

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

Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em
nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos

Olivia Maria Berengue

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

Tese apresentada 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 Ciências

São Carlos
Maio, 2010

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

B488ep

Berengue, Olivia Maria.

Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos / Olivia Maria Berengue. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

120 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Física do estado sólido. 2. Transporte eletrônico. 3. Nanoestruturas. 4. Magnetoresistência. 5. Óxido de estanho. 6. ITO (Indium Tin Oxide). I. Título.

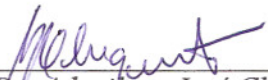
CDD: 530.41 (20^a)

OLIVIA MARIA BERENGUE


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

Aprovado em 07 de maio de 2010.

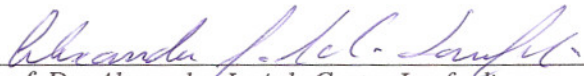
BANCA EXAMINADORA




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



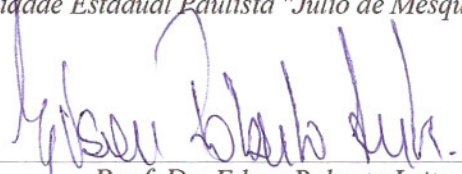
Prof. Dr. Sebastião William da Silva
Universidade de Brasília- IF



Prof. Dr. Alexandre José de Castro Lanfredi
Universidade Federal do ABC - DF



Prof. Dr. José Arana Varela
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - IQ



Prof. Dr. Edson Roberto Leite
Universidade Federal de São Carlos - DQ

Dedico esse trabalho aos meus pais, João e Marlene, à minha irmã Paula, ao meu querido José Eduardo e a meus avós e tios.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Adenilson José Chiquito pela orientação, confiança, amizade, pelas oportunidades que me foram dadas e por me ensinar a ter calma, confiança e perseverança em todos os momentos nos quais estas foram cruciais.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite por disponibilizar toda a infra-estrutura do LIEC-UFSCar para o desenvolvimento e caracterização das nanoestruturas usadas nesse trabalho sem a qual esse trabalho não seria possível.

Aos amigos do NanO LaB e LIEC, Edgar, Livia Pozzi, Alexandre Landredi, Mariana Kayoko, Hanay Kimimura, André Pontes, Renan Geraldês, Ricardo Simon, Cleber Amorin e Cleocir Dalmaschio.

Às minhas amigas Tatiane Godoy, Barbara Fraygola, Natália, Juliana Nunes Kapp, e aos amigos Eriton Botero, Fabio Zaboto, Mário Kapp.

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

À agência governamental Fapesp pelo apoio financeiro.



Resumo

Neste trabalho foram investigadas características estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas óxidas sintetizadas por métodos baseados em fase de vapor: os métodos VLS e VS. Amostras de In_2O_3 e ITO foram caracterizadas quanto às suas características estruturais usando-se técnicas experimentais como XRD, HRTEM e FEG-SEM e comprovou-se que são monocristais cúbicos de corpo centrado (*bixbyite*) pertencentes ao grupo puntual $\text{Ia}\bar{3}$ com direção preferencial de crescimento bem definida. A espectroscopia Raman foi utilizada como ferramenta fundamental para o estudo da composição destes materiais, confirmando a fase, o caráter monocristalino bem como a presença de dopantes na estrutura do In_2O_3 como no caso do ITO. Estudou-se ainda a influência da desordem estrutural causada pela dopagem nas estruturas já que esta se reflete diretamente em uma quebra na regra de seleção do material e portanto, no espectro Raman. O estudo dos mecanismos de transporte eletrônico em microfios de In_2O_3 mostrou uma característica essencialmente metálica nestes materiais, comprovada pela identificação do espalhamento elétron-fônon (teoria de Bloch-Grüneisen) como a principal fonte de espalhamento. Amostras de ITO com diferentes tamanhos também foram estudadas e observou-se, acima de 77 K, o aumento da resistência com o aumento da temperatura também caracterizado pela interação elétron-fônon. A observação de um coeficiente negativo de temperatura da resistência observado na amostra nanométrica e em baixas temperaturas aponta para a presença de processos quânticos de interferência originados principalmente da redução da dimensionalidade da amostra. De fato, a aplicação de um campo magnético mostrou a supressão desse comportamento em função da temperatura, comprovando assim que a chamada localização fraca encontra-se presente no nanofio de ITO. Nesse caso, a destruição da fase do elétron foi associada ao espalhamento elétron-elétron ($T < 77$ K) e ao espalhamento elétron-fônon ($T > 77$ K). O uso das referidas amostras como transistores de efeito de campo permitiu ainda a obtenção de parâmetros importantes como a mobilidade e a densidade de portadores nas amostras. Nanofitas de SnO_2 também foram estudadas e suas propriedades estruturais e de transporte eletrônico foram obtidas. Nesse caso encontrou-se através de técnicas de medida variadas que as amostras são monocristais com estrutura do tipo rutila (grupo puntual P_4_2/mnm) sintetizadas pelo método VS. Diferentes experimentos de transporte eletrônico permitiram a determinação do *gap* de energia deste material em 3.8 eV e ainda permitiram identificar a presença de diferentes mecanismos de transporte atuando em intervalos de temperatura bem determinados. De fato observou-se a transição de um comportamento de ativação térmica para um comportamento localizado e

também ativado por fônons, o *hopping* donde se determinou o comprimento de localização eletrônico. A presença de níveis adicionais ao *gap* de energia foi estudada através de experimentos feitos em diferentes atmosferas e sob ação de luz ultravioleta visando explorar o caráter foto-ativado detectado nas amostras. Foi observado de medidas termicamente estimuladas a emissão termiônica de portadores através dos contatos elétricos o que indica que o único nível que parece contribuir com portadores livres nas nanofitas de SnO₂ é aquele detectado em 1.8 eV. Amostras monocristalinas com estrutura triclínica, com morfologia de fita e cuja fase foi identificada como sendo Sn₃O₄ foram também investigadas. A presença de vacâncias de oxigênio e de um *gap* largo de energia foram observadas através de experimentos de PL e PC. O *hopping* foi identificado em um grande intervalo de temperaturas ($55 \text{ K} < T < 398 \text{ K}$) como o principal mecanismo de transporte eletrônico observado nas amostras o que comprova a presença de localização e também indica que as amostras se comportam como um semicondutor. Adicionalmente, parâmetros como o comprimento de localização e a distância de “pulo” dos elétrons foram calculadas. A presença de vacâncias de oxigênio nestas amostras foi ainda estudada através de medidas foto-ativadas pela luz ultravioleta e em diferentes atmosferas de medida, e também por experimentos de TSC donde obteve-se evidências adicionais sobre a presença de outras fontes de elétrons livres como vacâncias superficiais ou interstícios de estanho, contribuindo para o transporte nestas amostras.

Abstract

The structural and transport features of oxide nanostructures synthesized by a vapour phase approach: the VLS and VS methods were investigated in this work. ITO and In_2O_3 nanowires were characterized by using XRD, HRTEM and FEG-SEM techniques. Both nanostructures were found to be body-centered cubic (bixbyite, point group $Ia\bar{3}$) single crystals with a well defined growth direction. Raman spectroscopy was used in order to study the nanowires' composition, crystalline character and the role of tin atoms in the In_2O_3 lattice (ITO) was studied as well. The influence of the structural disorder induced by doping was pointed as the main cause of the break of the selection rules in ITO and it was promptly recognized in the Raman spectrum. The metallic character observed in In_2O_3 micrometric wires was assigned to the electron-phonon scattering in agreement with the Bloch-Grüneisen theory. ITO samples with different sizes were analysed in the framework of the Bloch-Grüneisen theory and at high temperatures ($T > 77$ K) they were found to present a typical metallic character. It was observed at low temperatures ($T < 77$ K) and in small samples a negative temperature coefficient of resistance which is an evidence that quantum interference processes are present. A weak localized character was found in these samples as detected in magnetoresistance measurements. The electron's phase break was associated to the electron-electron scattering ($T < 77$ K) and the electron-phonon scattering ($T > 77$ K). The transport measurements in one-nanowire based FET provided data on the electron's mobility and density. Tin oxide nanobelts were also studied and their structural and electrical characterizations were obtained. In this case the association of several structural measurements provided that the samples are rutile-like single crystals (point group P_{42}/mnm) grown by the VS mechanism. The transport measurements provided data on the nanobelts' gap energy (3.8 eV) and on the transport mechanisms acting in different temperature ranges. An activated-like process and the variable range hopping were found to be present in different temperature range and additionally the localization length was determined. The influence of additional levels inside the *gap* caused by oxygen vacancies was studied by performing light and atmosphere-dependent experiments and as a result a photo-activated character was detected. Thermally stimulated current measurements provided evidence that only one level associated to the oxygen vacancies at 1.8 eV seems to contribute to the transport in SnO_2 nanobelts. Triclinic single crystalline nanobelts were identified as the Sn_3O_4 phase and were analyzed by transport measurements. The samples were wide band gap semiconductors and the role of oxygen vacancies was identified by using PL and PC

measurements. The semiconductor behavior was confirmed by the electron transport data, which pointed to the variable range hopping process as the main conduction mechanism ($55 \text{ K} < T < 398 \text{ K}$) and data on localization length and on the hopping distance were obtained. The presence of additional levels due to oxygen vacancies and tin interstitials was recognized in the samples by performing photo-activated and thermally stimulated current measurements.

Lista de Figuras

- Figura 2.1: Movimento difusivo de uma partícula clássica no espaço em função do tempo. (a) Uma distribuição de partículas densa tornando-se dispersa conforme a evolução temporal. (b) Densidade de probabilidade Gaussiana de encontrar uma partícula na posição r num tempo t . Adaptado da referência (18).....6
- Figura 2.2: Movimento dos elétrons em um cristal livre de imperfeições. O elétron evolui no tempo ganhando momento cristalino até o topo da banda onde é espalhado de um vetor da rede recíproca. Adaptado da referência (19).....7
- Figura 2.3: Interação elétron-fônon: diagramas de Feynman para a emissão e absorção de fônons quando da interação com elétrons em um dado sistema. Adaptado da referência (28)..... 11
- Figura 2.4: Reflexão de elétrons na borda de um material. (a) Na reflexão difusiva os elétrons são refletidos em todas as direções; (b) na reflexão especular os elétrons são refletidos como se atingissem um espelho. 13
- Figura 2.5: Movimento clássico de um portador dentro de um fio sob a ação de um campo magnético B variável. 14
- Figura 2.6: (a) Dependência da resistência com o tipo de espalhamento (especular ou difusivo) e com o tamanho da órbita ciclotrônica definida pelo campo magnético aplicado B ; (b) Dependência da resistência com o campo magnético (magnetoresistência) em heteroestruturas 2D de GaAs/AlGaAs definidas por implantação de íons. Adaptado da referência (29);..... 15
- Figura 2.7: Diferentes posições dos estados localizados com relação à densidade de estados; (a) dentro do gap de energias proibido e isolado das bandas de valência e condução; (b) na borda da banda de condução formando a borda de mobilidade através da qual os estados estão livres; (c) banda completamente localizada. Adaptado da referência (35). 17
- Figura 2.8: (a) Ocupação de cargas abaixo do nível de Fermi em uma distribuição Gaussiana de estados. A figura uma carga pronta para “pular” para um estado vazio que encontra-se acima da energia de Fermi; (b) densidade de estados simplificada usada para a discussão do hopping. Adaptado da referência (35)..... 18
- Figura 2.9: Conservação do momento do elétron e do fônon envolvidos no espalhamento elétron-fônon. Adaptado da referência (18). 21
- Figura 2.10 - Espalhamento dos elétrons, (a) espalhamentos elásticos ocorrendo em centros de espalhamento localizados e independentes do tempo como impurezas ou paredes/fronteiras limitantes, (b) processos de espalhamento inelásticos via mecanismos dependentes do tempo tais como vibrações da rede (ou fônons) ou interações elétron-elétron. Adaptado da referência (18)..... 23
- Figura 2.11: Para cada caminho fechado há um outro de mesmo percurso e fase, mas em sentido oposto. Adaptado da referência (45). 26
- Figura 2.12: Medida de magnetoresistência onde se observa o caráter localizado do transporte eletrônico em $B = 0$ e também a quebra desse caráter quando $B \neq 0$ 28
- Figura 2.13: (a) Estrutura de bandas do SnO_2 . A energia de Fermi (E_F) coincide com o ponto zero na escala de energia; (b) Densidade de estados (DOS) do SnO_2 . A primeira coluna mostra a densidade total de estados e as colunas subsequentes mostram a densidade parcial de estados para os orbitais s -, p - d - do estanho e para o s - e p - do oxigênio. Adaptado da referência (65). 29
- Figura 2.14: (a) Estrutura de bandas de energia e (b) densidade de estados do SnO_2 *bulk* levando-se em conta a presença de vacâncias de oxigênio no material. A região hachurada representa a projeção da estrutura de bandas e da densidade de estados da estrutura ideal. Adaptado da referência (72). 30
- Figura 2.15: (a) Vista lateral da superfície não estequiométrica (110) e (b) (101) do SnO_2 . As esferas menores representam os átomos de oxigênio e as maiores os átomos de estanho. Adaptado da referência (70)...31
- Figura 2.16: (a) Estrutura de bandas da superfície (110) estequiométrica (sem vacâncias de oxigênio). As bandas ocupadas (vazias) são representadas com linhas sólidas azuis (vermelhas), a região hachurada corresponde a estrutura de bandas do *bulk* do SnO_2 . (b) Estrutura de bandas da superfície (110) do SnO_2 onde se consideram vacâncias de oxigênio nas posições 1B e (c) IIP. As bandas ocupadas (vazias) são representadas com

linhas sólidas azuis (vermelhas). A energia de referência nesse caso é o nível de vácuo. Adaptado da referência (72).	31
Figura 2.17: (a) estrutura de bandas da superfície (101) estequiométrica do SnO ₂ ; (b) estrutura de bandas da superfície (101) não-estequiométrica. As bandas ocupadas (vazias) são representadas com linhas sólidas azuis (vermelhas) e a região hachurada corresponde à estrutura de bandas projetada do <i>bulk</i> desse material. Adaptado da referência (72).	32
Figura 2.18: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In ₂ O ₃ onde o nível de Fermi é tomado em E = 0. A densidade de estados mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio e do oxigênio para as bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da referência (73).	33
Figura 2.19: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In ₂ O ₃ dopado com estanho (ITO) onde o nível de Fermi é tomado em E = 0. A densidade de estados projetada mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio, estanho e do oxigênio para as bandas de condução e valência. Adaptado da referência (73).	34
Figura 3.1: Esquema ilustrando a variação da energia livre volumétrica $\Delta\mu_v$, da energia livre superficial $\Delta\mu_s$, e da energia livre total ΔG como função do raio do núcleo. Adaptado da referência (85).	38
Figura 3.2: Processo de nucleação e crescimento pelo mecanismo VLS usando uma partícula catalisadora. (1) começando a nucleação, (2) o tamanho do núcleo atinge o raio crítico e começa a crescer na direção indicada pelas setas, (3) formação do nanofio orientado. Adaptado da referência (88).	39
Figura 3.3: (a) Imagem do forno utilizado no processo de síntese das amostras estudadas neste trabalho; (b) Esquema mostrando a posição do cadinho contendo o material precursor à síntese e sistema de vedação do tubo de alumina.	42
Figura 3.4: Perfil de distribuição de temperaturas ao longo do tubo de alumina usado para a síntese dos nanofios. Considera-se aqui que o forno tem comprimento de 80 cm e o ponto zero na distância representa o meio do forno (região quente).	42
Figura 3.5: Nanofio de ITO crescendo a partir da esfera de estanho metálico como previsto pelo método de crescimento VLS.	44
Figura 3.6: Célula unitária do óxido de índio com estrutura cúbica de corpo centrado (grupo Ia3). Adaptada da referência (93).	45
Figura 3.7: Diagrama de fase da liga binária formada entre Sn e O obtido de 0 até 3000 °C. Adaptado da referência (103).	46
Figura 3.8: Micrografia de varredura tomada em um novelo de nanofitas de SnO ₂ sintetizadas pelo método VS de crescimento.	47
Figura 3.9: Micrografias tomadas de estruturas SnO: (a) disquetes de SnO (fase tetragonal); (b) nanofios de SnO (fase ortorrômbica).	48
Figura 3.10: Estrutura cristalina do dióxido de estanho tetragonal. Os círculos abertos são os átomos de estanho e os fechados são os átomos de oxigênio. Adaptado da referência (105).	49
Figura 3.11: Transições entre estados vibracionais que caracterizam os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes. Adaptado da referência (112).	52
Figura 3.12: Micrografia obtida de uma única microfita de SnO ₂ com contatos elétricos de índio metálico fabricados pelo método manual de fabricação de contatos.	54
Figura 3.13: Padrão de contatos metálicos obtido após o processo de fotolitografia.	55
Figura 3.14: Contato bem sucedido entre um nanofio de ITO com 68 nm e a liga de ouro / níquel.	56
Figura 3.15: (a) Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o amplificador lock-in, (b) Esquema do aparato experimental usado para medidas de magnetoresistência.	58
Figura 3.16: Esquema mostrando os equipamentos usados nas medidas de fotocorrente.	59
Figura 4.1: (a) Difratoograma de raios-x para amostras de In ₂ O ₃ sintetizadas de acordo com o método VLS. Os picos referentes à presença de alumínio no difratograma estão relacionados com a composição do porta-amostras usado para as medidas de XRD; (b) Micrografia de transmissão de alta resolução e difratograma de elétrons de área selecionada (DRXAS) de um único nanofio de In ₂ O ₃	62

- Figura 4.2: (a) Difratoograma de raios-x para amostras de ITO; (b) Micrografia de transmissão de baixa magnificação de um único nanofio de ITO; (c) Micrografia de transmissão de alta resolução da ponta do mesmo nanofio de ITO; (d) Transformada de Fourier (FFT) da imagem mostrada no painel (b). 64
- Figura 4.3: (a) e (b) Micrografia FEG - SEM dos nanofios de In_2O_3 e ITO mostrando que as nanoestruturas sintetizadas possuem diversos comprimentos e larguras. Em especial observa-se em (b) que o crescimento dos nanofios de ITO ocorre pelo método auto-catalítico VLS. 65
- Figura 4.4: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente para nanofios de In_2O_3 (OI - óxido de índio) e ITO. Os modos vibracionais característicos da estrutura cúbica são detectados em ambos os espectros. 66
- Figura 4.5: Espectros Raman tomados em temperatura ambiente para um único microfio de In_2O_3 sujeitos a diferentes geometrias de polarização. Em detalhe observa-se as direções paralela e perpendicular tomadas em relação a direção de crescimento do nanofio. 68
- Figura 4.6: Espectros Raman polarizado obtidos de um único fio de ITO tomado à temperatura ambiente. As linhas tracejadas são guias para comparação entre os espectros tomados em polarizações paralela e perpendicular a direção de crescimento do nanofio de ITO..... 69
- Figura 4.7: Curva de corrente em função da voltagem para um único fio de In_2O_3 ($w = 1.7 \mu\text{m}$) tomada em temperatura ambiente. 70
- Figura 4.8: Resistência em função da temperatura para um microfio de In_2O_3 sendo a interação elétron-fônon é apontada como principal mecanismo de espalhamento eletrônico na amostra. 71
- Figura 4.9: Banda de valência e condução do In_2O_3 quando da presença de um nível adicional devido a vacâncias de oxigênio dentro do gap de 3.6 eV. 72
- Figura 4.10: Resistividade em função da temperatura de um único microfio ($w = 1\mu\text{m}$) de ITO. O ajuste do mecanismo de Bloch-Grüneisen aos dados experimentais mostra que a interação elétron-fônon é dominante em todo o intervalo de temperatura analisado. 73
- Figura 4.11: Resistividade em função da temperatura de um único nanofio ($w = 68 \text{ nm}$) de ITO. Em altas temperaturas ($T > 77 \text{ K}$), é observado um coeficiente de temperatura positivo da resistência, em baixas temperaturas observa-se um coeficiente de temperatura negativo de resistência que indica a presença de diferentes mecanismos de transporte na estrutura. No detalhe observa-se uma ampliação do comportamento da resistividade em baixas temperaturas ($T < 77 \text{ K}$). 74
- Figura 4.12: (a) e (b) Medidas de $\rho \times T$ para amostras com larguras $w = 150 \text{ nm}$ e 500 nm respectivamente. 75
- Figura 4.13: Dependência da resistência com a temperatura para amostras com larguras $w = 1 \mu\text{m}$ e 30 nm . Observa-se a saturação da característica metálica (linha sólida - ajuste da teoria de Bloch-Grüneisen) na amostra micrométrica que não é observada na amostra nanométrica. O nanofio apresenta um caráter localizado para o transporte eletrônico comprovado pelo aumento da resistência com a diminuição da temperatura e pelo ajuste da expressão $R(T)=R_0 + R_1T^{-n}$ donde obteve-se $n = 0.458$. Adaptado da referência (119). 76
- Figura 4.14: Resistividade em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicados em um único nanofio de ITO. O ajuste da teoria de localização fraca 1D (linha tracejada em vermelho) reproduz os dados experimentais com precisão. 77
- Figura 4.15: Magnetoresistência tomada em várias temperaturas para um único nanofio de ITO. Observa-se na curva obtida em 10 K o ajuste para a teoria 1D da localização fraca. 78
- Figura 4.16: Detalhe da medida de magnetoresistência apresentada na Figura 4.15 obtida em 10 K . Observa-se que em $B \sim 0$ não há um mínimo de resistência. 79
- Figura 4.17: (a) Curva de corrente x voltagem tomada entre dreno e fonte em temperatura ambiente e com potencial de porta de 20 V . No detalhe uma curva $I_{\text{DS}} \times V_{\text{g}}$ do dispositivo de ITO e também uma micrografia do dispositivo usado para os experimentos. (b) Esquema mostrando o transistor constituído de um único fio. 80
- Figura 4.18: Mobilidade calculada das curvas $I_{\text{DS}} \times V_{\text{g}}$ para diferentes temperaturas; (b) Resistividade em função da temperatura evidenciando a interação elétron-fônon como o principal mecanismo de transporte nas amostras; (c) Densidade eletrônica calculada da mobilidade para diferentes temperaturas..... 81
- Figura 5.1: Caracterização estrutural em nanofitas de SnO_2 : (a) XRD para amostras de SnO_2 sintetizadas. Todos os picos no difratograma foram associados à estrutura tetragonal do SnO_2 em acordo com o

PDF 41–1445. (b) Micrografia de varredura de nanofitas monocristalinas de SnO ₂ coletadas logo após a síntese. (c) Espectro de dispersão de energia mostrando unicamente a presença das espécies químicas Sn e O. (d) Espectro Raman tomado em uma única fita em 300 K mostrando os modos raman-ativos esperados para a estrutura rutila do SnO ₂ .	83
Figura 5.2: Modos normais de vibração da estrutura rutila. Adaptado da referência (134).	85
Figura 5.3: Curva de corrente em função da voltagem para uma única nanofita de SnO ₂ tomada em ambiente de vácuo, no escuro e em temperatura ambiente.	86
Figura 5.4: (a) Dependência da resistividade em função da temperatura em fios de SnO ₂ . Em detalhe observa-se o ajuste linear da teoria dada pela equação 2.19 nos dados experimentais. (b) Medida de fotocorrente obtida em temperatura ambiente que confirma o gap de energia em 3.8 eV.	87
Figura 5.5: Medida de resistividade em função da temperatura apontando o hopping VRH como o principal responsável pelo transporte de corrente nas amostras. No detalhe a variação da resistividade em função da temperatura.	88
Figura 5.6: Espectro de fotoluminescência (PL) tomado em um novelo de nanofitas de SnO ₂ em temperatura ambiente com comprimento de onda de excitação de 325 nm.	89
Figura 5.7: Curvas de corrente versus voltagem para um único nanofio de SnO ₂ tomadas em temperatura ambiente no escuro e sob iluminação com luz ultravioleta.	90
Figura 5.8: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em ambiente com ar, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos.	91
Figura 5.9:(a) Sob iluminação com luz ultravioleta, pares elétron-buraco são gerados e buracos são imediatamente presos na superfície da nanofita. Se um campo elétrico é aplicado, elétrons são coletados no anodo causando um aumento da condutividade da amostra. (b) No topo: diagrama de bandas da amostra no escuro quando da presença de estados de superfície que aprisionam elétrons; BC e BV são as bandas de condução e valência respectivamente. Abaixo se notam moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície que atuam capturando elétrons livres formando uma camada de depleção de baixa condutividade. (c) Sob iluminação com luz ultravioleta, buracos fotogerados migram para a superfície e são presos deixando para trás elétrons livres na nanofita que contribuem para a corrente. Adaptado da referência (139).	92
Figura 5.10: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em vácuo, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos.	93
Figura 5.11: Corrente termicamente estimulada obtida de uma única nanofita de SnO ₂ com voltagem aplicada de 0.01 V.	94
Figura 6.1: (a) Micrografia FEG - SEM das amostras de Sn ₃ O ₄ . O detalhe mostra um dispositivo baseado em uma única nanofita usado para medidas de transporte eletrônico; (b) o XRD indica que a rede do Sn ₃ O ₄ é triclínica como aquela mostrada em detalhe na figura em acordo com o PDF 20-1293; (c) Medida HRTEM em uma única nanofita de Sn ₃ O ₄ . Para determinar a direção de crescimento foram medidas duas distâncias interplanares: (003) e (100) e o ângulo entre estes planos foi calculado como 93.4 °; (d) Espectro Raman de um novelo de nanofios tomado em temperatura ambiente.	98
Figura 6.2: Dados experimentais obtidos de experimentos de fotocorrente e fotoluminescência para nanofitas de Sn ₃ O ₄ tomados a temperatura ambiente. (a) Fotocorrente experimental (linha sólida) e o seu ajuste Gaussiano (linhas pontilhadas); (b) Espectro de fotoluminescência tomado em temperatura ambiente que confirma a presença de vacâncias de oxigênio nas amostras pela presença de um pico bem pronunciado em 600 nm. Em detalhe observa-se um diagrama de bandas sugerido para as amostras de Sn ₃ O ₄ .	101
Figura 6.3: Dependência com a temperatura de medidas de corrente versus voltagem e resistência. (a) Curvas de I × V tomadas em diferentes temperaturas mostrando o caráter semicondutor da nanofita de Sn ₃ O ₄ . (b) Medidas de resistência em função da temperatura indicando que o mecanismo físico que governa a característica semicondutora da nanofita é o hopping de alcance variável.	102
Figura 6.4: Curvas de corrente em função da voltagem para uma única nanofita de Sn ₃ O ₄ tomadas em temperatura ambiente no escuro e sob iluminação com luz ultravioleta (λ = 254-325 nm). No detalhe observa-se a curva I × V obtida no escuro mostrando a alta resistência da amostra nessa condição.	104
Figura 6.5: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em ambiente com ar, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos.	105

-
- Figura 6.6: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em vácuo, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos..... 106
- Figura 6.7: Corrente termicamente estimulada tomada entre 10 e 400 K em nanofitas de Sn_3O_4 com voltagem de 10 m V aplicado a amostra e no escuro..... 107

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Comparação entre as propriedades físicas do ITO e In_2O_3	45
Tabela 3.2: Propriedades físicas do SnO_2	49

Lista de Termos e Abreviações

Abaixo estão os termos e abreviações usados neste trabalho. Optou-se por manter a forma original, inglesa, de algumas palavras devido à sua ampla utilização na literatura.

1D - Unidimensional

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

Bulk - Sistema 3D

DFT - *Density Functional Theory* (Teoria do funcional densidade)

DOS - *Density of States* (Densidade de estados)

EDS - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Dispersão de Energia)

FEG-SEM - *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Varredura)

FFT - *Fast Fourier Transform* (Transformada de Fourier)

Gap - Faixa de energia proibida

HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)

I × V - Corrente versus voltagem

ITO - *Indium tin oxide* (Óxido de Índio dopado com Estanho)

LED - *Light Emission Diode* (Diodo Emissor de Luz)

LO - modo longitudinal óptico (fônons)

Nanofita - nanoestrutura com seção transversal retangular

Nanofio - nanoestrutura com seção transversal quadrada

PC - *Photocurrent* (Fotocorrente)

PL - *Photoluminescence* (Fotoluminescência)

stress - Força por unidade de área aplicada à célula unitária de um sólido

TCO - *Transparent Conductive Oxide* (Óxido Condutor Transparente)

TO - modo transversal óptico (fônons)

TSC - *Thermally Stimulated Current* (Corrente termicamente estimulada)

u. a. - unidades arbitrárias

VLS - Vapor-Líquido-Sólido

VRH - *Variable Range Hopping* (Hopping de Alcance Variável)

VS - Vapor - Sólido

XRD - X-ray Diffraction (Difração de Raios - X)

$\rho \times T$ - Resistividade em função da temperatura

Publicações

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

1. Berengue, O. M., Simon, R. A., Chiquito, A. J., Dalmaschio, C. J., Leite, E. R., Guerreiro, H. A., Guimarães, F. E. G. Semiconducting Sn₃O₄ nanobelts: Growth and electronic structure. *Journal of Applied Physics.* , v.107, p.033717 - , 2010.
2. Berengue, O. M., Rodrigues, A. D., Dalmaschio, C. J., Lanfredi, A. J. C., Leite, E. R., Chiquito, A. J. Structural characterization of indium oxide nanostructures: a Raman analysis. *Journal of Physics. D, Applied Physics.*, v.43, p.045401 - 045404, 2010.
3. Lanfredi, A. J. C., Geraldés, R. R., Berengue, O. M., Leite, E. R., Chiquito, A. J., Electron transport properties of undoped SnO₂ monocrystals. *Journal of Applied Physics.* , v.105, p.023708, 2009.
4. Berengue, O. M., Chiquito, A. J., Pozzi, L. P., Lanfredi, A. J. C., Leite, E. R., Electron-phonon scattering in Sn-doped In₂O₃ FET nanowires probed by temperature-dependent measurements. *Nanotechnology (Bristol).* , v.20, p.245706, 2009.
5. Berengue, O. M., Lanfredi, A. J. C., Pozzi, L. P., Rey, J. F. Q., Leite, E. R., Chiquito, A. J., Magnetoresistance in Sn-Doped In₂O₃ Nanowires. *Nanoscale Research Letters.* , v.4, p.921 - 925, 2009.
6. Berengue, O. M., Dalmaschio, C. J., Conti, T. G., Chiquito, A. J., Leite, E. R. Synthesis and Electrical Characterization of Tin Oxide Nanostructures In: *MRS Spring Meeting, 2009, São Francisco, CA. Materials Research Society Symposium Proceeding.* , 2009. v.1178E.
7. Berengue, O. M., Chiquito, A. J., Pozzi, L. P., Lanfredi, A. J. C., Leite, E. R., Weak Localization and quantum interference in Sn doped In₂O₃ nanowires In: *29th International Conference on the Semiconductor physics - ICPS, 2008, Rio de Janeiro, RJ. AIP Conferences Proceedings.* , 2008. v.1199. p.279 - 280

Produção Técnica

1. Berengue, O. M. **Nanotecnologia: Manipulando átomos e moléculas**, 2008. (Extensão, Curso de curta duração ministrado na Semana de Iniciação Científica da UFSCar).

Capítulos de Livro

Berengue, O. M., Dalmaschio, C. J., Leite, E. R., Chiquito, A. J. C., Growth, Structural and Electrical characterization of single crystalline SnO₂, Sn₃O₄ and In₂O₃:Sn nanobelts in *Encyclopedia of Semiconductors Nanotechnology*, **American Scientific Publishers** (submetido, 2010).

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Objetivos.....	4
2	Aspectos da teoria de condução em sólidos	5
2.1	Teorias Clássica e Quântica da condução em materiais metálicos e semicondutores	5
2.1.1	Espalhamento elétron-elétron.....	8
2.1.2	Espalhamento elétron-fônon	10
2.1.3	Espalhamento por bordas (<i>boundary scattering</i>)	12
2.2	Mecanismos de Transporte eletrônico.....	16
2.2.1	Ativação térmica e <i>hopping</i> de alcance variável (VRH)	16
2.2.2	Mecanismo Bloch-Grüneisen.....	20
2.3	Comprimentos característicos e a determinação dos regimes de transporte ..	22
2.4	Correções quânticas à condutividade	25
2.5	Propriedades eletrônicas em nanofios baseados em óxidos de estanho e índio	28
3	Experimental.....	35
3.1	Método Vapor-Líquido-Sólido (VLS) para o crescimento de nanofios.....	36
3.2	Método Vapor-Sólido (VS) para o crescimento de nanofitas.....	39
3.3	Redução Carbotérmica	40
3.4	As amostras: crescimento e estrutura cristalina.....	41
3.4.1	Nanofios de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$).....	41
3.4.2	Nanofitas de SnO_2 e Sn_3O_4	46
3.5	Técnicas de caracterização estrutural.....	50
3.5.1	Espectroscopia Raman.....	50
3.5.2	Difração de raios-x	53
3.6	Processamento de dispositivos.....	54
3.7	Caracterização eletrônica de dispositivos baseados em um único nanofio/nanofita	56
3.7.1	Transporte de corrente: técnicas e aparatos experimentais.....	56
4	Caracterizações estrutural e eletrônica de nanofios de ITO e In_2O_3	61
4.1	Caracterizações estruturais e propriedades cristalinas	61
4.2	Propriedades eletrônicas de microfios monocristalinos de In_2O_3	70
4.3	Propriedades eletrônicas de nanofios monocristalinos de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)	73
4.4	Transistor de efeito de campo (FET) baseado em nanofios de ITO	80

5	Propriedades estruturais e caracterização eletrônica de nanofios de SnO ₂	83
5.1	Caracterizações estruturais e propriedades cristalinas	83
5.2	Caracterizações eletrônicas de nanofios de SnO ₂	85
6	Caracterizações estruturais e experimentos de transporte eletrônico em nanoestruturas de Sn ₃ O ₄	97
6.1	Caracterizações estruturais e propriedades cristalinas de nanofitas de Sn ₃ O ₄	97
6.2	Caracterização eletrônica em nanofitas de Sn ₃ O ₄	100
7	Conclusões.....	109
8	Referências bibliográficas	111

1 Introdução

A diversidade em nosso planeta fundamenta-se principalmente nas diferentes possibilidades de arranjos entre átomos e moléculas. Estes diferentes arranjos, por exemplo, fazem com que grafite e diamante sejam materiais com características muito distintas embora constituídos dos mesmos átomos de carbono, é o que faz terra e um chip de computador serem diferentes apesar de constituídos pelos mesmos átomos de silício, e mais ainda, é o que faz um célula cancerosa ser diferente de um tecido saudável e que por sua vez é diferente do ar, de uma célula tronco ou mesmo de uma maçã. A possibilidade de se manipular essas unidades básicas de construção (*building blocks*) de forma a se atingir um objetivo é o princípio fundamental da chamada nanotecnologia (do grego *nano* = um bilionésimo de um metro) (1).

Em sua famosa palestra em 29 de dezembro de 1959 no encontro anual da Sociedade Americana de Física, Richard P. Feynman chamou a atenção de cientistas para o problema de miniaturizar os dispositivos que eram conhecidos até então pela manipulação e controle de processos em escala atômica; originava-se assim, a nanotecnologia (2).

A descoberta dos nanotubos de carbono por S. Iijima (3) em 1991 trouxe interesse da comunidade científica para as nanoestruturas (estruturas medindo 100 nm ou menos em uma dimensão), pois estas poderiam ser desenvolvidas e compostas para a fabricação de novos dispositivos menores, mais rápidos e mais baratos. Entretanto, a tarefa de produzir e manipular nanoestruturas para desenvolver novas tecnologias implica em medir, entender e seletivamente modificar suas propriedades para somente então manipular e posicionar esses elementos básicos de acordo com a aplicação. Para tanto, deve-se levar em conta que a redução da dimensionalidade de um material altera muito suas características mecânicas, ópticas e eletrônicas quando comparadas àquelas encontradas em materiais tridimensionais principalmente porque em escala reduzida (1D e 2D) efeitos quânticos tornam-se apreciáveis e portanto devem ser levados em consideração.

Dentre os diversos tipos de nanoestruturas conhecidas, os nanofios e nanotubos têm sido muito empregados para o desenvolvimento de novos dispositivos porque podem ter características semicondutora ou metálica, podem ser maleáveis ou rígidos e ainda, podem ser condutores ou não de calor. Dentre estes, muita atenção tem sido dada aos nanofios dos materiais inorgânicos semicondutores como: Germânio (4), Silício (5,6), InP (7) e GaN (8) e também aos TCO's de *gap* de energia largo tais como o ITO (9), In₂O₃ (10), SnO₂ (11) e ZnO (12) que combinam uma série de vantagens em relação a outros materiais normalmente

usados para a fabricação de dispositivos: podem ser facilmente funcionalizados com moléculas biológicas ou químicas para aplicações médicas e de sensoriamento, podem ser usados para o desenvolvimento de células solares e de LED's devido a coexistência de transparência e condutividade elétrica, podem ainda ser usados como sensores de gases já que a sua área superficial é muito grande, o que permite a transferência de elétrons entre moléculas gasosas e a superfície dos nanofios.

Aliado às características citadas anteriormente, os nanofios de estruturas óxidas podem ser obtidos a um custo muito baixo se comparado aos seus concorrentes em termos de aplicações tecnológicas (normalmente crescidos por epitaxia de feixes moleculares) e de forma relativamente fácil se considerarmos aqueles sintetizados por evaporação química associada a métodos de crescimento como o VLS ou o VS (13,14,15).

A fabricação de dispositivos baseados em nanoestruturas é um grande desafio, principalmente no que concerne à fabricação do contato propriamente dito e depois, quanto à escolha da melhor liga metálica possível para fabricação de contatos ôhmicos ou mesmo de contatos retificadores. Mais ainda, produzidos os contatos metálicos nas nanoestruturas, como deverão ser conduzidas medidas para obtenção de parâmetros importantes e inerentes às amostras que viabilizem o entendimento destas novas propriedades, estruturais e eletrônicas, que são determinadas por efeitos que só se pronunciam em escala reduzida?

Dentro desse panorama, este trabalho apresenta o estudo das propriedades eletrônicas de nanoestruturas de óxidos transparentes e condutores como as dos óxidos de índio (dopados e não dopados) e óxido de estanho (estequiométricos e não-estequiométricos). Para isso, foram associadas técnicas de caracterização estrutural e eletrônica de forma a se produzir nanoestruturas de alta qualidade e estáveis e então determinar as suas propriedades de transporte em função da temperatura, frequência, tempo e luz.

O trabalho está organizado da seguinte forma: no Cap. 2 será apresentada a base teórica que permeia o estudo das propriedades de transporte de corrente em sólidos; para tanto, destaca-se a presença de diversos tipos de espalhamento eletrônico, estáticos e não estáticos, bem como sua relação com a presença de defeitos e da redução da dimensionalidade. Neste capítulo também serão discutidos alguns mecanismos particulares de transporte baseados principalmente na interação elétron-fônon como os mecanismos de ativação térmica, *hopping* e de Bloch-Grüneisen. Efeitos quânticos relacionados à redução da dimensionalidade de sistemas cristalinos serão discutidos e as escalas que ditam a validade de diferentes regimes de transporte serão determinadas; especial atenção será dada ao transporte difusivo clássico e quântico de portadores e ainda a efeitos de interferência quântica como a

localização fraca. As propriedades eletrônicas do SnO₂ bem como do In₂O₃ e ITO serão apresentadas e algumas propriedades relacionadas com a coexistência de condutividade elétrica e alta transparência no visível serão apresentadas.

No Cap. 3 serão descritos os métodos experimentais usados para a síntese de nanofios e nanofitas óxidas utilizadas no trabalho, e também os principais detalhes relacionados às técnicas de crescimento VLS e VS serão discutidos. Como parte essencial à caracterização das estruturas, diversas técnicas foram associadas para que as principais propriedades das nanoestruturas sintetizadas fossem obtidas. Dessa forma, apresentar-se-ão aspectos fundamentais sobre algumas técnicas utilizadas para a caracterização estrutural das amostras como a espectroscopia Raman e XRD. Em seguida serão discutidos aspectos fundamentais sobre a fabricação de contatos metálicos do tipo ôhmico nas nanoestruturas e sobre as técnicas experimentais usadas nas medidas de transporte: curvas $I \times V$, $\rho \times T$, PC e magnetoresistência.

No Cap. 4 serão apresentados e analisados os resultados obtidos das caracterizações estruturais e dos experimentos de transporte eletrônico em nanofios de óxido de índio (In₂O₃) e de ITO. O comportamento do tipo metálico observado em ambas as amostras está em acordo com a teoria de Bloch-Grüneisen para o transporte eletrônico (interação elétron-fônon). A principal causa do comportamento metálico reside no excesso de portadores livres originados da dopagem no caso do ITO e de vacâncias de oxigênio no caso do In₂O₃. Resultados de experimentos de magnetoresistência em nanofios de ITO de diferentes tamanhos serão apresentados: a presença da interferência quântica detectada pela observação do fenômeno de localização fraca será discutida em função da dimensionalidade das amostras, temperatura e processos de espalhamento eletrônico.

No Cap. 5 serão apresentados os resultados obtidos de caracterizações estruturais e informações sobre a estrutura, caráter e fase cristalinos e modos vibracionais em nanofitas de SnO₂ serão apresentados. Como parte da caracterização eletrônica, medidas de $\rho \times T$ e PC foram feitas para a determinação dos mecanismos de transporte presentes nas amostras em um grande intervalo de temperaturas (10 – 400 K) e adicionalmente pôde-se determinar o *gap* de energia do SnO₂ em 3.8 eV. Em altas temperaturas (300 – 400 K) observou-se um comportamento semicondutor conhecido como *hopping* associado com a localização causada pela presença de defeitos nestas amostras. A principal fonte de defeitos, e conseqüentemente de elétrons livres para condução, são as vacâncias de oxigênio originadas do próprio processo de crescimento das nanofitas de SnO₂; medidas de PL confirmaram a presença de um nível relacionado a estas vacâncias e que provavelmente contribuem com a desordem necessária

para que o mecanismo *hopping* aconteça. A presença de níveis adicionais ao *gap* de energia foi estudada através de experimentos feitos em diferentes atmosferas e sob ação de luz ultravioleta visando explorar o caráter foto-ativado detectado nas amostras. Foi observado de medidas termicamente estimuladas a emissão termiônica de portadores através dos contatos elétricos o que indica que o único nível que parece contribuir com portadores livres nas nanofitas de SnO_2 é aquele detectado em 1.8 eV.

No Cap. 6 serão apresentados resultados inéditos de caracterizações estruturais e experimentos de transporte eletrônico em nanofitas de uma fase não estequiométrica do óxido de estanho, o Sn_3O_4 . Novamente associaram-se técnicas experimentais de caracterização estrutural e informações sobre a fase, caráter monocristalino, modos vibracionais e morfologia das nanofitas crescidas foram obtidas. As principais características de transporte eletrônico nas amostras de Sn_3O_4 foram obtidas através de experimentos de resistividade em função da temperatura (10 – 400 K). O comportamento semicondutor observado nestas medidas foi também caracterizado como o mecanismo *hopping*. Mais ainda, à semelhança do que se obteve para o SnO_2 , a presença de vacâncias de oxigênio foi detectada por medidas de PC e PL sendo apontadas como a principal fonte de desordem estrutural nas amostras. A presença de vacâncias de oxigênio nestas amostras foi ainda estudada através de medidas foto-ativadas pela luz ultravioleta e em diferentes atmosferas de medida, e também por experimentos de TSC donde obteve-se evidências adicionais sobre a presença de outras fontes de elétrons livres como vacâncias superficiais ou interstícios de estanho, contribuindo para o transporte nestas amostras.

1.1 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo estudar algumas características estruturais, como composição, morfologia e cristalinidade, bem como de transporte eletrônico, como mecanismos de transporte, procesos de espalhamento eletrônico e regimes de transporte em nanofios de In_2O_3 e ITO, e também em nanofitas de SnO_2 e Sn_3O_4 .

2 Aspectos da teoria de condução em sólidos

Nesse capítulo serão apresentados os fundamentos da teoria de condução de corrente em materiais metálicos e semicondutores. A delimitação entre processos clássicos e quânticos será explorada pela determinação dos comprimentos característicos associados a diferentes mecanismos de espalhamento eletrônico gerados pela interação entre elétrons e fônons, com outros elétrons e com as bordas do material.

Especial atenção é dada aos processos de transporte que se baseiam principalmente na interação elétron-fônon como o mecanismo de ativação térmica, *hopping* e de Bloch-Grüneisen. Fatores fundamentais que delimitam os possíveis regimes de transporte (difusivo ou balístico) serão apresentados bem como as correções quânticas à condutividade denominadas de localização fraca serão discutidas. As principais características eletrônicas dos óxidos de estanho, índio e ITO serão abordadas de modo a se explicar a coexistência de condutividade elétrica e alta transparência para estas amostras de *gap* largo.

2.1 Teorias Clássica e Quântica da condução em materiais metálicos e semicondutores

A formulação de Ohm (16) para o transporte de corrente em um metal postulava que corrente e um campo elétrico aplicado a esse metal estavam relacionados por um fator de proporcionalidade denominado de condutividade elétrica σ .

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.1)$$

A primeira formulação microscópica para se explicar a condução eletrônica em metais foi elaborada por Drude em 1900 (17). Nesse modelo, assumiu-se que os elétrons constituíam um gás ideal não interagente no qual o mecanismo de relaxação era proveniente da interação do gás de elétrons com os íons imóveis.

O processo de relaxação, caracterizado pelo tempo médio (τ) e pelo livre caminho médio ℓ entre colisões, permite que o sólido se mantenha em equilíbrio. Em poucas palavras, o mecanismo de relaxação destrói a coerência do movimento eletrônico. Esse mecanismo (difusão) é descrito por:

$$D\nabla^2 n - \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

com

$$D_d = \frac{1}{d} v_F \ell, \quad \text{com } d = 1, 2, 3 \quad (2.3)$$

onde D é o coeficiente de difusão, n é a concentração eletrônica, v_F é a velocidade de Fermi e ℓ é o livre caminho médio. Na difusão, o caminho percorrido pelos elétrons deve ser completamente aleatório devido às colisões com os íons da rede, as velocidades inicial e final de cada elétron após o choque não podem ser correlacionadas, embora sejam uniformemente distribuídas em todas as direções, o que na média resulta em corrente nula no material. Uma corrente elétrica líquida somente aparece quando um campo elétrico é aplicado numa dada direção caracterizando assim um movimento de deriva [Figura 2.1(a) e (b)].

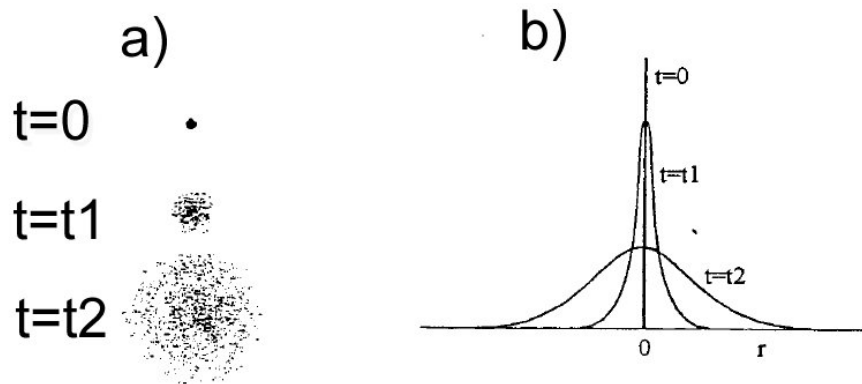


Figura 2.1: Movimento difusivo de uma partícula clássica no espaço em função do tempo. (a) Uma distribuição de partículas densa tornando-se dispersa conforme a evolução temporal. (b) Densidade de probabilidade Gaussiana de encontrar uma partícula na posição r num tempo t . Adaptado da referência (18)

Embora o modelo de Drude tenha sido de fundamental importância para a descrição microscópica de vários problemas não explicados pela física da época, ainda era ineficiente na determinação de certas propriedades eletrônicas dos materiais porque desconsiderava um fator crucial relacionado à matéria: a quantização dos estados eletrônicos.

A consideração de que os sólidos são constituídos por arranjos periódicos de átomos, e livres de quaisquer fontes de espalhamento eletrônico, trouxe uma nova base matemática para a descrição dos elétrons em um potencial cristalino. Mais ainda, passou-se a considerar que as funções de onda eletrônicas deveriam ter uma forma bem definida dentro do cristal: uma função de onda de Bloch que pode ser definida como o produto de uma onda plana viajante com momento cristalino \mathbf{k} e uma função que contém a periodicidade do potencial cristalino $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (19). Na aproximação semiclássica o pacote de onda se comporta como uma partícula clássica quando da aplicação de um campo elétrico externo de modo que a descrição do

transporte eletrônico consistia basicamente em resolver a equação de Schrödinger em associação com as equações clássicas de movimento.

Na prática, a perfeita periodicidade do potencial cristalino nunca é observada, como consequência disso, processos de espalhamento entre os possíveis estados eletrônicos torna-se importantes. Estas imperfeições podem ser átomos dopantes intencionalmente inseridos na estrutura para alterar sua condutividade, defeitos intrínsecos ao processo de crescimento do material, ou defeitos dinâmicos como a agitação térmica da estrutura quando $T \neq 0$, as interações entre os elétrons e com as bordas do material. Sob ação de um campo elétrico aplicado, as perturbações na regularidade da rede fazem com que os elétrons permaneçam como ondas planas por um intervalo de tempo τ (entre colisões) e por uma distância ℓ até que sejam espalhados por um tipo qualquer de defeito para um outro estado com energia/momento diferentes [Figura 2.2].

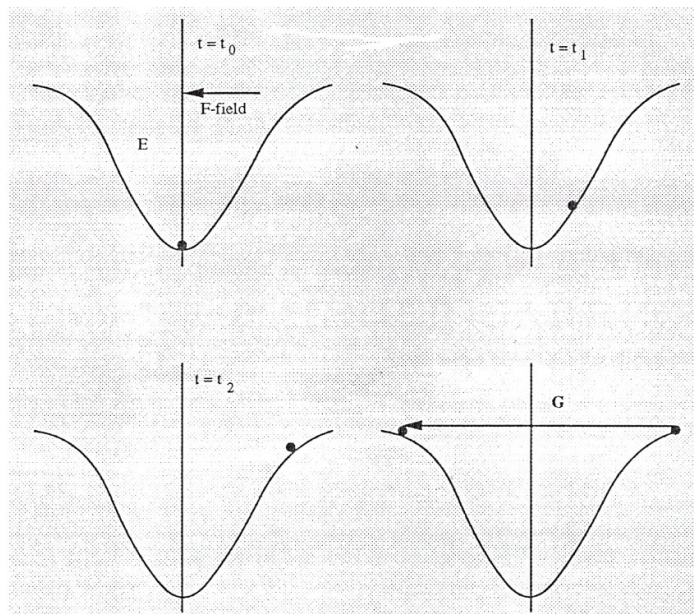


Figura 2.2: Movimento dos elétrons em um cristal livre de imperfeições. O elétron evolui no tempo ganhando momento cristalino até o topo da banda onde é espalhado de um vetor da rede recíproca. Adaptado da referência (19).

As fontes de espalhamento eletrônico nesse caso não são independentes entre si porque a taxa com que um elétron participa dos processos de espalhamento no material depende de toda a configuração eletrônica deste. Assim, a cada novo evento de espalhamento, é preciso definir novas funções de ocupação dos elétrons dentro dos níveis eletrônicos $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Essa quantificação é feita através da equação de Boltzman (20):

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial r} + E \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisão}} = \int_{(\vec{k})} W(\vec{k}, \vec{k}') [f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k})] \frac{d\tau_{\vec{k}'}}{4\pi^3} \quad (2.4)$$

Os termos da esquerda relacionam-se com o movimento de deriva dos elétrons e o termo da direita, com os processos de colisão presentes no material. O problema todo reside em avaliar as chamadas integrais de colisão, dadas pelo termo da direita na equação (2.4), onde se especificam os diversos processos de espalhamento existentes num mesmo material. A análise semiclássica do movimento insere considerações quânticas ao problema de avaliar as médias necessárias para a determinação de propriedades de transporte eletrônico, mas só uma análise puramente quântica pode fornecer a probabilidade com que as transições eletrônicas podem ocorrer. Para tanto, a probabilidade de transição num sistema quântico é dada pela regra de ouro de Fermi (21)

$$P \propto W(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}')) \left| \left\langle \vec{k} \left| U \right| \vec{k}' \right\rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

onde $\varepsilon(\mathbf{k})$, $\varepsilon(\mathbf{k}')$ são respectivamente as energias dos estados inicial e final, \mathbf{k} e \mathbf{k}' são os momentos cristalinos das ondas incidentes e espalhadas e U , o potencial de espalhamento. Determinadas as probabilidades de transição para diferentes estados dentro ou não da mesma banda de energia podem-se calcular diretamente propriedades intrínsecas ao material como a resistividade e consequentemente a densidade de corrente \mathbf{J} uma vez que $\rho \sim W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ e $\mathbf{J} \sim \rho$. É preciso ressaltar aqui que na maioria dos casos, podem-se associar a um mesmo material diversos mecanismos de espalhamento. Portanto, da regra de Mathiessen (17) temos

$$W_{\text{Tot}} = 1/\tau_{\text{Tot}} = \sum W(\vec{k}, \vec{k}') \quad (2.6)$$

Os tipos de espalhamento que os elétrons podem sofrer quando da passagem por um centro espalhador dependem fortemente dos tipos de centros espalhadores presentes no material no qual estão inseridos: eles podem ser estáticos e, portanto inelásticos, como um átomo dopante inserido na rede, ou as bordas do material, ou dinâmicas como fônons e outros elétrons que atuam como fontes de espalhamento inelástico.

2.1.1 Espalhamento elétron-elétron

Um dos principais tipos de processos de espalhamento eletrônico é o que ocorre entre portadores de carga (elétrons ou buracos) quando a concentração destes portadores no material for alta, como em metais e semicondutores altamente dopados (22). Nessa situação, fica impossível desprezar a interação entre elétrons porque flutuações de densidade dentro da nuvem eletrônica perturbam elétrons distribuídos ao longo do cristal como consequência do

caráter de longo alcance da interação coulombiana (23). Em geral, o gás de elétrons tenta equilibrar essa flutuação do potencial redistribuindo toda a energia no sistema de forma que os elétrons de condução sentem esse novo potencial estabelecido (blindagem). Como consequência, a interação entre elétrons e o novo *background* de energia criado pela blindagem deve ser de curto alcance e o potencial coulombico será do tipo (24):

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{\epsilon r} \exp(-\lambda r), \quad (2.7)$$

onde λ é o comprimento de blindagem do material e depende da dimensionalidade do sistema, como será discutido mais à frente; os outros termos têm seus significados usuais. Para que a interação entre dois elétrons aconteça, é necessário que os estados finais adquiridos estejam vazios assegurando assim que o princípio de exclusão de Pauli permaneça válido. Assim, a transição entre estados, levando-se em conta o potencial coulombiano mostrado na equação 2.7, é dada por (22):

$$P_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^{\vec{k}_1', \vec{k}_2'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \vec{k}_1, \vec{k}_2 \left| H_{e,e} \right| \vec{k}_1', \vec{k}_2' \right\rangle \right|^2 f_{\vec{k}_1} f_{\vec{k}_2} (1 - f_{\vec{k}_1'}) (1 - f_{\vec{k}_2'}) \times O(\epsilon_{\vec{k}_1'} + \epsilon_{\vec{k}_2'} - \epsilon_{\vec{k}_1} - \epsilon_{\vec{k}_2}) \quad (2.8)$$

onde $f_{\vec{k}_1}$, $f_{\vec{k}_2}$, $f_{\vec{k}_1'}$, $f_{\vec{k}_2'}$ são os números de ocupação, $H_{e,e}$ é o hamiltoniano que descreva interação elétron-elétron, e a função delta expressa a conservação de energia no processo, que deve ser dada por

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_1' + \vec{k}_2', \quad (2.9)$$

e mais explicitamente, levando em conta o elemento de matriz entre os estados iniciais e finais temos;

$$\left\langle \vec{k}_1, \vec{k}_2 \left| H_{e,e} \right| \vec{k}_1', \vec{k}_2' \right\rangle = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{\delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_1' + \vec{k}_2'}}{\left| \vec{k}_1' - \vec{k}_1 \right|^2 + j^2}. \quad (2.10)$$

O cálculo do elemento de matriz descrito na equação 2.10, e portanto da transição entre estados eletrônicos, fica subordinado à condição de conservação de energia no sistema dada pela equação 2.9.

Nosso interesse é obter a expressão para a condutividade de um dado sistema quando sujeito a processos de interação elétron-elétron. A condutividade é diretamente proporcional a um tempo característico desta interação, que determina a frequência com que os choques entre elétrons acontecem. Como explicitado na equação 2.8 e levando-se em conta a equação 2.6, a

probabilidade de transição eletrônica dada pela regra de ouro de Fermi determina o tempo característico da interação elétron-elétron e sua dependência com a temperatura e a dimensionalidade do sistema. Por exemplo, para um sólido tridimensional temos:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\tau_{TOTAL}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{ee}} = A + BT^2, \quad (2.11)$$

onde τ_{bulk} é o tempo médio entre espalhamentos que ocorrem no bulk do material e τ_{ee} é o tempo médio entre espalhamentos elétron-elétron que pode ser ajustada diretamente aos dados experimentais para obtenção de parâmetros sobre o sistema sob análise.

2.1.2 Espalhamento elétron-fônon

Como dito anteriormente, na falta de defeitos a condutividade, por exemplo, num metal deveria ser infinita quando $T \rightarrow 0$ K. Na verdade, uma resistividade residual é sempre observada porque fontes de espalhamento eletrônico advindos da interação dos elétrons com perturbações na rede estão sempre presentes fazendo com que a condutividade não seja nula (25).

A movimentação dos íons em torno de suas posições de equilíbrio devido à agitação térmica da rede cristalina, introduz desordem que quebra a sua periodicidade e, portanto, pode ser considerada como uma das principais fontes de espalhamento eletrônico mesmo quando defeitos como dopantes, *stress* ou deslocamentos não estejam presentes no cristal. O que acontece nesse caso é uma perturbação da energia de toda a rede cristalina porque um fônon (vibração cristalina) distorce a rede movendo os íons em torno de suas posições de equilíbrio; quando isso acontece, o potencial cristalino que antes era periódico tem que ser definido como uma soma de contribuições dos deslocamentos individuais de todos os íons da rede. Essa deformação afeta a distribuição eletrônica da rede fazendo com que os elétrons (partículas carregadas) sejam defletidos, ou melhor, espalhados toda vez que houver um acoplamento entre elétrons e fônons no cristal (20,26,27).

Nessas condições, é preciso definir a probabilidade de transição associada ao espalhamento de um elétron devido à presença de um fônon da seguinte forma (28):

$$P_{\vec{k}}^{\vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \left\langle \vec{k}', f \left| \sum_I U_p(\vec{r} - \vec{R}) \right| \vec{k}, i \right\rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}} + E_f - E_i), \quad (2.12)$$

onde um elétron no estado \mathbf{k} com energia $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ é espalhado para um estado \mathbf{k}' com energia $\varepsilon_{\mathbf{k}'}$ acompanhando a transição de um fônon do estado i com energia E_i para o estado f com

energia E_f ; e $U_p(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ é o potencial cristalino perturbado pela presença do fônon na rede. Essa relação fornece algumas conclusões importantes a respeito da interação elétron-fônon: em primeiro lugar, pode-se observar da equação que para que tal transição ocorra, a conservação do momentum no processo deve ser respeitada:

$$\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}} = E_f - E_i, \quad (2.13)$$

e como consequência, um elétron só pode ser espalhado se um fônon com energia $E_f - E_i = \hbar\omega$ for emitido ou absorvido no processo caracterizando assim um processo de espalhamento inelástico entre elétron e fônon [Figura 2.3].

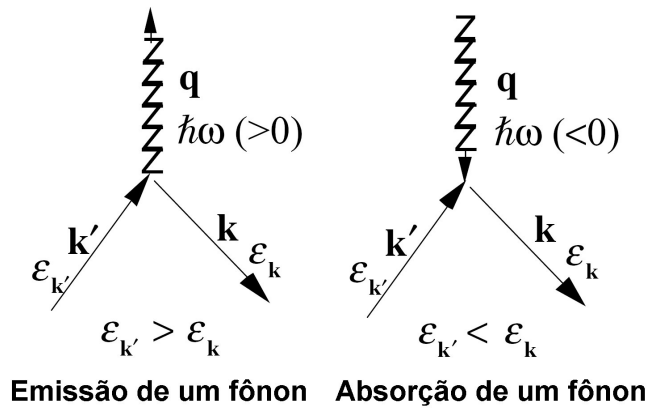


Figura 2.3: Interação elétron-fônon: diagramas de Feynman para a emissão e absorção de fônons quando da interação com elétrons em um dado sistema. Adaptado da referência (28).

A obtenção de uma equação para a resistividade depende do tempo de espalhamento relacionado com a interação elétron fônon τ_{e-f} , e mais especificamente, da taxa de espalhamento $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ dada pela regra de ouro de Fermi (equação 2.5). Como resultado deve-se obter (28):

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{2\pi}{N} \right) \int d\omega \sum_{\vec{k}'} |U_p(\vec{K})|^2 a(\vec{K}, \omega) (1 - \cos \theta_{\vec{k}\vec{k}'}) \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega) \beta \omega n(\omega) \quad (2.14)$$

onde ω é a frequência de oscilação do fônon, $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, $U_p(\mathbf{K})$ é o potencial cristalino perturbado pelo fônon, $a(\mathbf{K}, \omega)$ é a constante de acoplamento entre o elétron e o fônon, fator $(1 - \cos \theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'})$ está relacionado com a seção de choque de espalhamento com $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ o ângulo de espalhamento formado entre o momento inicial \mathbf{k} e o final \mathbf{k}' , $\beta = 1/k_B T$, $n(\omega)$ é a distribuição de Bose-Einstein.

A resistividade devido a esse processo pode ser escrita como:

$$\rho = \left(\frac{3\pi\Omega_0}{4e^2\hbar v_F k_F} \right) \int_0^{2k_F} \bar{K}^3 |U_p(\bar{K})|^2 d\bar{K} \int_{-\infty}^{\infty} a(\bar{K}, \omega) \beta \omega n(\omega) d\omega. \quad (2.15)$$

A interação elétron-fônon (natureza inelástica) altera de forma significativa o processo de condução eletrônica porque existe troca de energia entre elétron e fônons no material. Pode-se observar também pela equação 2.14 que para processos elásticos, essa alteração é nula. A constante de acoplamento entre elétron e fônon dada por

$$a(\bar{K}, \omega) \propto \sum_q (\bar{K} \cdot \bar{e}_q^j)^2. \quad (2.16)$$

O vetor polarização do fônon \bar{e}_q^j tem três modos com $j = (x, y, z)$, dois deles são ondas transversais e um deles uma onda longitudinal para um sistema tridimensional. Se a conservação de energia for respeitada, $\mathbf{K} = \mathbf{q}$, então o produto $\mathbf{K} \cdot \bar{e}_q^j$ pode ser substituído por $\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_q$ de modo que somente os fônons longitudinais podem se acoplar com os elétrons já que nesse caso $\mathbf{q} \parallel \mathbf{e}_q$ (28,20). A interação elétron-fônon manifesta-se de forma diferente para diferentes materiais, espera-se que a dependência da resistividade com a temperatura seja alterada quando as especificidades do material são levadas em conta como será apresentado na seção 2.2.

2.1.3 Espalhamento por bordas (*boundary scattering*)

Considerando os diversos tipos de mecanismos de espalhamento de portadores em materiais, devemos levar em conta aqueles processos nos quais as delimitações do material, ou superfície, são levadas em conta. O chamado espalhamento por bordas (*boundary scattering*) é o processo de espalhamento de portadores pela interface do material. A interface gera uma descontinuidade e conseqüentemente uma flutuação do potencial eletrônico (22).

Em geral, esse processo é evidenciado toda vez que o movimento dos elétrons na direção perpendicular às paredes do material for quantizado (confinamento lateral) enquanto que o movimento paralelo a estas continua sujeito à análise semiclassical do movimento: para que tal situação aconteça, devemos então diminuir as dimensões do material ou aplicar um campo magnético que cause a deflexão dos portadores para as bordas do material.

Existem dois principais tipos de espalhamentos por bordas, o primeiro deles é o espalhamento especular, que deve ocorrer quando o ângulo de espalhamento de um elétron

defletido em uma parede de um material bidimensional for tal que este elétron deve chegar à outra parede sem perda de energia (espalhamento elástico) [Figura 2.4 (b)].

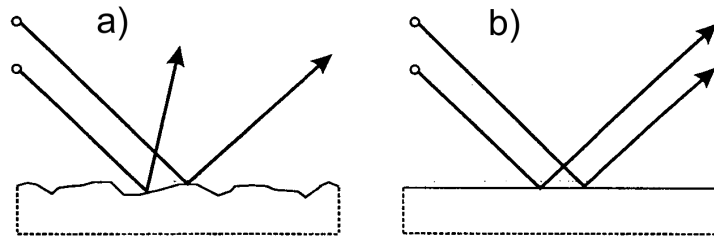


Figura 2.4: Reflexão de elétrons na borda de um material. (a) Na reflexão difusiva os elétrons são refletidos em todas as direções; (b) na reflexão especular os elétrons são refletidos como se atingissem um espelho.

Nesse caso, um elétron se movendo ao longo de um fio com largura W não sofre influência do confinamento lateral, ou seja, a corrente paralela ao fio não é afetada pelo movimento transversal dos elétrons mesmo depois de muitas colisões com as bordas, e mesmo na presença de um estímulo externo que force a sua deflexão como um campo magnético B ; a resistividade nesse caso permanece inalterada.

Se o elétron for defletido de forma difusiva [Figura 2.4 (a)], ou seja, quando tanto o ângulo de incidência quanto o de deflexão são diferentes (espalhamento elástico), o movimento paralelo é afetado por espalhamentos de elétrons com as bordas do material fazendo com que a resistividade mude dependendo principalmente do tamanho do fio W para a passagem dos elétrons e do livre caminho médio ℓ . Nestas condições, a resistividade deve aumentar devido aos espalhamentos por borda, segundo o seguinte comportamento:

$$\rho \approx \frac{\ell}{W} \rho_0 \quad \text{com } \ell \gg W. \quad (2.17)$$

onde ρ_0 é a resistividade devido ao *bulk* do material caracterizada pelo modelo de Drude.

Fica importante ressaltar aqui que quando um campo magnético \mathbf{B} é aplicado perpendicularmente ao plano do fio, diferentes situações para o movimento dos elétrons podem ser observadas, como mostrado na Figura 2.5.

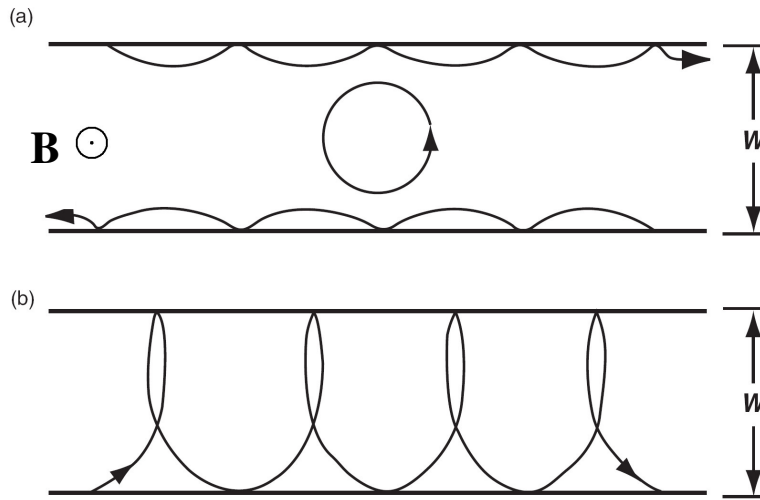


Figura 2.5: Movimento clássico de um portador dentro de um fio sob a ação de um campo magnético B variável.

De fato, quando o campo magnético aplicado ao fio for tal que o diâmetro da órbita ciclôtrônica d_c é exatamente igual à largura do fio, observa-se um aumento da probabilidade de um elétron ser espalhado pela borda do fio aumentando assim a resistência ao movimento dos elétrons [Figura 2.5 (b)]. Se o campo magnético aplicado for gradualmente aumentado observa-se que o diâmetro da órbita ciclôtrônica d_c deve se tornar menor que a largura do fio W ; os elétrons descrevem órbitas perfeitamente circulares sem “enxergar” as bordas do material, como podemos observar na Figura 2.5 (a), e nessa situação a resistividade do sistema deve diminuir (22).

Se o diâmetro da órbita ciclôtrônica d_c for maior que a largura do fio, isto é, sob ação de baixos campos magnéticos, os elétrons descrevem órbitas incompletas se movimentando pelas bordas do material, como na Figura 2.5 (a). Nesse caso, o espalhamento em cada uma das bordas contribui igualmente, mas de maneira oposta fazendo com que a contribuição para a corrente seja cancelada.

Fica claro que o espalhamento por bordas gera um comportamento anômalo da magneto-resistividade em um dado material: a resistividade aumenta conforme aumenta o campo magnético aplicado até um valor máximo ($d_c \sim W$) e depois diminui com o aumento do campo porque a contribuição da borda para o espalhamento torna-se desprezível (29,30) [Figura 2.6 (a) e (b)].

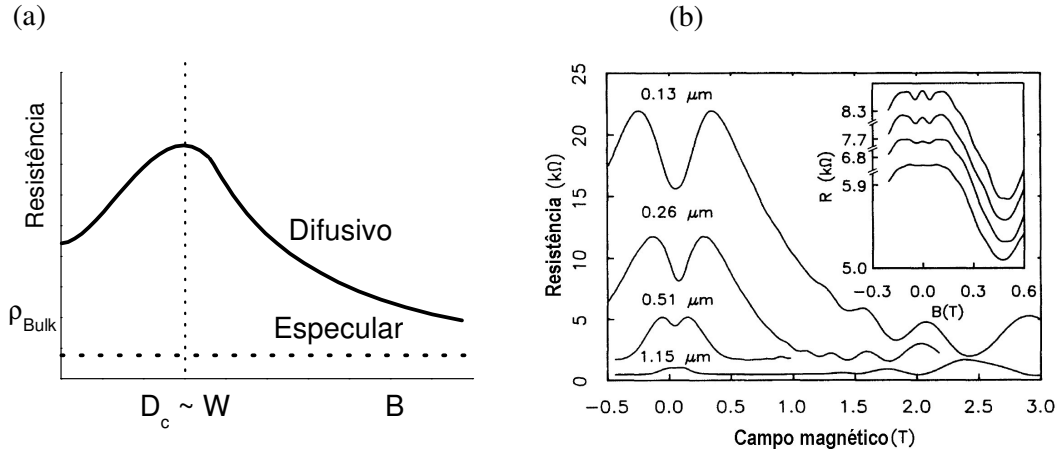


Figura 2.6: (a) Dependência da resistência com o tipo de espalhamento (especular ou difusivo) e com o tamanho da órbita ciclônica definida pelo campo magnético aplicado B; (b) Dependência da resistência com o campo magnético (magnetoresistência) em heteroestruturas 2D de GaAs/AlGaAs definidas por implantação de íons. Adaptado da referência (29);

Ao espalhamento por bordas também é associado um comprimento característico $\ell_{boundary}$ que pode ser interpretado como a distância que o elétron percorre antes de ser espalhado difusivamente pelas paredes do fio. A comparação entre comprimentos característicos que serão mencionados na seção 2.3 deve determinar os regimes de transporte importantes em um material.

O tempo de relaxação efetivo associado a espalhamentos por borda pode ser definido como (31):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{bordas}}, \quad (2.18)$$

onde τ_{bulk} tempo médio entre espalhamentos que ocorrem no bulk do material, τ_{bordas} é o tempo médio entre espalhamentos por bordas.

Pode-se dizer que o espalhamento por bordas deve adicionar uma contribuição ao tempo de espalhamento efetivo [equação 2.18] e conseqüentemente à resistividade do material já que esta é determinada diretamente da regra de ouro de Fermi [equação 2.5].

2.2 Mecanismos de Transporte eletrônico

2.2.1 Ativação térmica e *hopping* de alcance variável (VRH)

Os processos de transporte de corrente são fortemente influenciados pela concentração de portadores livres em uma dada estrutura e esta, por sua vez depende da dopagem e da faixa de temperatura analisada (25,19).

O mecanismo de transporte no qual a excitação de portadores acontece através do *gap* que separa as bandas de valência e de condução em um semiconductor intrínseco¹ é chamado de ativação térmica. Nesse mecanismo a forma para a dependência da resistividade como função da temperatura é dada por (25,19,32)

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_G}{kT}\right), \quad (2.19)$$

onde ρ_0 é resistividade residual, E_G energia do *gap*, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura.

Nesse caso, a excitação através do *gap* acontece devido ao aumento da energia térmica do sistema que faz com que a função de distribuição de Fermi seja mais “larga” propiciando a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução aumentando assim a condutividade do material (33).

Os óxidos em geral possuem defeitos intrínsecos em suas estruturas cristalinas como as vacâncias de oxigênio, que contribuem para a resistividade/condutividade fornecendo elétrons livres necessários ao transporte de corrente. Entretanto, a incorporação não intencional de impurezas causa efeitos que em muitos casos podem inviabilizar o uso destes materiais. Quando uma impureza é introduzida em um cristal, a periodicidade cristalina é localmente destruída sendo o potencial da rede cristalina substituído pelo potencial da impureza. À cada impureza incorporada associa-se um nível eletrônico localizado no *gap* de energia e próximo ao limite das bandas de energia (banda de valência para impurezas aceitadoras e banda de condução para doadoras). As vacâncias de oxigênio atuam nesse caso como impurezas doadoras (tipo n), ou seja, liberam um elétron do cristal tornando-se ionizadas e com carga positiva.

¹ Semiconductor intrínseco é aquele que possui banda de valência cheia e banda de condução vazia em 0K.

Na presença de desordem, gerada principalmente pela presença de defeitos e por espalhamentos, tem-se inevitavelmente estados localizados que aprisionam cargas no material² (34). De fato, dependendo da energia e da quantidade destes estados [Figura 2.7] podemos ter características de transporte bem diferentes.

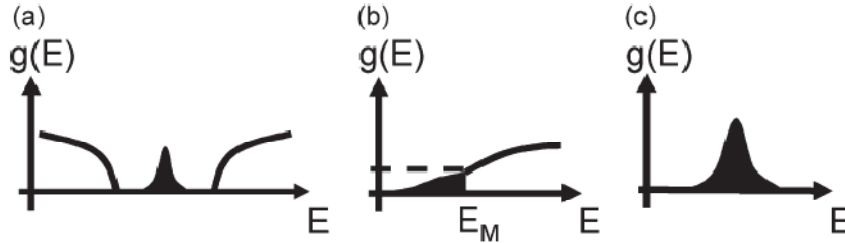


Figura 2.7: Diferentes posições dos estados localizados com relação à densidade de estados; (a) dentro do gap de energias proibido e isolado das bandas de valência e condução; (b) na borda da banda de condução formando a borda de mobilidade através da qual os estados estão livres; (c) banda completamente localizada. Adaptado da referência (35).

A Figura 2.7 (a) mostra que os estados localizados (área hachurada) estão dentro do *gap* do material e podem ser rasos ou profundos dependendo de sua posição dentro do *gap*. Os estados localizados podem ainda estar no fundo da banda de condução (borda de mobilidade) com energia E_M e todos os estados com energias maiores que E_M são estendidos [Figura 2.7 (b)]. Nessas duas circunstâncias, a corrente será dominada por estados não localizados; porém, se a situação for análoga à Figura 2.7 (c) onde a banda toda é constituída de estados localizados a corrente poderia ser nula como em um isolante perfeito. Entretanto, esses portadores de carga até então aprisionados em seus sítios podem transportar carga pelo material “pulando” de um estado localizado para outro desde que este subsequente esteja vazio (36).

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

$$W_{ij} = v_o \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i}{kT}\right), \forall \mathcal{E}_j > \mathcal{E}_i \\ 1, & se \quad \mathcal{E}_i = \mathcal{E}_j \end{cases} \quad (2.20)$$

onde v_o é a frequência de vibração do fônon, γ é o inverso do comprimento de localização e \mathcal{E}_i , \mathcal{E}_j são as energias dos sítio envolvidos no processo (37).

² Esse efeito muda a relação entre voltagem e corrente, mas não muda o conceito de como os portadores são transportados, ou seja, a corrente também pode ser resultado do transporte de cargas entre estados localizados.

A expressão acima conhecida como expressão de Miller-Abrahams (38) é baseada em mecanismos de tunelamento assistidos por fônons. Na verdade, a configuração mais favorável à transferência de cargas é aquela na qual os fônons presentes no sistema participam: procuram-se as condições ótimas de energia ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e distância entre os estados (R_{ij}).

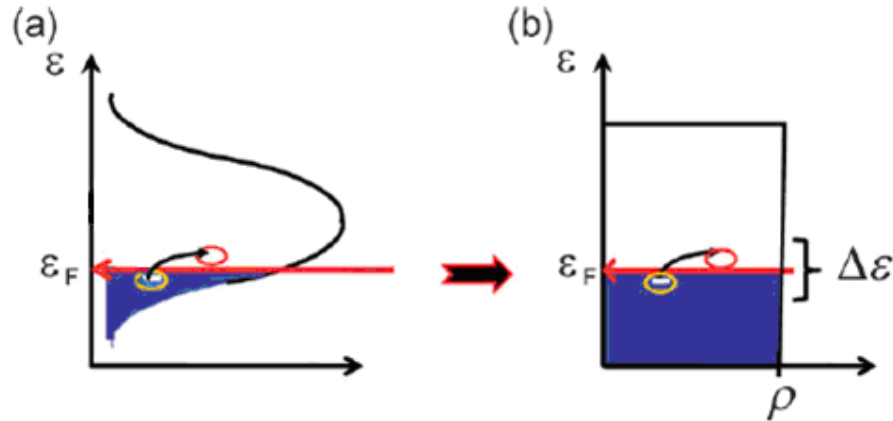


Figura 2.8: (a) Ocupação de cargas abaixo do nível de Fermi em uma distribuição Gaussiana de estados. A figura uma carga pronta para “pular” para um estado vazio que encontra-se acima da energia de Fermi; (b) densidade de estados simplificada usada para a discussão do hopping. Adaptado da referência (35).

Como ilustrado na Figura 2.8 (a), é natural esperar que as cargas “pulem” para uma banda de energia em torno do nível de Fermi onde estados preenchidos e vazios estão mais próximos. Pode-se dizer que isso é verdade se considerarmos que a distribuição de sítios $\rho(\epsilon)$ é uniforme como mostrado na Figura 2.8 (b).

Para caracterizar esse transporte é preciso determinar quão larga é a faixa de energia $\Delta\epsilon$ [Figura 2.8 (b)] que os elétrons podem ter acesso. Se a largura dessa banda é muito pequena, a densidade de sítios de energia nessa banda ($\rho\Delta\epsilon$) será muito pequena também e, portanto na média, os sítios podem estar distantes uns dos outros o que torna a probabilidade de tunelamento desprezível. Por outro lado, se minimizarmos a distância média entre os sítios tornando a faixa mais larga, então o fator $\exp(-\Delta\epsilon/kT)$ vai diminuir a probabilidade de *hopping*. Fica claro então que existe um valor ótimo entre estes dois extremos que viabiliza a ocorrência do processo *hopping*.

Quando um portador pula para um sítio de mais alta energia dentro do intervalo $\Delta\epsilon$ e a uma distância R , ele tem aproximadamente $4/3 \pi R^3 \rho \Delta\epsilon$ sítios para escolher. Para assegurar que um “pulo” pode ocorrer temos que assegurar que o sítio alvo existe dentro do intervalo de

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho \Delta\epsilon \cong 1, \quad (2.21)$$

e a probabilidade de transição pode então ser escrita como:

$$W_{ij} = v_0 \exp \left(-2\gamma |R_{ij}| - \frac{1}{kT \frac{4}{3} \pi R_{ij}^3 \rho} \right). \quad (2.22)$$

Para caracterizar os “pulos” mais prováveis que um portador pode executar, precisamos encontrar a distância e a faixa de energia que devem resultar numa taxa máxima de transição ou:

$$\frac{dW(R)}{dR} = 0. \quad (2.23)$$

Então,

$$R_{\acute{o}timo}^4 = \frac{1}{8\gamma k \pi \rho T} \quad (2.24)$$

ou

$$\Delta \epsilon_{\acute{o}timo} = \frac{(8\gamma k T)^{3/4}}{4/3(\pi \rho)^{1/4}} \quad (2.25)$$

e a taxa de transição poderá ser escrita como

$$W_{ij\max} = v_0 \exp \left\{ -\gamma \left[\left(\frac{1}{8\gamma k \pi T} \right)^{1/4} - \frac{1}{kT \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{8\gamma k \pi T} \right)^{3/4} \rho} \right] \right\} \quad (2.26)$$

ou

$$W_{ij\max} \propto \exp \left[\frac{T_0}{T} \right]^{1/4}, \quad (2.27)$$

que é a fórmula de Mott para o *hopping* VRH (36).

Pode-se dizer, nesse caso, que

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.28)$$

onde $T_0 = \alpha \beta^3 / k_{\text{BG}} g_{(EF)}$, $g_{(EF)}$ é a densidade de estados ao nível de Fermi, α^{-1} o comprimento de localização das funções de onda eletrônicas e $\beta = 5.7$ (39).

Como dito anteriormente, o modelo *hopping* baseia-se na presença de um potencial aleatório que fornece a localização de carga eletrônica. Estes elétrons localizados podem contribuir para os processos de condução na amostra “pulando” de um sítio para outro desde

que estejam em níveis de energia similares e que nesse “pulo” sejam assistidos por fônons: quanto maior a densidade de fônons, maior a mobilidade de portadores entre estados localizados o que deve aumentar a quantidade de eventos de *hopping* no material.

Segundo a teoria de Mott, os elétrons devem “pular” uma distância R_{hop} , que também pode ser considerada como um comprimento característico associado ao transporte de portadores, a qual deve ser maior que o comprimento de localização α^{-1} . Em uma dada temperatura, a distância R_{hop} pode ser calculada como:

$$R_{hop} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{9T_0}{8\pi\beta T} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (2.29)$$

2.2.2 Mecanismo Bloch-Grüneisen

Como definimos na seção 2.1.2, os processos de espalhamento entre elétrons e fônons são de fundamental importância para a determinação da resistividade em um dado material. Fazendo uso do modelo de Debye que descrevem fônons como excitações independentes em um dado material, Grüneisen mostrou que a resistividade da maioria dos metais pode ser dada por uma função universal da temperatura (40,41):

$$\rho = \rho_{\Theta_D} f \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \quad (2.30)$$

onde Θ_D é a temperatura característica relacionada à excitação de diferentes fônons (óticos e acústicos) em um dado material chamada de temperatura de Debye.

Como dito anteriormente, a cada fônon descrito pelo vetor de propagação \mathbf{q} , associa-se três vibrações independentes correspondendo a componentes longitudinais e transversais. Em cada colisão de um elétron com a rede um fônon é gerado ou absorvido por ela. A regra de seleção que governa a transição de um elétron de um estado \mathbf{k} para outro \mathbf{k}' é dada por:

$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q} \quad (\text{emissão}) \quad (2.31)$$

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \quad (\text{absorção}) \quad (2.32)$$

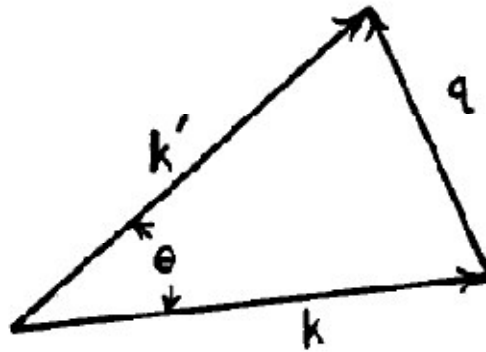


Figura 2.9: Conservação do momento do elétron e do fônon envolvidos no espalhamento elétron-fônon. Adaptado da referência (18).

onde a conservação de energia no processo é levada em conta.

Para altas temperaturas, $T \gg \Theta_D$ todos os modos normais de vibração são excitados de modo que a resistividade pode ser aproximada fazendo uso da equação 2.33:

$$\rho \propto \frac{T}{\Theta_D}. \quad (2.33)$$

Vemos nesse caso que a resistividade no metal aumenta linearmente com o aumento da temperatura no intervalo $T \gg \Theta_D$.

Para baixas temperaturas, $T \ll \Theta_D$, somente as vibrações cujas energias são baixas e conseqüentemente tem um comprimento de onda longo (vetor de onda \mathbf{q} pequeno) devem sobreviver no cristal. Como resultado, os elétrons deverão ser espalhados em pequenos ângulos (baixa eficiência de espalhamento). Assim, se $T \ll \Theta_D$ a resistividade será dada por

$$\rho(T) = \alpha \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \quad (2.34)$$

e a resistividade deverá aumentar com o aumento da temperatura proporcionalmente à T^5 . Portanto, a lei T^5 ou lei de Bloch-Grüneisen em baixas temperaturas é uma manifestação dos espalhamentos com pequenos ângulos que pode ser considerada uma característica de um metal cristalino onde o livre caminho médio do elétron de condução é muito maior que a distância interatômica.

Esta lei em que a resistividade varia com T^5 pode ser entendida qualitativamente como a combinação de uma série de fatores: segundo o modelo de Debye (40), a densidade total de fônons em baixas temperaturas é proporcional a T^3 e o número de fônons disponíveis para espalhar um dado elétron é limitado pelas regras de conservação de energia e de momento. Somente fônons com vetor de onda em uma determinada superfície do espaço- \mathbf{k} estão

disponíveis, e este número é proporcional a T^2 . Como efeito final, a dependência da resistividade em função da temperatura será proporcional a T^5 .

A teoria de Bloch-Grüneisen é um modelo para a variação da resistência em função da temperatura que tem o espalhamento elétron-fonon como o mecanismo principal e pode ser aplicado com sucesso em comportamentos metálicos. A expressão para a resistividade que leva em conta esse espalhamento pode ser obtida do desenvolvimento da equação 2.15 (42,43) resultando em:

$$\rho_L(T) = \rho_0 + \alpha \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^n \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.35)$$

onde α é um parâmetro proporcional ao acoplamento entre elétron e fônon, R_0 é a resistência residual, n varia usualmente entre 2 e 5 quando a interação entre elétron e fônon é a dominante e Θ_D é a temperatura de Debye.

2.3 Comprimentos característicos e a determinação dos regimes de transporte

A determinação de escalas de comprimento para o transporte eletrônico é o que delimita o modo como os elétrons se movem em um condutor. Para tanto, vamos agora definir os principais comprimentos característicos e as conseqüências de cada um deles para a delimitação dos regimes de condução em um dado material.

O primeiro comprimento característico importante é o tamanho do sistema L que pode ser diferente nas três direções no espaço, L_x , L_y , L_z . A comparação entre o comprimento específico de cada direção L_i ($i = x, y, z$) e cada um dos comprimentos que serão especificados a seguir determina a dimensionalidade para os processos de transporte (44,45).

A energia de Fermi (maior energia que um elétron pode ter em $T = 0$) em equilíbrio defini o comprimento de onda de Fermi (λ_F), que determina uma escala de interação entre elétrons:

$$\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2mE_F}} \quad (2.36)$$

A principal contribuição para o transporte eletrônico de corrente vem dos elétrons com energia próxima ou igual a energia de Fermi, portanto, pode-se dizer que o comprimento de onda de Fermi é relevante em uma variedade de efeitos quânticos como a localização

fracas(44), a interação elétron-elétron(23), efeito Kondo(36), dentre outros, que vão depender da natureza ondulatória dos elétrons (17,33).

O livre caminho médio ℓ , medida da distância que o elétron viaja sem ser espalhado, é uma escala de comprimento muito importante quando se considera irregularidades na rede cristalina. Em geral, estas irregularidades estão sempre presentes em um condutor real de modo que o movimento do elétron deve sofrer limitações, como espalhamentos elásticos e inelásticos, que fazem com que seu livre caminho médio não seja infinito.

O espalhamento dos elétrons em um sólido pode resultar de diferentes mecanismos de transporte, o que leva a diferentes livres caminhos médios. Como visto nas seções 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.3 os processos de espalhamento que podem estar presentes em um material podem ser aqueles ilustrados na Figura 2.10 .

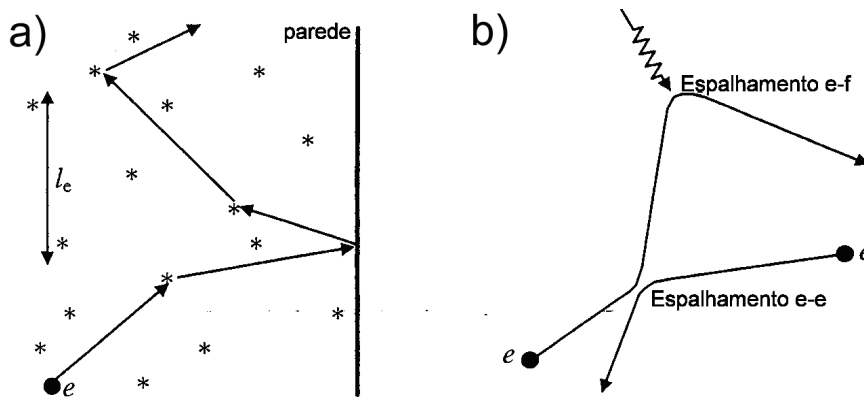


Figura 2.10 - Espalhamento dos elétrons, (a) espalhamentos elásticos ocorrendo em centros de espalhamento localizados e independentes do tempo como impurezas ou paredes/fronteiras limitantes, (b) processos de espalhamento inelásticos via mecanismos dependentes do tempo tais como vibrações da rede (ou fônons) ou interações elétron-elétron. Adaptado da referência (18).

Se defeitos dinâmicos ou dependentes do tempo, como a interação elétron-fônon estiverem presentes tem-se um processo de espalhamento inelástico caracterizado pela perda de fase e de energia [Figura 2.10 (b)]. A distância média percorrida entre sucessivos processos de espalhamento inelásticos do elétron nesse caso é chamada de livre caminho médio inelástico ℓ_i ou ℓ_{e-f} , ou mesmo comprimento de relaxação da energia ℓ_E e o tempo médio associado a esse processo é dado por $\tau_i = \ell_i/v_F$. É também interessante notar que neste espalhamento a direção do elétron espalhado é pouco alterada o que leva a um espalhamento de pequeno ângulo em baixas temperaturas (46).

Não apenas fônons, mas também elétrons podem causar espalhamentos inelásticos já que a interação Coulombiana entre eles leva a troca de energia e, portanto a não conservação desta propriedade. Na chamada interação elétron-elétron, a quantidade de energia trocada no

processo depende da diferença inicial em energia dos dois elétrons envolvidos no processo de modo que os comprimentos característicos ℓ_{e-e} e τ_{e-e} vão ter também dependência com a energia. Nesse caso, diz-se que por tratarem-se de partículas com a mesma massa o espalhamento causa grande alteração na direção dos dois elétrons envolvidos, mesmo que a troca de energia entre eles seja pequena, ou seja, trata-se de um processo com grandes ângulos de espalhamento.

A diferença crucial entre os processos de espalhamento elástico e inelástico reside nas conseqüências quânticas para os processos de transporte associadas. Para tanto defini-se o comprimento de quebra de fase ℓ_ϕ (ou de coerência de fase) como a distância que o elétron deve percorrer até que a fase seja destruída. Para que essa situação se torne mais pictórica vamos considerar um elétron que deve passar pelo mesmo caminho duas vezes e sujeito a espalhadores elásticos: ao entrar pela segunda vez na trajetória, o elétron vai estar sujeito aos mesmos processos de espalhamento (impurezas, fronteiras, dopantes, vacâncias) que havia encontrado da primeira vez já que a fase evolui de forma determinística (não estatística).

Essa situação torna-se diferente se considerarmos que ocorrem processos de espalhamento inelásticos: nesse caso cada evento de espalhamento é único, ou seja, se o elétron começa pela segunda vez sua trajetória os espalhamentos a que estará sujeito serão diferentes daqueles encontrados por ele na primeira vez porque estes mecanismos dependem estatisticamente do tempo e do espaço. Pode-se dizer então que nos processos de espalhamento inelásticos a fase das ondas eletrônicas é quebrada, e a distância percorrida pelo elétron antes que a fase se torne aleatória é chamada de comprimento de quebra de fase ou coerência de fase ℓ_ϕ (44,45,22).

A determinação das escalas de comprimento relevantes para o elétron tem papel crucial na determinação dos regimes de transporte eletrônico. Em geral, pode-se dizer que o transporte eletrônico pode ocorrer em quatro diferentes regimes, difusivo e balístico, clássicos e quânticos, que são determinados principalmente pelas escalas de comprimentos presentes no condutor: comprimento do condutor L , os comprimentos de espalhamento elásticos ℓ_e e inelásticos (de coerência ou quebra de fase) ℓ_i (ou ℓ_ϕ) e o comprimento de onda de Fermi λ_F .

Tomando por base os comprimentos característicos apresentados pode-se traçar a seguinte delimitação dos regimes de transporte num condutor:

$$\text{Difusivo} \rightarrow \begin{cases} \text{Clássico} & \lambda_F, \ell_i, \ell_e \ll L \\ \text{Quântico} & \lambda_F, \ell_e \ll L, \ell_i \end{cases}$$

$$\text{Balístico} \rightarrow \begin{cases} \text{Clássico} & \lambda_F \ll L < \ell_i, \ell_e \\ \text{Quântico} & \lambda_F, L < \ell_e < \ell_i \end{cases}$$

No movimento difusivo, os elétrons são constantemente espalhados durante o deslocamento no sistema e os caminhos são similares a caminhos aleatórios. Se o elétron não sofrer espalhamento quando atravessar um condutor, seu movimento se assemelha ao movimento de um projétil no espaço livre e, portanto é dito balístico (47).

2.4 Correções quânticas à condutividade

Considerando as amostras estudadas neste trabalho, pode-se dizer que o regime difusivo é o predominante. No regime de difusão clássica, o elétron tem sua fase destruída em pequenos intervalos de tempo (distâncias) enquanto que a situação oposta é chamada de regime quântico e este deverá ser acessado somente em estruturas de baixa dimensionalidade e em baixas temperaturas (17,44,22,48).

O regime clássico do transporte difusivo é fundamentado na teoria de Drude da condução em sólidos que leva em conta as trajetórias aleatórias que os elétrons percorrem devido a colisões ou espalhamentos destes com os íons da rede (49). De fato, a densidade de estados disponíveis no nível de Fermi $\rho(E_F)$ torna-se fundamental e pode ser escrita como (49)

$$\rho = (e^2 \rho(E_F) D)^{-1} \quad (2.37)$$

onde e é a carga do elétron, $\rho(E_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi e D é o coeficiente de difusão que mede a correlação entre as velocidades inicial e final do elétron antes e após um dado evento de espalhamento. Assim a determinação do coeficiente de difusão através da equação de transporte difusivo (equação 2.37) permite a determinação do comprimento de quebra de fase como sendo (45)

$$\ell_{\phi,i} = \sqrt{D\tau_{\phi,i}} \quad (2.38)$$

onde $\tau_{\phi,i}$ é a medida de quanto tempo o elétron permanece com a fase ϕ até sua destruição.

Assim, para um condutor no qual $\lambda_F, \ell_i (\ell_\phi), \ell_e \ll L$, ou seja, sem quantização espacial, incoerente e difusivo encontra-se no regime clássico de difusão.

No limite quântico da difusão eletrônica $\lambda_F, \ell_e \ll L, \ell_i (\ell_\phi)$, quando o comprimento de coerência de fase é comparável ao tamanho da amostra e em baixas temperaturas, fenômenos quânticos de interferência tornam-se aparentes e influenciam a condutância neste regime. O fenômeno da localização fraca resulta do processo de interferência construtiva entre ondas eletrônicas quando sujeitas a espalhamentos elásticos, aumentando consideravelmente o caminho que o elétron pode percorrer antes de perder a coerência de fase e conseqüentemente a resistividade do sistema como um todo (50)

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \quad (2.39)$$

e $\Delta\rho$ é a chamada correção quântica a resistividade na presença de efeitos de interferência.

Os processos físicos que se relacionam com a localização fraca podem ser entendidos usando uma analogia mecânica: consideremos um canal circular conectado com um reservatório d'água [Figura 2.11], uma onda se aproximando do canal pelo reservatório entra em ambos os braços e forma ondas parciais. Se estas ondas não perdem a coerência dentro do canal ($\tau_\phi > \tau$), ambas as ondas parciais passam por ele e se encontram novamente na entrada (45,44,51).

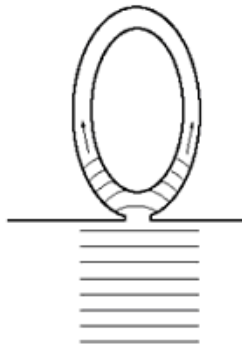


Figura 2.11: Para cada caminho fechado há um outro de mesmo percurso e fase, mas em sentido oposto. Adaptado da referência (45).

Assim, diz-se que estes dois caminhos interferem continuamente um com o outro, ou seja, um elétron interfere com ele mesmo dentro de uma trajetória fechada. Quando o elétron retorna a sua posição original, ele normalmente possui uma velocidade menor do que a de partida, de tal forma que a interferência cria um termo de resistência a mais devido a interação destas partículas com elas mesmas (44,52). Este termo adicional de resistência é chamado de correção quântica devido à localização fraca.

As correções quânticas à resistividade para sistemas 1D, 2D e 3D são dadas, respectivamente por (45,53):

$$\Delta\rho_1(B) = -\frac{L\hbar}{2e^2} \left[\frac{1}{\ell_\phi^2} + \frac{1}{D\tau_B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

$$\Delta\rho_2(B) = \left(\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \right)^{-1} \left[\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\ell_\phi^2}{2\ell_B}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\ell_e^2}{2\ell_B}\right) \right]^{-1} \quad (2.41)$$

$$\Delta\rho_3(B) = \left[-\left(\frac{e^2}{8\pi^2\hbar\ell_B} \right) f\left(\frac{2\ell_\phi^2}{\ell_B}\right) \right]^{-1} \quad (2.42)$$

onde τ_B e ℓ_B são respectivamente o tempo e o comprimento associado com a órbita ciclotrônica que o elétron descreve quando da aplicação de um campo magnético, $\Psi(x)$ é a função digama; $f(x)$ é a conhecida função de Kawabata dada por:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[2 \left(\sqrt{n+1+\frac{1}{x}} - \sqrt{n+\frac{1}{x}} \right) - \frac{1}{\sqrt{n+\frac{1}{x}+\frac{1}{2}}} \right]. \quad (2.43)$$

A partir das expressões acima é possível afirmar que o comprimento de quebra de fase ℓ_ϕ depende da dimensionalidade do sistema onde ocorre esse fenômeno em comparação com o tamanho do sistema L .

A observação experimental desse efeito está sujeita às possibilidades de se distinguir a resistividade clássica (equação 2.37) das correções devido a localização fraca (equações 2.40, 2.41, 2.42). Para tanto, faz-se necessária a aplicação de estímulos externos que evidenciem um regime em detrimento do outro, como por exemplo, um campo magnético.

A aplicação do campo magnético deve agir curvando as trajetórias das ondas eletrônicas devido à força de Lorentz de forma que se dois elétrons movem-se um em direção ao outro, eles são desviados pelo campo em direções opostas (sentido horário e anti-horário) alterando as trajetórias que antes eram iguais devido a coerência de fase. De fato, a aplicação desse campo age no momentum canônico \mathbf{p} via potencial vetor \mathbf{A} fazendo com que as funções de onda tenham uma adição de fase de:

$$\Psi \rightarrow \Psi \exp\left(i \frac{e}{\hbar c} \int \vec{A} dl\right) = \Psi \exp\left(\pm \frac{i\pi BS}{\Phi_0}\right). \quad (2.44)$$

Fica claro da expressão acima que dependendo do valor do campo magnético aplicado ao sistema, a localização fraca deve ser completamente suprimida, ou seja, deve existir um campo crítico cujo valor propicia a substituição de um processo de interferência construtiva entre as ondas eletrônicas por um de interferência destrutiva. De fato, a destruição da

localização fraca caracterizada em medidas experimentais pela redução da resistência do sistema sob investigação quando da aplicação de um campo magnético e em baixas temperaturas é a assinatura de que este processo manifesta-se neste sistema.

O campo crítico B_c no qual o processo de localização fraca começa a ser suprimido efetivamente pode ser calculado de

$$B_C \sim \frac{\Phi_0}{l_\varphi^2} = \frac{h}{el_\varphi^2}. \quad (2.45)$$

Em conclusão, a localização fraca pode ser destruída aplicando um campo magnético tal que as trajetórias eletrônicas tornam-se distintas pela aquisição de fase devido à quebra de simetria temporal destas, o que portanto viabiliza o estudo deste fenômeno experimentalmente [(45)].

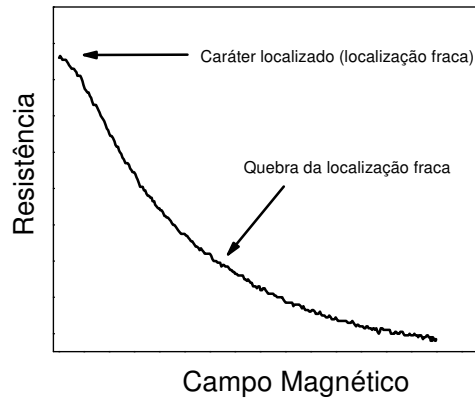


Figura 2.12: Medida de magnetoresistência onde se observa o caráter localizado do transporte eletrônico em $B = 0$ e também a quebra desse caráter quando $B \neq 0$.

2.5 Propriedades eletrônicas em nanofios baseados em óxidos de estanho e índio

Sabemos que os materiais condutores não são transparentes e a maioria dos sólidos transparentes é isolante, porém, existem sólidos que são transparentes e condutores como os óxidos estudados neste trabalho (ITO, In_2O_3 e SnO_2). Em geral, estes óxidos tem *gap* de energia largo > 3 eV e embora transparentes na porção visível do espectro eletromagnético, são ótimos refletores de radiação infravermelha, o que é uma característica desejável para aplicações em dispositivos armazenadores de energia já que tanto o recobrimento com SnO_2 como com ITO permitem que a luz seja transmitida bloqueando o calor (infravermelho). Dada

as características peculiares destes materiais pode-se apontar inúmeras aplicações tecnológicas como células solares (54), contatos elétricos em displays transparentes (55), sensores de gás (56,57,58), LED's e transistores de efeito de campo (59,60,61).

A presença de defeitos intrínsecos como as vacâncias de oxigênio é a principal razão para a coexistência de condutividade elétrica e transparência ótica no visível já que criam um novo nível dentro do *gap* de energia que fornece portadores para condução nestes materiais (62,63,64) como será discutido adiante.

Como apontado por alguns autores (65,66,67) a estrutura de bandas do óxido de estanho *bulk*, obtida através de cálculos DFT pode ser representada por:

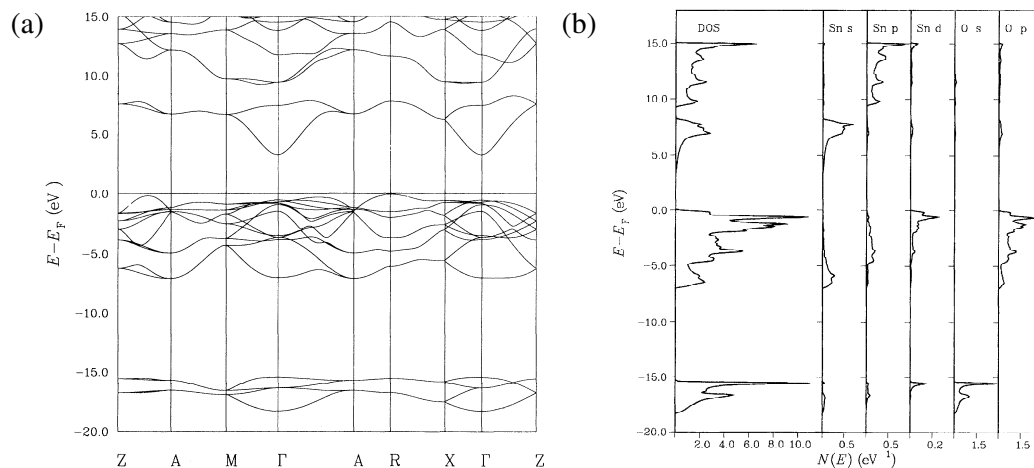


Figura 2.13: (a) Estrutura de bandas do SnO_2 . A energia de Fermi (E_F) coincide com o ponto zero na escala de energia; (b) Densidade de estados (DOS) do SnO_2 . A primeira coluna mostra a densidade total de estados e as colunas subsequentes mostram a densidade parcial de estados para os orbitais s-, p- d- do estanho e para o s- e p- do oxigênio. Adaptado da referência (65).

Segundo os autores, o primeiro ponto importante a ser notado do perfil de bandas apresentado é que esse material possui um *gap* de energia largo de 3.7 eV e direto [Figura 2.13 (a)], embora seja notável que o ponto máximo da banda de valência não corresponde ao mínimo da banda de condução no ponto gama, o que caracterizaria um *gap* de energia indireto. A maioria dos óxidos de compostos metálicos apresenta uma densidade parcial de estados em termos dos orbitais s e p como a apresentada na Figura 2.13 (b). A densidade parcial de estados obtida para o SnO_2 sugere que a transição pelo *gap* de energia envolve excitações de estados gerados pelo orbital do oxigênio 2p para estados gerados pelo orbital s do estanho.

Fica claro de ambas, estrutura de banda e densidade de estados eletrônicos, que esse material é isolante. A presença de vacâncias de oxigênio gera estados de energia dentro do *gap* que promovem o aparecimento de elétrons livres justificando assim a condutividade

elétrica apreciável observada nestes materiais (68,69). A presença de defeitos intrínsecos, como as vacâncias de oxigênio, causam uma não-estequiometria natural que favorece a adsorção de átomos estranhos ao sistema, o que aponta para uma possível característica sensora de espécies químicas.

O desenvolvimento de novos métodos de crescimento permitiu que estruturas de baixa dimensionalidade do óxido de estanho fossem obtidas abrindo uma nova gama de aplicações destes materiais em dispositivos, motivando assim o estudo de defeitos e da reatividade de superfícies nestes materiais nanocristalinos. Alguns autores destacaram a importância de defeitos superficiais na estrutura eletrônica do SnO_2 fazendo uso de investigações teóricas baseadas principalmente no método DFT (70,71,72).

Trani e colaboradores (72) estudaram os efeitos da presença de vacâncias de oxigênio no *bulk* e nas superfícies (110) e (101) na configuração eletrônica do SnO_2 . De fato, os autores encontraram que as vacâncias de *bulk* são responsáveis pelo aparecimento de uma banda ocupada localizada a 1 eV acima do topo da banda de valência do cristal ideal (considerar que todos os níveis de energia negativos (positivos) estão ocupados (vazios) quando a temperatura for 0 °K) como mostrado na Figura 2.14.

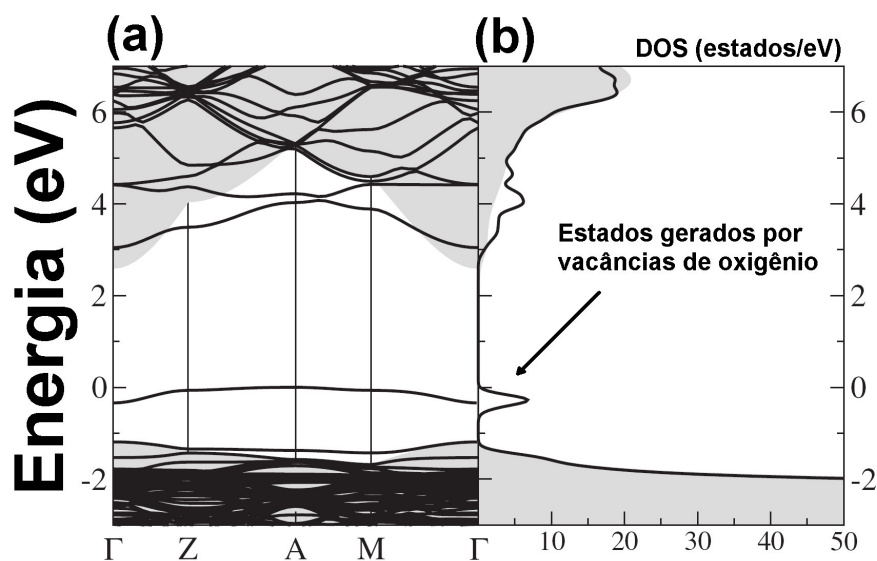


Figura 2.14: (a) Estrutura de bandas de energia e (b) densidade de estados do SnO_2 *bulk* levando-se em conta a presença de vacâncias de oxigênio no material. A região hachurada representa a projeção da estrutura de bandas e da densidade de estados da estrutura ideal. Adaptado da referência (72).

Em analogia com a estrutura de bandas apresentada, a densidade de estados eletrônicos [Figura 2.14 (b)] mostra um pico estreito e bem definido dentro do *gap* de energia que corresponde à presença das vacâncias de oxigênio na estrutura do SnO_2 .

A presença de vacâncias de oxigênio nas superfícies (110) e (101) do SnO_2 e seus efeitos na estrutura de bandas deste material foram estudados por Causà (70) variando-se principalmente a posição e a profundidade em que se encontram [Figura 2.15].

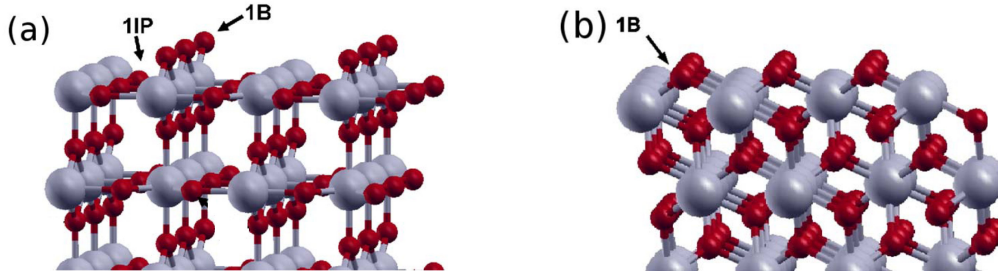


Figura 2.15: (a) Vista lateral da superfície não estequiométrica (110) e (b) (101) do SnO_2 . As esferas menores representam os átomos de oxigênio e as maiores os átomos de estanho. Adaptado da referência (70).

Átomos de oxigênio foram retirados de posições bem determinadas gerando assim vacâncias na superfície do SnO_2 [Figura 2.16]. A comparação entre as estruturas de banda do *bulk* (hachurado) e da superfície (110) estequiométrica do SnO_2 evidencia a presença dos estados relacionados com a contribuição da superfície deste material e que causam a diminuição do *gap* do material para 2.41 eV [Figura 2.16 (a)].

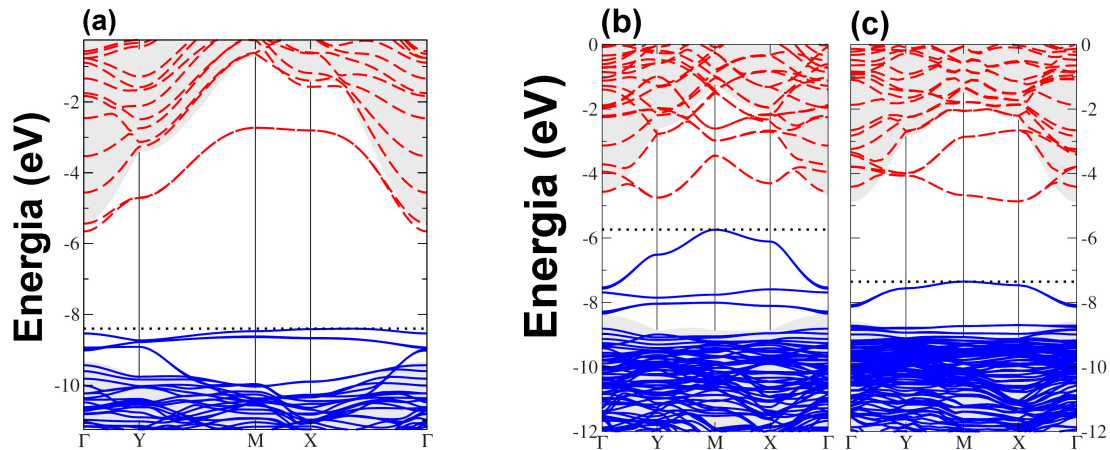


Figura 2.16: (a) Estrutura de bandas da superfície (110) estequiométrica (sem vacâncias de oxigênio). As bandas ocupadas (vazias) são representadas com linhas sólidas azuis (vermelhas), a região hachurada corresponde a estrutura de bandas do *bulk* do SnO_2 . (b) Estrutura de bandas da superfície (110) do SnO_2 onde se consideram vacâncias de oxigênio nas posições 1B e (c) 1IP. As bandas ocupadas (vazias) são representadas com linhas sólidas azuis (vermelhas). A energia de referência nesse caso é o nível de vácuo. Adaptado da referência (72).

A remoção de átomos de oxigênio em diferentes posições na superfície (110) [mais externa 1B Figura 2.15 (a) e mais interna 1IP Figura 2.15 (b)] gera configurações eletrônicas diferentes: vacâncias mais externas geram bandas mais dispersas dentro do *gap* proibido e vacâncias mais internas geram configurações eletrônicas muito semelhantes aquelas

encontradas no *bulk* do SnO_2 . Adicionalmente, os autores encontraram ainda que para a superfície (110) a vacância mais externa (1B) é a mais estável, pois possui menor energia de formação e é a que produz o menor *gap* de energia encontrado para essa superfície [Figura 2.16 (b)].

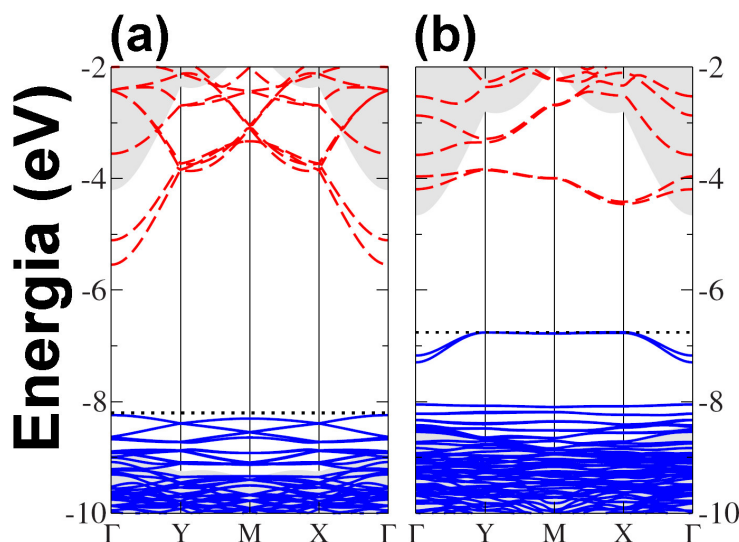


Figura 2.17: (a) estrutura de bandas da superfície (101) estequiométrica do SnO_2 ; (b) estrutura de bandas da superfície (101) não-estequiométrica. As bandas ocupadas (vazias) são representadas com linhas sólidas azuis (vermelhas) e a região hachurada corresponde à estrutura de bandas projetada do *bulk* desse material. Adaptado da referência (72).

A Figura 2.17 mostra a estrutura de bandas estequiométrica e não-estequiométrica (vacâncias) obtidas para a superfície (101) do SnO_2 . À semelhança do que se obteve para a superfície (110) os resultados obtidos para a superfície (101) estequiométrica também mostram a presença da contribuição de estados de superfície dentro do *gap* de energia do SnO_2 . Essa contribuição leva a diminuição do *gap* fundamental (direto) para 2.7 eV [Figura 2.17 (a)]. A presença das vacâncias de oxigênio leva a formação de um nível de energia ocupado com dispersão parabólica, duplamente degenerado, perto do ponto Γ e separado de todos os outros níveis da banda de valência [Figura 2.17 (b)].

Assim como o óxido de estanho, também os óxidos de índio puro e dopado com estanho (ITO) possuem características eletrônicas que os tornam muito promissores do ponto de vista tecnológico: são materiais que combinam alta transmissividade a luz visível ($\text{gap} = 3.6$ eV) e baixa resistência elétrica (alta densidade de portadores livres).

A estrutura de bandas nos pontos de mais alta simetria da zona de Brillouin e a densidade de estados projetada foi obtida para o In_2O_3 puro através de cálculos DFT por Mryasov e colaboradores (73) [Figura 2.18].

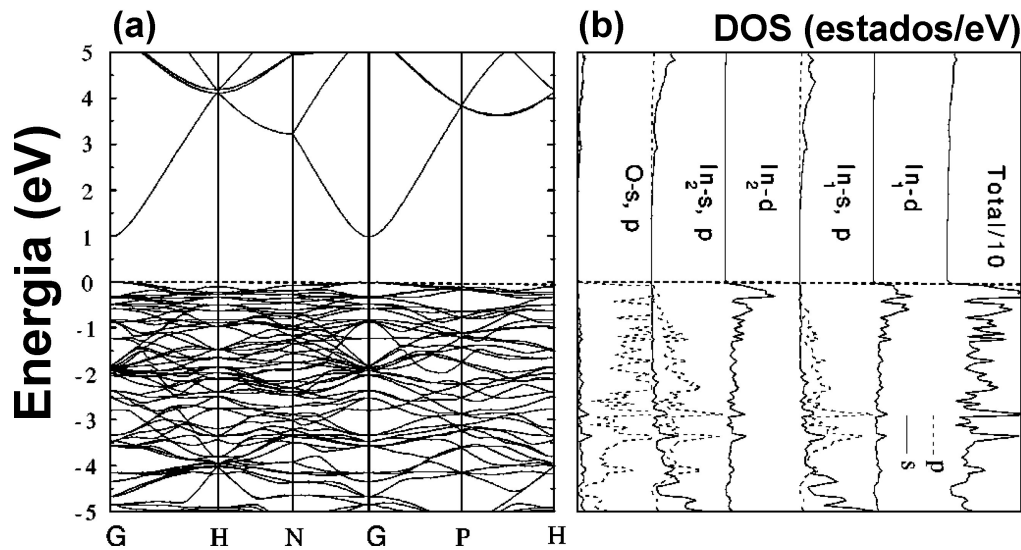


Figura 2.18: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In_2O_3 onde o nível de Fermi é tomado em $E = 0$. A densidade de estados mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio e do oxigênio para as bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da referência (73).

Os autores destacaram que se trata de um material de *gap* direto cujo valor encontrado de 1 eV é considerado subestimado nesse caso porque dados experimentais apontam para um gap de 3.6 eV (74). Com base na densidade de estados projetada e no caráter das bandas de energia, os autores apontaram ainda que a principal contribuição para o topo da banda de valência vem dos estados 2p do oxigênio hibridizados com estados 5d do In_2 , enquanto que o fundo da banda de condução é principalmente formado de estados 5s do In_1 e In_2 hibridizados com estados 2s do oxigênio.

A presença de uma banda de condução gerada por orbitais s misturados (In_1 , oxigênio e In_2) é a principal característica dessa estrutura de bandas: o fundo da banda de condução é separado da banda de energia mais alta, formada pela combinação de orbitais O - 2p e In - 5s, por um gap de 4 eV, implicando assim numa alta mobilidade destes estados o que pode originar uma alta condutividade de portadores nesse material.

A Figura 2.19 mostra ainda a estrutura de banda do ITO obtida quando da substituição de um dos 16 átomos de índio (trivalente) por um átomo de estanho (tetravalente), o que corresponde a um nível de dopagem de 6.5 % (limite de solubilidade do material).

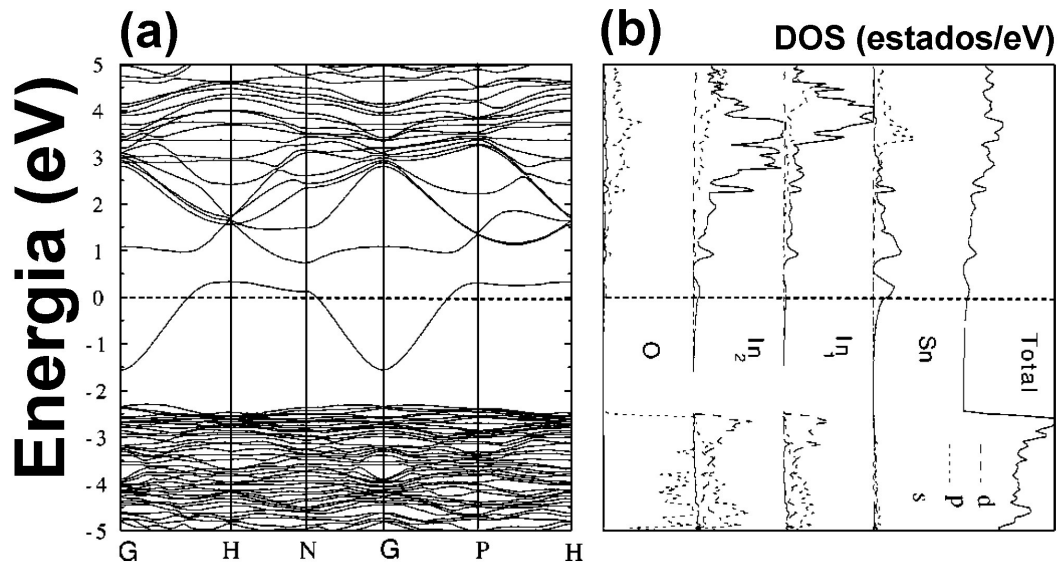


Figura 2.19: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In_2O_3 dopado com estanho (ITO) onde o nível de Fermi é tomado em $E = 0$. A densidade de estados projetada mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio, estanho e do oxigênio para as bandas de condução e valência. Adaptado da referência (73).

A presença de dopagem na estrutura do In_2O_3 causa o “deslocamento” das bandas de energia em relação à estrutura não dopada [deslocamento Burstein-Moss (74)], a diminuição do *gap* fundamental e ainda, abre um *gap* adicional dentro da banda de condução que separa aquelas bandas que eram mais dispersas devido a forte hibridização de orbitais s do estanho e do índio. O aparecimento desse novo *gap* de hibridização contribui para a diminuição da absorção óptica devido a transições entre bandas de energia como comprovado inclusive experimentalmente (75).

3 Experimental

A síntese da maioria das nanoestruturas óxidas que estão sendo usadas em aplicações tecnológicas de interesse tais como o SnO_2 (76,77), In_2O_3 (78,79,80), ZnO (81,82), é baseada em métodos de crescimento por fase de vapor. Dentre estes métodos podem-se destacar os métodos VLS, cuja presença de um catalisador é necessária para que o crescimento da nanoestrutura se processe, e vapor-sólido VS no qual o catalisador não se faz necessário.

Uma das maiores vantagens desses métodos é o crescimento de cristais monocristalinos e unidimensionais usando rotinas de crescimento relativamente simples com controle de parâmetros de crescimento como diâmetro e composição. A obtenção de nanoestruturas 1D e o controle dos parâmetros de crescimento acima citados são consequência do controle de parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações químicas na fase de vapor que acontecem dentro do tubo de crescimento quando da síntese. Em geral se os parâmetros termodinâmicos da síntese estão otimizados, um estado de equilíbrio é estabelecido onde temperatura e energias livres são favoráveis a produzir uma dada estequiometria e fase do material.

Os parâmetros cinéticos, por sua vez, vão determinar a morfologia das amostras já que a nucleação de uma nanoestrutura é limitada por pela taxa de evaporação, taxa de difusão de vapor, natureza das interfaces sólido-vapor, líquido-vapor, taxa de deposição e taxa de difusão (83) e estes por sua vez estão sujeitos ao nível de supersaturação que se instaura dentro do ambiente de crescimento.

Em geral estruturas unidimensionais são formadas quando o nível de supersaturação atinge um nível baixo, analogamente, materiais volumétricos e pós são formados quando o nível de supersaturação é médio e alto, respectivamente (84,85,86). O nível de saturação numa dada síntese é determinado principalmente pela temperatura de evaporação do material precursor à nanoestrutura, distribuição da temperatura no forno, fluxo de gás de arraste, diâmetro do tubo de crescimento de modo que se tais condições são encontradas numa dada síntese, nanoestruturas 1D são crescidas com sucesso.

A determinação de tais parâmetros em uma dada síntese é, em geral, uma tarefa difícil principalmente porque é ainda escassa a quantidade de trabalhos científicos que procuram explorar com mais detalhes este assunto. Desse modo nas próximas seções serão descritos os métodos e dados empíricos necessários à síntese de nanoestruturas baseadas em óxidos

metálicos de índio e estanho. Detalhes sobre as estruturas cristalinas de cada uma das amostras estudadas nesse trabalho ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, SnO_2 e Sn_3O_4) bem como uma descrição das técnicas experimentais de caracterização microestrutural e eletrônica serão fornecidos ao longo desse capítulo.

3.1 Método Vapor-Líquido-Sólido (VLS) para o crescimento de nanofios

Dentre todos os métodos baseados na cristalização a partir de uma fase de vapor em equilíbrio termodinâmico, o processo VLS é provavelmente, o método mais importante usado atualmente na produção de nanoestruturas, sendo descrito no trabalho pioneiro de Wagner (13).

Um processo VLS (cinético) típico requer a inserção de uma impureza ou catalisador cujo papel fundamental é atuar como sítio preferencial para a adsorção de reagentes gasosos na forma de vapor, através da formação de uma liga metálica líquida do catalisador com o material que deverá ser crescido. Nesse processo o crescimento das nanoestruturas ocorre em três etapas bem determinadas i) supersaturação da gota líquida, ii) nucleação e iii) crescimento da nanoestrutura.

Dada a presença de um catalisador, o crescimento VLS começa quando a gota metálica catalisadora entra em contato com o vapor do material a ser crescido. Nesse caso a gota metálica atua como sítio preferencial para a adsorção do vapor do material a ser crescido principalmente pelo seu grande coeficiente de acomodação, que vai prover a rugosidade necessária em escala atômica para a formação de bordas e camadas com distância interatômica (87).

Quando a atmosfera de crescimento está saturada, seja por um processo de diminuição da temperatura do sistema como um todo ou pelo excesso de reagentes na atmosfera, a gota catalítica adsorve vapor até que o valor ótimo do nível de supersaturação seja atingido, ou seja, quando o ponto de fusão do material adsorvido for maior que o ponto de fusão da liga eutética formada. Nessa configuração, a gota catalítica tem uma alta energia livre de Gibbs de modo que ambos crescimento e nucleação da nanoestrutura devem ocorrer quando houver a minimização desta energia na gota e portanto a segregação do excesso de reagentes dissolvidos gerando assim a precipitação de átomos na gota e a criação de uma interface líquido-sólido: ou seja, formação da fase sólida.

Levando-se em conta a teoria da nucleação homogênea, a variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume da fase sólida ΔG_v é dependente da concentração do reagente como na equação 3.1

$$\Delta G_v = \frac{-kT}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{-kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma), \quad (3.1)$$

onde C é a concentração do reagente, C_0 é a solubilidade, Ω é o volume atômico, σ é a supersaturação dada por $((C-C_0)/C_0)$. Sem supersturação ($\sigma = 0$), $\Delta G_v = 0$ e não deverá ocorrer nucleação. Quando $C > C_0$, ΔG_v será negativo e a nucleação ocorre espontaneamente. Assumindo que os núcleos são esféricos de raio r , a variação da energia livre de Gibbs se relaciona com a variação da energia volumétrica $\Delta\mu_v$ da seguinte forma

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

Para que a nucleação ocorra, a energia livre de Gibbs por unidade de volume deve ser mínima, para tanto, deve-se contrabalançar essa diminuição com o aumento da energia superficial $\Delta\mu_s$

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

com γ sendo a energia superficial por unidade de área. A energia total necessária para a formação do núcleo é dada por

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s. \quad (3.4)$$

A Figura 3.1 mostra que o núcleo recém-formado será estável somente quando seu raio exceder um tamanho crítico r^* de forma que se o núcleo for menor que este raio, ele será dissolvido na solução para minimizar a energia livre de Gibbs enquanto os núcleos com $r > r^*$ continuarão a crescer.

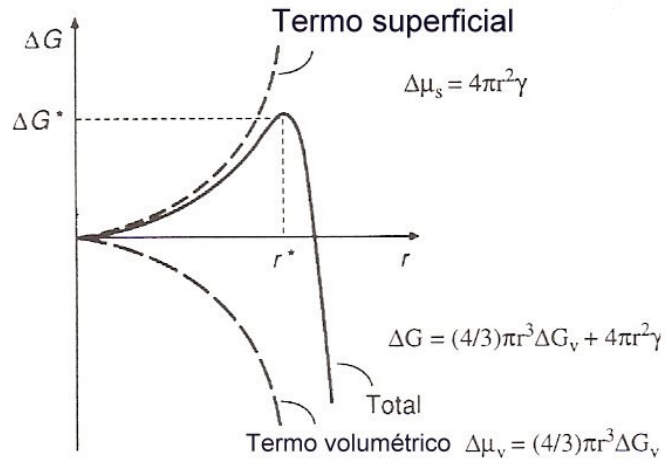


Figura 3.1: Esquema ilustrando a variação da energia livre volumétrica $\Delta\mu_v$, da energia livre superficial $\Delta\mu_s$, e da energia livre total ΔG como função do raio do núcleo. Adaptado da referência (85).

Nota-se também que quando $r = r^*$, $d\Delta G_v/dr = 0$ o que possibilita calcular o raio crítico r^* e a energia crítica ΔG^* da seguinte forma:

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

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2}, \quad (3.6)$$

com ΔG^* a barreira de energia que o processo de nucleação tem que vencer e r^* é o raio mínimo necessário para que o processo de crescimento se instaure.

O processo de nucleação vai ocorrer apenas quando a supersaturação alcança um valor ótimo acima da solubilidade a qual corresponde uma barreira de energia como aquela definida pela equação 3.6 para a formação do núcleo. Depois da nucleação inicial, a energia livre de Gibbs deve diminuir e a supersaturação deve aumentar favorecendo o crescimento do fio na fase sólida, de forma que não haverá mais a formação de núcleos. Esse processo deve continuar até que a concentração dos reagentes tenha atingido a concentração de equilíbrio ou solubilidade [Figura 3.2].

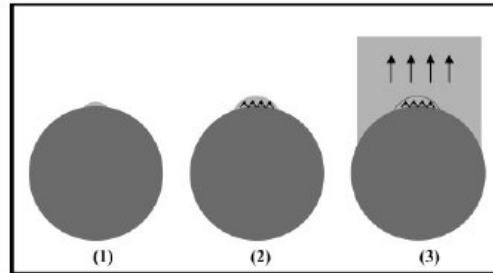


Figura 3.2: Processo de nucleação e crescimento pelo mecanismo VLS usando uma partícula catalisadora. (1) começando a nucleação, (2) o tamanho do núcleo atinge o raio crítico e começa a crescer na direção indicada pelas setas, (3) formação do nanofio orientado. Adaptado da referência (88).

É importante ressaltar que o crescimento unidirecional é uma consequência da anisotropia causada pela energia na interface líquido-sólido que induz a condensação em um plano preferencial de crescimento do cristal (89).

Uma vantagem deste método é que o crescimento das estruturas é orientado pela gota formada entre o catalisador e o material a ser depositado e, portanto, estruturas monocristalinas são formadas. O diâmetro da nanoestrutura pode ser controlado pelo diâmetro da gota, que permanece praticamente inalterado durante todo o processo. Assim sendo, cada gota serve como um molde que limita o crescimento lateral da nanoestrutura. Outra vantagem desse método é que é possível obter um controle maior da posição de crescimento das nanoestruturas.

Há entretanto, duas desvantagens nesse método: primeira, a necessidade de haver a formação de uma gota líquida metálica que sirva como solvente para a dissolução do vapor, e a segunda são possíveis contaminações causadas pelo metal da gota nas nanoestruturas crescidas.

3.2 Método Vapor-Sólido (VS) para o crescimento de nanofitas

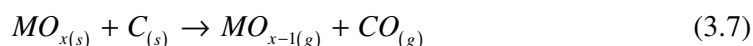
Muitos dos óxidos nanoestruturados conhecidos atualmente podem ser sintetizados por métodos de crescimentos nos quais a deposição de vapor se processa em uma superfície sólida, como acontece no método VS. Nesse processo, o crescimento unidirecional e, portanto, anisotrópico acontece sem que um catalisador seja inserido para gerar a quebra de simetria necessária a esse crescimento de modo que as nanoestruturas crescem onde lhes é termodinamicamente favorável, em geral, nas paredes do tubo de alumina onde se processa a síntese (90,85,86). No processo VS, partículas do material a ser crescido são formadas

diretamente do vapor pela adsorção deste em um plano cristalino preferencial da partícula, assim, as características superficiais destas serão decisivas nesse ponto porque é a superfície que vai receber o vapor para o crescimento. Microscopicamente, as superfícies podem ser divididas em duas categorias principais: rugosas ou planas. Nas superfícies rugosas os átomos não são dispostos de forma ordenada de modo que existem degraus e dobras nos quais os átomos se depositam mais facilmente do que em uma superfície lisa. Em superfícies lisas, a interação com o vapor se processa de forma fraca e a deposição da fase sólida acontece apenas em uma frente de deposição dirigida (89).

À semelhança do método VLS, no crescimento VS o controle dos níveis de supersaturação do vapor é fundamental para o crescimento de nanoestruturas 1D (83). Vale ressaltar aqui que a obtenção do vapor necessário à síntese dos materiais estudados nesse trabalho é viabilizada pela ocorrência de reações químicas, como a redução carbotérmica que faz com que as nanoestruturas de interesse sejam sintetizadas em temperaturas mais baixas do que nas sínteses por métodos convencionais nas quais os óxidos com estequiometria iguais aos que se quer depositar são evaporados.

3.3 Redução Carbotérmica

O processo de redução carbotérmica é uma técnica de evaporação na qual os óxidos de interesse são misturados com alguma forma de carbono (grafite, negro de fumo, entre outros) afim de que a temperatura de síntese seja menor do que as temperaturas normalmente utilizadas para processos de evaporação convencionais (não assistidos por carbono). Esse processo ocorre porque a adição de carbono faz com que o estado de oxidação dos óxidos metálicos envolvidos (MO_x) diminua, aumentando assim a pressão de vapor destes e favorecendo o processo de redução dos elementos (91).



Assim, o processo de redução carbotérmica torna possível uma série de sínteses que necessitariam de equipamentos mais sofisticados e caros. Por exemplo, a presença do carbono reativo faz com que o SnO_2 se reduza a SnO e Sn e também reduz o In_2O_3 para In° ambos com temperatura de fusão menor que a do seu precursor, nesse caso, a temperatura da síntese de fitas baseadas nestes óxidos cai de $1400^\circ C$ (considerando as pressões de vapor e os estados de oxidação dos materiais precursores), para $1150^\circ C$ (83).

3.4 As amostras: crescimento e estrutura cristalina

3.4.1 Nanofios de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC/Depto. de Química – UFSCar sob a supervisão do Prof. Dr. Edson Roberto Leite e com o apoio do doutorando Cleocir José Dalmaschio. A síntese de nanofios de ITO foi viabilizada pela associação do método VLS com a redução carbotérmica dos óxidos precursores, nesse caso, ambos In_2O_3 (Alfa Aesar, 99,9% de pureza) e SnO_2 (Aldrich, 99,9% de pureza) foram misturados com grafite (Fluka, pureza > 99%) ou negro de fumo (Union Carbide, 99,9 % de pureza) para que a redução ocorresse na região mais quente do forno.

Um passo importante para o sucesso da síntese dos nanofios aqui estudados é a preparação dos pós precursores às sínteses. Para tanto, o processo de moagem de cada um dos óxidos citados bem como as proporções destes em relação ao agente redutor foram extensivamente testados de modo que uma rota bem definida para a preparação destes pós foi determinada. Após vários testes encontrou-se que a melhor proporção entre os óxidos e a grafite/negro de fumo para o crescimento das nanoestruturas de SnO_2 e $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ e ITO foi 95:5 % em massa.

Os pós precursores devem ser misturados com o agente redutor de forma que a mistura resultante fique o mais homogênea possível, aumentando assim ambas reatividade e taxa de evaporação/redução dos óxidos. Para tanto, definidas as proporções estequiométricas de In_2O_3 , SnO_2 e o agente redutor e pesados os pós em uma balança de precisão optou-se por usar um processo de moagem mecânica com um moinho de alta energia (Spex Certiprep, modelo 8000 M) e pequenas esferas de zircônio a seco por 120 minutos ao invés de um processo manual como aquele em que se usa um almofariz de ágata. Fica importante ressaltar nesse ponto que todos os recipientes para moagem e pesagem, e também os tubos de alumina (CHR Cerâmica técnica, alta alumina tipo 710, nas dimensões 50×46×1000 mm) usados em cada síntese são distintos para cada precursor usado a fim de evitar a contaminação.

O forno utilizado para as sínteses de SnO_2 , Sn_3O_4 e ITO é do tipo tubular (Lindberg, modelo Blue M) constituído por um tubo de alumina (diâmetro nominal de 50 mm) como pode ser visto na Figura 3.3.

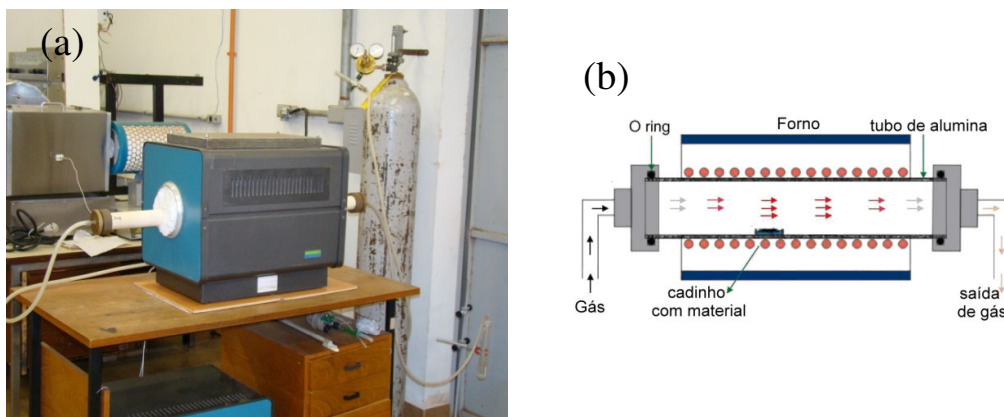


Figura 3.3: (a) Imagem do forno utilizado no processo de síntese das amostras estudadas neste trabalho; (b) Esquema mostrando a posição do cadinho contendo o material precursor à síntese e sistema de vedação do tubo de alumina.

A presença de um gradiente de temperatura dentro do tubo onde se processa a síntese dos nanomateriais é fundamental; de fato, para que exista o controle do processo de deposição dos fios é necessário conhecer esse comportamento com a temperatura, portanto, fez-se um mapeamento onde se podem delimitar as regiões quente (redução dos óxidos) e fria (deposição) no tubo de alumina.

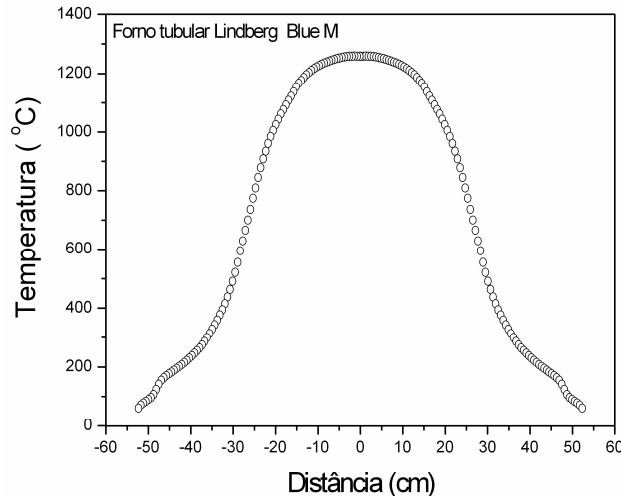
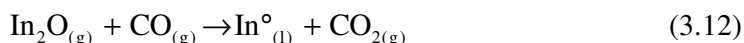
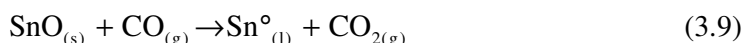
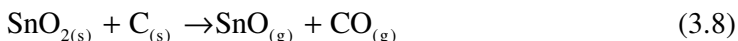


Figura 3.4: Perfil de distribuição de temperaturas ao longo do tubo de alumina usado para a síntese dos nanofios. Considera-se aqui que o forno tem comprimento de 80 cm e o ponto zero na distância representa o meio do forno (região quente).

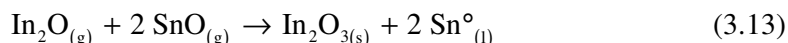
O controle da atmosfera de síntese dentro do tubo é de essencial importância para o crescimento bem sucedido dos nanofios assim, pode-se dizer que ambos os sistemas de admissão de gás de arraste e de vedação do tubo devem estar livres de vazamentos que comprometem a reprodutibilidade da síntese. Como se observa na Figura 3.4, o sistema de

admissão do gás nitrogênio (White Martins gases industriais, nitrogênio industrial), e de vedação do tubo de alumina são constituídos por mangueiras de silicone e adaptadores metálicos confeccionados no Departamento de Física da UFSCar. O controle de fluxo de nitrogênio usado na síntese é viabilizado pela adaptação de um borbulhador do gás na extremidade final do tubo. Mais especificamente, para a síntese de nanofios de ITO dois cadinhos de alumina cada um contendo um grama dos pós precursores devidamente moídos, $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{C}$ e $\text{SnO}_2 + \text{C}$, são inseridos no centro do forno tubular nessa mesma ordem em relação à entrada de gás nitrogênio. De acordo com a redução carbotérmica cada um destes óxidos deve sofrer redução na região quente do forno e estes vapores saturados das espécies reduzidas devem ser dirigidos pelo gás de arraste (fluxo de 120 sccm) para as regiões mais frias do tubo onde deve proceder a condensação do nanofios. A temperatura de patamar e tempo de evaporação também foram otimizados nesse processo: encontramos que a temperatura ótima para a síntese foi de 1150 °C e o tempo de evaporação de 4 horas. Para a síntese de nanofios de In_2O_3 usou-se temperatura de patamar e tempo de evaporação de 1000 °C e 4 horas, respectivamente e fluxo de gás nitrogênio de 60 sccm.

Usando a técnica de redução carbotérmica, as reações químicas que devem ocorrer em nosso sistema durante a síntese de ITO podem ser escritas como



e finalmente



De acordo com estas equações, o vapor dirigido pelo gás de arraste para a região mais fria do tubo deve favorecer a criação de um par redox e conseqüentemente, a equação 3.13 deve ser a mais favorável nesse caso. É interessante notar que enquanto não ocorrer a redução do SnO_2 para SnO e também a redução do In_2O_3 para In_2O , não deve ocorrer a evaporação de óxidos em 1150° C (temperatura de patamar).

Como resultado dessa reação os nanofios de ITO crescem pela formação de uma gota catalítica líquida composta principalmente de uma liga ternária de índio metálico, estanho metálico e oxigênio. O vapor saturado dos precursores SnO e In_2O deve então se dissolver na

gota metálica que atua como núcleo para o crescimento de nanofios de ITO. Quando a concentração de oxigênio nessa liga alcança a supersaturação, nanocristais de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ou $\text{SnO}_2\text{:In}$ serão precipitados dependendo da razão de estanho pra índio na liga ternária. De forma geral pode-se dizer que uma vez que a gota catalítica é formada no sistema de crescimento, o vapor que estiver em maior quantidade dentro do tubo será aquele que irá iniciar a nucleação de um cristal dentro da gota determinando a estrutura em que os nanofios crescerão.

A presença de uma gota catalítica nesse processo é a assinatura do processo VLS de crescimento; mais ainda, esta deve atuar tanto como sítio preferencial de adsorção de vapor da atmosfera de síntese como fonte da anisotropia necessária ao crescimento unidirecional. A Figura 3.5 mostra um único fio de ITO crescendo a partir de uma esfera de estanho.

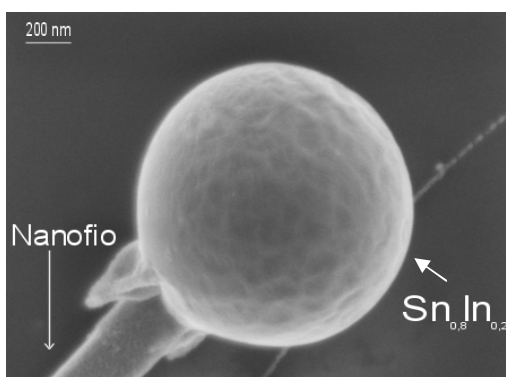


Figura 3.5: Nanofio de ITO crescendo a partir da esfera de estanho metálico como previsto pelo método de crescimento VLS.

A imagem sugere que a dimensão lateral da nanoestrutura será controlada pelo diâmetro da gota catalisadora o que de fato é previsto pela teoria VLS (13,83).

O composto originado da síntese descrita acima é um óxido altamente condutor e transparente largamente usado em aplicações opto-eletrônicas como as já citadas no capítulo anterior. À semelhança do que acontece com outros óxidos condutores, tais como Y_2O_3 , Mn_2O_3 , Tl_2O_3 e o In_2O_3 , o ITO também cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado do tipo *bixbyite* e por isso, é comumente incluído no grupo das terras raras do tipo C cujo grupo pontual é o Ia_3 (Th_7).

Ambas difração de nêutrons e raios-X (92), mostraram que o In_2O_3 possui 16 moléculas por célula unitária (32 átomos de índio e 48 átomos de oxigênio), com parâmetro de rede $a = 10.117 \text{ \AA}$ [Figura 3.6].

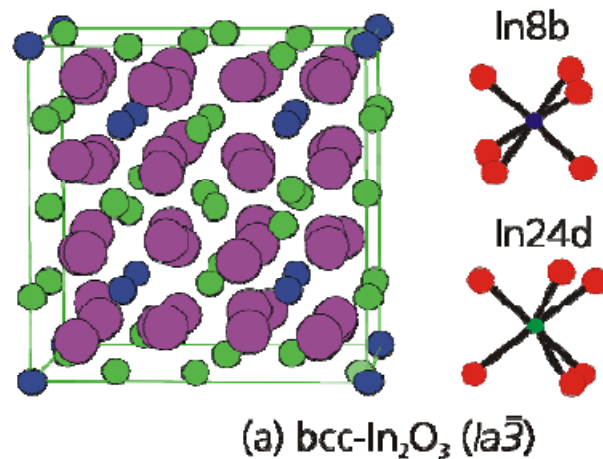


Figura 3.6: Célula unitária do óxido de índio com estrutura cúbica de corpo centrado (grupo $Ia\bar{3}$). Adaptada da referência (93).

Cada célula unitária de In_2O_3 é constituída de dois tipos fundamentais de “blocos construtores” onde cada átomo de índio é rodeado por 6 átomos de oxigênio nas formas prismáticas octaédrica e trigonal como aquelas mostradas na Figura 3.6, ou seja, o In_2O_3 bcc (cúbico de corpo centrado) é constituído de dois tipos diferentes de cátions: 8 In^{3+} com simetrias S_6 (simetria de rotação - reflexão) e 24 In^{3+} com simetria pontual C_2 (simetria de rotação). Os 48 átomos de oxigênio na célula cúbica de corpo centrado ficam nas posições gerais (e) com simetria C_1 (94).

As propriedades físicas do óxido de índio e do seu composto dopado com estanho são apresentadas na Tabela 3.1

Propriedades	ITO	In_2O_3
Estrutura cristalina	Cúbica <i>bixbyite</i> (PDF 89-4598)	Cúbica <i>bixbyite</i> (PDF 6-0416)
Grupo espacial	$Ia\bar{3}$	$Ia\bar{3}$
Parâmetros de rede (nm)	$a = b = c = 1.01$ (95)	$a = b = c = 1.01$ (95)
Gap de energia [eV]	3.8 (73)	3.7 eV (96)
Função trabalho [eV]	4.7 eV (97)	5 eV (98)
Dopantes extrínsecos mais comuns (tipo n)	Nenhum	Sn (99), Mg (100), Fe (101)
Resistividade [$\Omega\cdot\text{cm}$]	$\sim 10^{-4}$ filmes finos (102), $\sim 10^{-6}$ nanofios monocristalinos (42)	$\sim 10^{-6}$ nanofios monocristalinos (não publicado)

Tabela 3.1: Comparação entre as propriedade físicas do ITO e In_2O_3 .

3.4.2 Nanofitas de SnO_2 e Sn_3O_4

O procedimento usado para a síntese de nanoestruturas de SnO_2 e Sn_3O_4 é muito semelhante aquele usado para a síntese dos nanofios de ITO, de fato, a redução carbotérmica também se aplica nesse caso para a formação das diferentes fases do óxido de estanho.

Nesse processo o material precursor obtido pelo método de moagem anteriormente descrito (95:5 % em massa SnO_2 :C) reage na região quente do tubo de alumina, que nesse caso encontra-se em 1150°C (2 horas), produzindo vapor de SnO e CO pelo processo de redução carbotérmica (equação 3.8). O vapor saturado é dirigido para a região fria do tubo por um gás inerte (N_2) com fluxo de 60 sccm.

De acordo com o diagrama de fase desta liga binária (103), [Figura 3.7], a concentração de oxigênio na atmosfera de síntese vai determinar quais fases do óxido do estanho serão obtidas: SnO , SnO_2 , Sn_3O_4 .

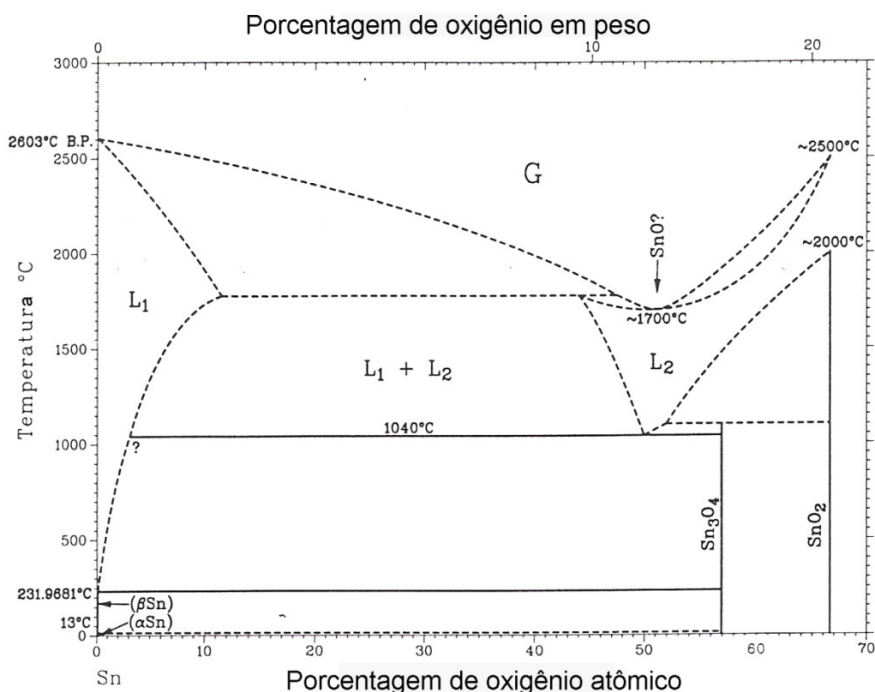


Figura 3.7: Diagrama de fase da liga binária formada entre Sn e O obtido de 0 até 3000°C . Adaptado da referência (103).

Se considerarmos a reação de redução que ocorre na região quente do tubo, é possível que o SnO formado seja oxidado e se transforme em SnO_2 se a atmosfera de síntese for rica em oxigênio [Figura 3.7]. De fato, em ambiente saturado de oxigênio, a síntese se processa pela deposição de nanopartículas de SnO_2 que devem atuar como centros de deposição do

vapor saturado desse óxido em uma determinada direção de crescimento o que favorece a formação dos nanofitas de SnO₂ [Figura 3.8].

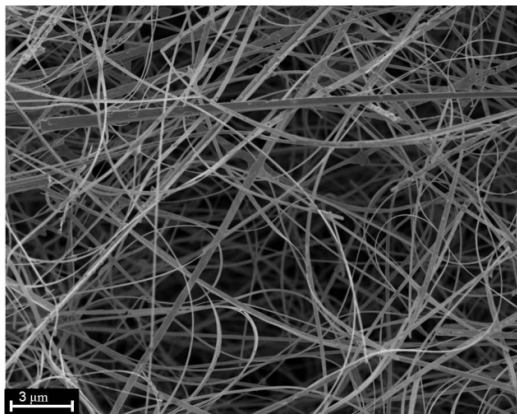
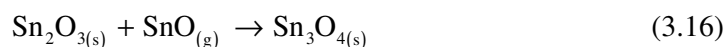
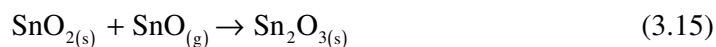
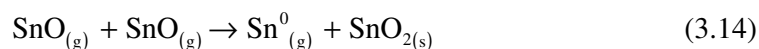


Figura 3.8: Micrografia de varredura tomada em um novelo de nanofitas de SnO₂ sintetizadas pelo método VS de crescimento.

Fica importante destacar nesse ponto que ao contrário do que se observou para o ITO, as nanofitas de SnO₂ devem crescer pelo método VS já que a formação de nanopartículas deste material vão atuar como fontes da anisotropia e rugosidade necessárias ao crescimento das nanofitas (vide seção 3.2). Mais ainda, a presença de defeitos na superfície das nanofitas pode induzir crescimentos secundários nestas dando origem às estruturas dendríticas (104).

Nanoestruturas de fases estequiométricas e não estequiométricas do óxido de estanho como SnO e Sn₃O₄ podem também ser crescidas (de acordo com o diagrama de fase apresentado) usando a mesma rota apresentada para a síntese de SnO₂ desde que a atmosfera de síntese, e portanto o nível de oxigênio na síntese, seja controlado. Assim, em altas temperaturas o SnO é metaestável e pode ser decomposto em SnO₂ e em estanho metálico que na região fria devem dar origem a nanopartículas de SnO₂ (s) e gotas líquidas de Sn⁰ (l). A constante renovação da atmosfera de síntese pelo fluxo de gás de arraste gera um processo dinâmico no qual a “semente” de SnO₂ deve receber constantemente SnO e o próprio SnO₂ que leva à formação de nanofitas de Sn₃O₄ numa região favorável a sua deposição (700°C) pelo processo VS (equações 3.14 - 3.16).



A formação de estanho metálico na região mais fria do tubo (200 °C) favorece o crescimento de nanofios e disquetes de SnO pelo método VLS, como proposto na equação 3.8 o que comprova que diferentes fases do óxido de estanho podem se formar na mesma síntese [Figura 3.9].

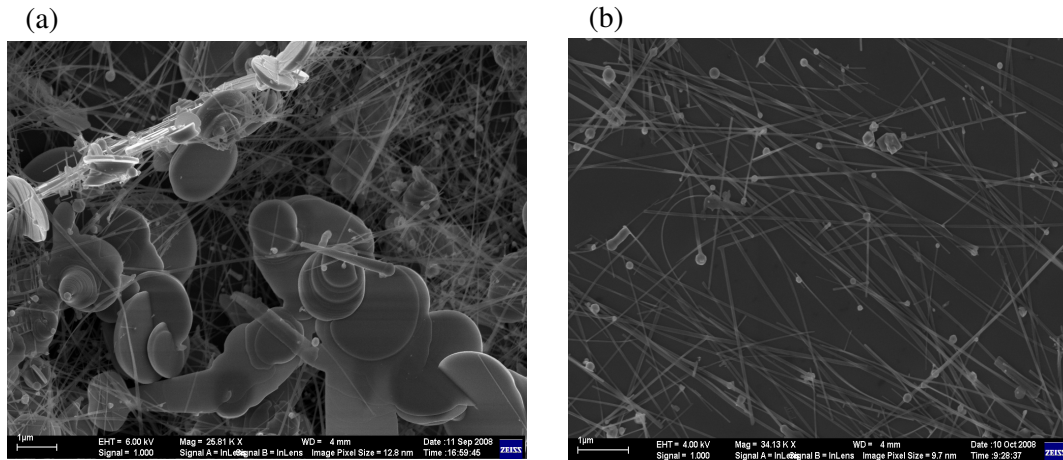


Figura 3.9: Micrografias tomadas de estruturas SnO: (a) disquetes de SnO (fase tetragonal); (b) nanofios de SnO (fase ortorrômbica).

De fato, quando o vapor de SnO que não foi usado para a reação que dá origem ao Sn_3O_4 chega a temperaturas mais baixas (400 - 200°C) se liquefaz criando um cluster de SnO que atua como sítio preferencial de adsorção do estanho metálico que ainda está na fase de vapor obtendo-se assim uma gota líquida composta de SnO e Sn^0 . A saturação deste sítio catalítico pela adsorção contínua de vapor de SnO é o que faz com que nanofios cresçam. Quando a quantidade de estanho metálico na atmosfera for menor, ou seja, quando este for consumido na síntese dos nanofios, temos a formação dos disquetes pela adsorção de vapor de SnO nos clusters de SnO.

As amostras de SnO_2 crescidas pelo método estudado acima possuem estrutura cristalina tetragonal do tipo rutila (grupo espacial $P4_2/mnm$), assim como todos os cristais com a formação XO_2 onde X é um elemento do grupo IV como, por exemplo, o Titânio ou o Germânio. Sua célula unitária possui seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio, como ilustrado na Figura 3.10 (105).

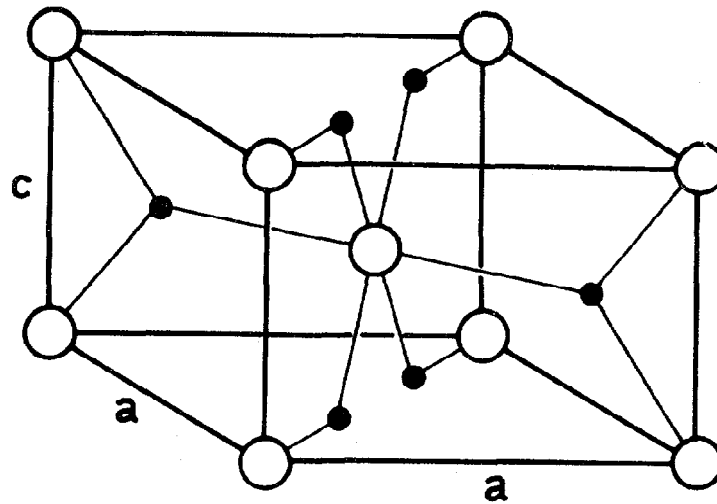


Figura 3.10: Estrutura cristalina do dióxido de estanho tetragonal. Os círculos abertos são os átomos de estanho e os fechados são os átomos de oxigênio. Adaptado da referência (105).

Cada átomo de estanho está localizado no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio tem como vizinhos mais próximos três átomos de estanho. Os parâmetros de rede são $a = 4,722 \text{ \AA}$ e $c = 3,184 \text{ \AA}$ (95).

A seguir apresenta-se um resumo das propriedades físicas fundamentais do SnO_2 [Tabela 3.2].

Propriedades	SnO_2
Estrutura cristalina	Tetragonal do tipo rutila (PDF 41-1445)
Grupo espacial	$P4_2/mnm$
Parâmetros de rede (nm)	$a = 0.474$ $b = 0.319$
Densidade ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	6.99 (106)
Gap de energia [eV]	3.6 (64)
Dopantes extrínsecos comuns (tipo n)	Sb (107), F (106), Rh (108), Mn (109) Fe (110).

Tabela 3.2: Propriedade físicas do SnO_2 .

3.5 Técnicas de caracterização estrutural

3.5.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman, descrito como um fenômeno de espalhamento inelástico da luz que provoca uma mudança no comprimento de onda de uma parte da luz espalhada após a interação com a amostra sob investigação. Esta técnica é atualmente uma das mais empregadas na caracterização de materiais porque é feita de forma direta, não destrutiva e sem complicados métodos de preparação das amostras; além disso, podem-se analisar sólidos, líquidos e gases sem restrição de tamanho, espessura ou composição. A espectroscopia Raman é uma ferramenta de caracterização estrutural; assim, o espectro Raman fornece informações sobre qualidade cristalina, composição química, cristalinidade, transições de fase, *stress* da rede, dentre outras.

O Efeito Raman pode ser explicado por um modelo clássico que parte do princípio de que um sólido é considerado como um conjunto de átomos sofrendo vibrações harmônicas simples devido à ação do campo elétrico da radiação incidente sobre o material.

Quando o material é colocado nesse campo elétrico \mathbf{E} ocorre o deslocamento da nuvem eletrônica em sentido oposto ao deslocamento nuclear e isso pressupõe a criação de um momento de dipolo \mathbf{P} no material.

O momento de dipolo é dado por

$$\vec{P} = \overset{\leftrightarrow}{\chi} \vec{E}, \quad (3.17)$$

onde χ é a polarizabilidade (susceptibilidade) eletrônica do material que indica a facilidade com que a nuvem eletrônica pode deformar-se; essa característica é intrínseca de cada material. O campo elétrico \mathbf{E} que pode ser representado por uma função de ondas planas e é dado por

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}, \quad (3.18)$$

onde \hat{e} define a direção de polarização da luz incidente, E_0 é a amplitude da onda, ω é a frequência e \mathbf{k} é o vetor de onda.

Uma vez que o campo elétrico é oscilante no tempo, e isso pressupõe que a nuvem é distorcida de um lado para outro em cada intervalo de tempo t , podemos também definir um deslocamento atômico $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ igualmente oscilante com o tempo t porém com frequência

diferente daquela associada ao campo elétrico \mathbf{E} já que agora trata-se da frequência de vibração da rede cristalina, ou seja,

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = u_0 e^{\pm i(\vec{q} \cdot \vec{r} + \Omega t)}, \quad (3.19)$$

onde u_0 é a amplitude do deslocamento, Ω a frequência de vibração da rede e \mathbf{q} o seu vetor de onda.

Sabendo que as vibrações atômicas alteram a susceptibilidade, esta pode ser expandida em potências de \mathbf{u} da seguinte forma

$$\chi(u, \omega) = \chi_0(\omega) + \left(\frac{d\chi}{du} \right) u + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\chi}{du^2} \right) u^2 + \dots \quad (3.20)$$

Das equações 3.17, 3.18 e 3.20 podemos reescrever a expressão para o momento de dipolo \mathbf{P} na forma abaixo:

$$\vec{P} = \chi_0(\omega) E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \left(\frac{d\chi}{du} \right) u_0 E_0 e^{i[(\vec{k} \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega \pm \Omega)t]} \hat{e} + \dots \quad (3.21)$$

Nota-se que o primeiro termo da equação acima corresponde ao espalhamento Rayleigh, o segundo termo descreve o espalhamento Raman no qual as frequências $(\omega \pm \Omega)$ correspondem aos espalhamentos Stokes (-) e anti-Stokes (+). Essa equação também mostra que se não houver variação na polarizabilidade não há espalhamento Raman.

Na análise via teoria quântica o espalhamento de luz pelo material dá-se pela aniquilação de um quantum de luz incidente e posterior criação de um quantum de luz espalhada. Para que este processo ocorra, no material, uma excitação cristalina (fônon) deve ser criada (processo Stokes) ou aniquilada (processo anti-Stokes). Como dito anteriormente, o efeito Raman caracteriza-se como um espalhamento inelástico que tem como resultado a mudança da energia vibracional do material, de forma que para que a conservação da energia do sistema ocorra, deve haver a emissão de um fóton com energia diferente daquela do fóton inicial, assim,

$$\Delta E_m = h\nu_0 - h\nu_v = h\nu_m \quad (3.22)$$

com ν_0 sendo a frequência do fóton incidente, ν_v a frequência do fóton espalhado e ν_m a frequência de vibração do material (111). A Figura 3.11 ilustra as possíveis transições vibracionais para o espalhamento Raman.

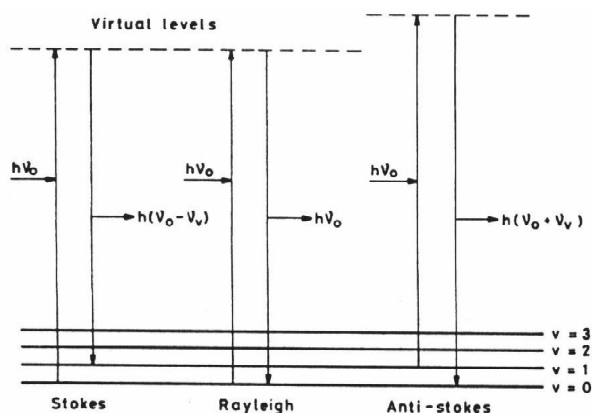


Figura 3.11: Transições entre estados vibracionais que caracterizam os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes. Adaptado da referência (112).

Os níveis 0 e 1 representam respectivamente os níveis de energia fundamental e primeiro nível vibracional excitado. Quando o fóton da radiação incidente interage com o material no estado fundamental $v = 0$, a molécula absorve a energia desse fóton e vai para um nível de energia mais alto mas pouco estável de forma que esta imediatamente perde energia voltando ao estado fundamental, porém, emitindo um fóton com energia e frequência idênticas ao do fóton incidente, caracteriza-se então o espalhamento Rayleigh (elástico).

Se ao perder energia a molécula ao invés de voltar ao estado fundamental permanecer no primeiro estado vibracional excitado $v = 1$, o fóton espalhado terá energia menor que aquela do fóton incidente e um fônon (vibração da rede) será gerado, assim $\Delta E_m > 0$ e $\nu_v < \nu_0$ o que caracteriza o espalhamento Raman Stokes. No espalhamento Raman anti-Stokes, a transição se dá entre o primeiro estado excitado da molécula e um nível de energia mais alto, porém, ao emitir um fóton para conservar a energia do sistema, a molécula volta ao estado fundamental e um fônon é aniquilado, assim teremos $\Delta E_m < 0$ $\nu_v > \nu_0$ e teremos o espalhamento Raman anti-Stokes.

Na prática, as possíveis transições vibracionais de certos materiais vão depender da sua simetria, de forma que aplicando a teoria de grupos pode-se prever o número de modos normais Raman ativos bem como a frequência de cada um deles. Pode-se determinar assim, o espectro previsto para cada material de forma que qualquer variação desse espectro “esperado” como deslocamentos em frequência, assimetria de picos, presença de modos adicionais àqueles previstos podem estar relacionados com desvios da perfeita simetria do

material, causados, por exemplo, por: defeitos, deslocamentos na rede e amorfizações ou então diferentes fases químicas.

Para a realização experimental desta técnica usou-se uma fonte de luz monocromática (laser), um sistema ótico para coletar a luz espalhada, um espectrômetro para analisar o espectro da luz espalhada e um detector sensível à radiação espalhada. Nos experimentos realizados nesse trabalho usou-se um laser de argônio (modelo Innova 70, Coherent, EUA) com potência final sobre a amostra de 5mW (para se evitar efeitos indesejados do excesso de temperatura) operando com a linha 514,5 nm, um espectrômetro de grade tripla (modelo T 64000, Jobin Yvon, França) equipado com um sistema de detecção CCD resfriado com nitrogênio líquido (modelo Spectrum One, ISA, EUA). O espectrômetro Raman foi ainda acoplado a um microscópio Olympus possibilitando ainda medidas micro-Raman todas na geometria de retro-espalhamento com resolução de 2 cm^{-1} . Os experimentos tomados em diferentes geometrias de polarização foram feitos com a luz monocromática incidente nas direções perpendicular e paralela a direção de crescimento das amostras.

3.5.2 Difração de raios-x

As fases em que os materiais foram sintetizados foram analisadas pela técnica de difração de raios-X (Rigaku, modelo D-Max 2500), utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1.504 \text{ nm}$). Por essa técnica, é possível também verificar a existência de crescimento preferencial para certos planos (textura), o que é importante em materiais nanoestruturados unidimensionais (113). Para fazer as análises, os materiais (na forma em que foram retirados do forno) foram colocados sobre porta-amostras (de vidro ou de alumínio) especiais para esse tipo de análise. O intervalo de ângulos de Bragg explorado durante as análises foi de 5 até 75° , que é o intervalo em que a maior parte dos picos de difração do óxido de estanho e do óxido de índio se encontra. Para as análises das fases obtidas por XRD, os picos dos difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS pelo método computacional.

3.6 Processamento de dispositivos

A produção de contatos elétricos em estruturas nanométricas e micrométricas é um assunto pouco explorado e de fundamental importância para a obtenção de dados experimentais mais confiáveis das medidas de transporte eletrônico. O tamanho da amostra posta sob investigação é fator limitante para a escolha da melhor técnica de produção de contatos elétricos: amostras micrométricas são usualmente constatadas com técnicas manuais de fabricação de contatos e para as nanométricas um processo de litografia ótica deve ser usado.

Antes de dar início ao processamento dos dispositivos, é preciso escolher o substrato no qual este será montado e dispersar os fios/fitas sobre ele. Todos os dispositivos baseados em uma única amostra que foram usados para as caracterizações eletrônicas foram montados sobre substratos de silício altamente dopado tipo p e n ($350 - 400 \mu\text{m}$) com uma camada de óxido de silício isolante de 500 nm . No processo manual de preparação dos contatos, as amostras foram dispersas sobre o substrato de silício e pequenas esferas de índio metálico foram pressionadas nas extremidades destas. O conjunto substrato isolante + fita + contatos foi tratado em um forno construído no NanO LaB (DF/UFSCar) em 400°C por 10 minutos em atmosfera de Argônio para difusão do índio na fita e no substrato, garantindo assim a ohmicidade do contato elétrico e a adesão mecânica da fita no substrato. A Figura 3.12 é uma fotomicrografia ótica do conjunto descrito acima com uma amostra de SnO_2 .

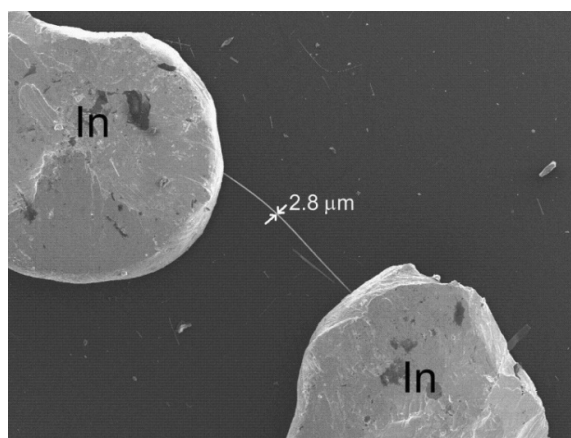


Figura 3.12: Micrografia obtida de uma única microfita de SnO_2 com contatos elétricos de índio metálico fabricados pelo método manual de fabricação de contatos.

A produção de contatos elétricos em estruturas com dimensões nanométricas não é uma tarefa fácil se considerarmos o método apresentado anteriormente, em geral, a produção

dos contatos elétricos necessários para as medidas elétricas é feita usando um processo de litografia ótica. Antes de começar o processo de fotolitografia, as amostras crescidas em forma de novelo são dispersas em etanol usando um banho ultrasônico (para otimizar a dispersão) e depois são depositadas sobre os substratos de silício previamente limpos e secos utilizando uma micropipeta (gotas de 2 a 5 μl). O processo de litografia ótica é utilizado para a produção do padrão de contatos elétricos que deverá servir como molde para a produção dos contatos metálicos sobre as nanoestruturas. O fato de posicionarmos as nanofitas por baixo da camada metálica viabiliza a produção do contato elétrico e também favorece a adesão mecânica entre metal e nanofita eliminando-se também o tratamento térmico antes necessário para a produção de bons contatos.

Neste ponto, a configuração que se obtém após o processo de litografia ótica é uma imagem negativa da máscara. A fim de produzir os contatos metálicos, os substratos são levados a uma evaporadora (EDWARDS 605, Brasil) na qual é depositada uma liga metálica (Au/Ni, In/Au, Al/Au entre outras) de espessura controlável sobre o substrato. Nesse ponto fica importante dizer que uma limpeza adicional do substrato+amostras já com litografia e dentro do sistema de evaporação é realizada usando plasma de ar atmosférico para retirada de resíduos advindos do processo de fotolitografia. O plasma é um gás altamente ionizado com partículas que possuem alta velocidade: de forma simples, o tratamento de superfícies utilizando plasma permite a limpeza efetiva das mesmas através da colisão dos átomos/moléculas do gás com a amostra. Além disso, ocorre a ativação química da superfície das amostras com o oxigênio, permitindo uma ligação mais estável da camada metálica e as nanofitas favorecendo o contato ôhmico.

Após esse processo, é retirado o restante do fotoresiste, e também a camada de metal depositada e não desejada; desta forma, obtém-se uma cópia do padrão usado (máscara) em metal sobre o substrato isolante (este processo é conhecido como *lift off*) [Figura 3.13].

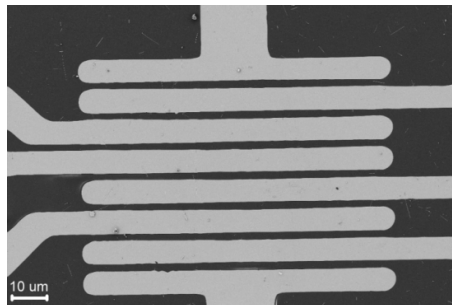


Figura 3.13: Padrão de contatos metálicos obtido após o processo de fotolitografia.

Diferentes ligas metálicas foram exaustivamente testadas para que pudéssemos escolher aquela que produzisse bons contatos ôhmicos, que tivesse melhor aderência ao substrato, e que facilitasse o processo de *lift off* das amostras. As ligas de Au/Ni, Au/Ni/Ge, Au/In, Au/Ti e até mesmo duas camadas metálicas diferentes, por exemplo, primeiro Al e depois Au/Ni foram testadas, mas os melhores resultados foram obtidos com a liga de Au/Ni já que esta tem boa aderência mecânica às amostras e ao substrato e produz bons contatos ôhmicos [Figura 3.14].

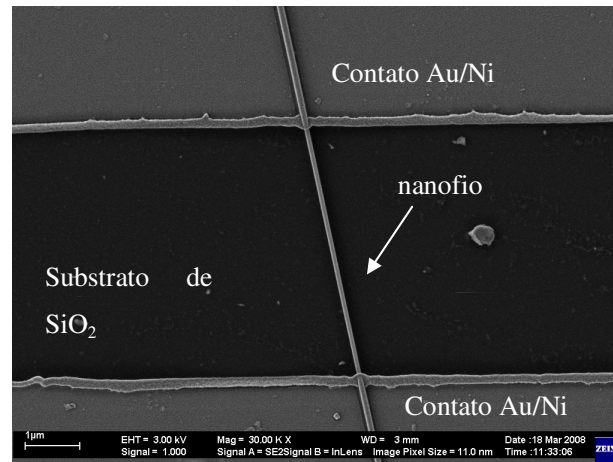


Figura 3.14: Contato bem sucedido entre um nanofio de ITO com 68 nm e a liga de ouro / níquel.

Os dispositivos e seus contatos elétricos são testados com uma fonte de corrente/voltagem (Keithley, modelo 2400) em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras são coladas em suportes especiais e levadas ao sistema de caracterização (baixas e altas temperaturas, aplicação de luz e campo magnético).

3.7 Caracterização eletrônica de dispositivos baseados em um único nanofio/nanofita

3.7.1 Transporte de corrente: técnicas e aparatos experimentais

A caracterização elétrica das fitas baseia-se em técnicas de monitoramento da corrente entre dois pontos como função da tensão aplicada neles. Estas medidas são tomadas em várias temperaturas permitindo o cálculo, por exemplo, da resistividade da amostra (quando se conhecem suas dimensões), obtendo assim a curva de resistividade em função da temperatura.

Outro método que também pode ser usado é o de quatro pontas quando se aplica a corrente entre dois terminais mais afastados e mede-se a voltagem em dois mais internos. Esse arranjo, ao contrário do que ocorre no método de duas pontas, permite que eliminemos contribuições indesejadas à resistência elétrica da amostra, por exemplo, devido ao contato mecânico entre as fitas e as trilhas de Au/Ni.

Como todos os experimentos necessitam de detecção de baixos sinais e possivelmente em várias frequências, um amplificador *lock-in* e uma fonte de corrente/voltagem tornam-se essenciais para medidas em amostras com baixas e altas resistências, respectivamente. Basicamente, o amplificador *lock-in* fornece uma voltagem pequena fixa em baixa frequência (usualmente 5 – 13 Hz) que é aplicada à amostra em série com um resistor de precisão (R). Este resistor tem a finalidade de manter uma corrente constante na amostra, pois $R \gg R_{\text{amostra}}$. A voltagem diferencial é aplicada na entrada do *lock-in*, com uma alta taxa de rejeição de ruídos.

A necessidade de se medir de forma precisa amostras com altas resistências, como as nanofitas de SnO_2 e Sn_3O_4 tornou necessário o uso de uma fonte especial de corrente/voltagem, um eletrômetro, (Keithley, modelo 6517, resistência máxima de entrada $\sim 10^{18} \Omega$) capaz de medir baixíssimas correntes. As medidas de corrente \times voltagem nestas amostras foram feitas aplicando-se uma voltagem fixa, porém alternada entre valores negativos e positivos para evitar que a superfície da amostra fique carregada: a cada valor de voltagem aplicado, mede-se a corrente na amostra sem que contribuições devido a cargas adicionais geradas pela variação do campo prejudiquem a precisão dos resultados obtidos.

Para medidas com variação de temperatura, as amostras são inseridas em criostatos operando com um ciclo fechado de hélio com $T_{\text{min}} \sim 8\text{K}$ (Janis Research, modelo CCS150) que é controlada com um controlador de temperatura (Lake-Shore, modelo LS331S) ou então, se necessitarem de medidas em altas temperaturas, as amostras são inseridas em outro criostato de ciclo fechado de hélio cuja temperatura varia de 10 até 800 K (Janis Research, modelo CCS-400H/204) controlada também por um controlador de temperatura (Lake-Shore, modelo LS331S).

A técnica de corrente termicamente estimulada foi usada para caracterizar possíveis níveis de energia dentro do *gap*. O método consiste em resfriar a amostra com campo (voltagem fixa aplicada) para que os níveis a serem detectados sejam preenchidos. Em seguida registra-se a variação da corrente total na amostra em função do aumento da temperatura com a aplicação de baixos níveis de voltagem (em geral usou-se $V = 0.01\text{V}$). A variação da energia térmica permite esvaziar os níveis de energia que servem como

armadilhas de elétrons; o esvaziamento desses níveis traduz-se no aumento da corrente na amostra. Quanto mais profundos forem os níveis que devem ser esvaziados, maior a energia térmica necessária para que se observe a resposta em corrente na amostra.

A expressão que rege a corrente termicamente estimulada é dada por (114):

$$I_{TSC}(T) = I_0 N_C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT} - \frac{1}{N_T \beta \tau} \int_{T_0}^T N_C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) dT\right) \quad (3.23)$$

onde I_0 está relacionado com as propriedades das armadilhas, N_C é o número de estados na banda de condução (elétrons), τ é o tempo de captura, N_T é o número de armadilhas, ΔE é a energia dos portadores presos na armadilha, T_0 é a temperatura inicial e β é a taxa de aquecimento.

O aparato experimental utilizado para a implementação do método é um criostato de ciclo fechado de hélio como os citados acima, acoplados a controladores de temperatura programáveis (Lake-Shore, modelo LS331S). Para medir a corrente na amostra usou-se um eletrômetro (Keithley, modelo 6517) operando no modo de amperímetro. O esquema de montagem dos equipamentos é mostrado na Figura 3.15.

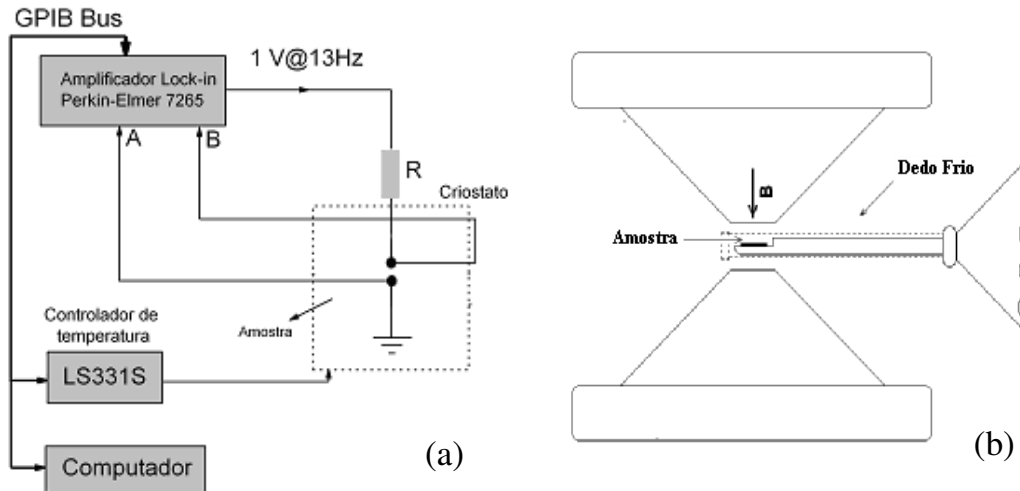


Figura 3.15: (a) Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o amplificador lock-in, (b) Esquema do aparato experimental usado para medidas de magnetoresistência.

Medidas de transporte eletrônico sujeitas a campos magnéticos variáveis e fixos (magneto-transporte) foram tomadas fazendo uso de aparatos experimentais específicos. Nesse caso, a amostra já inserida dentro de um criostato é colocado no centro de um magneto como mostrado esquematicamente na Figura 3.15 (b).

Dessa forma, a nanofita pode ser posicionada perpendicularmente ou paralelamente ao campo magnético e as medidas de condutividade/resistividade como função do campo

magnético podem ser realizadas a temperaturas fixas, variando-se o campo magnético desde -1,5 T até 1,5 T ou em temperaturas variáveis fixando o campo magnético. Para a aplicação do campo é utilizado um magneto resistivo desenvolvido em nosso laboratório com controle digital; a detecção do campo magnético é feito através de um sensor Hall.

As medidas de fotocorrente, nas quais se aplica luz com comprimentos de onda variáveis (290- 650 nm) foram feitas usando um monocromador (Jobin Yvon, modelo TRIAX 320) com diferentes grades de difração e abertura de fenda, e ainda com possibilidade de se variar a temperatura durante o experimento desde 8 K até 400 K já que contamos com um criostato totalmente dedicado a esse equipamento [Figura 3.16].

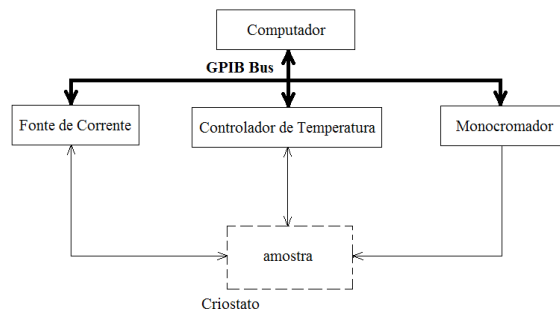


Figura 3.16: Esquema mostrando os equipamentos usados nas medidas de fotocorrente.

4 Caracterizações estrutural e eletrônica de nanofios de ITO e In_2O_3

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações estruturais e eletrônicas em nanofios de In_2O_3 e ITO: foram obtidas informações sobre composição, estrutura e qualidade cristalina, processos de transporte e a influência de dopantes intencionais e não intencionais nas propriedades de transporte eletrônico e também nas caracterizações estruturais destas amostras.

4.1 Caracterizações estruturais e propriedades cristalinas

Para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em nanofios de In_2O_3 e de ITO, são necessárias informações detalhadas sobre suas características estruturais, bem como sobre suas propriedades de condução de corrente ou mais especificamente, sobre os mecanismos de transporte de corrente.

O primeiro passo nesse sentido foi a caracterização comparativa das nanoestruturas não dopadas e dopadas através de duas técnicas complementares como a difração de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão [Figura 4.1 (a) e (b)].

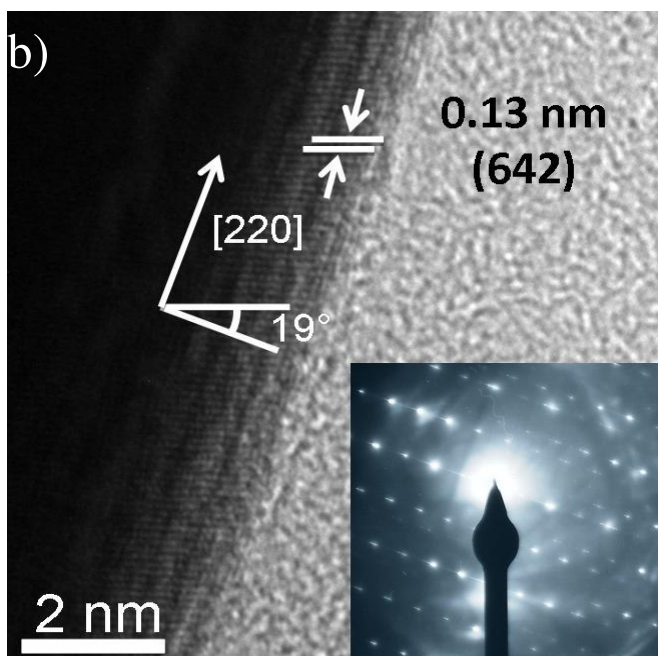
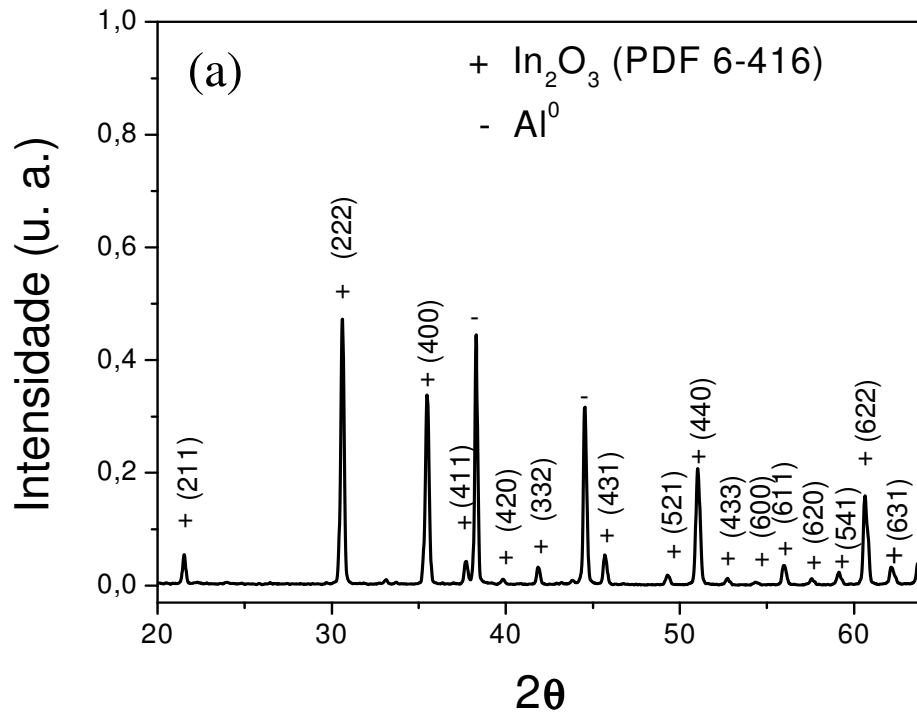


Figura 4.1: (a) Difratoograma de raios-x para amostras de In_2O_3 sintetizadas de acordo com o método VLS. Os picos referentes à presença de alumínio no difratograma estão relacionados com a composição do porta-amostras usado para as medidas de XRD; (b) Micrografia de transmissão de alta resolução e difratograma de elétrons de área selecionada (DRXAS) de um único nanofio de In_2O_3 .

O difratograma das amostras puras, apresentado na Figura 4.1 (a), mostra uma forte semelhança com o PDF 6-416 do qual se pode identificar uma estrutura cúbica do tipo *bixbyite* ($a = 10.119 \text{ \AA}$, grupo Ia3) para o In₂O₃. Os principais planos cristalinos encontrados nesta estrutura estão indicados no difratograma; a presença de um pico mais intenso relacionado com o plano (222) sugere que os nanofios puros podem possuir uma direção preferencial de crescimento e possivelmente um caráter monocristalino, porém, essas informações só podem ser confirmadas com medidas de HRTEM e difração de elétrons de área selecionada de um único fio de In₂O₃ como apresentados na Figura 4.1(b).

A HRTEM revela, o caráter monocristalino das amostras sob investigação, e fazendo uso de geometria plana, foi possível obter a direção de crescimento dos nanofios puros detectando a presença de uma família específica de planos. Usando o software de análise *Image J* (115) detectou-se a presença da família de planos (642) que se caracteriza por uma distância interplanar calculada de 0.13 nm. A direção de crescimento do nanofio foi determinada pelo ângulo entre o plano (642) e a direção paralela à superfície do nanofio mostrada na micrografia, o que em termos geométricos, se traduz em um ângulo de 71°. A direção [220] foi então encontrada em concordância com o PDF 6-416 para essa estrutura.

As amostras dopadas também foram investigadas segundo as técnicas mencionadas acima, e como resultado obteve-se o difratograma e a micrografia de transmissão mostradas na Figura 4.2.

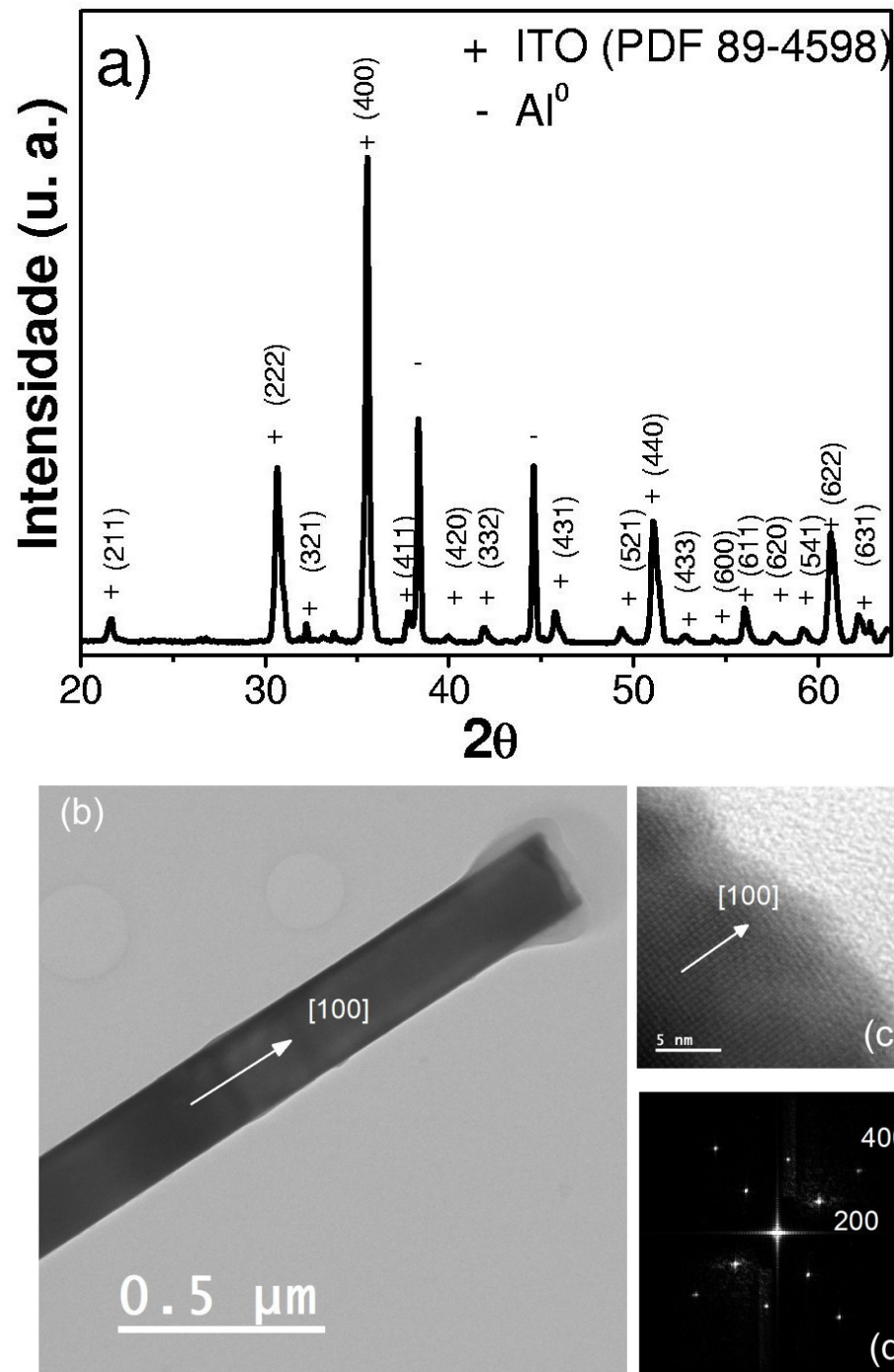


Figura 4.2: (a) Difratograma de raios-x para amostras de ITO; (b) Micrografia de transmissão de baixa magnificação de um único nanofio de ITO; (c) Micrografia de transmissão de alta resolução da ponta do mesmo nanofio de ITO; (d) Transformada de Fourier (FFT) da imagem mostrada no painel (b).

O difratograma [Figura 4.2 (a)] mostra que a fase presente nas nanoestruturas está de acordo com o que se espera para o ITO. Os índices de Miller indicados em cada pico de difração correspondem à presença de ITO cúbico (PDF 89-4598) cujo maior constituinte é o

In_2O_3 . Observa-se no difratograma que os fios sintetizados parecem ser monocristalinos devido à presença de um pico mais intenso em 35.4° que está possivelmente relacionado à presença de uma direção preferencial de crescimento; nesse caso a [400] que pertence à família de planos [100]. A confirmação dos dados de XRD foi obtida através de medidas de HRTEM em nanofios isolados.

Nas Figura 4.2 (b) e (c) observam-se as micrografias de transmissão de baixa magnificação e de alta resolução, respectivamente, tomadas em um único nanofio com largura de 200 nm. Usando o software de análise *Image J* (115) foi possível calcular as distâncias interplanares para os planos [400] e [200] obtendo-se assim os valores $d_{[400]} = 2.58 \text{ \AA}$ e $d_{[200]} = 5.14 \text{ \AA}$, que concorda muito bem com os valores encontrados nas bases de dados para o ITO (PDF 89-4598) e que confirma o crescimento das estruturas cúbicas. Ainda fazendo uso das micrografias apresentadas na Figura 4.2, podemos obter, através de uma transformada de Fourier (FFT), uma matriz de pontos mostrada na Figura 4.2 (d) que representa o perfeito arranjo periódico dos átomos da rede do ITO. Cada um destes pontos, ou frequências, permite indexar a direção de crescimento da amostra como sendo a [100], em acordo com os resultados previamente obtidos da XRD e micrografias de transmissão.

A microscopia FEG-SEM foi usada para estudar os nanofios puros e dopados, como se observa na Figura 4.3 (a) e (b).

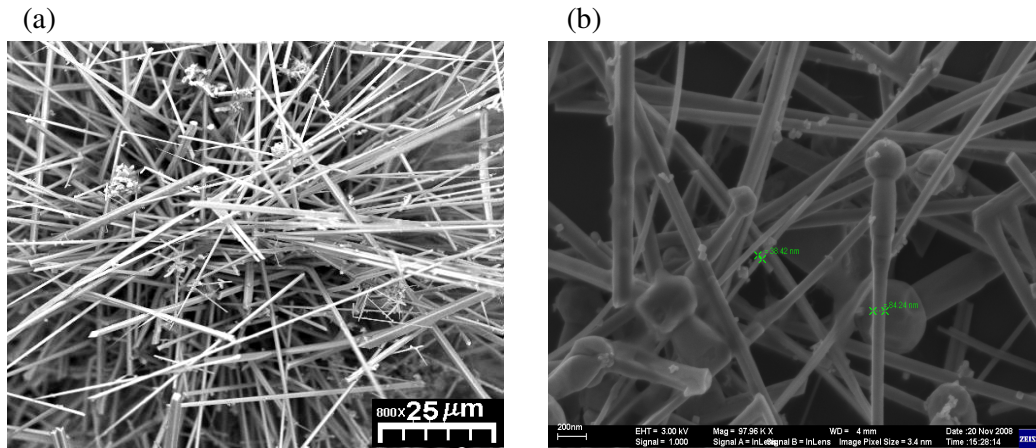


Figura 4.3: (a) e (b) Micrografia FEG - SEM dos nanofios de In_2O_3 e ITO mostrando que as nanoestruturas sintetizadas possuem diversos comprimentos e larguras. Em especial observa-se em (b) que o crescimento dos nanofios de ITO ocorre pelo método auto-catalítico VLS.

É notável das micrografias apresentadas que os nanofios de In_2O_3 e ITO sintetizados têm diversas larguras e comprimentos. Observa-se também a formação de esferas na ponta dos fios de ITO que é a assinatura do método VLS de crescimento.

A espectroscopia Raman foi empregada para o estudo do espectro de fônons de ambos In_2O_3 e ITO já que é reconhecidamente uma das técnicas mais sensíveis para se determinar tais propriedades. Informações sobre cristalinidade, composição química e efeitos de desordem causados por dopagem, deslocamentos e *stress* na rede poderiam ser obtidas. É sabido da literatura que o óxido de índio pertence ao grupo espacial $I_a^3 (T_h^7)$ para o qual, segundo a teoria de grupos, são previstos 22 modos Raman-ativos (simetrias A_g, E_g, T_g) e 16 modos infravermelho-ativos (simetria T_u) (116) dos quais apenas 6 dos 22 modos normais Raman-ativos e 11 dos 16 modos infravermelho-ativos foram previamente detectados para o In_2O_3 com simetria cúbica (116,117) cujas frequências são 308, 365, 471, 504, 637, 707 cm^{-1} (118).

A Figura 4.4 mostra os espectros Raman obtidos das nanoestruturas de In_2O_3 e ITO donde se nota em uma primeira análise a qualidade cristalina das nanoestruturas sintetizadas devido à pequena largura dos picos Raman relacionados aos modos vibracionais de cada uma das estruturas mencionadas, o que está em total acordo com as medidas prévias de HRTEM feitas nestas estruturas que apontava para um caráter monocristalino da amostra [Figura 4.1 (a) e (b)].

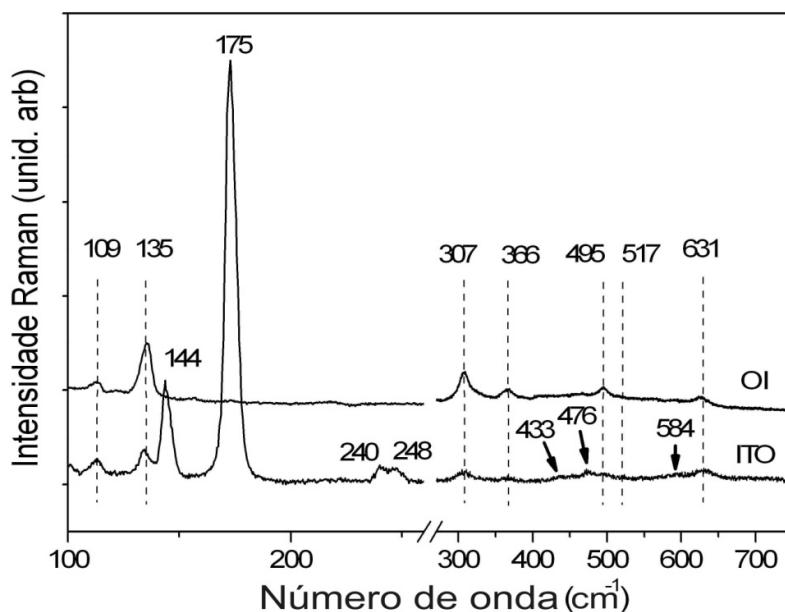


Figura 4.4: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente para nanofios de In_2O_3 (OI - óxido de índio) e ITO. Os modos vibracionais característicos da estrutura cúbica são detectados em ambos os espectros.

O espectro de um novelo de nanofios e microfios de In_2O_3 [Figura 4.4] apresenta os modos vibracionais esperados em 109, 135, 307, 366, 495, 517 e 631 cm^{-1} o que permite concluir que se trata da fase cúbica deste material. Note que as mesmas características cúbicas

são observadas no espectro obtido de um novelo de nanofios e microfios de ITO já que a maior contribuição para o espectro desse material deve vir do In₂O₃ cúbico que dá origem ao ITO. Isso comprova a característica cúbica do ITO, e mais especificamente, que os dois materiais possuem a mesma estrutura cristalina e, portanto sujeita as mesmas operações de simetria. O pico de maior frequência no espectro do ITO localizado em 631 cm⁻¹ pode ainda ser considerado como proveniente da superposição de modos vibracionais do tipo In-O e modos do tipo Sn-O já que átomos de estanho substituem átomos de índio na estrutura do ITO. Nesse ponto é importante notar que modos vibracionais exclusivamente relacionados com a estrutura do ITO aparecem em seu espectro localizados em 144, 175, 240, 248, 433, 476, 584 cm⁻¹. A presença destes novos modos não só possibilita a distinção entre o material puro e o dopado, mas indica sem ambigüidade que ha incorporação do estanho na rede do óxido de índio de modo que podem ser relacionados a vibrações puramente do tipo Sn-O.

Nesse ponto deve-se levar em conta a presença de defeitos na estrutura do ITO como a dopagem intencional com estanho que causa uma desordem estrutural capaz de afetar muito as características vibracionais desse material (119). A espectroscopia Raman por sua vez, é muito sensível a essa quebra da ordem do arranjo cristalino de longo alcance que dá origem à quebra das regras de seleção Raman do material (fônons em $q \neq 0$ contribuem para o espalhamento Raman).

A fim de examinar a validade das regras de seleção Raman foram feitas medidas em um único micro fio de In₂O₃ e ITO [Figura 4.5 e Figura 4.6] com seções transversais médias de 1.92 μm² sujeitas a diferentes configurações de polarização: luz polarizada paralela ($E //$) e perpendicular ($E \perp$) à direção de crescimento do micro fio.

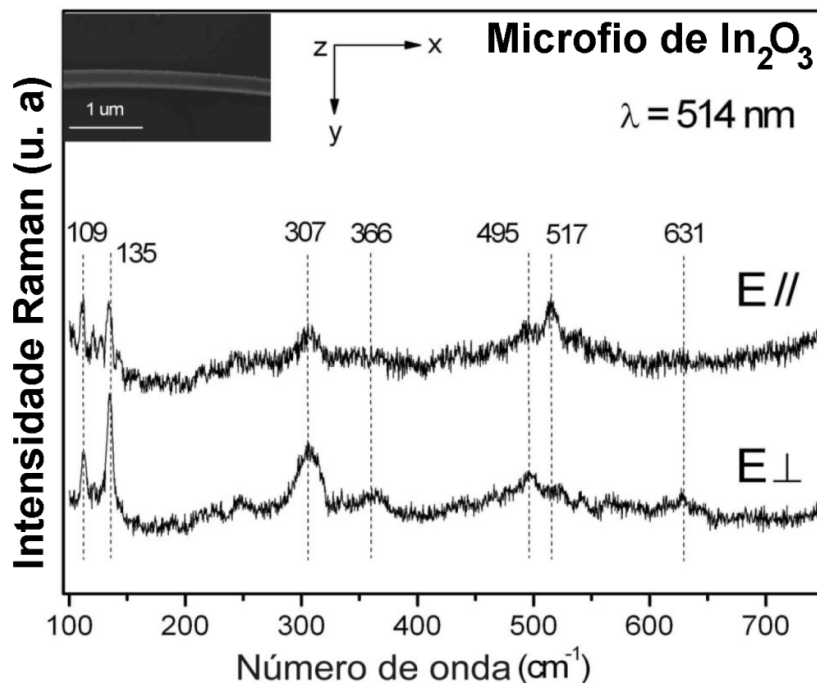


Figura 4.5: Espectros Raman tomados em temperatura ambiente para um único microfio de In_2O_3 sujeitos a diferentes geometrias de polarização. Em detalhe observa-se as direções paralela e perpendicular tomadas em relação a direção de crescimento do nanofio.

Um estudo comparativo entre os espectros Raman de ambas as amostras revela que os modos cúbicos do In_2O_3 com frequências 135, 307, 366, 495, 631 cm^{-1} são sensíveis à polarização perpendicular da luz, como evidenciado pelo aumento da intensidade destes modos nessa configuração. A polarização perpendicular permitiu ainda a observação de um modo adicional com frequência 517 cm^{-1} no microfio não dopado [Figura 4.5] o que pode estar associado neste caso com a excitação dos modos T_g que são extremamente sensíveis à polarização perpendicular no grupo Ia_3 (120).

Um estudo mais cuidadoso dos espectros Raman baseado na determinação das intensidades relativas entre os picos dos espectros polarizados, através de softwares de análise matemática [*Peak fit* (121)] permitiu ainda avaliar as modificações causadas pelas diferentes polarizações no espectro Raman do microfio não dopado. O ajuste lorentziano aos dados experimentais (espectros) afetados pelas diferentes geometrias de polarização viabilizou a obtenção da área integrada destes picos de intensidade no espectro Raman. Em geral, uma vibração é dita polarizada quando a razão entre as áreas integradas dos picos de um dado espectro é zero, assim, pode-se inferir que qualquer desvio na simetria cristalina ocasiona um valor diferente de zero que deve ser associado à quebra das regras de seleção no material. Desse modo, a determinação da razão entre picos característicos do In_2O_3 , nesse caso, 307 e

135 cm^{-1} revelou que as regras de seleção para esse material permanecem válidas possivelmente porque os microfios puros são altamente monocristalinos e quando da ausência do dopante estanho, pode-se dizer também que são livres de defeitos; espera-se que os fônons experimentem nesse caso uma ordem de longo alcance e, portanto, que sua simetria translacional seja conservada.

A amostra dopada também se mostrou sensível às diferentes configurações de polarização como mostrado na Figura 4.6.

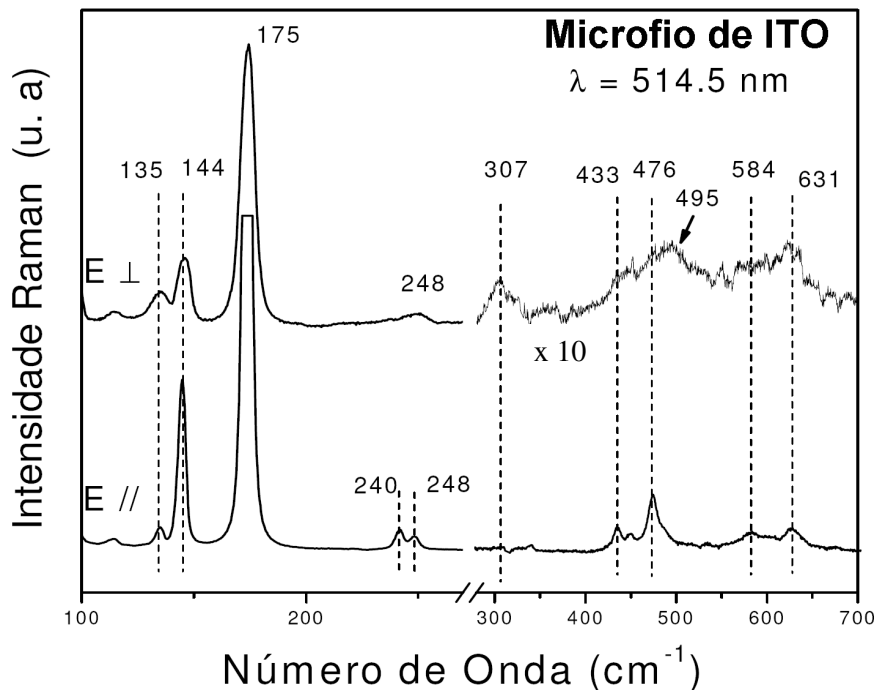


Figura 4.6: Espectros Raman polarizado obtidos de um único fio de ITO tomado à temperatura ambiente. As linhas tracejadas são guias para comparação entre os espectros tomados em polarizações paralela e perpendicular a direção de crescimento do nanofio de ITO.

Nos espectros polarizados de um único microfio de ITO [Figura 4.6] pôde-se observar que os modos vibracionais do tipo Sn-O ($144, 175, 240, 248, 433, 476, 584\text{ cm}^{-1}$) são fortemente sensíveis a diferentes geometrias de polarização. De fato, é notável destes espectros que a intensidade destes modos aumenta quando a polarização paralela é aplicada à amostra, o que numa análise baseada na teoria de grupos deste material, permite-nos associar estes modos às simetrias A_g e E_g que só são detectados nestas condições de polarização. A polarização perpendicular por sua vez, revela a ausência do modo previamente detectado em 240 cm^{-1} , que nesse caso parece ter simetria T_g à semelhança com o modo detectado em 517 cm^{-1} na amostra pura.

A validade das regras de seleção para o ITO também foram testadas usando novamente a análise das intensidades relativas dos picos afetados por diferentes configurações de polarização. Descobriu-se que as regras de seleção não se conservam nesse caso porque deve existir na estrutura dopada uma desordem estrutural advinda da substituição dos átomos de estanho na rede do In_2O_3 que destrói a coerência dos fônons em longo alcance de tal forma que suas operações de simetria não são mais observadas. A quebra nas regras de seleção para os modos vibracionais ITO é uma evidência que o microfio em questão é composto de óxido de índio com dopagem de estanho pela incorporação deste na rede cúbica do In_2O_3 .

4.2 Propriedades eletrônicas de microfios monocristalinos de In_2O_3

As caracterizações estruturais delineadas na seção anterior não só contribuíram para a obtenção de parâmetros otimizados de síntese, como também representaram o primeiro passo para a produção das estruturas de óxido de índio dopadas com estanho (ITO), cujas propriedades de transporte eletrônico serão exploradas em detalhe na próxima seção.

A Figura 4.7 mostra a curva de corrente em função da voltagem para um único microfio monocristalino de In_2O_3 com largura $w = 1.7 \mu\text{m}$ tomada em temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$).

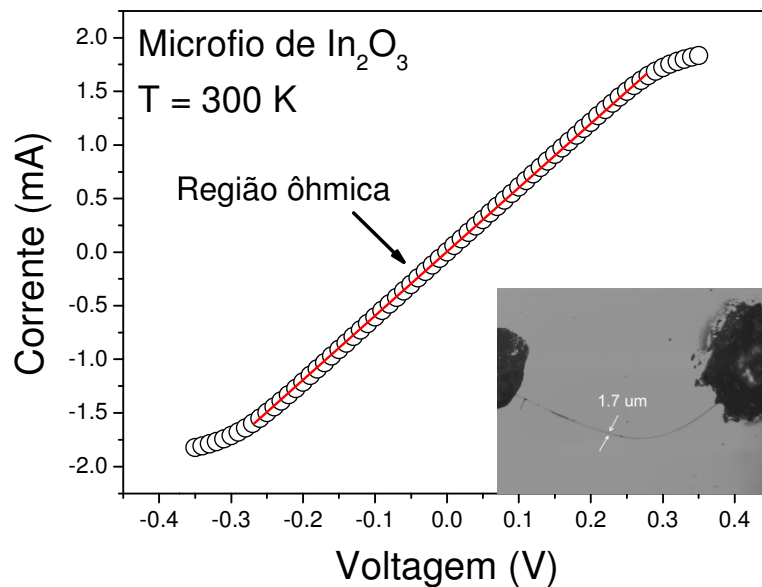


Figura 4.7: Curva de corrente em função da voltagem para um único fio de In_2O_3 ($w = 1.7 \mu\text{m}$) tomada em temperatura ambiente.

É interessante notar que os contatos de índio fabricados possuem caráter ôhmico numa faixa bem determinada de voltagens (-0.26 a 0.26 volts). Fora dessa faixa o dispositivo começa a ter um comportamento retificador o que não é desejável às medidas de transporte eletrônico [Figura 4.7].

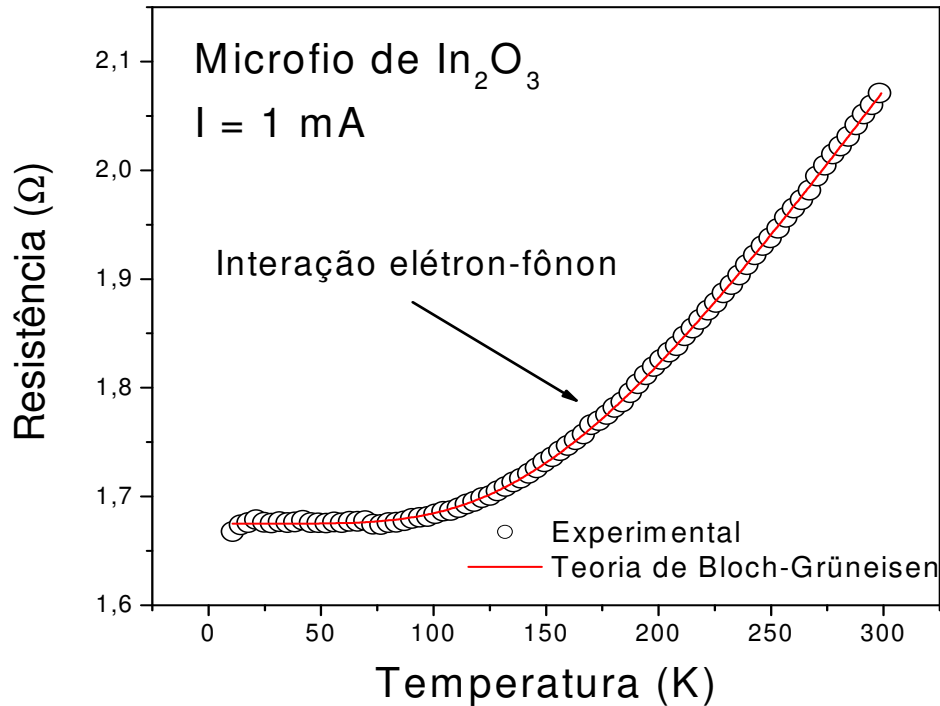


Figura 4.8: Resistência em função da temperatura para um microfio de In₂O₃ sendo a interação elétron-fônon é apontada como principal mecanismo de espalhamento eletrônico na amostra.

Fica claro da Figura 4.8 que a amostra apresenta um caráter metálico caracterizado por um coeficiente de temperatura positivo da resistência, ou seja, a resistência aumenta com o aumento da temperatura: a adição de fônons ao sistema bem como a presença de alta densidade de portadores livres são fatores importantes nesse caso (27).

Como apontado no capítulo 2, a interação entre elétrons e fônons pode ser descrita pela teoria de Bloch-Grüneisen que leva em conta a dependência da resistência com o espalhamento dos elétrons por fônons acústicos e destes com a temperatura (equação 2.35).

$$\rho_L(T) = \rho_0 + \alpha \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^n \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.35)$$

O ajuste usando a equação 2.35 conseguiu descrever com precisão os dados experimentais obtidos em todo o intervalo de temperatura analisado (10 – 300 K) e obtiveram-se valores para n (≈ 5.2) e para Θ_D (≈ 1002 K) confirmando que o transporte eletrônico no nanofio é dominado pela interação elétron-fônon como proposto por Bloch-Grüneisen.

A presença de uma alta densidade de elétrons livres pode ser atribuída à presença de vacâncias de oxigênio nativas advindas do processo de crescimento dos fios. Em geral sabe-se que a ausência de um átomo de sua posição cristalina gera uma região com concentração eletrônica diferenciada do resto do material, isso causa uma perturbação do potencial cristalino de curto alcance e como efeito imediato tem-se a criação de níveis de energia dentro do *gap* proibido, como mostrado no capítulo 2 e na referência (122) [Figura 4.9].

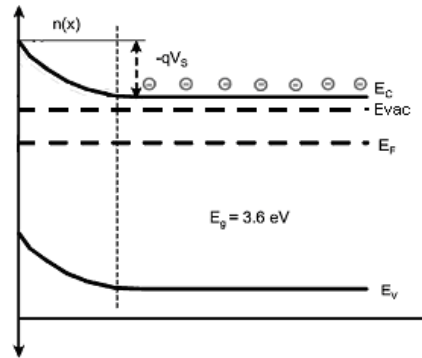


Figura 4.9: Banda de valência e condução do In_2O_3 quando da presença de um nível adicional devido a vacâncias de oxigênio dentro do *gap* de 3.6 eV.

A presença de novos níveis pode gerar uma quantidade adicional de elétrons livres para condução principalmente quando estiverem perto do nível de Fermi do material: essa situação poderia ocorrer, por exemplo, se o nível for suficientemente raso para que se encontre em ressonância com a banda de condução como acontece no óxido de índio (123). Esse nível raso originado das vacâncias de oxigênio pode fazer com que o *gap* fundamental do In_2O_3 seja diminuído, já que a presença desse nível gera um segundo *gap* dentro da banda de condução de forma muito similar ao que acontece com a estrutura dopada com estanho que é responsável pela alta concentração de elétrons na banda de condução (73).

4.3 Propriedades eletrônicas de nanofios monocristalinos de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)

As propriedades de transporte eletrônico de nanofios de ITO estão sujeitas à dopagem com estanho e ainda à desordem eletrônica advinda dessa dopagem e que afeta o movimento dos elétrons dentro do material. A presença de desordem insere aleatoriedade ao potencial cristalino de tal forma que as funções de onda eletrônicas devem se tornar localizadas, impedindo o movimento livre dos elétrons dentro do nanofio (124). Esse efeito pode se tornar acentuado se considerarmos nanofios de dimensões reduzidas: a diminuição da seção de choque do nanofio faz com que a probabilidade de que o elétron seja espalhado aumente. Assim, espera-se que a desordem devido a processos de colisão seja maior nessa situação e esta por sua vez deve gerar um caráter localizado do transporte eletrônico.

A investigação das propriedades de transporte em nanofios individuais tendo como parâmetro a dimensionalidade pode ser realizada através de medidas de resistividade em função da temperatura para amostras com larguras (w).

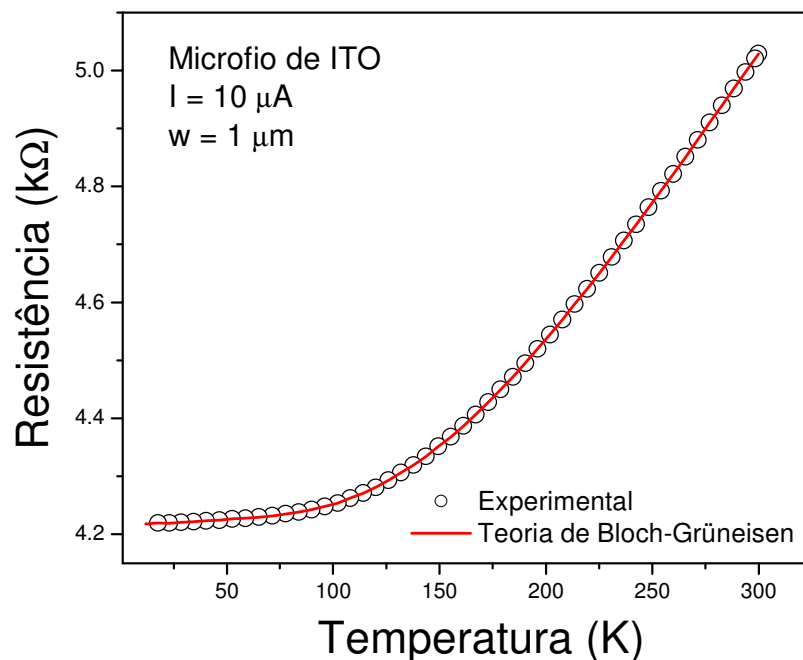


Figura 4.10: Resistividade em função da temperatura de um único microfio ($w = 1\mu\text{m}$) de ITO. O ajuste do mecanismo de Bloch-Grüneisen aos dados experimentais mostra que a interação elétron-fônon é dominante em todo o intervalo de temperatura analisado.

Na Figura 4.10 vê-se o comportamento da resistividade em função da temperatura para uma amostra com largura de $1\mu\text{m}$. Dadas as características dos fios de ITO, como a alta

densidade de portadores livres, espera-se que os fios apresentem um caráter essencialmente metálico, pelo qual a resistência/resistividade aumentam com o aumento da temperatura. Tal fenômeno deve-se ao aumento da interação entre elétrons e fônons (27). De fato, a análise das medidas de resistividade em função da temperatura revela que o espalhamento por fônons é o dominante e a resistência aumenta com o aumento da temperatura (fase metálica). Nesse caso, o ajuste da teoria de Bloch-Grüneisen (equação 2.35) aos dados experimentais forneceram valores para n ($=3.6$) e para Θ_D ($=1227$ K) confirmando que o transporte eletrônico no nanofio é dominado pela interação elétron-fônon (125) como apresentado na Figura 4.10.

Na Figura 4.11, vê-se o efeito da dimensionalidade na resistividade. Nesta amostra de 68 nm, a teoria de Bloch-Grüneisen foi também ajustada. O comportamento metálico caracterizado pelo espalhamento elétron-fônon foi observado apenas em temperaturas superiores a 77 K. Para $T < 77$ K, o aumento da resistividade com a diminuição da temperatura (coeficiente de temperatura negativo da resistência) indica que diferentes processos de espalhamento estão presentes e atuando em diferentes faixas de temperatura.

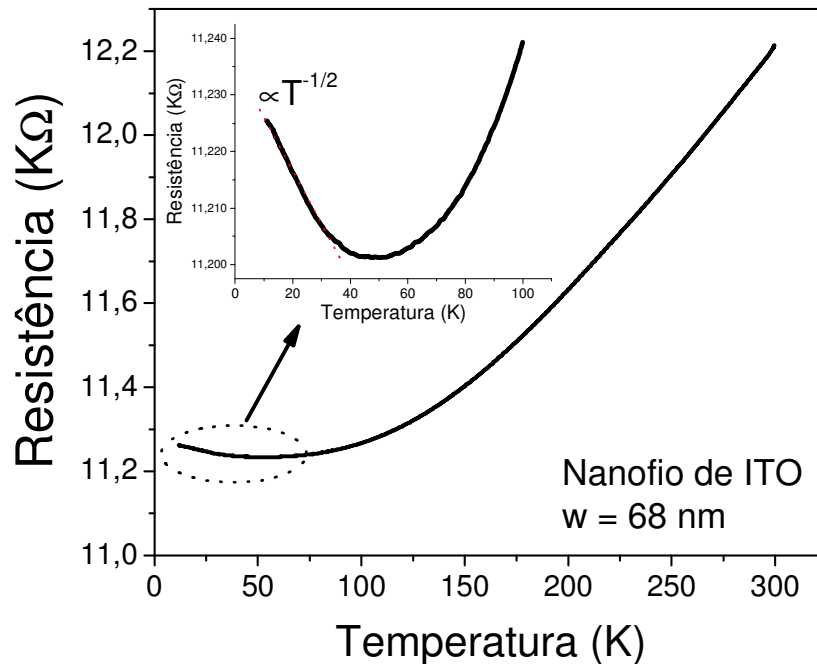


Figura 4.11: Resistividade em função da temperatura de um único nanofio ($w = 68$ nm) de ITO. Em altas temperaturas ($T > 77$ K), é observado um coeficiente de temperatura positivo da resistência, em baixas temperaturas observa-se um coeficiente de temperatura negativo de resistência que indica a presença de diferentes mecanismos de transporte na estrutura. No detalhe observa-se uma ampliação do comportamento da resistividade em baixas temperaturas ($T < 77$ K).

Vale ressaltar que esse comportamento em temperaturas baixas é um fenômeno recorrente nas amostras de baixa dimensionalidade (com largura de até centenas de nanômetros) usadas no laboratório o que mostra a reprodutibilidade dos resultados e também a boa qualidade das amostras sintetizadas. Como exemplo, na Figura 4.12 vemos curvas de $\rho \times T$ para duas amostras com larguras intermediárias entre 68 nm e 1 μm .

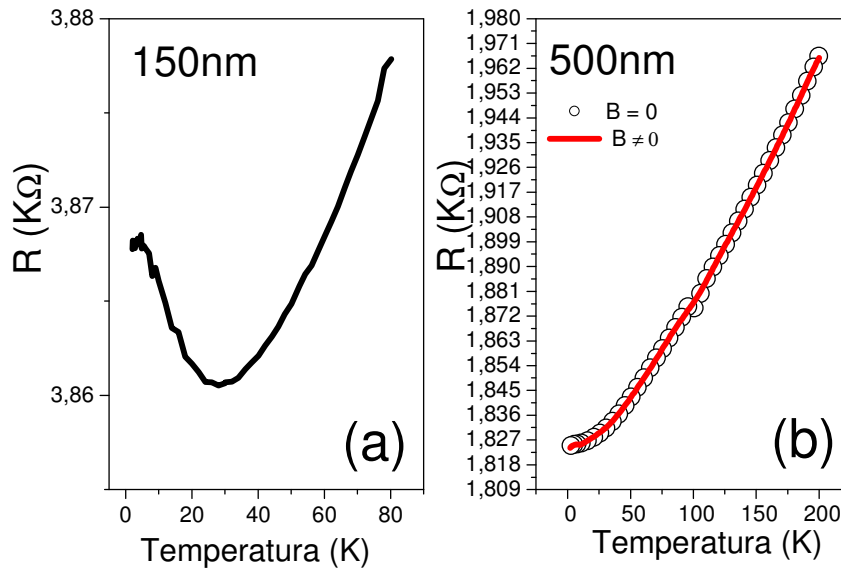


Figura 4.12: (a) e (b) Medidas de $\rho \times T$ para amostras com larguras $w = 150 \text{ nm}$ e 500 nm respectivamente.

O coeficiente de temperatura negativo da resistência observado não pôde ser ajustado como uma lei de ativação térmica usual com característica exponencial (equação 2.19) embora o caráter localizado seja observado. De fato, encontrou-se que o aumento de resistência associado à faixa de temperaturas baixas segue essencialmente uma lei do tipo $T^{1/2}$, à semelhança do que se descreveu recentemente na literatura para nanofios de Zn (126) e Sb (127) dada por:

$$R = 0.01 + \frac{6.7 \times 10^{-4}}{\sqrt{28 + T}} \quad (4.1)$$

A observação de uma lei do tipo $T^{-1/2}$ exata é normalmente considerada uma assinatura definitiva da presença do espalhamento inelástico elétron-elétron (128). De fato, esse comportamento foi observado recentemente em nosso grupo em nanofios de ITO com 30 nm de largura (119) [Figura 4.13]. O espalhamento elétron-elétron para sistemas 1D foi observado pelos autores (119) em $T < 77 \text{ K}$ uma vez que uma equação do tipo $R(T) = R_0 + R_1 T^{-n}$, com $n = 0.458$ descreveu com precisão os dados experimentais. Esse resultado não só

implica no caráter unidimensional da amostra como também deu indícios de que o espalhamento elétron-elétron é a principal fonte de defasagem dos elétrons em baixas temperaturas.

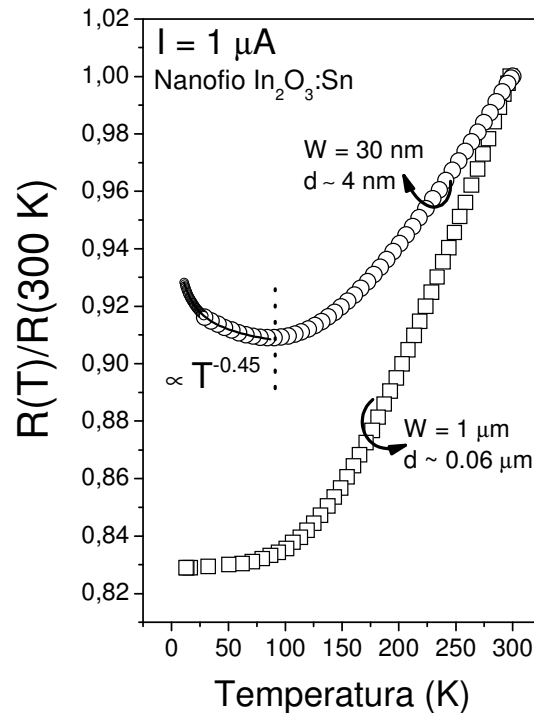


Figura 4.13: Dependência da resistência com a temperatura para amostras com larguras $w = 1 \mu\text{m}$ e 30 nm . Observa-se a saturação da característica metálica (linha sólida - ajuste da teoria de Bloch-Grüneisen) na amostra micrométrica que não é observada na amostra nanométrica. O nanofio apresenta um caráter localizado para o transporte eletrônico comprovado pelo aumento da resistência com a diminuição da temperatura e pelo ajuste da expressão $R(T)=R_0 + R_1T^{-n}$ donde obteve-se $n = 0.458$. Adaptado da referência (119).

Assim, a ausência desse comportamento, nas medidas no nanofio de ITO com largura $w = 68 \text{ nm}$ indica que devem existir diferentes processos de espalhamento coexistindo, bem como indícios de localização de portadores nesta amostra.

Como apontado em capítulos anteriores, quando a dimensionalidade do nanofio é reduzida observa-se o aumento da quantidade de espalhamentos acontecendo simultaneamente. Nessa situação podemos ter espalhamentos inelásticos entre elétrons que se encontram em movimento de difusão dentro do nanofio (espalhamento elétron-elétron) ou mesmo espalhamentos entre estes elétrons e as bordas do nanofio (*boundary scattering*) e ambos devem resultar em um aumento da resistência em baixa temperatura.

O coeficiente de temperatura negativo de resistência pode ser interpretado como o resultado da mistura de dois processos de espalhamento em baixas temperaturas (colisões entre elétrons e com as bordas) ambos levando a um caráter localizado para o transporte

eletrônico. Independentemente do mecanismo de espalhamento inelástico dos elétrons, tanto o comprimento quanto o tempo de quebra de fase do elétron são funções da temperatura que geram correções quânticas à condutividade/resistividade que são quantificadas pela localização fraca na forma $R \propto \ln T$.

Infelizmente, tanto a interação elétron-elétron quanto a localização fraca produzem a mesma dependência da resistência com a temperatura, porém, sua dependência com o campo magnético é bem distinta e assim, experimentos de magnetoresistência podem ajudar a estabelecer qual destes mecanismos deve ser o responsável pelo aumento da resistência com a diminuição da temperatura.

Assim, curvas de $\rho \times \ln T$ obtidas para diferentes campos magnéticos são apresentadas na Figura 4.14.

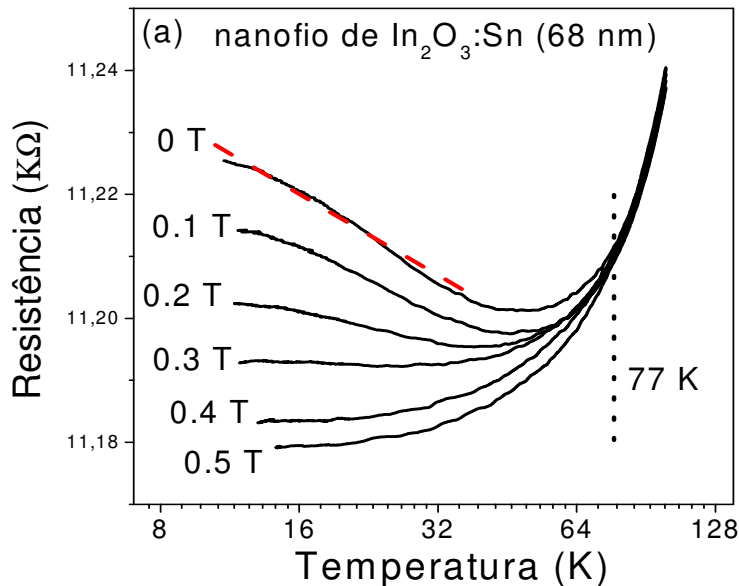


Figura 4.14: Resistividade em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicados em um único nanofio de ITO. O ajuste da teoria de localização fraca 1D (linha tracejada em vermelho) reproduz os dados experimentais com precisão.

Na Figura 4.14 observa-se uma dependência linear da resistência em função de $\ln T$ para diferentes intensidades de campos magnéticos. A esperada dependência da resistividade com $\ln T$ mantém-se até que o campo magnético aplicado atinja um valor de 0.3 T que é suficientemente forte para quebrar o efeito de interferência quântica no nanofio. Para campos magnéticos mais altos, nota-se a supressão do coeficiente de temperatura negativo da resistência (de fato, os dados experimentais obtidos da amostra micrométrica não

apresentaram dependência com campo magnético, como esperado. Como exemplo observa-se da Figura 4.12 a medida para a amostra de 500 nm na condição $B \neq 0$).

Para efetivamente garantir que o efeito observado, o aumento da resistência com a diminuição da temperatura, é consistente com a presença de um efeito de interferência quântica, medidas de magnetoresistência em várias temperaturas foram tomadas para o nanofio de ITO de 68 nm [Figura 4.15].

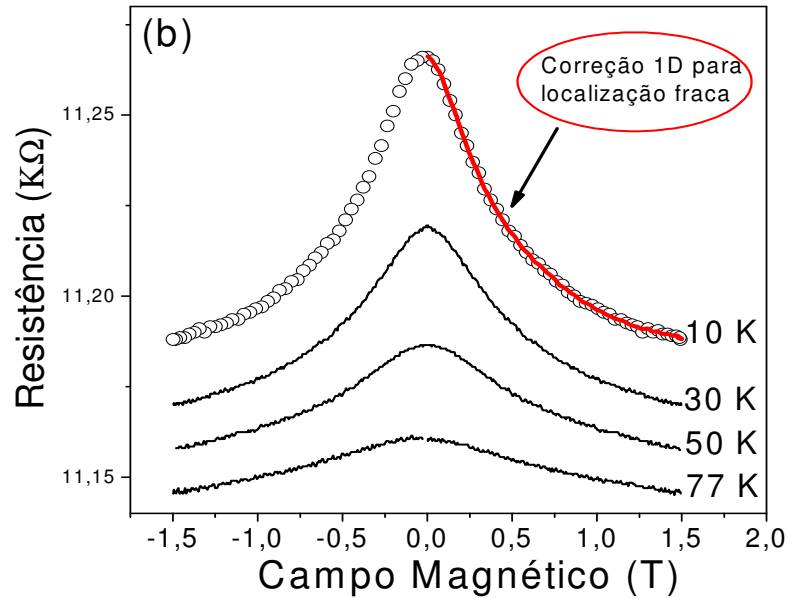


Figura 4.15: Magnetoresistência tomada em várias temperaturas para um único nanofio de ITO. Observa-se na curva obtida em 10 K o ajuste para a teoria 1D da localização fraca.

O aparecimento de uma magnetoresistência negativa é uma assinatura da presença do efeito de localização fraca (129). A medida de magnetoresistência tomada em 77 K [Figura 4.15] apresentou um comportamento quase que constante com o campo o que condiz com a curva de resistividade em função da temperatura sem aplicação de campo [Figura 4.14], pois em 77 K a contribuição da localização fraca deve ser menos pronunciada do que a da interação elétron-fônon.

Com os dados de magnetoresistência foi possível obter parâmetros adicionais como o comprimento de quebra de fase ℓ_φ usando a teoria de localização fraca (130); considerando que o campo crítico necessário para a quebra da localização fraca é dado por

$$B_C \sim \frac{\Phi_0}{\ell_\varphi} = \frac{h}{e\ell_\varphi^2} \quad (2.44)$$

Considerando o ajuste aos dados experimentais da teoria de localização pôde-se calcular o comprimento de localização ℓ_ϕ : que resultou em 72 nm [Figura 4.15]. A partir dos dados experimentais e do valor do campo crítico avaliado em 0.84 T foi também possível calcular o comprimento magnético $\ell_B = 69$ nm. É notável que ambos comprimento de localização e comprimento magnético são comparáveis à largura da amostra ($w = 68$ nm) o que indica que nessas condições a amostra se comporta como um condutor unidimensional para processos de espalhamento com quebra de fase. Com os resultados apresentados podemos chegar a duas importantes conclusões: primeiro, a localização fraca é suprimida em altos campos magnéticos como esperado confirmando assim o coeficiente de temperatura negativo associado à interferência quântica e aos espalhamentos causados pela desordem devido à interação elétron-elétron. Em segundo lugar, indiretamente temos uma evidência da transição da localização unidimensional (campos fracos) para a tridimensional (campos altos) já que o comprimento magnético $\ell_B (= (\hbar/eB)^{1/2})$ em campos fracos é maior que a largura da amostra e ℓ_ϕ . Assim, do ponto de vista dos elétrons de condução o nanofio é um sistema unidimensional e se aplicarmos campos B mais altos se comporta essencialmente como um sistema 3D. Existe em ambos os casos a desordem originada do espalhamento por bordas já que este é um possível mecanismo de espalhamento para o transporte eletrônico difusivo [apresentadas na Figura 4.15 e em detalhe para $B \sim 0$ na Figura 4.16]. A partir dos resultados obtidos das medidas de magnetoresistência e sabendo que o espalhamento por bordas produz uma magnetoresistência positiva com o aumento do campo magnético (discussão apresentada na seção 2.1.3 [Figura 2.6 (b)]) pode-se dizer que o espalhamento por bordas não se manifesta de forma apreciável em nossas amostras e que os principais mecanismos de espalhamento devem ser o elétron-elétron e o elétron-fônon.

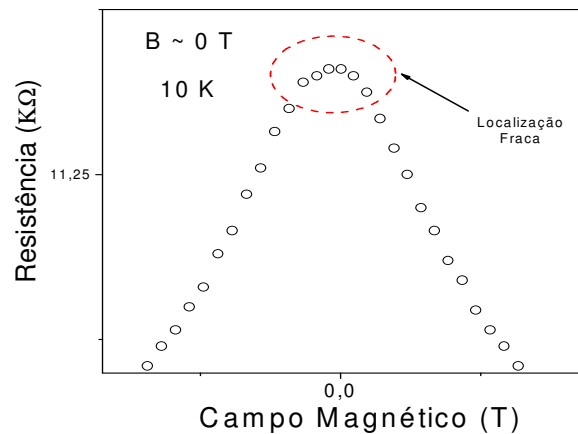


Figura 4.16: Detalhe da medida de magnetoresistência apresentada na Figura 4.15 obtida em 10 K. Observa-se que em $B \sim 0$ não há um mínimo de resistência.

4.4 Transistor de efeito de campo (FET) baseado em nanofios de ITO

A caracterização elétrica preliminar de nanofios de ITO com diferentes tamanhos não só contribuiu para a obtenção de informações importantes sobre estas características como também viabilizou a fabricação de um dispositivo de grande interesse tecnológico: um transistor de efeito de campo (FET) constituído de um único nanofio desse material.

A caracterização do dispositivo deu-se inicialmente com medidas de corrente \times voltagem entre dreno e fonte ($I_{DS} \times V_{DS}$) em temperatura ambiente para um nanofio de seção retangular de 120×12 nm, canal com largura $L = 5 \mu\text{m}$ e fixando a voltagem na porta em 20 V como apresentado na Figura 4.17.

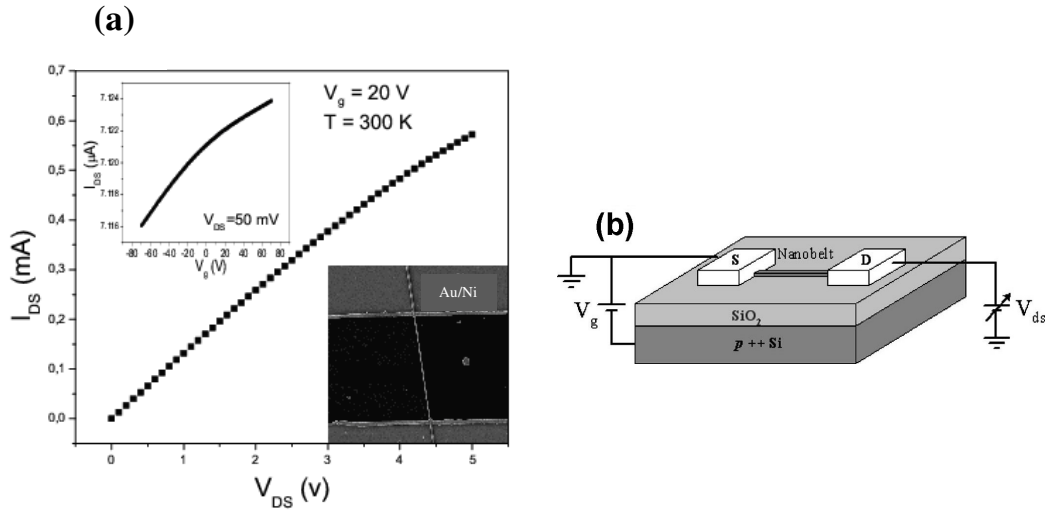


Figura 4.17: (a) Curva de corrente \times voltagem tomada entre dreno e fonte em temperatura ambiente e com potencial de porta de 20 V. No detalhe uma curva $I_{DS} \times V_g$ do dispositivo de ITO e também uma micrografia do dispositivo usado para os experimentos. (b) Esquema mostrando o transistor constituído de um único fio.

As curvas $I_{DS} \times V_{DS}$ revelam o comportamento ôhmico entre dreno e fonte, como esperado. A saturação do canal (nanofio de ITO) não foi observada nesse caso mesmo quando a voltagem aplicada na porta variou de 0 a 80 V (curvas não apresentadas), isso porque a densidade de elétrons no canal é tão alta que nem mesmo a aplicação de um campo elevado foi capaz de limitar o fluxo de elétrons de forma efetiva [Figura 4.17]. A mobilidade dos elétrons no canal no limite linear de operação pode ser calculada usando-se a expressão abaixo para o caso de um nanofio cilíndrico de raio r (131,132):

$$\mu_{FET} = \frac{g_m L^2}{C_{ox} V_{DS}} \quad (4.2)$$

onde $g_m = dI_{DS}/dV_g$ é a transcondutância da região linear, $L = 5 \mu\text{m}$ é o tamanho do canal (nanofio de ITO) e C_{ox} é a capacitância da porta estimada considerando $d = 2r$ (131). A mobilidade dos elétrons pôde então ser calculada usando-se a aproximação sugerida acima e foi estudada cuidadosamente através da observação de seu comportamento em várias temperaturas de operação do transistor como observado na Figura 4.18 (a).

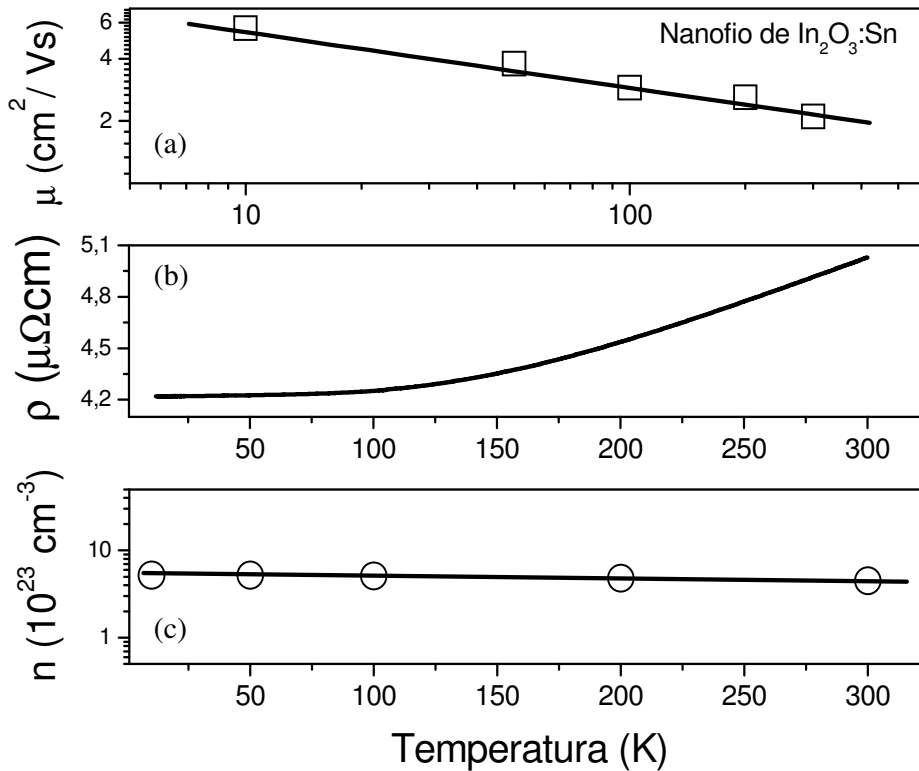


Figura 4.18: Mobilidade calculada das curvas $I_{DS} \times V_g$ para diferentes temperaturas; (b) Resistividade em função da temperatura evidenciando a interação elétron-fônon como o principal mecanismo de transporte nas amostras; (c) Densidade eletrônica calculada da mobilidade para diferentes temperaturas.

O comportamento decrescente da mobilidade quando do aumento da temperatura indica que o espalhamento de elétrons por fônons é o mecanismo de transporte predominante nas amostras, ou seja, quando a temperatura aumenta, o número de fônons aumenta, e com eles a probabilidade de espalhamento levando a um decréscimo na mobilidade de portadores. A fim de confirmar essa hipótese medidas de resistividade em função da temperatura foram realizadas e o mecanismo de espalhamento elétron-fônon foi confirmado pela boa concordância dos resultados experimentais com a teoria de Bloch-Grüneisen dada pela equação 2.35 como se observa na Figura 4.18 (b). É importante destacar nesse ponto que o

nanofio de ITO (canal) não apresenta o caráter localizado anteriormente destacado em amostras de baixa dimensionalidade. Esse comportamento possivelmente relaciona-se com diferenças na composição do nanofio advinda do processo de crescimento por fase de vapor.

Nesse caso, a resistividade aumenta porque os elétrons ficam sujeitos a uma quantidade maior de espalhamentos causados pela adição de fônons ao sistema (temperatura aumenta) como deveria ocorrer para um bom condutor. A resistividade foi determinada então usando

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (4.3)$$

As densidades eletrônicas assim calculadas para diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 4.18 (c). A densidade eletrônica mostra-se constante, $n = 5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, o que concorda com a hipótese apresentada anteriormente de que este material pode ser considerado um gás de elétrons altamente degenerado (metal) cujas propriedades são independentes da temperatura. Fica claro dos resultados encontrados para resistividade e mobilidade da amostra de ITO que o mecanismo de espalhamento elétron-fônon está presente e é o responsável por tal comportamento em concordância também com todos os resultados apresentados neste capítulo.

5 Propriedades estruturais e caracterização eletrônica de nanofitas de SnO₂

Nesse capítulo apresentar-se-ão algumas propriedades encontradas em nanofitas de SnO₂ obtidas de caracterizações estruturais e eletrônicas. Foram realizados estudos sobre os mecanismos de transporte eletrônico nas amostras de SnO₂ e sobre os efeitos das vacâncias de oxigênio sobre esses mecanismos em diferentes intervalos de temperatura.

5.1 Caracterizações estruturais e propriedades cristalinas

Como uma primeira investigação das características estruturais das nanofitas de SnO₂ foram feitas medidas de XRD [Figura 5.1 (a)].

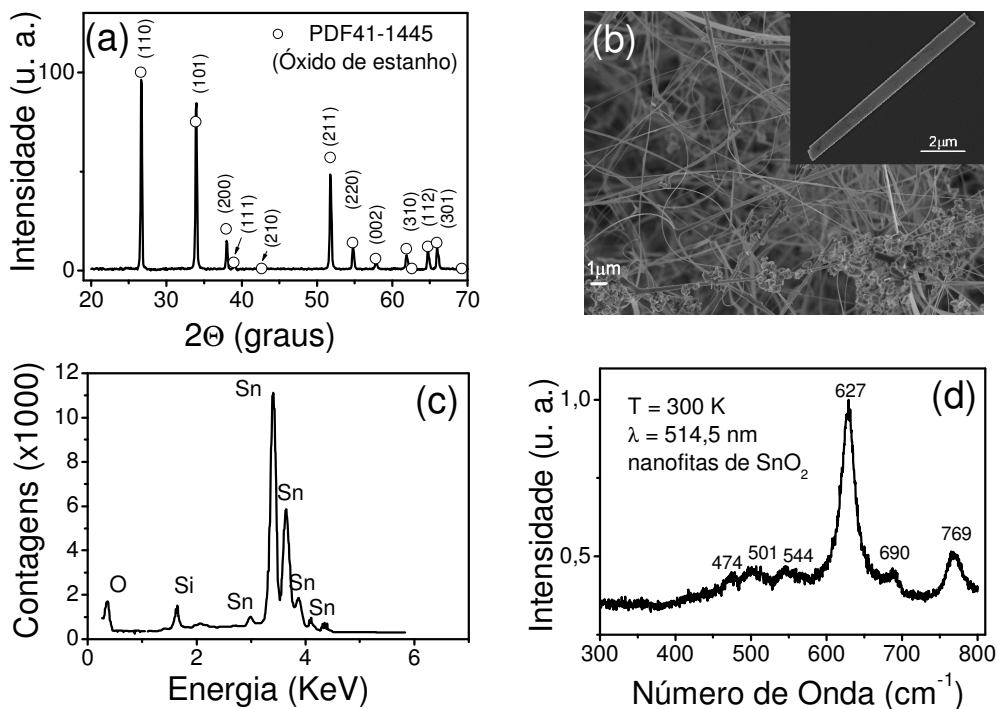


Figura 5.1: Caracterização estrutural em nanofitas de SnO₂: (a) XRD para amostras de SnO₂ sintetizadas. Todos os picos no difratograma foram associados à estrutura tetragonal do SnO₂ em acordo com o PDF 41-1445. (b) Micrografia de varredura de nanofitas monocristalinas de SnO₂ coletadas logo após a síntese. (c) Espectro de dispersão de energia mostrando unicamente a presença das espécies químicas Sn e O. (d) Espectro Raman tomado em uma única fita em 300 K mostrando os modos raman-ativos esperados para a estrutura rutila do SnO₂.

O difratograma de raios-x apresentado na Figura 5.1 (a) comprova que a estrutura das fitas sintetizadas é do tipo rutila tetragonal concordando integralmente com o PDF 41-1445 e não se detectou picos adicionais no difratograma, o que comprova que fases adicionais não estão presentes. A razão entre as intensidades das direções [110] e [101] fornece uma indicação de que pode haver uma orientação preferencial para o crescimento das amostras: a razão $I[110]/I[101]$ é 0.65 enquanto que o valor de referencia é 1.33 o que indica que um plano é privilegiado em relação a outro. A Figura 5.1 (b) mostra uma micrografia FEG-SEM tomada do material coletado logo após a síntese. Amostras com diferentes larguras e comprimentos são observadas e em detalhe observa-se uma única amostra com largura 1 μm e comprimento de 10 μm .

Com o objetivo de obter a composição das nanoestruturas sintetizadas foram feitas medidas de EDS³. Para tanto as amostras foram diluídas em álcool etílico e distribuídas em um substrato de silício tipo n (100) até que um filme fosse formado. Fica claro do espectro EDS [Figura 5.1 (c)] que as nanoestruturas são compostas principalmente de estanho e oxigênio⁴ em acordo com o difratograma de raios-x destas amostras.

Em seguida, a espectroscopia Raman foi usada para a análise composicional das estruturas. Para tanto, associando os resultados obtidos do difratograma de raios-x que mostrava que as amostras possuem estrutura rutila, pertencentes ao grupo espacial P_{42}/mnm , cujos modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin são dados por (76,133):

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

com 11 fônons óticos dos quais os modos B_{1g} , E_g , A_{1g} e B_{2g} são Raman-ativos e os modos A_{2u} , E_u e B_{1u} são infravermelho-ativos [Figura 5.2].

³ Essa técnica quantifica diferentes espécies químicas em uma amostra.

⁴ O pico do silício observado é devido ao substrato usado para dispersão das fitas.

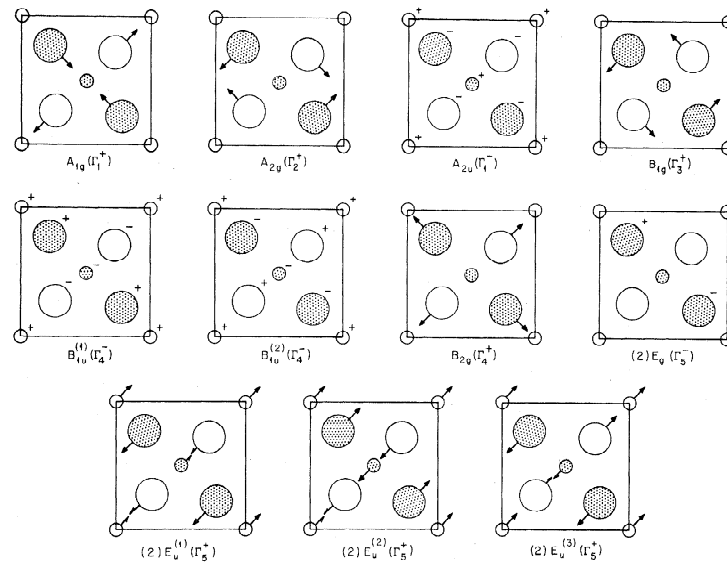


Figura 5.2: Modos normais de vibração da estrutura rutila. Adaptado da referência (134).

O espectro Raman de uma única amostra é apresentado na Figura 5.1 (d) indica a presença dos modos E_g , A_{1g} , B_{2g} confirmando assim que as amostras possuem estrutura tetragonal, em acordo com o difratograma de raios-x apresentado na Figura 5.1 (a). Nota-se ainda do espectro apresentado dois picos adicionais em 501 e 690 cm^{-1} que não são comumente detectados em amostras do tipo *bulk* do SnO₂ (135,136). A presença de picos adicionais ao espectro Raman pode ser uma evidência de que a quebra na regra de seleção do SnO₂ nanoestruturado está acontecendo. Essa quebra de simetria pode acontecer devido a uma desordem estrutural nas amostras ou porque a dimensionalidade destas diminui (micro/nano); como efeito disso, fônons em $q \neq 0$ contribuem para o espectro Raman. Assim, os dois modos detectados acima podem ser associados a modos infravermelho-ativos LO (longitudinais óticos) e TO (transversais óticos) do tipo A_{2u} que foram ativados quando desordem e a redução da dimensão do material estão presentes (137,138).

5.2 Caracterizações eletrônicas de nanofitas de SnO₂

Uma vez determinadas as características estruturais das amostras foram investigadas as propriedades de transporte eletrônico em diferentes tipos de estruturas. De forma geral observou-se um comportamento semicondutor caracterizado por transporte *hopping* e em uma grande faixa de temperaturas. Adicionalmente, foi possível a detecção de uma estreita correlação entre a estrutura de bandas e os processos de transporte, como será discutido neste

capítulo. Um primeiro passo para a caracterização das nanoestruturas de SnO₂ foi obter as curvas de corrente × voltagem [Figura 5.3].

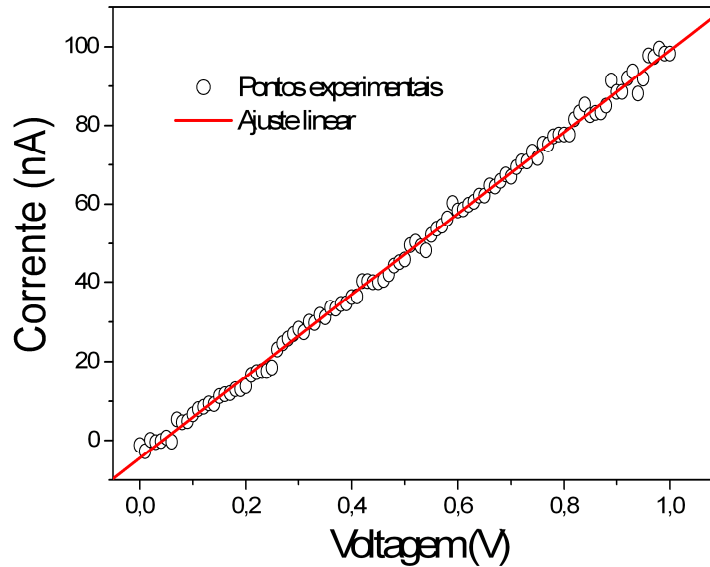


Figura 5.3: Curva de corrente em função da voltagem para uma única nanofita de SnO₂ tomada em ambiente de vácuo, no escuro e em temperatura ambiente.

A curva $I \times V$ mostra que a amostra tem alta resistência e também que os contatos elétricos possuem característica ôhmica⁵ [Figura 5.3]. As amostras de SnO₂ foram então caracterizadas segundo mecanismos de transporte eletrônico através de medidas de resistividade em função da temperatura como apresentado na Figura 5.4 (a).

Em geral, o SnO₂ é considerado um semiconductor intrínseco com uma alta resistência elétrica devido à falta de elétrons livres em baixas temperaturas: conforme a temperatura aumenta, a resistência cai devido a transições eletrônicas através do *gap* do material permitindo que este possa ser determinado. De fato, neste processo de ativação térmica descrito pela equação 2.19, vê-se a contribuição da excitação de elétrons de estados ocupados (neste caso, banda de valência) para estados vazios (banda de condução).

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_G}{kT}\right) \quad (2.19)$$

⁵ Como explicitado no capítulo 3, várias ligas metálicas foram testadas para a fabricação dos contatos ôhmicos necessários às medidas de transporte eletrônico. A liga de Au/Ni foi escolhida como a melhor delas para a fabricação de tais contatos.

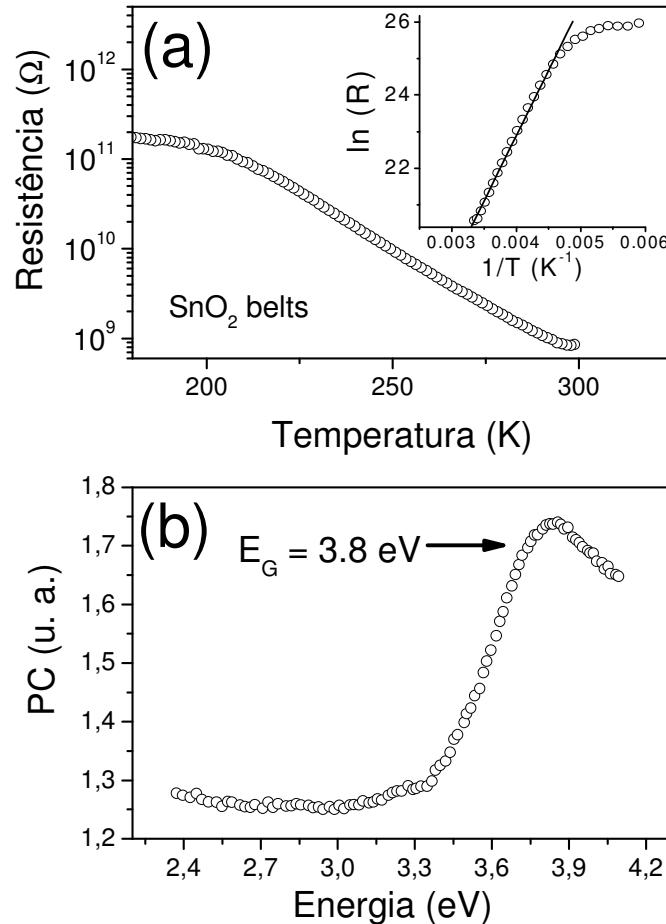


Figura 5.4: (a) Dependência da resistividade em função da temperatura em fios de SnO₂. Em detalhe observa-se o ajuste linear da teoria dada pela equação 2.19 nos dados experimentais. (b) Medida de fotocorrente obtida em temperatura ambiente que confirma o gap de energia em 3.8 eV.

O ajuste da equação 2.19 aos dados experimentais apresentado no detalhe da Figura 5.4 (a) forneceu o *gap* do SnO₂ em 3.8 eV em concordância com resultados prévios publicados por outros grupos (64). Para confirmar esse novo dado foram feitas medidas de PC como mostrado na Figura 5.4 (b). Nota-se dos dados experimentais que a fotocorrente aumenta quando a energia incidente se aproxima do *gap* de energia das amostras, observando-se um pico em 3.8 eV. O aparecimento de um pico de excitação na medida de fotocorrente indica diretamente o valor do *gap* de energia do material; nesse caso, 3.8 eV.

A combinação dos dados anteriores indica que as estruturas estudadas apresentam um comportamento isolante, pelo menos na faixa de temperaturas avaliadas. Dessa forma, visando aumentar a abrangência desta informação, novas medidas de resistividade em função

da temperatura foram realizadas, agora em uma faixa maior: escolheram-se temperaturas maiores, levando-se em conta o caráter isolante detectado inicialmente [Figura 5.5].

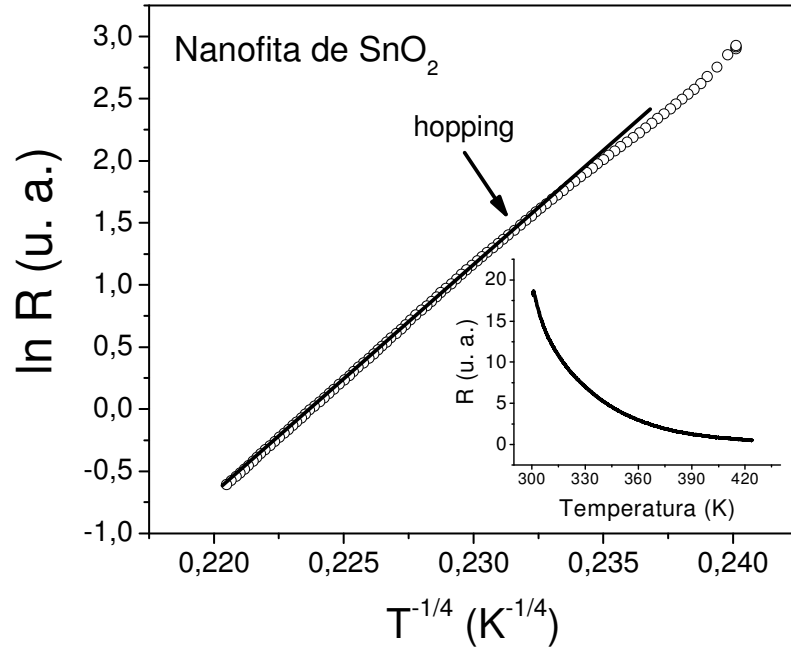


Figura 5.5: Medida de resistividade em função da temperatura apontando o hopping VRH como o principal responsável pelo transporte de corrente nas amostras. No detalhe a variação da resistividade em função da temperatura.

Pode-se inferir da Figura 5.5 (em detalhe) que um caráter semiconductor da amostra é identificado: conforme a temperatura aumenta, a resistência diminui monotonicamente em todo o intervalo. De acordo com as medidas tomadas acima da temperatura ambiente observa-se uma transição do regime de transporte via bandas de energia para um outro que depende da excitação térmica aplicada à amostra e ainda da presença de localização eletrônica.

Para analisar as curvas vários modelos foram usados como, por exemplo, o mecanismo Efros-Shklovskii (39) cuja dependência da resistividade com a temperatura é proporcional a $T^{-1/2}$, o mecanismo de ativação térmica simples também foi usado; porém, uma análise considerando o processo *hopping* de alcance variável (VRH) reproduziu com maior confiabilidade os dados experimentais obtidos da amostra.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.28)$$

O ajuste da equação 2.28 aos dados experimentais mostra que o *hopping* é o principal mecanismo de transporte presente nas amostras no intervalo de temperatura $330 \text{ K} < T < 423 \text{ K}$ [Figura 5.5] o que confirma um caráter semiconductor para o transporte eletrônico. Os dados obtidos permitem ainda obter informações adicionais como o comprimento de localização para os nanofios, dos quais encontramos um comprimento de localização de 4 nm, que é menor que a seção lateral da amostra comprovando assim o caráter tridimensional da amostra para o transporte de cargas.

Buscando determinar a presença de níveis adicionais ao *gap* de energia do SnO₂ e que possivelmente atuam como fontes de desordem nas amostras foram feitas medidas de fotoluminescência (PL) [Figura 5.6].

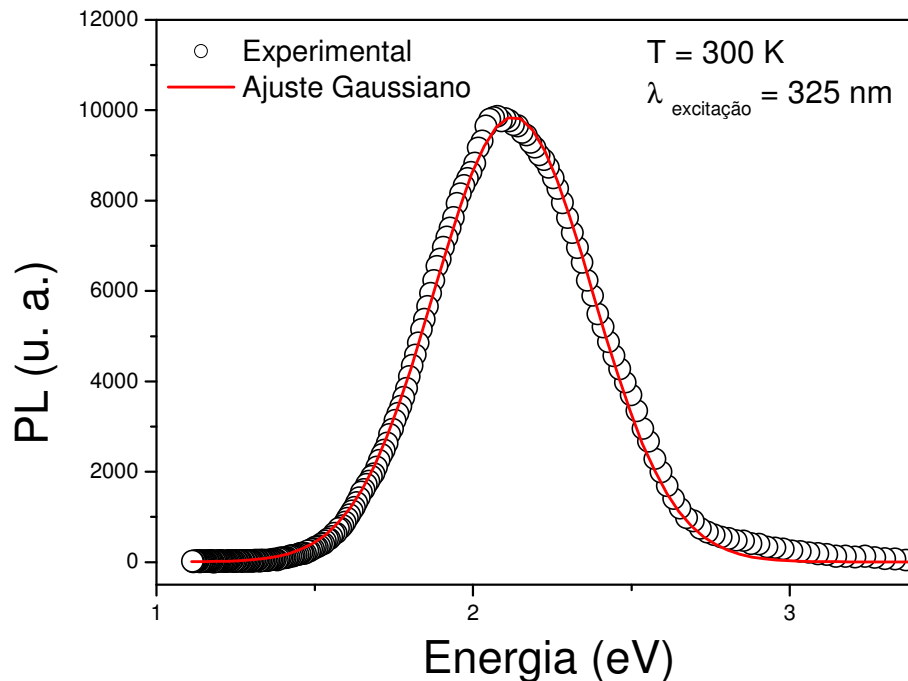


Figura 5.6: Espectro de fotoluminescência (PL) tomado em um novelo de nanofitas de SnO₂ em temperatura ambiente com comprimento de onda de excitação de 325 nm.

A medida de fotoluminescência apresentada revela a presença de um pico centrado em $\sim 600 \text{ nm}$ ⁶ (1.8 eV) que pode ser diretamente relacionado com a presença de vacâncias de oxigênio intrínsecas as amostras (71,67,72). Sabe-se que em geral as vacâncias de oxigênio

⁶ As medidas de PC e PL fornecem valores diferentes para a energia do nível relacionado a vacâncias de oxigênio principalmente porque a primeira técnica foi aplicada em uma única amostra e na segunda, mediu-se um novelo de nanofitas

estão sempre presentes em óxidos e atuam de forma crucial para o transporte eletrônico como doadoras de elétrons. A presença das vacâncias de oxigênio justifica a transição para um regime do tipo *hopping* como aquele observado das medidas de transporte em altas temperaturas: como é um processo assistido por fônons, somente aqueles com energia térmica suficiente para participar das transições eletrônicas entre estados serão responsáveis pelos “pulos” dos elétrons dentro de níveis de localização criados pelas vacâncias de oxigênio dentro do *gap* proibido (23,36).

O caráter semiconductor da amostra (*gap* de 3.8 eV), comprovado pela presença do transporte *hopping* permite supor que a amostra em questão absorve radiação na faixa do ultravioleta. Assim, visando a complementação dos dados anteriormente obtidos e procurando informações sobre um possível caráter fotoativado, novos experimentos de transporte eletrônico sujeitos a radiação ultravioleta foram realizados. Nesse caso, medidas de corrente em função da voltagem tomadas em temperatura ambiente no escuro e sob iluminação com luz ultravioleta de comprimento de onda $\lambda = 254\text{-}325$ nm e potência nominal de $760\text{-}720$ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ estão apresentadas na Figura 5.7.

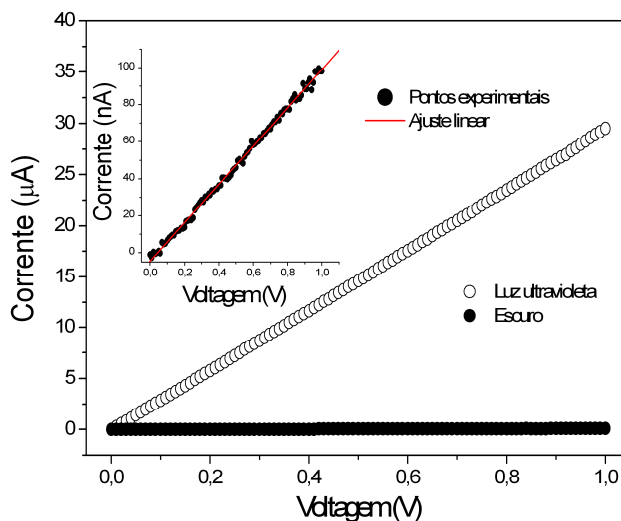


Figura 5.7: Curvas de corrente versus voltagem para um único nanofio de SnO₂ tomadas em temperatura ambiente no escuro e sob iluminação com luz ultravioleta.

A resistência alta da amostra é evidenciada pela curva $I \times V$ tomada no escuro [detalhe da Figura 5.7] e a característica ôhmica dos contatos elétricos fabricados é prontamente observada (curvas $I \times V$ lineares e simétricas). A exposição à luz ultravioleta gera uma fotoresposta que é consistente com a medida de fotocorrente apresentada na Figura 5.4 (b) e que por sua vez está relacionada com a absorção de fótons energéticos (3.8 – 4.9 eV) e a criação de pares elétron-buraco responsáveis pelo aumento da quantidade de elétrons da

banda de condução e pelo aparecimento de buracos na banda de valência. Esse aumento da quantidade de elétrons livres foto gerados é o que faz com que a corrente no dispositivo tenha um aumento tão significativo quanto aquele observado em temperatura ambiente.

Vale lembrar nesse ponto que a superfície da amostra tem papel fundamental em processos de condução eletrônica já que atua regulando a quantidade de elétrons livres/presos na nanofita. Na verdade, a presença de vacâncias superficiais torna-se importante porque a ausência de um único átomo de oxigênio cria ligações livres que poderão ser preenchidas por outras moléculas (ligações física ou química), caracterizando um aumento da reatividade na superfície da estrutura (106). Assim, quando há a separação entre elétrons e buracos na amostra, deve-se levar em conta também as condições superficiais e seu papel no desempenho de dispositivos baseados nestes processos.

A pergunta que deve ser feita agora é como o mecanismo de condução da amostra é modificado quando essa camada superficial de oxigênio está presente?

Para responder a esta pergunta, medidas com iluminação ultravioleta pulsada em diferentes ambientes e em temperatura ambiente como aquelas mostradas na Figura 5.8 e na Figura 5.10 foram realizadas.

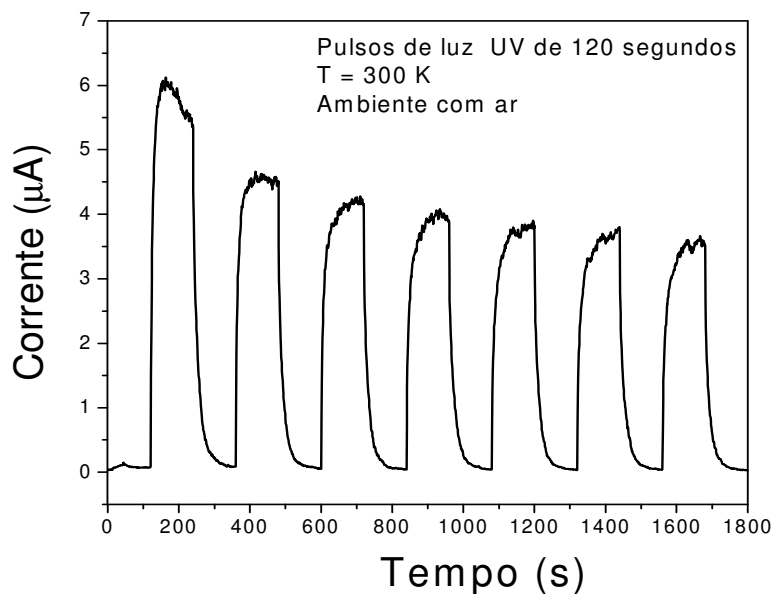


Figura 5.8: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em ambiente com ar, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos.

Nota-se da figura que a amostra responde prontamente ao estímulo de ultravioleta, como já esperado se levarmos em conta as medidas anteriores de $I \times V$ sob incidência de luz

ultravioleta bem como as de fotocorrente. De fato, enquanto o nível mínimo de corrente permanece quase que inalterado, o nível máximo de corrente não é mais atingido e tende a estabilizar após vários pulsos de luz ultravioleta [Figura 5.8]. Esse mecanismo pode ser mais bem entendido se levarmos em conta a presença de um nível profundo em 1.8 eV (detectado via fotoluminescência) bem como a presença de moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície da nanofita de SnO₂.

Quando a amostra está no escuro e numa atmosfera saturada de ar, moléculas de O₂ são adsorvidas na superfície desta aprisionando elétrons que deveriam estar livres para condução, diminuindo assim a sua condutividade.

O excesso de carga negativa na superfície da nanofita cria uma região de depleção de baixa condutividade na superfície [Figura 5.9].

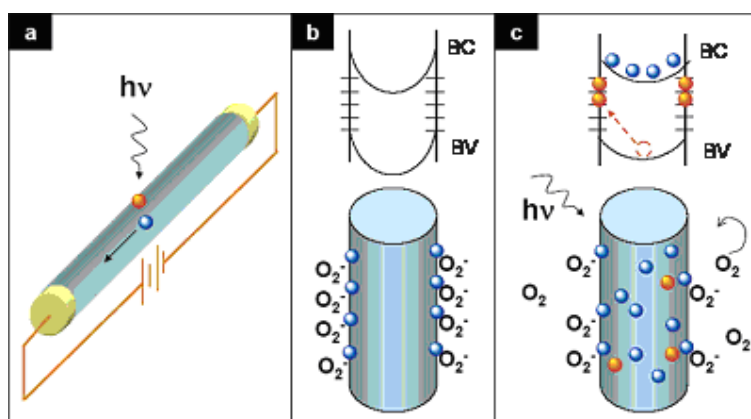
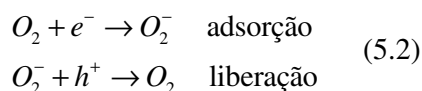


Figura 5.9:(a) Sob iluminação com luz ultravioleta, pares elétron-buraco são gerados e buracos são imediatamente presos na superfície da nanofita. Se um campo elétrico é aplicado, elétrons são coletados no anodo causando um aumento da condutividade da amostra. (b) No topo: diagrama de bandas da amostra no escuro quando da presença de estados de superfície que aprisionam elétrons; BC e BV são as bandas de condução e valência respectivamente. Abaixo se notam moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície que atuam capturando elétrons livres formando uma camada de depleção de baixa condutividade. (c) Sob iluminação com luz ultravioleta, buracos fotogerados migram para a superfície e são presos deixando para trás elétrons livres na nanofita que contribuem para a corrente. Adaptado da referência (139).

Quando a amostra é iluminada com luz ultravioleta, elétrons são promovidos para a banda de condução e os buracos gerados na banda de valência migram para a superfície da amostra recombinando-se com os elétrons anteriormente aprisionados pelas moléculas de O₂ adsorvidas, liberando mais elétrons para a banda de condução: como resultado, a camada de depleção torna-se mais estreita, moléculas de O₂ são liberadas da superfície da amostra, e a condutividade no material aumenta.



Ao mesmo tempo em que são liberadas as moléculas de oxigênio, outras moléculas são adsorvidas (efeito dinâmico) já que estão presentes em grande quantidade nesse caso, de modo que estes elétrons ficam na verdade sempre aprisionados. Pode-se dizer nesse caso que a maior contribuição para esse aumento da condutividade na amostra deve-se aos elétrons gerados de transições advindas da iluminação: assim, se a iluminação cessar, o nível de corrente mínimo deve ser recuperado. Porém se iluminamos novamente a amostra o nível máximo não deve ser atingido já que possivelmente temos um nível profundo que limita o processo de excitação de elétrons para a banda de condução.

Tomando por base a situação descrita acima, torna-se importante observar a corrente em função do tempo em temperatura ambiente, com as amostras submetidas ao vácuo e sob iluminação com pulsos de luz ultravioleta [Figura 5.10].

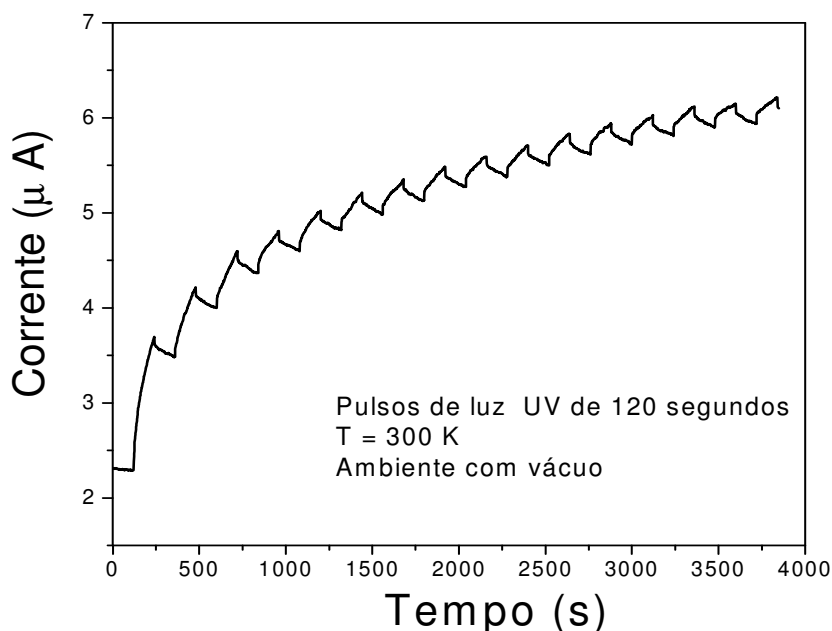


Figura 5.10: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em vácuo, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos.

Como se observa da Figura 5.10, o nível de corrente na amostra aumenta em relação ao experimento anterior em ar quando esta é submetida a ambiente de vácuo, indicando que a superfície da nanofita está sofrendo alterações devido à liberação de moléculas de oxigênio quando do processo de “limpeza” com vácuo e iluminação. De fato, pode-se observar nesse caso que o nível mínimo de corrente alcançado ao final de cada pulso de luz aumenta muito em relação ao seu valor inicial e tende a estabilizar após um longo intervalo de tempo.

Nesse caso, antes do primeiro pulso de luz ultravioleta, e num ambiente de vácuo, considera-se que a amostra encontra-se em um ambiente ainda rico em moléculas de oxigênio e que gradualmente serão arrancadas da superfície da amostra. À semelhança com o experimento feito em ar, nota-se novamente que quando a luz ultravioleta é ligada, elétrons excitados via banda de energia ficam disponíveis para condução, aumentando assim a condutividade na amostra, e buracos ficam disponíveis para recombinar com aqueles elétrons aprisionados pelas moléculas de O₂ ainda adsorvidas na superfície. Esse processo de recombinação libera mais elétrons para a banda de condução tornando-se mais uma contribuição para a corrente no dispositivo a cada pulso de luz. A contribuição da superfície para a condução na amostra é então eliminada porque a cada pulso de luz ultravioleta, mais e mais moléculas adsorvidas devem ser liberadas até que a superfície da amostra como um todo fique completamente limpa o que explica porque nesse caso tanto a corrente mínima como a corrente máxima aumentam tendendo a estabilizar em um valor constante após um longo intervalo de tempo.

Nota-se que a presença de níveis de energia adicionais ao *gap* atuam decisivamente para o comportamento foto-ativado explicitado acima. A detecção de níveis caracterizados por energias de ativação bem definidas faz-se necessária nesse ponto principalmente porque é interessante determinar quais níveis estão atuando nestas amostras. Para tanto, medidas de corrente termicamente estimulada foram feitas e estão apresentadas na Figura 5.11.

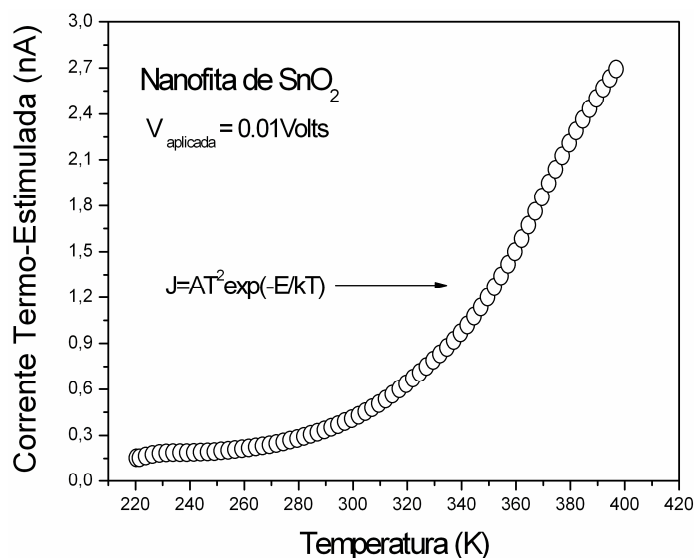


Figura 5.11: Corrente termicamente estimulada obtida de uma única nanofita de SnO₂ com voltagem aplicada de 0,01 V.

A Figura 5.11 mostra um comportamento com a temperatura comumente caracterizado como emissão termiônica de portadores: elétrons são injetados através dos contatos elétricos como resultado do aumento da energia térmica na amostra.

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (5.3)$$

onde A é a chamada constante de Richardson (140), T é a temperatura no sistema, k é a constante de Boltzman e E é a energia necessária a transição.

Como explicitado no capítulo 3, a medida TSC pode fornecer informações sobre a presença de níveis de energia dentro do *gap* de um dado material desde que se forneça energia térmica suficiente para excitá-los. A medida TSC tomada em uma única nanofita de SnO₂ reflete a ausência destes níveis dentro do intervalo de temperaturas analisado, assim, pode-se dizer que a única contribuição na amostra para a condução vem do nível associado a vacâncias de oxigênio detectado em 1.8 eV e que não é observado nessa medida TSC devido a grande energia térmica necessária à excitação de elétrons desse nível para a banda de condução.

6 Caracterizações estruturais e experimentos de transporte eletrônico em nanoestruturas de Sn₃O₄

Óxidos semicondutores e metálicos como o ITO, In₂O₃ e SnO₂ são materiais largamente empregados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, porém, existe ainda uma grande necessidade em se obter novos materiais nanoestruturados afim de que dispositivos melhores sejam desenvolvidos. De fato, pouca atenção tem sido dada a compostos intermediários não-estequiométricos como aqueles constituídos de estanho e oxigênio (SnO_{2-x}) principalmente porque são difíceis de sintetizar e as únicas observações experimentais destes são resultado de oxidação não controlável de outras fases como SnO e SnO₂ (141,142).

Como exemplo destas estruturas pode-se apontar o Sn₃O₄, uma fase ainda pouco estudada que foi identificada pela primeira vez por Lawson (143), como resultado da oxidação do SnO. Teoricamente prevê-se que o Sn₃O₄ deve apresentar um *gap* de energia na porção do visível do espectro eletromagnético, o que é muito atrativo do ponto de vista de aplicações óticas (144,106,145,146). Entretanto, ainda não foram reportadas medidas que revelassem as propriedades óticas e eletrônicas destes materiais porque como dito anteriormente, existe uma grande dificuldade em sintetiza-los. Como apontado no capítulo 3, nanofitas de Sn₃O₄ foram sintetizadas com sucesso utilizando-se da metodologia descrita naquele capítulo, possibilitando a caracterização das amostras para a obtenção das suas propriedades estruturais e de transporte eletrônico visando uma futura integração dessa nova nanoestrutura em um dispositivo de interesse. Para tanto, e à semelhança do que foi feito para amostras de ITO, SnO₂ e In₂O₃, a associação de técnicas de caracterização estrutural e eletrônica foi fundamental.

6.1 Caracterizações estruturais e propriedades cristalinas de nanofitas de Sn₃O₄

As características morfológicas das nanofitas de Sn₃O₄ foram investigadas usando a microscopia eletrônica de varredura [Figura 6.1 (a)].

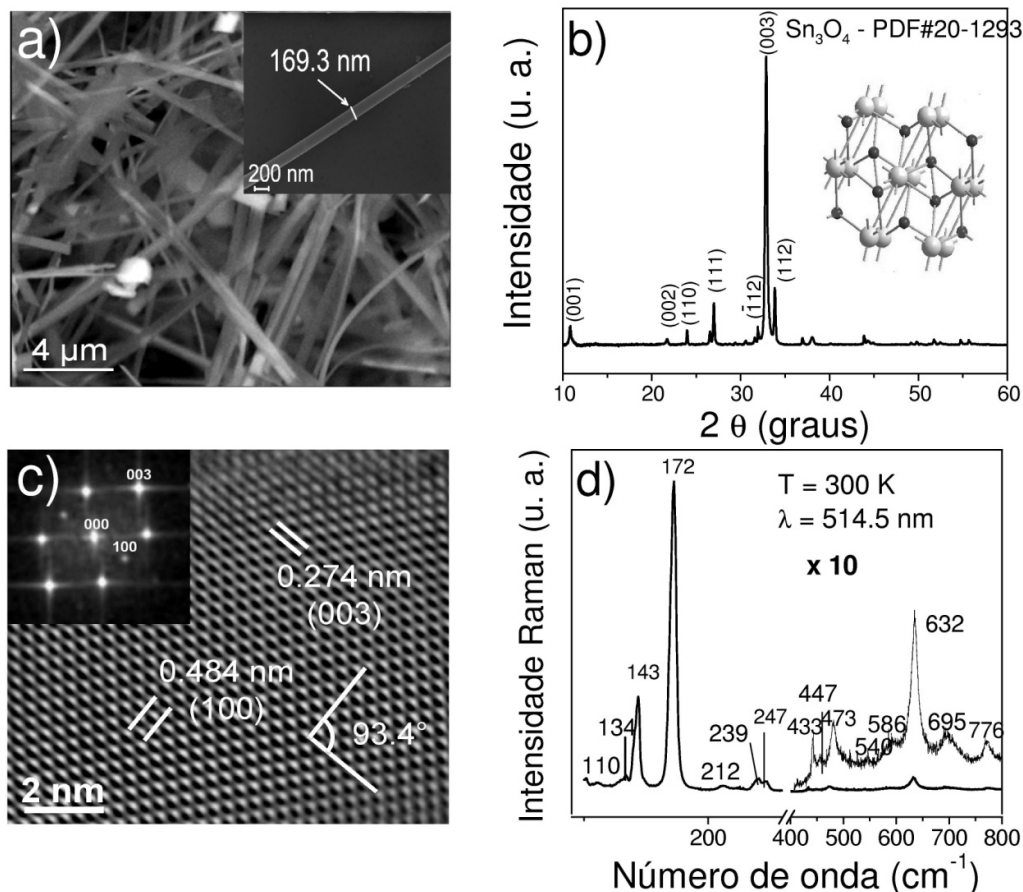


Figura 6.1: (a) Micrografia FEG - SEM das amostras de Sn_3O_4 . O detalhe mostra um dispositivo baseado em uma única nanofita usado para medidas de transporte eletrônico; (b) o XRD indica que a rede do Sn_3O_4 é triclínica como aquela mostrada em detalhe na figura em acordo com o PDF 20-1293; (c) Medida HRTEM em uma única nanofita de Sn_3O_4 . Para determinar a direção de crescimento foram medidas duas distancias interplanares: (003) e (100) e o ângulo entre estes planos foi calculado como 93.4° ; (d) Espectro Raman de um novelo de nanofios tomado em temperatura ambiente.

Na micrografia apresentada na Figura 6.1 (a) nota-se que as nanofitas obtidas a partir do crescimento por fase de vapor possuem diferentes tamanhos e de fato, observam-se nanofitas com tamanho lateral variando entre 50 e 240 nm e comprimentos que chegam a dezenas de micrometros [detalhe da Figura 6.1 (a)]. Nota-se também que as superfícies têm características uniformes, o que significa que pouca variação de tamanho ou de forma é observada ao longo da direção de crescimento das nanofitas. A observação mais cuidadosa das micrografias fornece informações sobre o mecanismo de crescimento das nanoestruturas: a ausência de gotas nas pontas das nanofitas sugere que seu crescimento é governado por um processo de crescimento sem catalisador como o método VS (147).

A estrutura cristalina das nanofitas foi estudada por medidas de XRD e HRTEM Figura 6.1 (b) e (c). O difratograma de raios-x obtido para um novelo de nanofitas permite

associa-las como a fase triclínica do Sn₃O₄ em concordância com o PDF 20-1293 [Figura 6.1 (b)]. Observa-se também a presença de um pico estreito e intenso relacionado ao plano de crescimento (003) o que indica em uma primeira análise que as nanoestruturas sob investigação podem ter uma direção preferencial de crescimento na [003] (145). Além disso, aparece no difratograma pequenas quantidades das fases SnO₂ e SnO que estão provavelmente relacionadas com o crescimento em camadas do Sn₃O₄ como discutido em estudos recentes (148,149). De acordo com estas referências, compostos não-estequiométricos como o Sn₃O₄ devem crescer em camadas alternadas do tipo SnO₂ e SnO que de forma macroscópica devem resultar na formação de uma estrutura monoclínica. Embora os resultados encontrados dos experimentos de XRD pareçam apontar para a hipótese do crescimento em camadas, divergem quanto a determinação da estrutura do Sn₃O₄ já que de acordo com o PDF 20-1293 a estrutura deste composto deve ser triclínica [na verdade, monoclínica com pequenos ângulos de distorção ($\alpha = 93^\circ$, $\beta = 93.35^\circ$, $\gamma = 91^\circ$)] como aquela observada no detalhe na Figura 6.1 (c).

A micrografia de transmissão de alta resolução [Figura 6.1 (c)] permite a confirmação do caráter monocristalino da nanofita e ainda, permite concluir que a amostra cresce na direção [003] em acordo com o difratograma de raios-x apresentado anteriormente. Esse resultado pôde ainda ser analisado em mais detalhe fazendo uma FFT dessa micrografia [Figura 6.1 (c) detalhe]. A FFT mostrada no detalhe da Figura 6.1 (c) exibe direções típicas de um monocristal orientado: a matriz de pontos observada mostra a regularidade e, portanto, a monocristalinidade da rede do Sn₃O₄ em acordo com os resultados obtidos via HRTEM.

Dada a controvérsia existente quanto à classificação da estrutura cristalina da nanofita, mais uma vez usou-se a micrografia de transmissão medindo apenas duas distâncias interplanares de interesse (003) e (100) e o ângulo entre estes dois planos: como resultado obteve-se 93.4° em concordância com o PDF 20-1293. De forma simples, a partir desse resultado conclui-se que a estrutura das nanofitas sintetizadas é triclínica com ângulos de distorção $\alpha = 93^\circ$, $\beta = 93.35^\circ$, $\gamma = 91^\circ$.

Experimentos de espectroscopia Raman foram realizados em um novelo de nanofitas de Sn₃O₄ em temperatura ambiente [Figura 6.1 (d)]. O caráter monocristalino das amostras foi novamente identificado como evidenciado pela presença de picos muito estreitos, simétricos e intensos no espectro. Os picos observados em 143 e 172 cm⁻¹ foram identificados como os principais modos vibracionais encontrados no Sn₃O₄ triclínico (142,143,144,106,145). Mais ainda, foram identificados dois conjuntos de picos menos intensos em 473, 540, 632, 695, 776

cm^{-1} e $110, 212 \text{ cm}^{-1}$ que são usualmente relacionados à estrutura rutila do SnO_2 e a tetragonal do SnO , respectivamente, o que indica a presença destas duas fases no espectro dos nanofios.

A presença das duas fases constituintes do Sn_3O_4 (SnO e SnO_2) no espectro Raman é uma confirmação adicional não só do crescimento estruturado por camadas das nanofitas como também, da estrutura triclínica deste material, como sugerido das análises de difração de raios-x e da microscopia eletrônica de transmissão.

6.2 Caracterização eletrônica em nanofitas de Sn_3O_4

As amostras foram caracterizadas inicialmente usando medidas de fotocorrente tomadas em temperatura ambiente [Figura 6.2]. Com estes experimentos pode-se determinar a presença de um possível *gap* de energia bem como a presença de níveis relacionados com vacâncias de oxigênio comumente encontradas em nanoestruturas óxidas. Mais ainda, com estas medidas pode-se decidir se o Sn_3O_4 apresenta caráter isolante ou metálico.

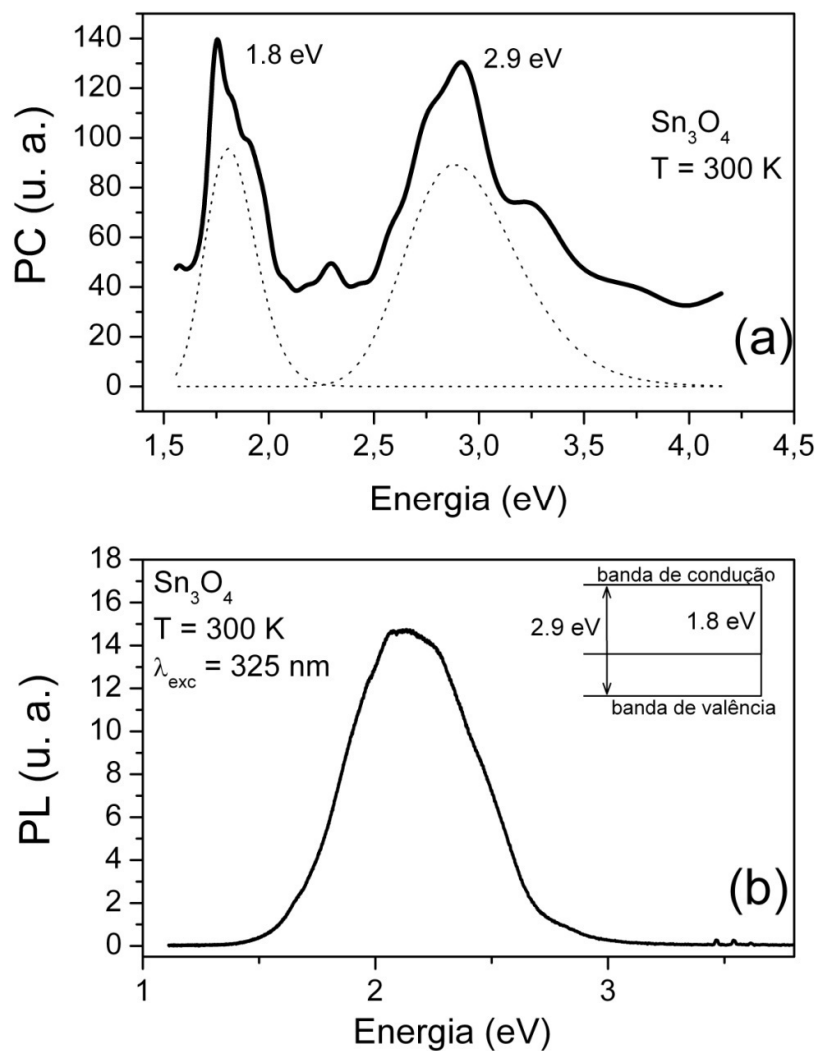


Figura 6.2: Dados experimentais obtidos de experimentos de fotocorrente e fotoluminescência para nanofitas de Sn_3O_4 tomados a temperatura ambiente. (a) Fotocorrente experimental (linha sólida) e o seu ajuste Gaussiano (linhas pontilhadas); (b) Espectro de fotoluminescência tomado em temperatura ambiente que confirma a presença de vacâncias de oxigênio nas amostras pela presença de um pico bem pronunciado em 600 nm. Em detalhe observa-se um diagrama de bandas sugerido para as amostras de Sn_3O_4 .

A medida de fotocorrente em uma única nanofita de Sn_3O_4 revela a presença de dois picos centrados em $\sim 431\text{ nm}$ e $\sim 690\text{ nm}$ os quais podem ser diretamente relacionados com o *gap* de energia fundamental das amostras e com a presença de vacâncias de oxigênio, respectivamente. É importante notar que esses resultados apontam para a presença de um caráter semicondutor para estas amostras, fundamentado na observação de um *gap* largo de energia com 2.9 eV e portanto na porção azul do espectro eletromagnético, como também a presença de vacâncias de oxigênio que são doadoras de elétrons para condução. De modo

geral, um *gap* nessa porção do espectro eletromagnético é muito interessante do ponto de vista tecnológico se o compararmos com o óxido de estanho estequiométrico (SnO_2) que tem um *gap* de energia na porção ultravioleta do espectro (3.6 – 4 eV), o que inviabiliza o uso do SnO_2 para um aplicação tecnológica se vacâncias de oxigênio não estiverem presentes.

O pico observado em ~ 689 nm (1.8 eV) pode ser associado a presença de vacâncias de oxigênio superficiais ou volumétricas, indistinguíveis pelos experimentos apresentados neste trabalho. Alguns autores (71,72) descreveram recentemente o aparecimento de picos adicionais na densidade de estados relacionados a vacâncias de oxigênio nestes materiais obtidos tanto de cálculos teóricos baseados no método DFT como de medidas de fotoluminescência. Como explicitado ao longo desse trabalho, os óxidos em geral apresentam vacâncias de oxigênio e muitas vezes a presença destas vacâncias determina de forma crucial as características de transporte eletrônico nas amostras baseadas nestes óxidos. A confirmação da presença de vacâncias de oxigênio em nanofitas de Sn_3O_4 foi obtida de experimentos de fotoluminescência tomados em temperatura ambiente como mostrado na Figura 6.2 (b): um pico bem determinado em 600 nm foi observado e pode ser relacionado às vacâncias de oxigênio confirmando assim os resultados obtidos pela fotocorrente.

Sabendo que as características de transporte eletrônico são alteradas pela presença de vacâncias de oxigênio, foram feitos experimentos que pudessem evidenciar essas características. Para tanto, experimentos como corrente em função da voltagem e resistividade em função da temperatura foram realizados e os resultados estão apresentados na Figura 6.3.

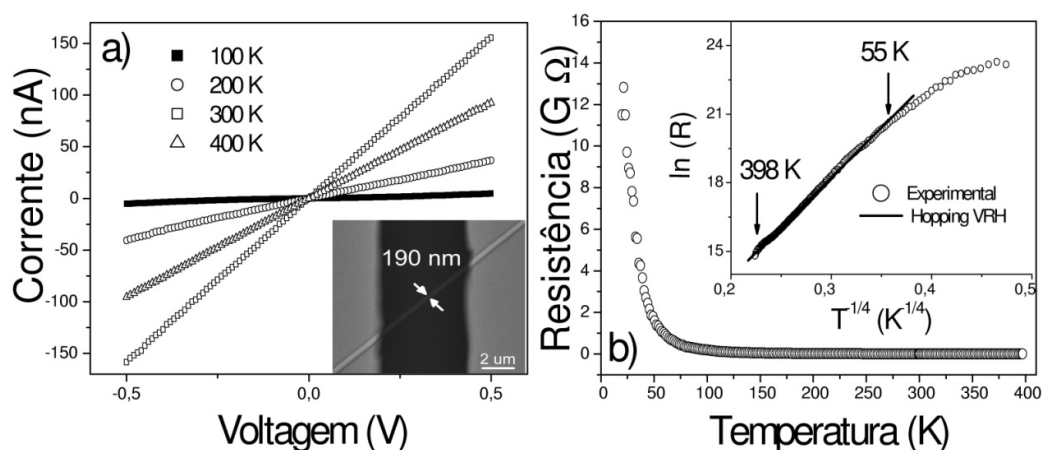


Figura 6.3: Dependência com a temperatura de medidas de corrente versus voltagem e resistência. (a) Curvas de $I \times V$ tomadas em diferentes temperaturas mostrando o caráter semicondutor da nanofita de Sn_3O_4 . (b) Medidas de resistência em função da temperatura indicando que o mecanismo físico que governa a característica semicondutora da nanofita é o hopping de alcance variável.

As curvas de $I \times V$ mostram, em função da temperatura, que a amostra tem alta resistência e também, uma característica linear (ôhmica) que se mantém em todas as diferentes temperaturas em que os experimentos foram feitos [Figura 6.3 (a)]. A simetria das curvas $I \times V$ é prontamente observada em todas as temperaturas, o que comprova que ambos os contatos são iguais e ôhmicos.

De acordo com a natureza semicondutora das amostras espera-se que suas características de transporte eletrônico sejam dependentes de um comportamento termicamente ativado como aqueles discutidos anteriormente: ativação térmica e *hopping*. A curva de resistência dependente da temperatura será então fundamental para discutir o transporte eletrônico em nanofitas de Sn_3O_4 .

A Figura 6.3 (b) mostra o caráter semicondutor da amostra caracterizado pela diminuição da resistência quando a temperatura é aumentada. De fato, assim como para o SnO_2 , observou-se que o *hopping* é o principal mecanismo de transporte eletrônico nas amostras de Sn_3O_4 e em um grande intervalo de temperatura ($55 \text{ K} < T < 398 \text{ K}$) como observado do ajuste da equação 2.28 aos dados experimentais [em detalhe na Figura 6.3 (b)]. Mais ainda, o ajuste da equação 2.29 aos dados experimentais permite-nos estimar o tamanho do pulo do elétron R_{hop} em 1.2 nm em 40 K (no início do processo) e o comprimento de localização α^{-1} em 2 nm.

Ambos os comprimentos são menores que a seção transversal da amostra, o que aponta para uma característica tridimensional do transporte eletrônico, e ainda, é consistente com as caracterizações óticas que mostraram a presença de vacâncias dentro do *gap* proibido.

Dadas as características apontadas acima, conduziram-se experimentos de corrente em função da voltagem sob diferentes condições de iluminação como apresentado na Figura 6.4.

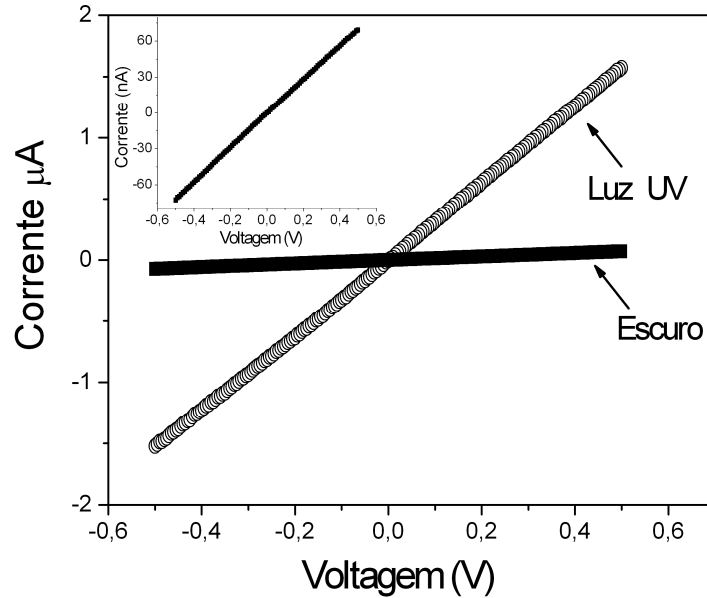


Figura 6.4: Curvas de corrente em função da tensão para uma única nanofita de Sn_3O_4 tomadas em temperatura ambiente no escuro e sob iluminação com luz ultravioleta ($\lambda = 254\text{-}325$ nm). No detalhe observa-se a curva $I \times V$ obtida no escuro mostrando a alta resistência da amostra nessa condição.

A característica ôhmica dos contatos produzidos nas amostras é evidenciada na Figura 6.4; nota-se um comportamento foto-ativado pela luz ultravioleta. O aumento da quantidade de elétrons livres foto-gerados é o que faz com que a corrente no dispositivo tenha um aumento tão significativo em temperatura ambiente. Como dito anteriormente, quando geramos pares elétron-buraco, devemos também levar em conta as condições superficiais da nanofita (130,150) e as alterações advindas delas para os processos de transporte; assim, medidas com iluminação ultravioleta pulsada em diferentes ambientes e em temperatura ambiente foram feitas e estão apresentadas na Figura 6.5 e na Figura 6.6.

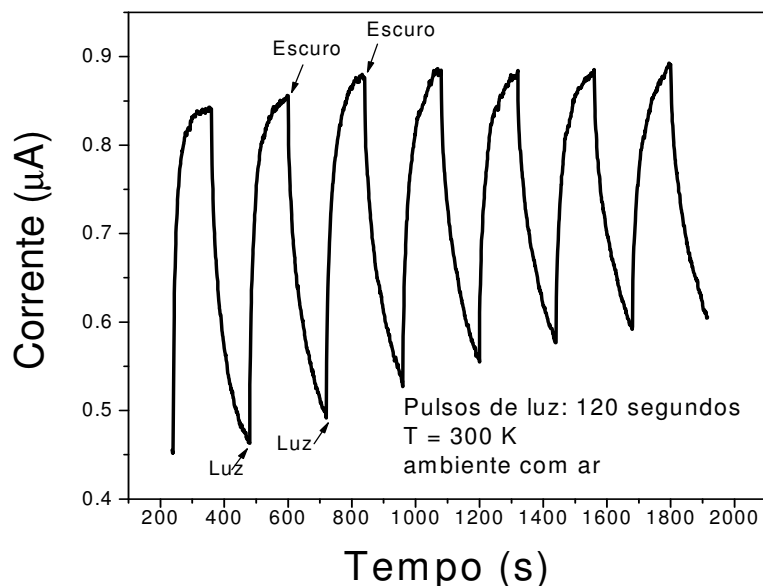


Figura 6.5: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em ambiente com ar, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos.

Na Figura 6.5, nota-se o caráter foto-ativado da amostra caracterizado pela resposta em corrente observada quando ocorre a incidência de luz ultravioleta. É notável também da figura que enquanto o nível máximo de corrente permanece quase que inalterado, o nível mínimo de corrente não é mais atingido; na verdade, a tendência deste último é aumentar até um valor constante após vários pulsos de luz ultravioleta, o que permite supor um comportamento foto-persistente acontecendo na amostra. Esse comportamento pode ser explicado se levarmos em conta todos os estímulos externos aplicados à amostra durante a medida apresentada na Figura 6.5. Como dito anteriormente, o aumento da condutividade nesse caso deve ser ocasionado principalmente pelos elétrons fotogerados. Quando a iluminação com luz ultravioleta é interrompida, os elétrons fotogerados devem recombinar-se com os buracos e o sistema deve voltar a seu estado original, com corrente mínima de $0,45 \mu\text{A}$. Como se observa da Figura 6.5, ao invés de atingir seu valor original, a corrente segue um comportamento foto-persistente caracterizado pelo aumento do nível mínimo de corrente que tende a estabilizar após diversos pulsos de luz, e pode ser atribuído à presença de defeitos gerados pela presença de vacâncias de oxigênio (*bulk* ou superficiais) (71). Estas imperfeições devem gerar níveis dentro do *gap* de energia que são excitados quando da iluminação com luz ultravioleta contribuindo assim com novos elétrons e buracos para o processo de condução de corrente. Ao cessar da iluminação, os elétrons em excesso na banda de condução que por sua

vez não participaram do processo de adsorção e liberação de moléculas de oxigênio da superfície são aprisionados nestes níveis e não voltam para a banda de valência, o que explica portanto, o aumento da corrente mínima atingida.

Para verificar o modelo acima, realizamos medidas de corrente em função do tempo tomadas em temperatura ambiente, em vácuo e sob iluminação com pulsos de luz ultravioleta foram conduzidas [Figura 6.6].

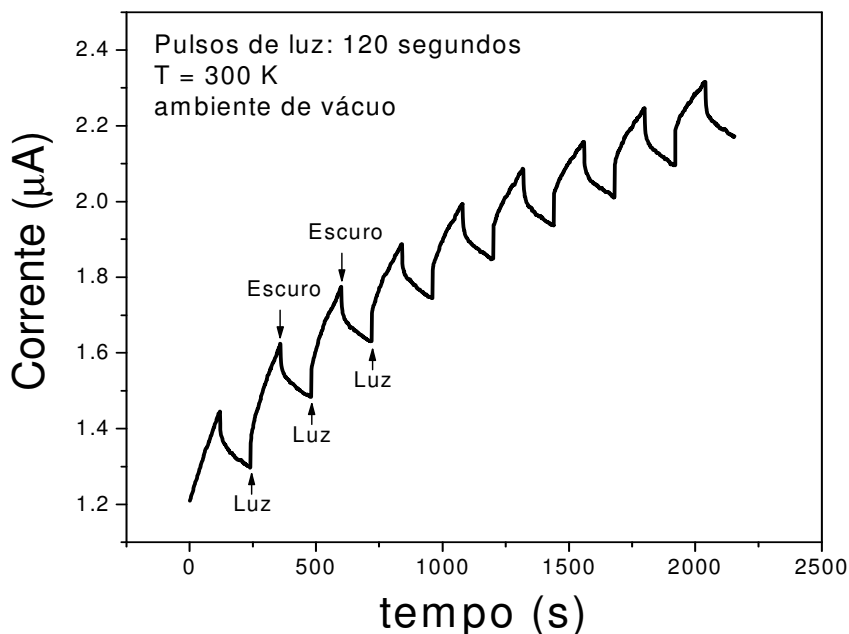


Figura 6.6: Curva de corrente versus tempo obtida com a aplicação de 1V na amostra, em vácuo, tomada a temperatura ambiente com a aplicação de pulsos de luz ultravioleta de 120 segundos.

Como se observa na Figura 6.6, o nível de corrente inicial na amostra aumenta (0.45 – 1.2 μA) em relação ao experimento anterior em ar quando esta é submetida em ambiente de vácuo, ou seja, há um favorecimento à liberação de moléculas de oxigênio da sua superfície. O comportamento foto-persistente continua sendo observado nestas condições, porém, o nível mínimo de corrente alcançado ao final da exposição aumenta muito e tende a estabilizar.

Nesse caso, antes do primeiro pulso de luz ultravioleta, pode-se dizer que a amostra encontra-se em um ambiente pouco oxidante e temos liberação de uma primeira camada de moléculas de O_2 ainda adsorvidas. À semelhança com o experimento feito em ar, nota-se novamente que quando a luz ultravioleta é ligada, elétrons excitados através do *gap* e de estados relacionados a defeitos ficam disponíveis para condução, aumentando assim a condutividade na amostra, e buracos ficam disponíveis para recombinar com moléculas de O_2 .

ainda adsorvidas à superfície. A liberação das moléculas de O_2 gera mais elétrons para a banda de condução somando assim mais uma contribuição à corrente no dispositivo em cada pulso de luz. A contribuição da superfície para a condução na amostra é então eliminada porque a cada pulso de luz ultravioleta, mais e mais moléculas adsorvidas devem ser liberadas até que a superfície da amostra fique completamente limpa o que explica porque nesse caso tanto a corrente mínima, como a corrente máxima, aumentam tendendo a estabilizar em um valor constante.

Embora experimentos anteriores como os de fotocorrente e fotoluminescência comprovem a existência de pelo menos um nível relacionado a vacâncias de oxigênio nestas amostras, não é difícil imaginar que por tratar-se de um nível profundo (1.8 eV) em relação a banda de condução, este nível deve contribuir pouco para o aprisionamento de elétrons no processo apresentado; na verdade, as idéias apresentadas só poderão ser válidas se existirem níveis de energia “rasos”⁷ contribuindo para os processos de transporte eletrônico. Buscando detectar a presença de outros níveis de energia relacionados a defeitos em nanofitas de Sn_3O_4 medidas complementares como as de corrente termicamente estimuladas foram conduzidas [Figura 6.7].

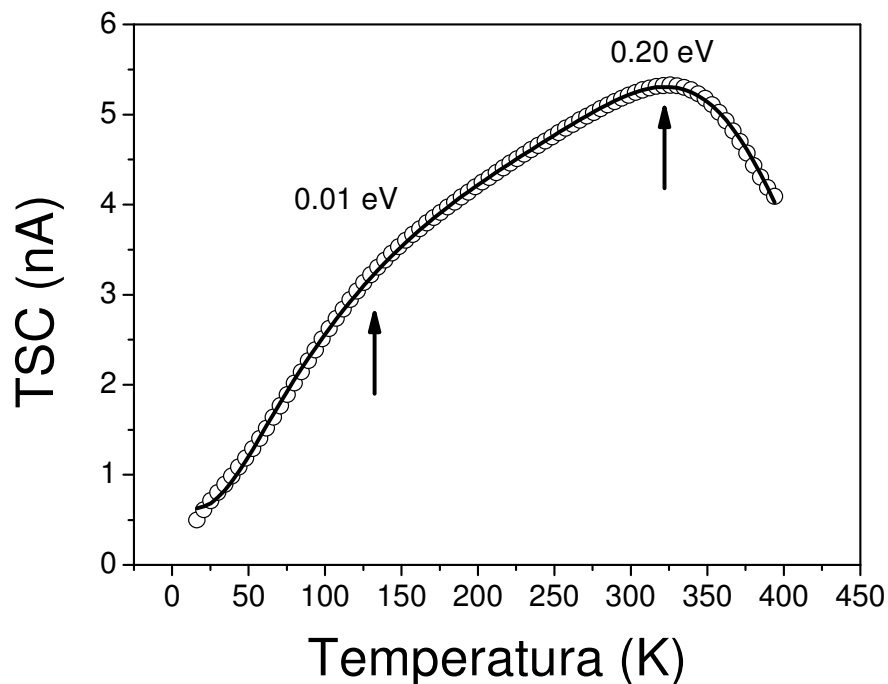


Figura 6.7: Corrente termicamente estimulada tomada entre 10 e 400 K em nanofitas de Sn_3O_4 com voltagem de 10 m V aplicado a amostra e no escuro.

⁷ Níveis que se encontram ionizados em temperatura ambiente.

A medida de corrente termicamente estimulada nas amostras de Sn₃O₄ mostra dois picos em 0.01 eV e 0.2 eV associadas às temperaturas de 133 e 324 K respectivamente, indicando a emissão de elétrons de níveis de energia de dentro do *gap* do Sn₃O₄ para a banda de condução causados somente pelo aumento da temperatura da amostra. Esse resultado concorda e alicerça a proposição anterior de que deveriam existir outros níveis dominando a condução de corrente na faixa de temperatura em que os experimentos de pulsos de luz foram feitos e ainda, concorda com cálculos baseados na teoria DFT que relacionam estas com a presença de vacâncias de oxigênio e de interstícios de estanho (64). É importante comentar nesse ponto que a observação do nível detectado previamente em 1.8 eV não aparece nesse experimento porque seria necessário temperaturas mais altas para observar emissão de elétrons.

É importante destacar que as amostras de SnO₂ e Sn₃O₄ apresentam diferenças importantes em sua estrutura eletrônica, que estão diretamente relacionadas com a presença de níveis adicionais ao *gap* de energia e que influenciam nas suas propriedades de transporte eletrônico: pode-se dizer que estes níveis regulam a operação dos dispositivos baseados nestas nanoestruturas pela adsorção e liberação de moléculas de oxigênio da superfície da amostra.

7 Conclusões

Dados os resultados obtidos sobre as caracterizações estruturais e de transporte eletrônico em nanofios metálicos de ITO e In_2O_3 e em nanofitas semicondutoras de SnO_2 e Sn_3O_4 pode-se concluir que:

- Amostras monocristalinas e micrométricas de In_2O_3 apresentaram um caráter metálico para a condução eletrônica associado à interação elétron-fônon (Teoria de Bloch-Grüneisen) e este por sua vez relacionado com a presença de vacâncias de oxigênio advindas do processo de crescimento.
- Existe uma dependência dos processos de espalhamento eletrônico com a temperatura e a largura de nanoestruturas monocristalinas de ITO. De fato, amostras com diferentes larguras foram estudadas e observou-se que o espalhamento elétron-fônon é o principal mecanismo de espalhamento acima de 77 K. Amostras nanométricas apresentaram um caráter localizado para o transporte eletrônico em baixas temperaturas originado principalmente da redução da dimensionalidade e associado à presença da localização fraca como comprovado pela supressão desse efeito em altos campos magnéticos. O nanofio se comporta como um condutor unidimensional para processos de espalhamento com quebra de fase se aplicarmos campos B mais altos se comporta essencialmente como um sistema 3D.
- Nanofitas monocristalinas de SnO_2 apresentaram um comportamento térmicamente ativado associado a uma característica semicondutora da amostra. Em altas temperaturas observou-se um mecanismo *hopping*, que comprovou o caráter semicondutor das amostras e também indica que existem fontes de localização eletrônica, nesse caso, vacâncias de oxigênio.
- Nanofitas monocristalinas de Sn_3O_4 possuem um caráter semicondutor típico de amostras intrínsecas, caracterizado pela presença de um *gap* largo de energia em 2.9 eV e comprovado pela presença de um mecanismo do tipo *hopping*. Obteve-se dos dados experimentais parâmetros como o comprimento de localização e a distância de pulo dos elétrons nestas amostras cujos valores encontraram-se condizentes com o caráter 3D das nanofitas. Medidas de TSC e experimentos sujeitos a diferentes atmosferas e condições de iluminação (UV) mostraram que outros dois níveis de energia em 0.01 eV e 0.2 eV provavelmente associados a vacâncias

superficiais ou interstícios de estanho estão presentes e contribuem para o transporte nestas amostras.

8 Referências bibliográficas

1 DREXLER, K. E. **Engines Of Creation, the coming era of Nanotechnology**. Nova York: Anchor Books, 1986.

2 FEYNMAN, R. P. **There is plenty of room at the bottom**. American Chemical Society. Pasadena, California: [s.n.]. 1959.

3 IJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature**, 354, 7 november 1991. 56.

4 MORALES, A. M.; LIEBER, C. M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. **Science**, 279, 9 janeiro 1998. 208 - 211.

5 CUI, Y. et al. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. **Applied Physics Letters**, 78, 9 abril 2001. 2214-2216.

6 QUITORIANO, N. J.; KAMINS, T. I. Integratable Nanowire Transistors. **Nanoletters**, 8, 12 novembro 2008. 4410–4414.

7 THELANDER, C. et al. Nanowire Single-Electron Memory. **Nanoletters**. **5**, **635**, 5, 3 janeiro 2005. 635-638.

8 QIAN, F. et al. Gallium Nitride-Based Nanowire Radial. **Nanoletters**, 4, 17 agosto 2004. 1975-1979.

9 WANG, H. et al. Three-dimensional electrodes for dye-sensitized solar cells: synthesis of indium–tin-oxide nanowire arrays and ITO/TiO₂ core–shell nanowire arrays by electrophoretic deposition. **Nanotechnology**, 20, 2009. 055601-1 - 055601-9.

10 CHEN, P. et al. Flexible and transparent supercapacitor based on In₂O₃ nanowire/carbon nanotubes heterogeneous films. **Applied Physics Letters**, 94, 28 janeiro 2009. 043113-1 - 043113-2.

11 SBERVEGLIERI, G. et al. Semiconducting tin oxide nanowires and thin films for Chemical Warfare agents detection. **Thin Solid Films**, 517, 5 abril 2009. 6156–6160.

12 HONG, W. et al. Tunable Electronic Transport Characteristics of Surface-Architecture-Controlled ZnO Nanowire Field Effect Transistors. **Nanoletters**, 8, 27 fevereiro 2008. 950-956.

13 WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, 4, 1 março 1964. 89-90.

14 PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. **Science**, 291, 2001. 1947-1949.

15 ORLANDI, M. O. et al. Tin-doped indium oxide nanobelts grown by carbothermal reduction process. **Applied physics A. Materials science and processing**, 80, 21 setembro 2004. 23–25.

16 NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**. 4. ed. [S.l.]: Edgar Blucher, v. 3, 2002.

17 ASHCROFT, N. W.; MERNIN, N. D. **Solid State Physics**. [S.l.]: Saunders College, 1976.

18 HARMANS, C. **Mesoscopic Physics an introduction**. Delft University. Stevinweg, p. 231. 1997.

19 SINGH, J. **Physics of Semiconductors and their heterostructures**. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1993.

20 LANDAU, L. D.; LIFSHITS, E. M. **Course of Theoretical Physics - Physics Kinetic**. 1. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann Ltd., v. 10, 1981.

21 COHEN-TANOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum Mechanics**. 1. ed. [S.l.]: Hermann, v. 2, 1977.

22 FERRY, D. K.; GOODNIK, S. M.; BIRD, J. **Transport in Nanostructures**. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009.

23 ABRIKOSOV, A. A. **Introduction to the theory of normal metals**. [S.l.]: Academic Press, v. 1, 1972.

24 RIDLEY, B. K. **Quantum processes in semiconductors**. 4. ed. [S.l.]: Clarendon Press - Oxford, 1999.

25 PIERRET, R. F. **Modular series on solid state physics - Semiconductor fundamentals**. 2. ed. [S.l.]: Addison Wesley Publishing Company, v. 1, 1996.

26 PHILLIPS, P. **Advanced solid state physics**. 1. ed. [S.l.]: Westview Press, 2003.

27 ZIMAN, J. M. **Principles of the theory of solids**. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1972.

28 MIZUTANI, U. **Introduction to the electron theory of metals**. [S.l.]: Cambridge University Press, v. 1, 2001.

29 THORNTON, T. J. et al. Boundary scattering in quantum wires. **Physical Review Letters**, 63, 6 novembro 1999. 2128 - 2131.

30 BEENAKKER, C. W. J.; HOUTEN, H. V. Boundary scattering and weak localization of electrons in a magnetic field. **Physical Review B**, 38, 15 agosto 1988. 3232-3240.

- 31 MEYEROVICH, A. E.; STEPANIANTS, A. Interference of bulk and boundary scattering in ultrathin quantized systems. **Physica B**, 284, 2000. 1944 - 1945.
- 32 SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices**. 1. ed. [S.l.]: Willey, 1981.
- 33 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7. ed. [S.l.]: John Willey & Sons, 1996.
- 34 MADELUNG, O. **Introduction to the solid state theory**. 1. ed. [S.l.]: Springer - Verlag, 1978.
- 35 TESSLER, N. et al. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review. **Advanced Materials**, 21, 2009. 1 - 21.
- 36 MOTT, N. F. **Metal-Insulator Transition**. 2. ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 1990.
- 37 SATO, T. et al. Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. **Physical Review B**, 61, 2000. 12970.
- 38 MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity conduction at low concentrations. **Physical Review**, 120, 1 novembro 1960. 745 - 755.
- 39 SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic Properties of Doped Semiconductors**. 1. ed. [S.l.]: Springer - Verlag, 1984.
- 40 ZIMAN, J. M. **Electrons and Phonons**. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1960.
- 41 BARDEEN, J. Electrical conductivity of metals. **Journal of applied physics**, 11, fevereiro 1940. 88 - 111.
- 42 CHIU, S. et al. Four-probe electrical-transport measurements on single indium tin oxide nanowires between 1.5 and 300 K. **Nanotechnology**, 20, 2009. 105203 - 1 - 7.
- 43 LI, Z. Q.; LIN, J. J. Electrical resistivities and thermopowers of transparent Sn-doped indium oxide films. **Journal of applied physics**, 96, 15 novembro 2004. 5918 - 5920.
- 44 DATTA, S. **Electronic transport in mesoscopic physics**. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1995.
- 45 GHANTMAKHER, V. F. **Electrons and disorder in solids**. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2005.
- 46 IMRY, Y. **Introduction to mesoscopic physics**. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1997.
- 47 DATTA, S. **Quantum transport: Atom to transistor**. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.
- 48 MOHANTY, P.; JARIWALA, E. M. Q.; WEBB, R. A. Intrinsic Decoherence in Mesoscopic Systems. **Physical Review Letters**, 78, 28 abril 1997. 3366-3369.

- 49 KIREEV, P. S. **Semiconductor Physics**. 1. ed. [S.l.]: Mir, 1978.
- 50 ALTSHULER, B. I.; ARONOV, A. G. **Electron–electron interaction in disordered conductors**. 1. ed. [S.l.]: North-Holland, 1985.
- 51 ALTSHULER, B. I.; ARONOV, A. G. **JETP letters**.
- 52 CHAKRAVARTY, S.; SCHMID, A. Weak localization: The quasiclassical theory of electrons in a random potential. **Physics Reports (Review Section of Physics Letters)**, 140, 1986. 193—236.
- 53 MURZIN, S. S. Quantum corrections to the conductance of n-GaAs films in a strong magnetic field. **JETP Letters**, 67, 10 fevereiro 1998. 216 - 221.
- 54 HARTNAGEL, H. et al. **Semiconducting transparent thin films**. 1. ed. [S.l.]: Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- 55 LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. **Materials Research Bulletin**, 25, 2000. 22.
- 56 COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G. UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures. **Sensors and actuators B**, 78, 2001. 73-77.
- 57 KOLMAKOV, A. et al. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. **Advanced Materials**, 15, 2003. 997 - 1000.
- 58 COMINI, E. et al. Metal oxide nanowires: Preparation and application in gas sensing. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 305, 19 janeiro 2009. 170–177.
- 59 WAGER, J. F. Transparent Electronics. **Science**, 300, 2003. 1245-1246.
- 60 HOFFMAN, R. L.; NORRIS, B. J.; WAGER, J. F. ZnO-based transparent thin-film transistors. **Applied physics letters**, 82, 3 fevereiro 2003. 733 - 736.
- 61 NGUYEN, P. et al. Direct Integration of Metal Oxide nanowire in vertical field effect transistor. **Nanoletters**, 4, 2004. 651 - 657.
- 62 PENG, X. S. et al. Synthesis of Oxygen-Deficient Indium-Tin-Oxide (ITO) Nanofibers. **Chemical Materials**, 14, outubro 2002. 4490-4493.
- 63 KUMAR, M. et al. Investigating the role of hydrogen in indium oxide tubular nanostructures as a donor or oxygen vacancy passivation center. **Applied physics letters**, 95, 2009. 013102 - 1 - 3.
- 64 KILİÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. **Physical review letterws**, 88, 4 março 2002. 095501-1 - 4.
- 65 MISHRA, K. C.; JOHSON, K. H.; SCHMIDT, P. C. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. **Physical review B**, 51, 1995. 13972 - 13976.

66 TERRA, J.; GUENZBURGER, D. Electronic structure and field effect gradients of crystalline Sn(II) and Sn(IV) compounds. **Physical review B**, 44, 15 outubro 1991. 8584 - 8598.

67 MAKI-JASKARI, M.; RANTALA, T. T. Band structure and optical parameters of the SnO₂ (110) surface. **Physical review B**, 64, 2001. 075407 - 1 - 7.

68 HERA, Y. C. et al. Low-temperature growth and blue luminescence of SnO₂ nanoblades. **Applied physics letters**, 89, 2006. 043115 - 1 - 3.

69 CHEN, H. T. et al. Tin Oxide Nanoribbons with Vacancy Structures in Luminescence-Sensitive Oxygen Sensing. **Nanoletters**, 9, 30 março 2009. 1926 - 1931.

70 CAUSÀ, M. et al. Computational materials science at work: Density functional based study of structural and optical properties of tin oxide surface. **Il nuovo Cimento**, 123B, maio 2009. 1381 - 1390.

71 TRANI, F. et al. Role of surface oxygen vacancies in photoluminescence of tin dioxide nanobelts. **Microelectronics Journal**, 40, 236 (2009), 40, 2009. 236 - 238.

72 TRANI, F. et al. Density functional study of oxygen vacancies at the SnO₂ surface and subsurface sites. **Physical review B**, 77, 2008. 245410 - 1 - 8.

73 MRYASOV, O. N.; FREEMAN, A. J. Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. **Physical review letters**, 64, 2001. 233111 - 1 - 3.

74 HAMBERG, I. et al. Band gap widening in heavily Sn doped In₂O₃. **Physical Review B**, I. Hamberg, C.G. Granquist, K.F. Berggren, 30, 1984. 3240 - 3249.

75 GERFIN, T.; GRATZEL, M. Optical properties of tin-doped indium oxide determined by spectroscopic. **Journal of applied physics**, 79, 1996. 1722 - 1729.

76 SUN, S. H. et al. Synthesis of SnO₂ nanostructures by carbothermal reduction of SnO₂ powder. **Journal of physics D:applied physics**, 37, 2004. 409 - 412.

77 LI, Q. H. et al. Thin film transistors fabricated by in situ growth of SnO₂ nanobelts on Au/Pt electrodes. **Applied physics letters**, 85, 6 setembro 2004. 1805 - 1807.

78 LI, S. Q. et al. In₂O₃ nanowires grown from Au/ In film on glass. **Applied physics letters**, 88, 2006. 163111 - 1 - 3.

79 VOMIERO, A. et al. Preparation of Radial and Longitudinal Nanosized Heterostructures of In₂O₃ and SnO₂. **Nanoletters**, 7, 2007. 3553 - 3558.

80 VOMIERO, A. et al. Insight into the Formation Mechanism of One-Dimensional Indium oxide wires. **Crystal growth & design**, 10, 2010. 140 - 145.

- 81 YE, C. H. et al. Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution. **Journal of physical chemistry b**, 109, 2005. 19758 - 19765.
- 82 HUANG, M. H. et al. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. **Advanced materials**, 13, 2001. 113 - 116.
- 83 LEVITT, A. P. **Whisker Technology**. 1. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1970.
- 84 WANG, C. X. et al. Thermodynamic and Kinetic Size Limit of Nanowire Growth. **Journal of physical chemistry b**, 109, 2005. 9966 - 9969.
- 85 CAO, G. **Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**. 1. ed. Londres: Imperial College press, 2004.
- 86 CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. **Mesocrystals and Nonclassical Crystallization**. 1. ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- 87 WACASER, B. A. et al. Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for nanowires. **Advanced materials**, 21, 2009. 153 - 165.
- 88 WANG, C. X.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Origin of Diameter-Dependent Growth Direction of Silicon Nanowires. **Nanoletters**, 6, 2006. 1552 - 1555.
- 89 WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. **Materials Science & Engineering R-Reports**, 60, 2008. 1 - 51.
- 90 KOLASINSKI, K. W. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, 10, 2006. 182 - 191.
- 91 SAMSONOV, G. V. **The Oxide Handbook**. 1. ed. Londres: Plenum Press, 1973.
- 92 MAREZIO, M. Refinement of the crystal structure of In₂O₃ at two wavelength. **Acta crystallographica**, 20, 1966. 723 - 733.
- 93 WANG, C. **Metal organic chemical vapor deposition of indium oxide for ozone sensing**. Technical UniVersity Ilmenau - Alemanha. [S.l.], p. 1 - 158. 2009.
- 94 FERRARO, R. J.; NAKAMOTO, K. **Introductory Raman Spectroscopy**. 1. ed. Boston: Academic Press, 1994.
- 95 WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures**. 1. ed. Nova York: Willey Interscience, 1968.
- 96 JARZEBSKI, Z. M. Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films. **Physica statu solidi A**, 71, 1982. 13 - 41.
- 97 WU, G. M.; LIN, H. H.; LU, H. C. Work function and valence band structure of tin-doped indium oxide thin films for OLEDs. **Vacuum**, 82, 2008. 1371 - 1374.

98 PAN, C. A.; MA, T. P. Work function of In₂O₃ film as determined from internal photoemission. **Applied physics letters**, 37, 1980. 714 - 716.

99 WAN, Q. et al. Single-crystalline tin-doped indium oxide whiskers: Synthesis and characterization. **Applied physics letters**, 85, 2004. 4759 - 4761.

100 PELECKIS, G.; WANG, X. L.; DOU, S. X. Room-temperature ferromagnetism in Mn and Fe codoped In₂O₃. **Applied physics letters**, 88, 2006. 132507 - 1 - 3.

101 KOHIKI, S. et al. Doping of Fe to In₂O₃. **Thin solid films**, 505, 2006. 122 - 125.

102 CROWFORD, G. P. **Flexible flat panel displays**. 1. ed. Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd., 2005.

103 CAHEN, S. et al. Thermodynamic modelling of the O-Sn system. **Thermochimica Acta**, 403, 2003. 275-285.

104 ORLANDI, M. et al. Growth of SnO Nanobelts and Dendrites by a Self-Catalytic VLS Process. **Journal of physical chemistry b**, 110, 2006. 6621 - 6625.

105 CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. Nova York: John Wiley & Sons, 1997.

106 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress on surface science**, 79, 2005. 47-154.

107 HUANG, J. et al. Branched growth of degenerately Sb-doped SnO₂ nanowires. **Applied physics letters**, 91, 2007. 073102 - 1 - 3.

108 LICZNERSKI, B. W.; NITSCH, K.; TETERYCZ, H. The influence of Rh doping on anomalous doping of thick film SnO₂ gas sensors. **Sensors and actuators b**, 79, 2001. 157 - 162.

109 TIAN, Z. M. et al. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, 466, 2008. 26 - 30.

110 VAISHAMPAYA, V. M. et al. Fe-doped SnO₂ nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor. **Materials Chemistry and Physics**, 109, 2008. 230 - 234.

111 BRUNDLE, C. R.; EVANS JR, C. A.; SCHAUM, W. **enciclopedia of materials science characterization**. 1. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1992.

112 ZANELATTO, G. **Estudos por espectroscopia Raman de interfaces em nanoestruturas semicondutoras crescidas por BEM-super-redes e pontos quânticos auto-organizados**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 1999.

113 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. [S.l.]: Addison-Wesley publishing company Inc., 1978.

- 114 SCHUBERT, E. F. **Doping III-V semiconductors**. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1993.
- 115 RASBAND, W. S. ImageJ. **U. S. National Institutes of Health**, Bethesda, Maryland, USA, 1997 - 2008.
- 116 WHITE, W. B.; KERAMIDAS, V. G. Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure. **Spectrochimica Acta** , 28A, 1972. 501 - 509.
- 117 SOBOTTA, H. et al. Infrared lattice vibration of In₂O₃. **Crystal Research and Technology**, 25, 1990. 61 - 64.
- 118 WANG, C. Y. et al. Phase stabilization and phonon properties of single crystalline rhombohedral indium oxide. **Crystal growth & design**, 8, 2008. 1257 - 1260.
- 119 CHIQUITO, A. J. et al. Electron dephasing and weak localization in sn-doped In₂O₃ nanowires. **Nanoletters**, 7, 2007. 1439–1443.
- 120 TURREL, G. **Infrared and Raman spectra of crystals**. 1. ed. Londres: Academic Press, 1972.
- 121 RUNDEL, R. **Technical guide to Peak Fit, nonlinear curve-fitting software**. Jandel Scientific Co. California. 1991.
- 122 ADAMOWICZB, B. et al. Response to oxygen and chemical properties of SnO₂ thin-film gas sensors. **Vacuum** , Andrzej Klimasekb, Wiesław Jakubikb and Janusz Żywickic, 82, 2008. 966-970.
- 123 ÁGOSTON, P. et al. Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide. **Journal of physics: Condensed matter**, 21, 2009. 455801 - 1 - 12.
- 124 ANDERSON, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. **Physical review**, 109, 1958. 1492–1505.
- 125 BID, A.; BORA, A.; RAYCHAUDHURI, A. K. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter $d \geq 15$ nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. **Physical Review B**, 74, 2006. 035426 - 1 - 8.
- 126 HEREMANS, J. P. et al. Resistance, Magnetoresistance, and Thermopower of Zinc Nanowire Composites. **Physical review letters**, 91, 2003. 076804 - 1 - 4.
- 127 ZHANG, Y. et al. Electrical transport properties of single-crystal antimony nanowire arrays. **Physical review b**, 73, 2006. 113403 - 1 - 3.
- 128 GIORDANO, N. Experimental study of localization in small nanowires. **Physical review b**, 22, 1988. 5635 - 5654.

129 THORNTON, T. J. et al. **Granular nanoelectronics**. 1. ed. Nova York: Plenum Press, v. NATO ASI Series, 1991.

130 KIND, H. et al. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches. **Advanced Materials**, 14, 2002. 158 - 160.

131 FORD, A. C. et al. Synthesis, Contact Printing, and Device Characterization of Ni-Catalyzed, Crystalline InAs Nanowires. **Nano Research**, 1, 2008. 32 - 39.

132 FAN, Z. et al. Controlled p- and n-type doping of Fe₂O₃ nanobelt field effect transistors. **Applied physics letters**, 87, 2005. 013113 - 1 - 3.

133 ZHOU, J. X. et al. Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO₂ nanowires. **Solid State Communications**, 138, 2006. 242–246.

134 TRAYLOR, J. G. et al. Lattice dynamics of rutile. **Physical review B**, 3, 1971. 3457 - 3472.

135 ABELLO, L. et al. Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy. **Journal of solid state chemistry**, 135, 1998. 78 - 85.

136 KATIYAR, R. S. et al. Dynamics of the rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂. **Journal of physics C: Solid state physics**, 4, 1971. 2421 - 2431.

137 DIEGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of SnO₂. **Journal of applied physics**, 90, 2001. 1150 - 1158.

138 SUN, S. H. et al. Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. **Chemical physics letters**, 376, 2003. 103–107.

139 SOCI, C. et al. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. **Nanoletters**, 7, 2007. 1003 - 1005.

140 RHODERICK, E. H. **Metal Semiconductor Contacts**. 1. ed. Oxford: Pergamon Press, 1988.

141 PAN, X. Q.; FU, L. Oxidation and phase transitions of epitaxial tin oxide thin films on (1012) sapphire. **Journal of applied physics**, 89, 2001. 6048 - 6055.

142 SANGALETTI, L. et al. Oxidation of Sn thin films to SnO₂. Micro-Raman mapping and x-ray diffraction studies. **Journal of materials research**, 13, 1998. 2457 - 2460.

143 LAWSON, F. Tin oxide - Sn₃O₄. **Nature**, 76, 1967. 955 - 956.

144 GEURTS, J. et al. SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. **Thin Solid Films**, 121, 1984. 217 - 225.

145 WANG, F. et al. Observation of Single Tin Dioxide Nanoribbons by Confocal Raman Microspectroscopy. **Journal of physical chemistry c**, 111, 2007. 18839 - 18843.

146 WANG, Z. L. Functional oxide nanobelts: Materials, Properties and Potential Applications in Nanosystems and Biotechnology. **Annual review of physical chemistry**, 55, 2004. 159 - 203.

147 LEITE, E. R. et al. Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2, 2002. 125 - 128.

148 SEKO, A. et al. Structure and stability of a homologous series of tin oxides. **Physical review letters**, 100, 2005. 045702 - 1 - 4.

149 RAO, R. et al. Synthesis of Low-Melting Metal Oxide and Sulfide Nanowires and Nanobelts. **Journal of electronic materials**, 35, 2006. 941 - 945.

150 KAR, A. et al. Observation of ultraviolet emission and effect of surface states on the luminescence from tin oxide nanowires. **Applied physics letters**, A. Kar, M. A. Stroschio, M. Dutta, J. Kumari, 94, 2009. 101905 - 1 - 3.