectros de PL obtidos para potência do laser de 50 mW, nas seguintes temperaturas: 7, 15, 30, 50, 80, 100, 160, 220 e 300 K.

Conforme mostrado na Figura 34(b), não é seguido o mesmo comportamento exibido em baixa potência, sendo que, neste caso, o efeito de preenchimento da banda leva a um *redshift* geral no espectro de PL em temperaturas acima de 100 K. Para temperaturas ainda maiores, o espectro de PL da amostra passa a apresentar uma pequena assimetria no lado de maior energia e a posição do pico de PL mostra uma diminuição usual do *gap* em função da temperatura.

É conhecido que o *gap* de energia normalmente diminui quando a temperatura aumenta devido às interações elétron-fônon e à expansão térmica da rede. Diferentes modelos foram propostos para descrever a dependência do *gap* de energia de transições excitônicas com a temperatura [99, 100, 101, 102], porém, estes modelos possuem limitações para descrever o comportamento do *gap* com a temperatura em semicondutores quando diferentes mecanismos de espalhamento no material modulam a estrutura de bandas e levam a processos de recombinação dependentes da temperatura não usuais, tais como a curvas com forma de S e V em nanofios [103, 98, 104, 105].

As Figuras 34(c) e (d) mostram os efeitos da temperatura no pico de PL. Em regimes de baixa potência de excitação e baixa temperatura, os portadores fotoexcitados estão sujeitos à influência de flutuações de potencial resultantes da desordem estrutural [106, 107]. Essas flutuações induzem uma curvatura na banda pela densidade de estados excitônicos abaixo do *gap* fundamental de energia e os fotoportadores gerados relaxam para estados de menor energia do potencial de confinamento. Assim, quando a amostra é aquecida, ocorre uma diminuição da energia do pico de recombinação.

Quando a amostra é aquecida ainda mais, os portadores podem ser termicamente ativados para níveis de maior energia, fazendo com que seja observado um *blueshift* do espectro de recombinação causado pelo preenchi-

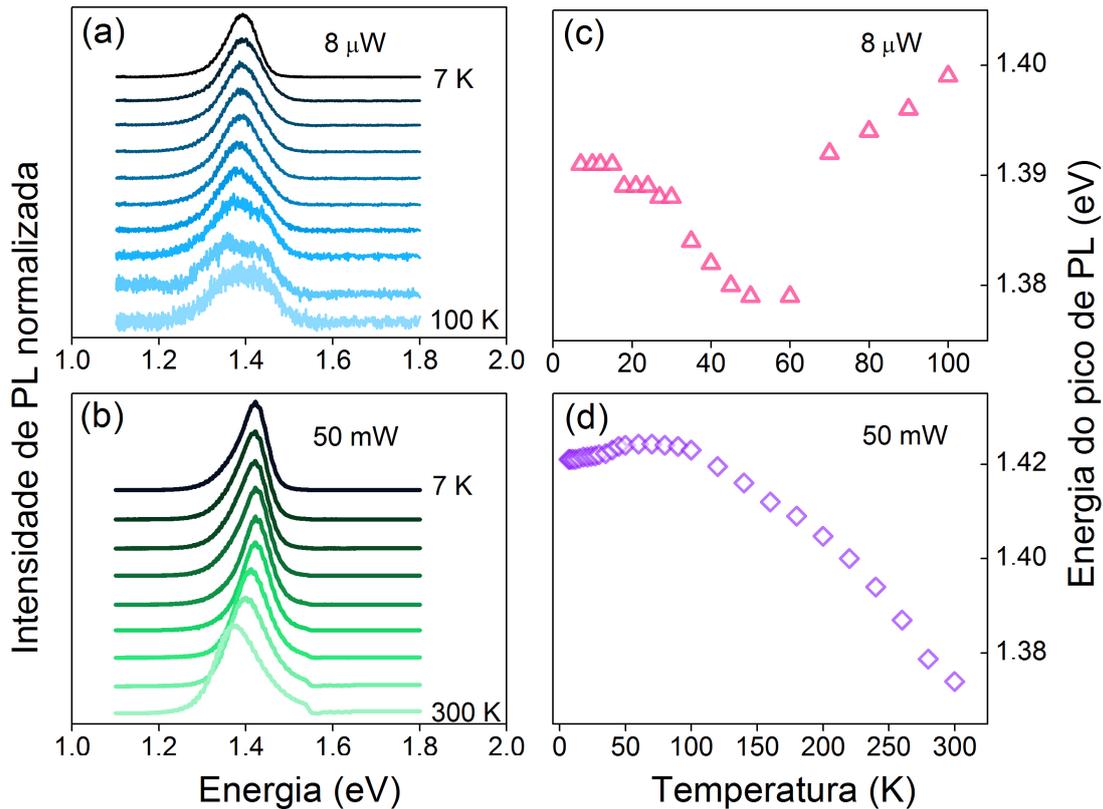


Figura 34: Espectro de fotoluminescência em diferentes valores de temperatura para potência de excitação de (a)  $8 \mu\text{W}$  e (b)  $50 \text{ mW}$ . Em (c) e (d) tem-se o comportamento da energia do pico de PL em função da temperatura para as respectivas potências.

mento do estados disponíveis. Deste ponto de vista, a redução usual do *gap* é observada para valores de temperatura mais elevados do que normalmente ocorre.

Comparando as mudanças na energia dos picos como função da temperatura, pode-se notar que o sinal de PL é fraco para baixa potência e a forma de V observada neste regime claramente demonstra uma influência muito forte da flutuação de potencial na recombinação de éxitons.

Como já demonstrado anteriormente [103, 104] o aumento da potência do laser leva a uma redução na magnitude da linha de forma V. A dependência regular do *gap* e da energia de transições excitônicas em função da temperatura deverá aparecer se os perfis de flutuação tornarem-se blindados pela excitação com alta potência dos portadores. Porém, mesmo usando uma potência de laser de  $50 \text{ mW}$ , como na Figura 34(d), traços da presença de flutuações de potencial ainda podem ser observadas em temperaturas baixas. Este fato mostra claramente que a camada amorfa/policristalina dos nanofios domina as recombinações excitônicas para qualquer potência de excitação.

## CONCLUSÕES

---

A primeira etapa do trabalho envolveu a síntese dos nanofios de InP, para a qual foram realizadas duas montagens diferentes, usando o método de crescimento VLS com nanopartículas catalisadoras de ouro, produzidas a partir de um filme fino evaporado sobre os substratos. A primeira montagem apresentou ótimos resultados em relação ao material produzido, porém a quantidade de nanofios obtida foi pequena, enquanto que a segunda montagem foi uma sequência de aprimoramentos no aparato e permitiu a produção de amostras de forma reprodutível, uniforme e abundante.

Como caracterizações morfológicas e estruturais dos nanofios, foram feitas análises de DRX, SEM, TEM, HRTEM e EDX, que mostraram nanofios de InP com estrutura do tipo *zinc-blend* com distribuições gaussianas de diâmetros centrado em torno de 50 nm e comprimentos de dezenas de micrômetros. Além disso, foi observada a presença de uma camada amorfa/policristalina de InP recobrando o núcleo monocristalino, originada pelo processo de crescimento auto-organizado (VLS).

A partir da observação dessa camada amorfa/policristalinada, foi utilizada a espectroscopia Raman para fazer um estudo complementar sobre a estrutura cristalina das amostras. Nos espectros medidos, o pico TO apresentou uma linha com forma assimétrica, com alargamento em direção aos números de onda maiores, que foi ajustada a um modelo que considera funções de onda dos fônons parcialmente confinados numa região do cristal. Este ajuste levou a localização da ordem de 3 nm, o que está de acordo com os diâmetros típicos dos domínios policristalinos na casca do nanofio.

Em sequência, três tipos diferentes de dispositivos foram construídos: o primeiro deles baseado em um único fio e os outros dois em redes de nanofios. A partir destes dispositivos, as propriedades eletrônicas foram estudadas por meio de medidas de corrente-voltagem, resistência em função da temperatura e corrente termicamente estimulada. As análises mostraram que o mecanismo de transporte dominante foi o VRH, indicando que a condução de corrente ocorre por *hopping* entre estados localizados, cuja presença foi confirmada pelos níveis dentro do *gap* de energia de 120 e 270 meV, obtidos por TSC e que são comumente relacionados a defeitos nativos na estrutura cristalina. Dos ajustes ao mecanismo VRH, foram determinados comprimentos de *hopping* da ordem de 10 nm para 250 K, que foi a temperatura comum a todos os dispositivos estudados em que o papel do VRH foi maior que o da excitação térmica.

Complementando os resultados, estudos de fotocondutividade e de PL também mostraram a forte influência da desordem nas propriedades das amostras. No primeiro caso, o atraso observado na fotorresposta das amostras e curvas de fotocorrente para diferentes potências de excitação indi-

caram um comportamento comumente visto em semicondutores com estados de armadilhas. No segundo caso, curvas do pico de PL em função da potência de excitação e da temperatura exibiram formas de V e S, mesmo para altos valores de potência, mostrando que a desordem e, conseqüentemente, as flutuações de potencial eletrônico afetam todos os mecanismos de excitação e recombinação dos nanofios.

Dessa forma, os resultados das caracterizações dos nanofios mostraram que há uma desordem estrutural, devido à casca amorfa/policristalina e à interface desta com o núcleo monocristalino, originada do mecanismo de crescimento auto-organizado. Esta desordem gera estados localizados que produziram efeitos investigados, como o confinamento de fônons, o mecanismo de transporte VRH, a saturação da fotocondutividade com baixa potências de excitação e a curva do pico de PL marcada por flutuações de potencial. Assim, estes dados se correlacionam e mostram que a presença da desordem teve um papel fundamental na determinação de todas as propriedades estudadas.

## BIBLIOGRAFIA

---

- [1] LIU, J. L., BASHIR, S. *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*. 1 ed. Amsterdã: Elsevier, 2015.
- [2] OZIN, G. A., ARSENAULT, A. C., CADEMARTIRI, L. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*. 2 ed. Londres: Royal Society of Chemistry, 2009.
- [3] BINASCH, G.; GRINBERG, P.; SAURENBACH, F.; ZINN, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Phys. Rev. B**, v. 39, p. 1, 1989.
- [4] BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; VAN DAU, F. N.; PETROFF, F.; EITENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, Giant Magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr Magnetic Superlattices. **Phys. Rev. Lett.**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.
- [5] BINNING, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy from birth to adolescence. **Rev. Mod. Phys.**, v. 59, n. 3, 1987.
- [6] TAPASZTÓ L.; DOBRIK, G.; LAMBIN, P.; BIRÓ, L. P. Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunneling microscope lithography. **Nat. Nanotechnol.** v. 3, p. 397-401, 2008.
- [7] Sítio da IUPAC Green Chemistry Directory. Disponível em: <<http://www.incaweb.org/transit/iupacgkdir/overview.htm>>. Acesso em: 19 Fevereiro 2016.
- [8] CHOUDHARY, V. R.; DHAR, A.; JANA, P.; JHA, R.; UPHADE, B. S. A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst. **Green Chem.** v. 7, p. 768-770, 2005.
- [9] ZHAN, B.; WHITE, M. A.; SHAM, T.; PINCOCK, J. A.; DOUCET, R. J.; RAO, K. V. R. R.; ROBERTSON, K. N.; CAMERON, T. S. Zeolite-Confined Nano-RuO<sub>2</sub>: A Green, Selective, and Efficient Catalyst for Aerobic Alcohol Oxidation. **J. Am. Chem. Soc.** v. 125, p. 2195-2199, 2003.
- [10] DILLON, A. C.; JONES, K. M.; BEKKEDAHL, T. A.; KIANG, C. H.; BETHUNE, D. S.; HEBEN, M. J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. **Nature** v. 386, p. 377-379, 1997.
- [11] MAKIURA, R.; MOTOYAMA, S.; UMEMURA, Y.; YAMANKA, H.; SAKATA, O.; KITAGAWA, H. Surface nano-architecture of a metal-organic framework. **Nat. Mater.** v. 9, p. 565-571, 2010.

- [12] NEL, A. E.; MÄDLER, L.; VELEGOL, D.; XIA, T.; HOEK, E. M. V.; SOMASUNDARAN, P.; KLAESSIG, F.; CASTRANOVA, V.; THOMPSON, M. Understanding biophysicochemical interactions at the nano–bio interface. **Nat. Mater.**, v. 8, p. 543-557, 2009.
- [13] AIMÉ, C.; MOSSER, G.; PEMBOUONG, G.; BOUTEILLER, L.; CORADIN, T. Controlling the nano–bio interface to build collagen–silica self-assembled networks. **Nanoscale** v. 4, p. 7127, 2012.
- [14] HOBBS, R. G.; PETKOV, N.; HOLMES, J. D. Holmes Semiconductor Nanowire Fabrication by Bottom-Up and Top-Down Paradigms. **Chem. Mater.** v. 2012, n. 24, p. 1975, 1991.
- [15] GU, F.; ZHANG, L.; YIN, X.; TONG, L. Polymer single-nanowire optical sensors. **Nano Lett.** v. 8, p. 2757-2761, 2008.
- [16] XUE, X.; CHEN, Y.; LIU, Y.; SHI, S.; WANG, Y.; WANG, T. Synthesis and ethanol sensing properties of indium-doped tin oxide nanowires. **App. Phys. Lett.** v. 88, p. 201907, 2006.
- [17] LI, C.; ZHANG, D.; LEI, B.; HAN, S.; LIU, X.; ZHOU, C. Treatment and Doping Dependence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires as Ammonia Sensors. **J. Phys. Chem. B** v. 107, p. 12451-12455, 2003.
- [18] WU, R. Q.; YANG, M.; LU, Y. H.; Y. P., HUANG, Z. G.; WU, Q. Y. Silicon carbide nanotubes as potential gas sensors for CO and HCN detection. **J. Phys. Chem. C** v. 112, p. 15985–1598, 2008.
- [19] LINCOLN, J. L.; GUDIENSEN, M. S.; WANG, D.; LIEBER, C. M.; Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. **Nature**, v. 420, n. 7, p. 57-61, 2002.
- [20] HUANG, Y.; DUAN, X.; CUI, Y.; LIEBER, C. M.; Gallium Nitride Nanowire Nanodevices. **NANO LETTERS** v. 2, n. 2, p. 101-104, 2002.
- [21] WUNNICKE, O.; Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors. **Appl. Phys. Lett.** v. 89, p.083102, 2006.
- [22] VASHAEE, D.; SHAKOURI, A.; GOLDBERGER, J.; KUYKENDALL, T.; PAUZAUSKIE, P.; YANG, P.; Electrostatics of nanowire transistors with triangular cross sections **J. Appl. Phys.** v. 99 , 054310, 2006.
- [23] LU, W.; ZIANG, J.; TIMKO, B. P.; WU, Y.; LIEBER, C. M.; One-dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 102, p. 10046, 2005.
- [24] NGUYEN, P.; NG, H. T.; TAMADA, T.; SMITH, M. K.; LI, J.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M.; Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor. **Nano Lett.**, v. 4, p. 651-657, 2004.

- [25] KOLMAKOV, A.; ZHANG, Y.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M.; Detection of CO and O<sub>2</sub> using tin oxide nanowire sensors. **Advanced Materials**, v. 15, p. 997-1000, 2005.
- [26] LAW, M.; KIND, H.; MESSER, B.; KIM, F.; YANG, P.; Photochemical Sensing of NO<sub>2</sub> with SnO<sub>2</sub> Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 2405-2408, 2002.
- [27] FRANCIOSO, L.; TAURINO A.; FORLEO, A.; SICILIANO, P.; TiO<sub>2</sub> nanowires array fabrication and gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, p. 70-76, 2008.
- [28] FAN, Z.; LU, J. G.; Gate-refreshable nanowire chemical sensors. **Appl. Phys. Lett.** v. 86, p. 123510, 2005.
- [29] SUKANTA, Ratios.; HIGGINS, T. M.; LYONS, P. E.; DOHERTY, E. M.; NIRMALRAJ, P. N.; BLAU, W. J.; BOLAND, J. J.; COLEMAN, J. N. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity. **ACS Nano** v. 3, n. 7, p. 1767-1774, 2009.
- [30] ZHANG, D.; CHAVA, S.; BERVEN, C.; LEE, S. K.; DEVITT, R.; KATKANANT, V. Experimental study of electrical properties of ZnO nanowire random networks for gas sensing and electronic devices. **Appl. Phys. A** v. 100, p. 145-150, 2010.
- [31] SERRE, P.; MONGILLO, M.; PERIWAL, P.; BARON, T.; TERNON, C. Ternon Percolating silicon nanowire networks with highly reproducible electrical properties. **Nanotechnology** v. 26, p. 015201, 2015.
- [32] STRUPEIT, T.; KLINKE, C.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. Synthesis of InP Nanoneedles and Their Use as Schottky Devices. **ACS Nano** v. 3, n. 3, 668-672, 2009.
- [33] WALLENTIN, J. ANTTU, N.; ASOLI, D.; HUFFMAN, M.; ÅBERG, I.; MAGNUSSON, M. H.; SIEFER, G.; FUSS-KAILUWEIT, P.; DIMROTH, F.; WITZIGMANN, B.; XU, H. Q.; SAMUELSON, L.; DEPPERT, K.; BORGSTRÖM, M. T. InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit. **Science** v. 339, p. 1, 2013.
- [34] WEINBERG, I.; DRINKER, D. J. Indium Phosphide Solar Cells: Status and Prospects for Use in Space. In: 21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (IECEC), 1986, San Diego, California.
- [35] YOSHIMURA, M.; NAKAI, E.; TOMIOKA, K.; FUKUI, T. Indium Phosphide Core-Shell Nanowire Array Solar Cells with Lattice-Mismatched Window Layer. **App. Phys. Exp.** v. 6, p. 052301, 2013.
- [36] WANG, J.; GUDIJKSEN, M. S.; DUAN, X.; CUI, Y.; LIEBER, C. M. Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires. **Science** v. 293 p. 24, 2001.

- [37] WANG, Z.; TIAN, B.; PALADUGU, M. PANTOUVAKI, M.; THOMAS, N. L.; MERCKLING, C.; GUO, W.; DEKOSTER, J.; CAMPENHOUT, J. V. ABSIL, P.; THOURHOUT, D. V. Polytypic InP Nanolaser Monolithically Integrated on (001) **Silicon NanoLett.** v. 13, p. 5063-5069, 2013.
- [38] MAEDA, S.; TOMIOKA, K.; HARA, S.; MOTOHISA, J.; Fabrication and Characterization of InP Nanowire Light-Emitting Diodes. **Jpn. J. Appl. Phys.** v. 51, p. 02BN03, 2012.
- [39] THIEL, A.; KOELSCH, H. Z. Studien über das Indium. **Anorg. Chem.** v. 66, p. 288-321, 1910.
- [40] SLOANES, T. J. Measurement and application of optical nonlinearities in indium phosphide, cadmium mercury telleride and photonic crystal fibres. Tese. Universidade de St. Andrews, 2009.
- [41] The Institution of Electrical Engineers, Properties of Indium Phosphide, 1. ed., Nova York, London: INSPEC, 1991.
- [42] DUAN, X.; LIEBER, C. M. General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires. **Adv. Mater.** v. 12, p. 298, 2000.
- [43] GUDIENSEN, M. S.; LIEBER, C. M.; Diameter-Selective Synthesis of Semiconductor Nanowires. **J. Am. Chem. Soc.** v. 122, p. 8801, 2000.
- [44] STRUPEIT, T.; KLINKE, C.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. Synthesis of InP Nanoneedles and Their Use as Schottky Devices. **ACS Nano** v. 3, n. 3, p. 668-672, 2009.
- [45] HILLERICH, K.; DICK, K. A.; MESSING, M. E.; DEPPERT, K.; JOHANSSON, J. Simultaneous Growth Mechanisms for Cu-Seeded InP Nanowires. **Nano Res.** v. 5, n. 5, p. 297-306, 2012.
- [46] PAIMAN, S.; GAO, Q.; JOYCE, H. J.; KIM, Y.; TAN, H. H.; JAGADISH, C.; ZHANG, X.; GUO, Y.; ZOU, J. Growth temperature and V/III ratio effects on the morphology and crystal structure of InP nanowires. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 43, p. 445402, 2010.
- [47] TCHERNYCHEVA, M.; CIRLIN, G. E.; PATRIARCHE, G.; TRAVERS, L.; ZWILLER, V.; PERINETTI, U.; HARMAND, J. C. Growth and Characterization of InP Nanowires with InAsP Insertions. **Nano Lett.** v. 7, n. 6, 500-1504, 2007.
- [48] CIRLIN, G. E.; DUBROVSKII, V. G.; SOSHIKOV, I. P.; SIBIREV, N. V.; SAMSONKO, Y. B.; BOURAVLEUV, A. D.; HARMAND, J. C.; GLAS, F. Critical diameters and temperature domains for MBE growth of III-V nanowires on lattice mismatched substrates. **Phys. Status Solidi RRL** v. 3, n. 4, p. 112-114, 2009.

- [49] BJÖRK, M. T.; OHLSSON, B. J.; SASS, T.; PERSSON, A. I.; THELANDER, C.; MAGNUSSON, M. H.; DEPPERT, K.; WALLENBERG, L. R.; SAMUELSON, L. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, n. 6, p. 1058-1060, 2002.
- [50] LI, K.; SUN, H.; REN, F.; NG, K. W.; TRAN, T. D.; CHEN, R.; CHANGHASNAIN, C. J. Tailoring the Optical Characteristics of Microsized InP nanoneedles Directly Grown on Silicon. **Nano Lett.** v. 14, p. 183-190, 2014.
- [51] ZHANG, L.; LUO, J. W.; ZUNGER, A.; AKOPIAN, N.; ZWILLER, V.; HARMAND, J. C. Wide InP Nanowires with Wurtzite/Zincblende Superlattice Segments Are Type-II whereas Narrower Nanowires Become Type-I: An Atomistic Pseudopotential Calculation. **Nano Lett.** v. 10, p. 4055-4060, 2010.
- [52] FARIA JUNIOR, P. E.; CAMPOS, T.; SIPAHI, G. M. Interband polarized absorption in InP polytypic superlattices. **J. App. Phys.** v. 116, p. 193501-1, 2014.
- [53] BAKKERS, E. P. A. M.; VERHEIJEN, M. A. **J. Am. Chem. Soc.** v. 125, p. 3440, 2003.
- [54] MELONI, G.; FERGUSON, M. J.; SHEEHAN, S. M.; GOMEZ, H.; LIU, Z.; NEUMARK, D. M. **Chem. Phys. Lett.** v. 392, p. 90, 2004.
- [55] WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. **Appl. Phys. Lett.** v. 4, p. 89-90, 1964.
- [56] YI, G. C. Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices, NanoScience and Technology. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [57] CAO, G. Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. 1. ed. Londres: Imperial College Press, 2004.
- [58] WANG, D.; DAI, H. **Appl. Phys. A-Mater** v. 85, p. 217, 2006.
- [59] LEVITT, A. P. Whisker Technology. 1. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1970.
- [60] SUTTER, E. A.; SUTTER, P. W. Size-dependent phase diagram of nanoscale alloy drops used in vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires. **ACS Nano** v. 4, p. 4943, 2010.
- [61] ADHIKARI, H.; MARSHALL, A. F.; GOLDTHORPE, I. A.; CHIDSEY, C. E. D.; MCINTYRE, P. C. Metastability of Au-Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature. **ACS Nano** v. 1, p. 415, 2007.
- [62] SCHAWALBACH, E. J.; VOORHEES, P. W. Phase equilibrium and nucleation in VLS-grown nanowires. **Nano Lett.** v. 8, p. 3739, 2008.

- [63] KODAMBAKA, S.; TERSOFF, J.; REUTER, M. C.; ROSS, F. M. Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature **Science** v. 316, p. 729, 2007.
- [64] HUANG, M. H.; WU, Y.; FEICK, H.; TRAN, N.; WEBER, E.; YANG, P. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. **Adv. Mat.** v. 13, p. 113, 2001.
- [65] MATTILA, M.; HAKKARAINEN, T.; MULOT, M.; LIPSANEN, H. Crystal-structure-dependent photoluminescence from InP nanowires. **Nanotechnology** v. 17, p. 1580–1583, 2006.
- [66] HUI, A. T.; WANG, F.; HAN, N.; YIP, S.; XIU, F.; HOU, J. J.; YEN, Y. T.; HUNG, T.; CHUEH, Y. L.; HO, J. C. High-performance indium phosphide nanowires synthesized on amorphous substrates: from formation mechanism to optical and electrical transport measurements. **J. Mater. Chem.** v. 22, p. 10704, 2012.
- [67] GUDIENSEN, M. S.; WANG, J.; LIEBER, C. M. Synthetic Control of the Diameter and Length of Single Crystal Semiconductor Nanowires. **J. Phys. Chem. B** v. 105, p. 4062-4064, 2001.
- [68] DICK, K. A. A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III e V nanowires. **Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.** v. 54, p. 138-173, 2008.
- [69] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 32-452.
- [70] SCHRODER, D. K. Semiconductor Material and Device Characterization. 3 Ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2006.
- [71] REZENDE, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. 2.ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [72] FANG, N.; ZHANG, X. Imaging properties of a metamaterial superlens. **Appl. Phys. Lett.** v. 82, p. 161, 2003.
- [73] CAMPBELL, I. H.; FAUCHET, P. M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. **Solid State Commun.** v. 58, p. 739, 1986.
- [74] BORCHERDS, P. H.; ALFREY, G. F.; WOODS, A. D. B.; SAUNDERSON, D. H. Phonon frequencies from the Raman spectrum of indium phosphide. **J. Phys. C: Solid State Phys.** v. 8, p. 2022, 1975.
- [75] SINGH, J. Physics of Semiconductors and their Heterostructures. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- [76] ROCKETT, A. The Materials Science of Semiconductors. 1. ed. New York: Springer, 2008.

- [77] BIERDERMAN, H. Plasma Polymer Films. 1. ed. London: Imperial College Press, 2004.
- [78] SATO, T.; OHASHI, K.; SUGAI, H.; SUMI, T.; HARUNA, K.; MAETA, H.; MATSUMOTO, N.; OTSUKA, H. Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. **Phys. Rev. B** v. 61, p. 12970, 2000.
- [79] MOTT, N. F. J. Non-Crystalline Solids 1. 1 ed. Oxford: Oxford University Press, 1968.
- [80] BRAUN, F. Lieber die Stoinleitung durch Scliwefelmetulle. **Pogg. Ann.** v. 153, p. 556, 1874.
- [81] SHOTTKY, W. Halbleiterttheorie der sperrschicht. **Die Naturwissenschaften** v. 26, p.843, 1938.
- [82] MOTT, N. In: Cambridge Univ. Press. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. v. 34, p. 568, 1938.
- [83] CHIQUITO, A. J.; AMORIM, C. A.; BERENGUE, O. M.; ARAUJO, L. S.; BERNARDO, E. P.; LEITE, E. R. Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. **J. Phys. Condens. Matter** v. 24, p. 225303, 2012.
- [84] RHODERICK, E. H. Metal Semiconductor Contacts. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1988.
- [85] SZE, S. M. Physics of Semiconductor Devices. 3. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 1981.
- [86] WRIGHT, H. C.; ALLEN, G. A. Thermally stimulated current analysis. **Br. J. Appl. Phys.** v. 17, p. 1181, 1966.
- [87] BERENGUE, O. M.; KANASHIRO, M. K.; CHIQUITO, A. J.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R. Detection of oxygen vacancy defect states in oxide nanobelts by using thermally stimulated current spectroscopy. **Semicond. Sci. Technol.** v. 27, p. 065021, 2012.
- [88] CHOUDHURY, A. N. M. M.; ROBSON, P. N. Hole traps in n-InP by d.l.t.s. and transient capacitance techniques **Electron. Lett.** v. 15, p. 247, 1979.
- [89] HU, B. H.; ZHOU, B. L.; CHEN, Z. X. Deep levels in n-InP. **J. Lumin.** 40 (1988) 371.
- [90] YU, P.; CARDONA, M. Fundamentals of Semiconductors. Berlin: Springer, 2010.
- [91] RIDEOUT, V. L. A Review Of The Theory And Technology For Ohmic Contacts To Group III-V Compound Semiconductors. **Solid-State Electron.** v. 18, p. 541-550, 1975.

- [92] BUBE, R. H.; *Electronic Properties of Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1974.
- [93] LIAO, Z. M.; LU, Y.; XU, J.; ZHANG, J. M.; YU, D. P. Temperature dependence of photoconductivity and persistent photoconductivity of single ZnO nanowires. **Appl. Phys. A** v. 95, p. 363–366, 2009.
- [94] VIANA, E. R.; GONZÁLEZ, J. C.; RIBEIRO, G. M.; OLIVEIRA, A. G. Photoluminescence and High-Temperature Persistent Photoconductivity Experiments in SnO<sub>2</sub> Nanobelts. **J. Phys. Chem. C** v. 117, p. 7844-7849, 2013.
- [95] SOCI, C.; ZHANG, A.; XIANG, B.; DAYEH, S. A.; APLIN, D. P. R.; PARK, J.; BAO, X. Y.; LO, Y. H.; WANG, D. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. **Nano Lett.** v. 7, n. 4, p. 1003-1009, 2007.
- [96] TEODORO, Marcio Daldin. Transições ópticas em poços quânticos múltiplos com diferentes orientações cristalográficas. 2008. 125 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Paraná.
- [97] FOX, M. *Optical Properties of solids*. New York: Oxford master series in condensed matter physics, 2001.
- [98] DIXIT, V. K.; PORWAL, S.; SINGH, S. D.; SHARMA, T. K.; GHOSH, S.; OAK, S. M. A versatile phenomenological model for the S-shaped temperature dependence of photoluminescence energy for an accurate determination of the exciton localization energy in bulk and quantum well structures. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 47, p. 065103, 2014.
- [99] VARSHNI, Y. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. **Physica** v. 34, p. 149-154, 1967.
- [100] VIÑA, L.; LOGOTHETIDIS, S.; CARDONA, M. **Phys Rev. B** v. 30, p. 1979, 1984.
- [101] PÄSSLER, R. Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *J. Appl. Phys.* v. 83, p. 3356, 1998.
- [102] PÄSSLER, R. Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors **R. Phys. Status Solidi B** v. 200, p. 155, 1997.
- [103] TEODORO, M. D.; DIAS, I. F. L.; LAURETO, E.; DUARTE, J. L.; GONZALEZ-BORRERO, P. P.; LOURENÇO, S. A.; MAZZARO, I.; MAREGA Jr., E.; SALAMO, G. J. Substrate orientation effect on potential fluctuations in multi-quantum wells of GaAs/AlGaAs **J. Appl. Phys.** v. 103, p. 093508, 2008.
- [104] DUARTE, J. L.; POÇAS, L. C.; LAURETO, E.; DIAS, I. F. L.; LOPES, E. M.; LOURENÇO, S. A.; HARMAND, J. C. Competition between confinement potential fluctuations and band-gap renormalization effects in

In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.525</sub>Ga<sub>0.235</sub>Al<sub>0.25</sub>As single and double quantum wells. **Phys. Rev. B** v. 77, p. 165322, 2008.

- [105] BELL, A.; SRINIVASAN, S.; PLUMLEE, C.; OMIYA, H.; PONCE, F. A.; CHRISTEN, J.; TANAKA, S.; FUJIOKA, A.; NAKAGAWA, Y. Exciton freeze out and thermally activated relaxation at local potential fluctuations in thick Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers. **J. Appl. Phys.** v. 95, p. 4670, 2004.
- [106] ELISSEV, P. G.; PERLIN, P.; LEE, J.; OSINSKI, M. "Blue" temperature-induced shift and band-Tail emission in InGaN-based light sources. **Appl. Phys. Lett.** v. 71, p. 569, 1997.
- [107] ELISSEV, P. G. The red  $\sigma^2/kT$  spectral shift in partially disordered semiconductors. **J. Appl. Phys.** v. 93, p. 5404, 2003.