

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**Síntese, Engenharia de Defeitos e Caracterização Óptica
de Nanofios de ZnO**

Caroline Inês Lisevski Sombrio

*Tese de doutorado elaborada sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista e do Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov, e apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito final para obtenção do título de Doutora em Física.

Porto Alegre

Março de 2015

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Dedico essa tese aos meus primeiros professores:
ao meu pai, que ensinou os meus primeiros passos;
à minha mãe, que ensinou falar, ler e escrever minhas primeiras palavras;
e à minha madrinha Inês, que ensinou as minhas primeiras contas de matemática.*

A felicidade pode ser encontrada mesmo nas horas mais sombrias, se você lembrar-se de acender a luz.

Alvo Dumbledore

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por cada dia vivido, por todas as coisas que me aconteceram, pois cada uma delas fez, ao seu modo, ser quem eu sou e chegar onde cheguei.

Aos meus pais, Geraldo e Neusi, pelo amor incondicional, pelo apoio, inspiração e por aceitar, mesmo sem entender, minhas ausências. Amo vocês!

Ao meu esposo, Guilherme, por estar ao meu lado sempre, motivando-me, divertindo-me. A vida é leve e gostosa ao seu lado.

À minha irmã Liziane pelas conversas, brigas e risadas. Aos meus sogros, Helena e Renato, pelo apoio e carinho nessa caminhada. À minha família, pela torcida e por sempre me receberem com carinho.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Daniel Baptista e Prof. Dr. Henri Boudinov pelos anos de aprendizado, paciência e conhecimentos repassados durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Dr. Paulo Franzen pela ajuda com a fotoluminescência e correções de artigo e tese.

Ao Dr. Roberto Reis pelas imagens de TEM e correções de artigo e tese.

Aos colegas do Laboratório de Microeletrônica pela companhia, conversas e risadas.

Ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, em especial aos técnicos Agostinho, Borba, Miro e Paulo.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS e INMETRO.

Ao Instituto de Física da UFRGS e CNPq.

RESUMO

Neste trabalho foi otimizado o processo de crescimento de nanofios de ZnO pelo método vapor-líquido-sólido. As nanoestruturas obtidas foram caracterizadas quanto às suas propriedades ópticas através de medidas de fotoluminescência (PL) e modificações foram realizadas através de recozimentos em vácuo e atmosferas de Ar, O₂ e *forming gas* (FG) como também de irradiação por feixes de íons de He⁺ e Au⁺. Além disso, foi estudada a influência do substrato tanto na morfologia dos nanofios quanto nas propriedades ópticas. Também foi depositado através de *sputtering* um filme de SiO₂ sobre os nanofios de ZnO e então submetidos a recozimento em atmosfera de Ar. Quanto à sua morfologia, os nanofios foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM). Como crescidos, os nanofios possuem diâmetro aproximado de 40 nm e polaridade Zn quando crescidos em safira *c-plane*. Os nanofios recozidos em diferentes atmosferas apresentaram redução da intensidade de PL na banda do visível quando submetidos aos recozimentos em vácuo, Ar e FG. Já quando recozido em atmosfera oxidante, a intensidade de emissão no visível apresentou um aumento. Nos nanofios irradiados foi observado que, após a irradiação com íons de He⁺, não houve mudanças na estrutura cristalina e de superfície dos nanofios. Entretanto após a irradiação/implantação com íons de Au⁺ a rugosidade dos nanofios apresentou alterações. Foram obtidos os espectros de PL à temperatura ambiente das nanoestruturas irradiadas e observa-se que, após a irradiação, a banda de defeitos de todas as amostras apresenta redução quando comparada com a amostra como crescida. O espectro de PL obtido das amostras de nanofios de ZnO após a deposição de SiO₂ apresenta uma redução da banda do visível quando comparado com a amostra como crescida, além de um aumento na emissão no pico do UV. Após recozimentos em atmosfera de Ar, observou-se que a banda do UV aumenta até a temperatura de 700 °C, sendo reduzida para a temperatura de 900 °C. Já o pico na região do visível tem sua intensidade aumentada com o aumento da temperatura de recozimento. Através de imagens de TEM, observou-se a formação de uma estrutura do tipo *core-shell*, sendo o *core* composto pelo nanofios de ZnO e o *shell* pelo filme de SiO₂. As nanoestruturas de ZnO crescidas em diferentes substratos revelaram que, além da morfologia ser diferente, alguns substratos favorecem a formação de

determinados tipos de defeitos pontuais, mesmo que o crescimento seja dado sob as mesmas condições e simultaneamente. Foi iniciada, também, a construção de um dispositivo para medidas elétricas em nanofios de ZnO. Medidas preliminares foram realizadas com nanofios antes e após irradiação de íons de He⁺ e foi observado um aumento na condutividade da nanoestrutura.

Palavras-chave: Defeitos pontuais, fotoluminescência, irradiação de íons, nanofios, recozimento, ZnO.

ABSTRACT

In this work the growth process of ZnO nanowires by vapor-liquid-solid method was optimized. The obtained nanostructures were characterized by photoluminescence measurements (PL) and modifications were performed by annealing in vacuum and Ar, O₂ and forming gas (FG) atmospheres as well He⁺ and Au⁺ ions irradiation. Furthermore, the influences of the substrate in morphology on the optical properties of nanowires were studied. Through sputtering was deposited a SiO₂ film over ZnO nanowires and then submitted to Ar annealing. Regarding the morphology, nanowires were characterized by scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy. The as grown, nanowires have about 40 nm diameter and Zn polarity when grown on sapphire c-plane. The nanowires annealed in different atmospheres showed reduction in PL intensity in visible band emission when submitted to vacuum, Ar and FG annealing. When they were annealed in O₂ atmosphere, the visible band emission increased compared to the sample as grown. In irradiated nanowires was observed that, after He⁺ ion irradiation, no changes were observed in the crystalline structure and surface of nanowires. However, after Au⁺ ions irradiation/implantation, the surface roughness of nanowires has been changed. PL spectra at room temperature of irradiated nanostructures were obtained and it was observed that, after irradiation, the defect band emission of all samples shows reduction of intensity when compared to as grown sample. PL spectra for ZnO nanowires after SiO₂ deposition shows a reduction of visible band emission when compared to as grown sample, besides an increase in UV band emission. After annealing in Ar atmosphere, it was observed that UV band emission increases until 700 °C temperature, being reduced for 900 °C annealing temperature. In respect to visible peak, the intensity has increased with temperature annealing increasing. Through TEM images, it was observed a core-shell structure formation, with ZnO nanowires as core and SiO₂ film as shell. ZnO nanostructures grown in different substrates reveals that, besides being morphologically different, some substrates favors the formation of certain types of point defects, even if growth is given under the same conditions and at the same time. It was started the built of a device to electrical measurements in ZnO nanowires. Preliminary measurements were

performed with nanowires before and after He⁺ ion irradiation and it were observed an increasing in nanostructure conductivity.

Keywords: Pontual defects, photoluminescence, ion irradiation, nanowires, annealing, ZnO.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	1
LISTA DE FIGURAS.....	2
1 INTRODUÇÃO.....	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 ÓXIDO DE ZINCO	8
2.2 DEFEITOS EM ZnO	10
2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	14
2.3.1 Emissão excitônica	15
2.3.2 Emissão por defeitos.....	17
2.3.3 Efeito do tratamento térmico na fotoluminescência	20
2.3.4 Nanoestruturas de ZnO embebidas em matriz de SiO ₂	23
2.4 IRRADIAÇÃO/IMPLANTAÇÃO EM NANOESTRUTURAS DE ZnO.....	24
2.5 APLICAÇÕES	27
2.5.1 Dispositivos emissores de luz (LEDs)	27
2.5.2 Células solares	29
2.5.3 Sensores Biológicos e de Gás	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 CRESCIMENTO DOS NANOFIOS	32
3.2 IRRADIAÇÃO/IMPLANTAÇÃO DE ÍONS	35
3.3 DEPOSIÇÃO DE SiO ₂ VIA SPUTTERING.....	35
3.4 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA	36
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1 CRESCIMENTO DOS NANOFIOS	44
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFIOS DE ZnO	50
4.3 EFEITO DO RECOZIMENTO NOS NANOFIOS DE ZnO.....	57
4.4 IRRADIAÇÃO DE ÍONS.....	62
4.4.1 Irradiação com íons de He ⁺	63

4.4.2 Irradiação com íons de Au⁺	68
4.5 NANOFIOS DE ZnO EM MATRIZ DE SiO₂	71
4.6 CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ZnO EM DIFERENTES SUBSTRATOS..	75
4.7 EXPERIMENTOS PRELIMINARES PARA MEDIDAS ELÉTRICAS EM NANOFIOS DE ZnO	81
5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
6 REFERÊNCIAS.....	88
7 ANEXO I.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS

ALD	–	<i>Atomic Layer Deposition</i>
CBED	–	<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i>
CNTP	–	Condições Normais de Temperatura e Pressão
EDS	–	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia
EELS	–	Espectroscopia de Elétrons por Perda de Energia
HAADF	–	<i>Annular Dark-Field Imaging</i>
HRTEM	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
LED	–	<i>Ligth Emitting Diode</i>
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
O _i	–	Defeito de Oxigênio Intersticial
O _{Zn}	–	Defeito de Oxigênio Antissítio
PL	–	Fotoluminescência
STEM	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura
TEM	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão
V _O	–	Defeito de Vacância de Oxigênio
V _{Zn}	–	Defeito de Vacância de Zinco
Zn _i	–	Defeito de Zinco Intersticial
Zn _O	–	Defeito de Zinco Antissítio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina do tipo wurtzita do ZnO [13].	8
Figura 2. Energia de formação dos defeitos nativos em ZnO como função da energia de Fermi em condições de abundância de zinco (esquerda) e abundância de oxigênio (direita) [15].	11
Figura 3. Principais defeitos pontuais no ZnO: (a) vacância de oxigênio, (b) vacância de zinco, (c) oxigênio intersticial, (d) zinco intersticial, (e) zinco antissítio e (f) oxigênio antissítio [24].	12
Figura 4. Níveis energéticos dos diferentes defeitos no ZnO [7].	12
Figura 5. Representação do diagrama de bandas eletrônicas modificada pela interação coulombiana entre o elétron e o buraco, introduzindo estados opticamente ativos [27].	16
Figura 6. Modelo para as bandas de emissão do ZnO [19].	19
Figura 7. Representação esquemática do diagrama de bandas de energia que mostra a curvatura da banda e a dinâmica dos portadores fotogerados: (a) amostra como crescida, (b) após recozimento em O ₂ e (c) após recozimento subsequente em vácuo. Adaptado de [42].	22
Figura 8. Representação esquemática de portadores excitados no ZnO e no SiO ₂ que são aprisionados na interface e recombinam emitindo em 380 nm. Adaptado de [48].	24
Figura 9. Representação esquemática de um LED baseado em nanofios de ZnO. Retirado de [59].	28
Figura 10. Representação esquemática de um LED baseado em nanofios de ZnO. Retirado de [60].	29
Figura 11. Representação de uma célula solar com corante sensível baseada em nanofios de ZnO [63].	30
Figura 12. Representação esquemática de um “nariz eletrônico”, onde a superfície dos nanofios está funcionalizada com receptores para certos tipos de gases [64].	31
Figura 13. Adsorção e dessorção de espécies pela superfície de um nanofio de SnO ₂ , similar à que ocorre em nanofios de ZnO [66].	31
Figura 14. Representação esquemática do crescimento de um nanofio pelo método VLS.	33
Figura 15. Representação do forno de duas zonas para crescimento dos nanofios de ZnO.	34
Figura 16. Reação Carbotérmica do ZnO.	34

Figura 17. Representação esquemática da medida de PL à temperatura ambiente [69].	37
Figura 18. Curva de eficiência da grade de difração e da CCD utilizadas para adquirir os espectros de PL [69].	37
Figura 19. Representação esquemática da medida de PL à temperatura variável [69].	38
Figura 20. O feixe de elétrons acelerado pode incidir na amostra (A) defocado e (B) paralelo [71].	42
Figura 21. Esquema simplificado dos dois modos de operação básicos do TEM: (A) modo difração e (B) modo imagem [71].	43
Figura 22. MEV dos nanofios crescidos com diferentes fluxos de Ar e O ₂ e em diferentes temperaturas.	46
Figura 23. Imagem de MEV das amostras crescidas com filme de Au de 1 nm.	48
Figura 24. Espectro de PL dos nanofios crescidos nas temperaturas de 780 °C, 850 °C e 860 °C em diferentes fluxos de O ₂ .	49
Figura 25. MEV dos nanofios como crescidos. Em (a) visão superior e (b) inclinada 30° em relação à normal.	50
Figura 26. Espectro de PL à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO crescidos nas condições padrões.	51
Figura 27. Espectro de PL à temperatura de 12 K da amostra padrão como crescida. No <i>inset</i> , detalhe da região de emissão no UV.	52
Figura 28. Imagens de STEM de nanofio de ZnO sobre grid de microscopia; imagem com baixa magnificação e detalhe da extremidade superior de um fio.	52
Figura 29. Imagem de STEM em alta resolução da borda de um nanofio de ZnO; observa-se a estrutura monocristalina do ZnO através do eixo de zona [1-10], bem como a direção <001> de crescimento. A estrutura simulada do cristal pode ser observada.	53
Figura 30. FFT da imagem de STEM de alta-resolução apresentada na Figura 29; observa-se o padrão da estrutura hexagonal alinhada ao eixo de zona [1-10]; o padrão de difração simulado apresenta a indexação dos respectivos planos observados nesta direção.	54
Figura 31. (a) Imagem de TEM de um único fio visto no eixo de zona [1100]. (b) Difração de elétrons de feixe convergente (CBED) desse mesmo fio e (c) simulação do padrão CBED confirmando que o fio é Zn-polar.	55

Figura 32. Imagem de HRTEM do nanofio de ZnO que identifica um defeito do tipo <i>stacking fault</i>	56
Figura 33. Espectro de emissão de raios-X característicos (EDS) do nanofio de ZnO mostrado na Figura 28 [73].	57
Figura 34. Espectros típicos de EELS do nanofio de ZnO mostrado na Figura 28. As bordas K do oxigênio e as bordas L2 e L3 do Zn são apresentadas [73].....	57
Figura 35. Espectro de PL à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO como crescidos (curva preta) e recozidos em vácuo (curva vermelha) e atmosferas de argônio (curva azul), oxigênio (curva rosa) e <i>forming gas</i> (curva roxa). No <i>inset</i> , detalhe da banda do UV.	59
Figura 36. Espectro de PL à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO como crescidos e tratados termicamente, normalizados pelo emissão UV.....	60
Figura 37. Deconvolução em Gaussianas da emissão no visível dos nanofios de ZnO como crescidos.	62
Figura 38. Simulação no <i>software</i> SRIM 2013 da concentração de vacâncias por íon para as irradiações de (a) Au ⁺ e (b) He ⁺	63
Figura 39. Espectro de PL à temperatura ambiente das amostras como crescidas e irradiadas com íons de He ⁺ com energia de 1,2 MeV em diferentes doses.	64
Figura 40. Imagem de MEV dos nanofios (a) como crescidos e irradiados com íons de He ⁺ nas doses de (b) 10 ¹³ cm ⁻² e (c) 10 ¹⁴ cm ⁻²	67
Figura 41. Imagem de TEM dos nanofios crescidos e irradiados com íons de He ⁺ nas doses de 10 ¹⁴ cm ⁻²	67
Figura 42. Espectro de PL à temperatura ambiente das amostras como crescidas e irradiadas com Au ⁺ em diferentes doses.	69
Figura 43. Imagem de TEM do nanofio de ZnO irradiado com Au ⁺ na dose de 10 ¹⁵ cm ⁻² com energia de 30 keV.....	71
Figura 44. Espectro de PL dos nanofios como crescidos (curva preta) e após recobrimento com SiO ₂ (curva vermelha).	72
Figura 45. Espectro de PL da amostra de nanofios de ZnO recoberta com filme de SiO ₂ como depositada (curva preta) e recozida a 500 °C (curva vermelha), 700 °C (curva azul) e 900 °C (curva verde).....	73

Figura 46. Espectro de PL dos nanofios de ZnO como crescidos (curva preta) e recozidos a 500 °C (curva vermelha), 700 °C (curva azul) e 900 °C (curva verde).....	74
Figura 47. (a) Imagem de TEM no modo campo claro, (b) detalhe da interface entre SiO ₂ /nanofios de ZnO, (c) imagem de STEM mostrando a diferença de contraste devido à composição. (d) e (e) são espectros de EELS das áreas <i>d</i> e <i>e</i> em (c).	75
Figura 48. Imagens de MEV dos nanofios de ZnO crescidos em safira (a) <i>a</i> -plane, (b) <i>c</i> -plane, (c) <i>m</i> -plane e (d) <i>r</i> -plane, (e) SiC 4H face S, (f) GaN, (g) Si <111> e (h) SIMOX 650Å.	79
Figura 49. Espectro de PL dos nanofios de ZnO crescidos em substratos de safira <i>a</i> -plane (curva preta), <i>c</i> -plane (curva vermelha), <i>m</i> -plane (curva verde claro) e <i>r</i> -plane (curva azul), GaN (curva rosa), SiC 4H (curva roxa), Si <111> (curva verde escuro) e SIMOX 650 Å (curva laranja).....	80
Figura 50. Espectro de PL à temperatura ambiente das nanoestruturas de ZnO crescidas em diferentes substratos e normalizada pela emissão no UV.....	81
Figura 51. Imagens de microscopia óptica dos (a) dispositivos para sensoriamento e (b) detalhe das trilhas. (c) Imagens de MEV dos nanofios de ZnO em contato com as trilhas condutoras.....	82
Figura 52. Curva IxV do dispositivo para sensoriamento sem nanofios (curva preta) e com nanofios (curva vermelha).....	83
Figura 53. Curva IxV dos nanofios de ZnO no dispositivo de sensoriamento como crescidos (curva preta), após irradiados com íons de He ⁺ nas doses de 10 ¹² íons/cm ² (curva vermelha) e 10 ¹³ íons/cm ² (curva azul).	84

1 INTRODUÇÃO

Entende-se por nanotecnologia a tecnologia de *design*, fabricação e aplicações de nanomateriais e nanoestruturas assim como a compreensão das suas propriedades físicas e químicas. As técnicas teóricas e experimentais para trabalhar em nanoescala permitiram à ciência um novo campo de pesquisa com aplicações em física, química e biologia [1].

Assim como outras nanoestruturas, as estruturas unidimensionais podem apresentar características diferentes comparadas aos materiais arranjados em escalas macroscópicas, apesar de possuírem a mesma composição. Muitas vezes, efeitos de confinamento quântico e geração de estados de superfície são observados. Dependendo do diâmetro das estruturas, portadores de carga podem ser confinados espacialmente por uma barreira de potencial, reduzindo a incerteza sobre a posição e, pelo princípio de Heisenberg, aumentando a incerteza sobre o *momentum*. Tal fenômeno pode alterar as transições permitidas à que os portadores estão sujeitos, quando comparado com os mesmos materiais em escala macroscópica. Por outro lado, a presença significativa de estados de superfície pode propiciar a inserção de diversos níveis energéticos entre as bandas de valência e condução, no caso de um material semiconductor, ou mesmo o aprisionamento de portadores. Além disso, as nanoestruturas 1D possuem uma alta razão superfície-volume, fazendo com que uma percentagem grande das espécies atômicas esteja localizada na superfície. Por esse motivo, a superfície desempenha um importante papel nas propriedades ópticas, elétricas e químicas desses materiais [2,3].

Dentre os nanomateriais 1D, os nanofios semicondutores são estruturas de potencial aplicação em futuras gerações de dispositivos eletrônicos devido à sua facilidade de integração quando comparado com outras estruturas semicondutoras, como nanotubos de carbono e grafeno [4]. Especificamente, nanofios de ZnO apresentam importantes características, tanto do ponto de vista de pesquisa básica como aplicada.

O ZnO é um semiconductor do tipo *n* pertencente à família II-VI. Possui *gap* direto de 3,37 eV e à temperatura ambiente sua energia de ligação de éxcitons é de 60 meV. As nanoestruturas de ZnO apresentam duas bandas de emissão de luz, sendo uma no ultravioleta (~380 nm) e outra na região do visível com máximo no verde (~530 nm). A emissão de luz no

espectro visível se dá pela recombinação de defeitos intrínsecos do ZnO, como vacâncias de zinco, zinco intersticial e vacâncias de oxigênio, enquanto que a emissão no ultravioleta se dá pela recombinação de éxcitons [5–7].

Devido à sua importância em pesquisas básicas e aplicações tecnológicas, como em eletrônica, fotônica, optoeletrônica, sensores, células solares e outros dispositivos, as nanoestruturas de ZnO têm sido muito estudadas [5–8]. Entretanto, o controle e entendimento da geração de defeitos pontuais, nativos e induzidos, na estrutura deste material em escala nanométrica ainda não foram completamente obtidos.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo identificar e controlar os defeitos em nanofios de ZnO, uma vez que estes possuem importância significativa nas propriedades ópticas e elétricas dessas nanoestruturas. Para isso, uma etapa inicial de otimização da síntese dos nanofios foi realizada. Posteriormente, experimentos de modificação estrutural foram efetuados, através de irradiação/implantação iônica, recozimentos em atmosfera controlada, bem como etapas de passivação por recobrimento de SiO₂ via *sputtering*. A partir destes experimentos, a dinâmica de criação e migração de defeitos na rede do ZnO foi estudada, visando elucidar a correlação das propriedades ópticas dos nanofios com a estrutura a nível atômico dos mesmos. Neste trabalho, as nanoestruturas foram crescidas através do método vapor-líquido-sólido em substrato recoberto com filme catalisador de Au. Os nanofios foram caracterizados através de medidas de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente e variável, microscopia eletrônica de varredura e transmissão e medidas de curva IxV.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um semicondutor do grupo II-IV. Não é solúvel em água ou álcool, tem densidade de $5,6 \text{ g/cm}^3$ e possui ponto de fusão de $1975 \text{ }^\circ\text{C}$.

Possui três estruturas cristalinas possíveis: wurtzita, blenda de zinco e cúbica, entretanto a fase cristalográfica termodinamicamente estável em CNTP é a wurtzita (Figura 1). Essa estrutura é hexagonal, com parâmetros $a = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,12 \text{ \AA}$. Seus planos alternados de íons de O^{2-} e Zn^{2+} são coordenados tetraedricamente e empilhados ao longo do eixo c [6,9,10]. Assim, cada íon de zinco tem, como vizinhos, quatro íons de oxigênio [2]. Apesar de esses materiais possuírem um caráter iônico, as ligações tetraédricas são covalentes do tipo sp^3 com energia de ligação de $-7,692 \text{ eV}$. Dessa maneira, o ZnO apresenta uma ligação química mista [5,11,12].

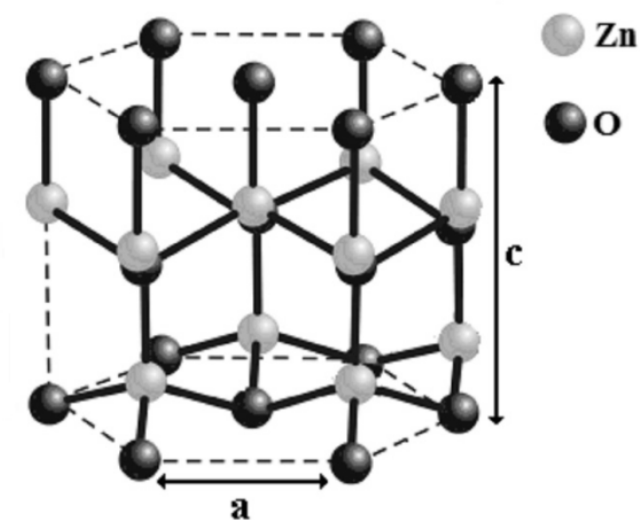


Figura 1. Estrutura cristalina do tipo wurtzita do ZnO [13].

A estrutura hexagonal é formada por dois sítios cristalográficos: um tetraédrico e outro octaédrico. Os sítios tetraédricos são mais estáveis e por isso são ocupados pelos átomos

de zinco e oxigênio. Os sítios octaédricos ficam vazios. Dessa maneira há abundância de sítios para acomodar os átomos de zinco intersticial e também dopantes [14].

A energia de banda proibida (E_g) do ZnO é de 3,37 eV a 300 K [15] e pode ser calculada para determinada temperatura (T) através da Equação 1 [5]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

Para o óxido de zinco, a energia de banda proibida (*gap*) a 0 K ($E_g(0)$) é igual a 3,41 eV. Os coeficientes α e β são determinados experimentalmente e possuem os valores iguais a $-5,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ e -900 K para temperaturas acima de 300 K, respectivamente [5].

O fato do ZnO possuir um *gap* largo e direto faz dele um ótimo candidato para operar como dispositivo em altas temperaturas e potências.

Devido às vacâncias de oxigênio e aos átomos de zinco intersticiais, que são os defeitos predominantes, o ZnO é intrinsecamente um semiconductor do tipo *n* [6]. Possui energia de ligação de éxciton de 60 meV, que é maior que outros semicondutores de *gap* elevado como o GaN (26 meV) e também maior que a energia térmica à temperatura ambiente (25 meV), o que garante emissão por éxcitons eficiente mesmo em temperatura ambiente [5,6,9,16–18].

Tais características fazem do ZnO um excelente candidato para aplicações em optoeletrônica, como laser de ultravioleta (UV), diodos emissores de luz, células solares, assim como em aplicações em fotocatalise.

Como crescido, o ZnO possui mobilidade dos elétrons de 200 cm²/V.s, a maior dentre os óxidos semicondutores e mobilidade de lacunas na faixa de 5–50 cm²/V.s [6,8,9]. A concentração de portadores intrínsecos é na ordem de 10⁶ cm⁻³.

Em sistemas quasi-unidimensionais (Q1D), como nanofios, as características dos estados eletrônicos são modificadas em comparação ao material “*bulk*”. Como mencionado, as concentrações de portadores podem apresentar grande variação devido aos estados de superfície e a energia de *gap* pode ser alterada por efeitos de confinamento quântico e/ou estados de superfície [16].

2.2 Defeitos em ZnO

Defeitos na rede de um cristal podem repercutir na formação de níveis de energia permitidos dentro da banda proibida de um material semiconductor ou isolante [19]. Os defeitos podem ser introduzidos no crescimento, através da atmosfera e temperatura de crescimento ou ainda depois de crescidos, via difusão, irradiação de elétrons/íons e implantação iônica. Os defeitos influenciam as propriedades ópticas, alterando as bandas de emissão, e elétricas, através da mudança da condutividade, podendo ser identificados por suas respostas ópticas e também magnéticas [20].

A concentração de defeitos em um cristal (c) em condições de equilíbrio termodinâmico pode ser expressa pela Equação 2 e depende da sua energia de formação (E_f), do número de sítios da rede cristalina onde os defeitos podem ser incorporados ($N_{sítios}$), da constante de Boltzmann (k_B) e da temperatura (T) [21].

$$c = N_{sítios} \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (2)$$

A energia de formação não é constante e depende de vários fatores como temperatura e atmosfera de crescimento. A energia de formação de um defeito pode ser calculada utilizando-se a Equação 3 [22]:

$$E_f = E_{tot}(defeito) - E_{tot}(bulk) + \mu_{átomo} + qE_F \quad (3)$$

onde $E_{tot}(defeito)$ é a energia total de uma supercélula que contém o defeito desejado, $E_{tot}(bulk)$ é a energia total de um cristal perfeito, $\mu_{átomo}$ é o potencial químico do átomo relativo ao defeito e q é a carga relativa ao defeito. O potencial químico é obtido experimentalmente, pois é dependente das condições de crescimento das nanoestruturas [22].

A Figura 2 mostra um gráfico da simulação da energia de formação de um defeito nativo (E_f) em função do nível de Fermi (E_F) para um cristal de ZnO, considerando ambientes de síntese com alta concentração de zinco ou oxigênio. A energia de Fermi varia de zero até E_g , sendo $E_F = 0$ correspondente ao topo da banda de valência. De acordo com a

Equação 2, a concentração dos defeitos decai exponencialmente com o aumento da energia de formação [15,22].

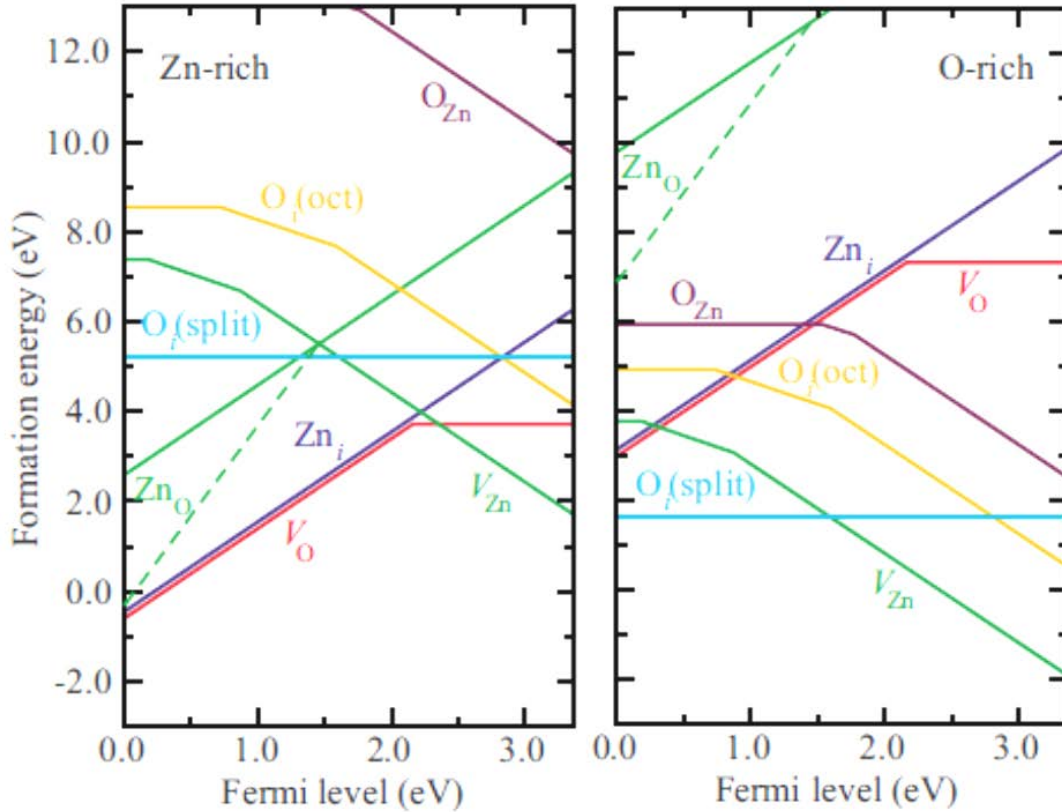


Figura 2. Energia de formação dos defeitos nativos em ZnO como função da energia de Fermi em condições de abundância de zinco (esquerda) e abundância de oxigênio (direita) [15].

As transições de um defeito correspondem às energias térmicas associadas a eles. Se um defeito está a uma pequena distância acima da banda de valência ou abaixo da banda de condução, ou seja, o defeito pode ser ionizado à temperatura ambiente, essa transição é chamada de nível raso. Entretanto, se o defeito não pode ser ionizado à temperatura ambiente, ou seja, o defeito está localizado na região central da banda proibida, a transição é chamada de nível profundo [15,23].

Na estrutura cristalina do ZnO é comum encontrarmos defeitos pontuais provenientes de vacâncias de oxigênio (V_O), vacâncias de zinco (V_{Zn}), zinco intersticial (Zn_i),

oxigênio intersticial (O_i), antissítio de zinco (Zn_O) e antissítio de oxigênio (O_{Zn}), como ilustra a Figura 3 [15,21,22,24].

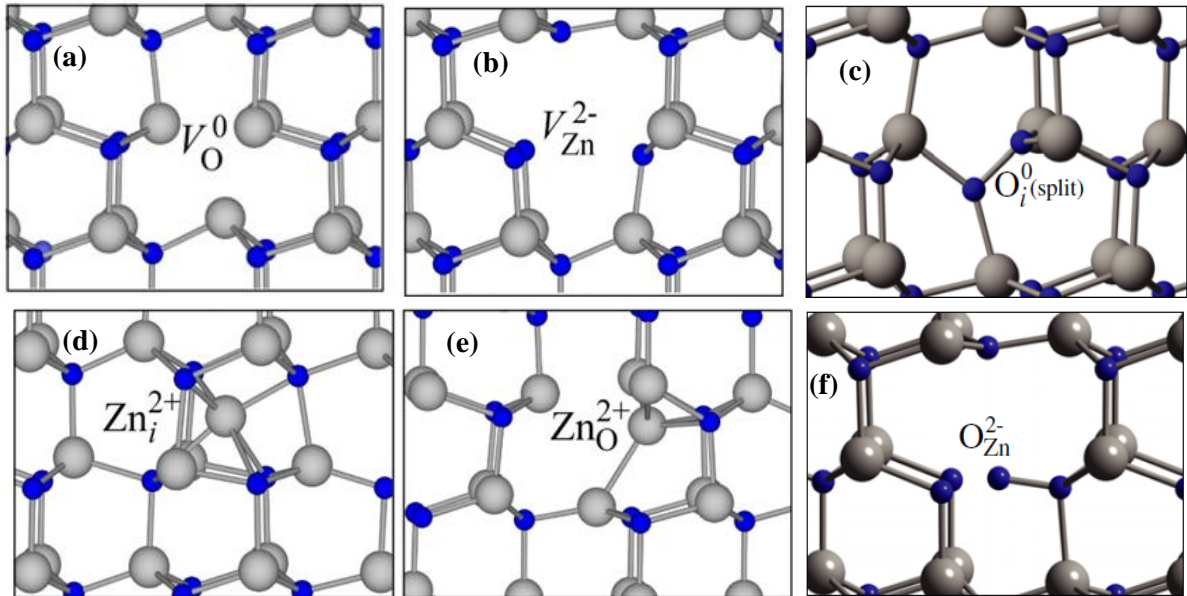


Figura 3. Principais defeitos pontuais no ZnO: (a) vacância de oxigênio, (b) vacância de zinco, (c) oxigênio intersticial. (d) zinco intersticial, (e) zinco antissítio e (f) oxigênio antissítio [24]

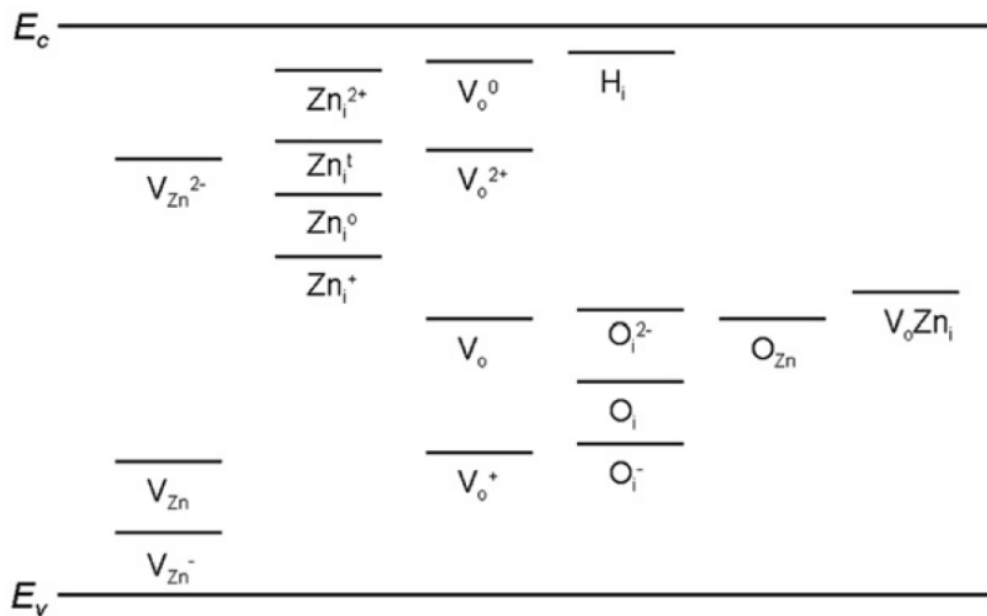


Figura 4. Níveis energéticos dos diferentes defeitos no ZnO [7].

As vacâncias de oxigênio são a ausência de átomos de oxigênio na rede cristalina. Ao remover um átomo de oxigênio da rede cristalina, há a quebra de quatro ligações na vizinhança do átomo de zinco que se recombinam de modo a obter um estado a_1 na banda proibida, ocupado com dois elétrons, e outros três estados degenerados vazios, acima da banda de condução. Sua energia de formação é a mais baixa de todos os defeitos, mas em condições de equilíbrio tem baixa concentração. V_O é um doador profundo por não poder ser ionizado a temperatura ambiente, pois tem nível de energia de ~ 1 eV abaixo da banda de condução [15,21].

As vacâncias de zinco são a ausência de átomos de zinco na rede cristalina. Ao remover um átomo de zinco, há a quebra de ligação com quatro átomos de oxigênio e isso introduz estados parcialmente ocupados na banda proibida, próximos da banda de valência. Esses estados podem aceitar elétrons adicionais, o que faz com que sejam aceitadores profundos. A energia de formação desse defeito é baixa e sua formação é mais favorável em condições ricas em oxigênio [15,22].

Na estrutura cristalina wurtzita há duas possibilidades de encontrar um átomo intersticial: na posição tetraédrica e octaédrica [21]. Os átomos de zinco intersticial são estáveis no sítio octaédrico. Os defeitos Zn_i doam seus elétrons para a banda de condução do material, o que faz com que sejam doadores rasos. Entretanto, os elétrons doados permanecem ligados aos centros de defeitos em estados hidrogenóides. Esse defeito possui alta energia de formação e sua concentração é baixa, portanto não deve ser responsável pela condutividade tipo n do ZnO [15,22].

Os átomos de oxigênio intersticiais podem se acomodar na rede cristalina nos sítios tetraédricos ou octaédrico e também formar intersticial *split*. Os átomos de oxigênio intersticiais que se acomodam no sítio tetraédrico são instáveis e relaxam para a configuração intersticial *split*. Os defeitos O_i *split* se formam quando um átomo de oxigênio quebra uma ligação da rede entre um átomo de oxigênio e um átomo de zinco vizinho e se liga a eles. Esses defeitos são eletricamente inativos, isto é, não possuem transições eletrônicas associadas. Já os O_i octaédricos são aceitadores profundos eletricamente ativos e introduzem estados na banda proibida os quais podem aceitar dois elétrons [15,22].

Alguns átomos de zinco podem ocupar o sítio de um átomo de oxigênio na rede cristalina, formando assim o defeito de zinco antissítio (Zn_O). Zn_O forma um estado a_1

ocupado por dois elétrons os quais podem ser transferidos para a banda de condução à temperatura ambiente, fazendo com que esse defeito atue como um doador raso. Por ter alta energia de formação ocorre em baixa concentração em condições de equilíbrio [15].

Quando átomos de oxigênio ocupam sítios que deveriam ser ocupados por átomos de zinco, há a formação do defeito de oxigênio antissítio (O_{Zn}). O_{Zn} é um defeito aceitador profundo e sua formação requer alta energia. Além disso, sua formação é mais favorável em ambiente rico em oxigênio [15,22].

2.3 Fotoluminescência

Fotoluminescência é a emissão de luz por um material após ser excitado por uma fonte de luz externa, a qual possui energia suficiente para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução, produzindo um par elétron-buraco (e-h). Após um intervalo de tempo curto, o elétron decai para um estado de menor energia, recombinando com o buraco. Essa recombinação resulta na emissão de um fóton com frequência igual ou menor que a frequência do fóton absorvido.

O espectro de fotoluminescência das nanoestruturas de ZnO é constituído de duas bandas de emissão, sendo uma centrada em 380 nm, no ultravioleta (UV), devido à recombinação banda a banda e à transição excitônica. A outra banda de emissão é centrada em 520 nm, na região da luz verde no espectro eletromagnético, e é devida à recombinação envolvendo níveis associados a defeitos pontuais (nativos e/ou induzidos) presentes na estrutura cristalina [25,26].

2.3.1 Emissão excitônica

Éxciton é uma quasipartícula ou excitação elementar formada por um elétron e um buraco/lacuna, ligados através de uma interação coulombiana. Um éxciton pode ser formado quando um semicondutor absorve um fóton, excitando um elétron da camada de valência para a camada de condução, deixando um buraco na camada de valência. Esse elétron e buraco são mutuamente atraídos através de uma força coulombiana que os mantém ligados durante a propagação pelo material. Como consequência, o éxciton tem menos energia que um par elétron-lacuna livre, introduzindo níveis energéticos no *gap* do semicondutor. Na Figura 5 está um diagrama de bandas de energia expresso em função do *momentum* de um semicondutor [5,18,27].

A recombinação do par e-h é acompanhada de uma luminescência de energia característica ($\hbar\omega$), que pode ser calculada através da Equação 4 [5,18,27]:

$$\hbar\omega = E_g - E_x \quad (4)$$

onde E_g é a energia de gap do material e E_x é a energia de ligação do éxciton.

Em uma estrutura é possível ter éxcitons livres e ligados. Os éxcitons livres são pares de elétrons-lacunas que são móveis, ou seja, podem se propagar livremente pelo material [18,28]. Quando o semicondutor possui átomos de impurezas em sua estrutura cristalina, os éxcitons podem se ligar a essas impurezas, formando éxcitons ligados. Os éxcitons ligados possuem energia de ligação menor que os éxcitons livres, pois a carga elétrica da impureza afeta a sua energia de ligação [18,27].

A natureza física do éxciton pode ser comparada com a de um átomo de hidrogênio. Nesse sistema o elétron orbita em torno da lacuna e, com o uso da mecânica quântica, é possível calcular a energia de ligação e a energia de ionização de um éxciton, sendo similar para o átomo de hidrogênio (Equação 5) [27].

$$E_x = \frac{m_r^* q^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (5)$$

onde n é um número inteiro e $n=1$ corresponde ao estado fundamental do éxciton; q é a carga elétrica do elétron que tem valor $1,6 \cdot 10^{-19} C$; h é a constante de Planck que tem valor $4,14 \cdot 10^{-15} eV \cdot s$; ε é a constante dielétrica do semiconductor; m_r^* é a massa efetiva do sistema elétron-buraco, que pode ser calculada através da Equação 6, onde m_e^* é a massa efetiva do elétron e m_h^* é a massa reduzida do buraco [27].

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (6)$$

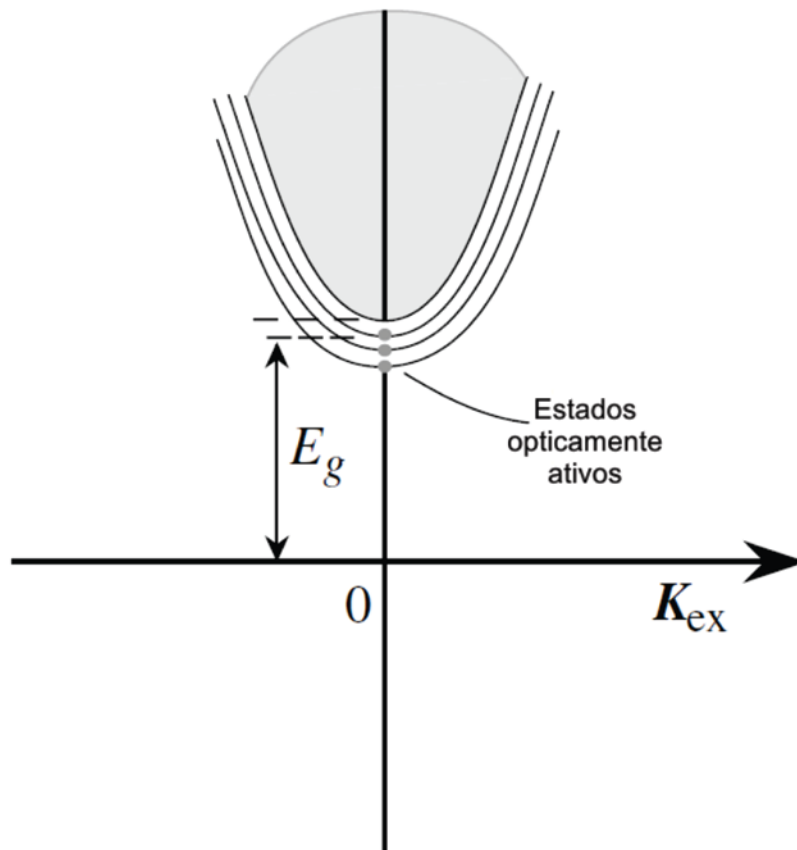


Figura 5. Representação do diagrama de bandas eletrônicas modificada pela interação coulombiana entre o elétron e o buraco, introduzindo estados opticamente ativos [27].

Para formar éxcitons estáveis o potencial atrativo entre o elétron e o buraco tem de ser suficiente para proteger os éxcitons de colisões com os fônons. Como a energia de um

fônon excitado termicamente é da ordem de $k_B T$, e k_B é a constante de Boltzmann, a energia de atração requerida deve ser maior que esse valor. À temperatura ambiente $k_B T \approx 0,025$ eV e a energia dos éxcitons está entre $0,01 - 1$ eV, o que faz com que muitos éxcitons não sejam estáveis a temperatura ambiente e só observados à temperaturas muito baixas [18].

Na Tabela 1 estão algumas energias de transições excitônicas no óxido de zinco [7,25,29,30].

Tabela 1. Energias de transições excitônicas do ZnO *bulk*

<i>Energia (eV)</i>	<i>Transição Associada</i>
3,37	Éxcitons Livres
3,363	Éxcitons ligados a doadores ionizados
3,36	Doadores neutros ligados a éxcitons
3,34	Aceitadores neutros ligados a éxcitons
3,33	Éxcitons ligados a defeitos estruturais
3,31	Estados de superfície
3,24	Éxcitons livres com uma transição de fônons de 1ª ordem.
3,17	Éxcitons livres com uma transição de fônons de 2ª ordem.

2.3.2 Emissão por defeitos

Materiais nanoestruturados podem apresentar uma alta concentração de defeitos pontuais, os quais inserem transições permitidas dentro da região proibida e podem determinar o comportamento óptico e elétrico do material. Em nanofios de ZnO observa-se que a redução do diâmetro da nanoestrutura leva a uma maior intensidade de emissão na região do verde, consequência de uma maior área superficial e um favorecimento de níveis de defeitos quando comparados ao *bulk* [9].

No ZnO, a banda de emissão por defeitos está centrada em 520 nm e é composta pelas emissões na região do azul, verde e amarelo, sendo a emissão no verde a mais pronunciada. Vários estudos têm sido realizados fim de determinar quais são os defeitos nativos do ZnO e quais contribuem para a banda de emissão na região do verde [14,15,21,22,31–37]. Alguns autores concluíram que Zn_i são os defeitos predominantes, baseando-se na difusão iônica ou ainda em considerações sobre o tamanho do átomo. Outros autores, no entanto, observaram que as V_O são os defeitos predominantes em nanoestruturas de ZnO, através de medidas de condutividade elétrica e de efeito Hall e ainda em cálculos da taxa de reação [15,21]. Também se sabe que a energia necessária para formar uma V_O é 1,2 eV menor que a energia para formar um defeito de Zn_i [15,21].

Simulações computacionais foram feitas e foi encontrado que, quando as nanoestruturas são crescidas em atmosfera com alta pressão parcial de Zn, os defeitos predominantes nas amostras são V_O ; entretanto, quando são crescidas em atmosfera com baixa pressão parcial de Zn, os defeitos predominantes nas nanoestruturas são as V_{Zn} . Além disso, estudos sugerem que a emissão na região do verde é originária da transição entre o elétron da banda de condução para níveis aceitadores profundos, devido às V_{Zn} [21]. Estudos ainda estão sendo realizados acerca desse tema e não há uma conclusão definitiva. Tal fato deve-se à diversidade de estruturas que podem ser obtidas, bem como a variedade de defeitos existentes e as diferentes recombinações ópticas possíveis.

A emissão no amarelo pode ser associada a transições entre oxigênio intersticial [26]. Na Figura 6 estão algumas transições encontradas no ZnO, onde a emissão (i) corresponde à transição banda-a-banda, (ii) é a transição excitônica, (iii) é correspondente à transição entre a banda de condução e as V_{Zn} , (iv) é a transição entre éxcitons e O_i , (v) corresponde à transição entre Zn_i e V_{Zn} , (vi) e (vii) é a transição entre V_O ou Zn_i para a banda de valência e (viii) é a transição entre níveis de éxcitons ou V_O ionizada para o defeito O_{Zn} [19,38].

Na Tabela 2 são apresentadas outras possíveis emissões relacionadas aos defeitos do óxido de zinco [7,19,39,40].

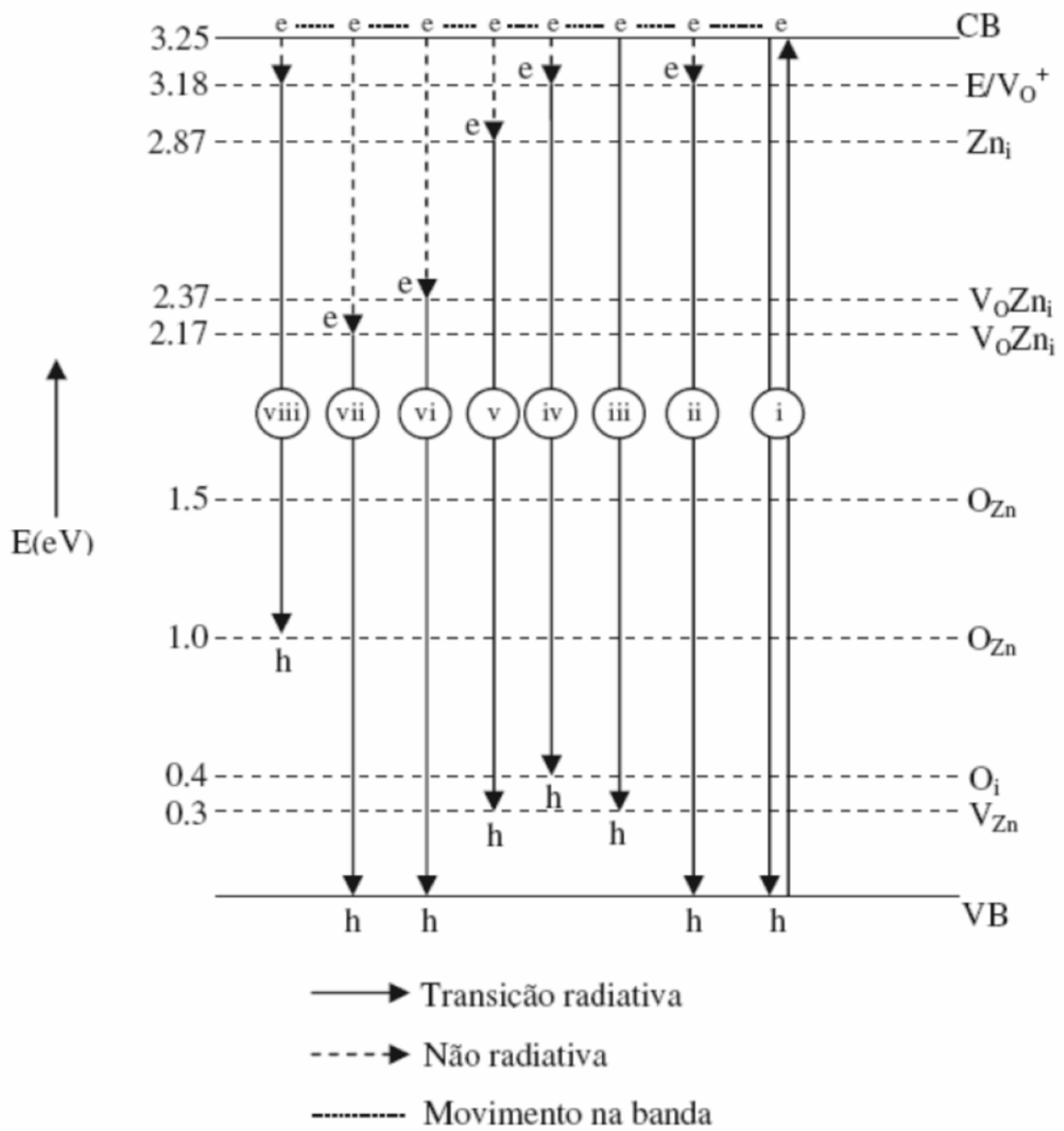


Figura 6. Modelo para as bandas de emissão do ZnO [19].

Tabela 2. Transições entre defeitos no ZnO [7,19,39,40].

<i>Energia (eV)</i>	<i>Transição Associada</i>
1,68	$E_c \rightarrow V_o$
1,72	$V_{Zn} \rightarrow E_v$
1,77	$E_c \rightarrow O_{Zn}$ (nível parcialmente completo)
1,83	$E_c \rightarrow O_i^-$
1,88	$Zn_o^{4+} \rightarrow Zn_o^{3+}$
1,93	$E_c \rightarrow V_{Zn}$ (nível parcialmente completo)
2,00	$V_o \rightarrow V_o^+$
2,04	Grupo OH
2,11	$V_{Zn}^{2-} \rightarrow V_{Zn}^-$
2,16	$V_o Zn_i \rightarrow E_v$
2,20	$E_c \rightarrow V_{Zn}$
2,28	$E_c \rightarrow O_i$
2,30	$E_c \rightarrow V_o$
2,36	$V_o^{2+} \rightarrow V_o^+$
2,38	$E_c \rightarrow O_{Zn}$
2,41	$E_c \rightarrow O_i^{2-}$
2,47	$E_c \rightarrow V_o$

2.3.3 Efeito do tratamento térmico na fotoluminescência

O tratamento térmico é muito utilizado para melhorar a qualidade cristalina das estruturas, aumentando o tamanho de grão, modificando a concentração de defeitos além de

liberar o excesso de energia em tensionamento na estrutura cristalina. Essas mudanças tem muita influência sobre as propriedades do material, como a de fotoluminescência [41], por exemplo. Nesse contexto, o recozimento de nanoestruturas de ZnO pode aumentar ou diminuir a concentração de defeitos pois depende da temperatura na qual é realizado o recozimento [42], bem como da dinâmica de migração de defeitos.

Em [26], nanofios de ZnO crescidos pelo método de evaporação térmica a 600 °C foram submetidos a recozimentos durante 20 min à temperatura de 900 °C em atmosfera de Ar e O₂. Para ambos os recozimentos houve redução na PL da banda do visível quando comparado com os nanofios como crescidos. Essa redução pode ser devida à difusão dos átomos de oxigênio no material, passivando as vacâncias de oxigênio. Já a banda no UV permaneceu inalterada quando comparada com as amostras sem recozimento, indicando que o recozimento não tem influência direta sobre as transições banda a banda e de éxcitons livres.

Comparando os espectros entre as amostras recozidas, os autores observaram que as amostras recozidas em O₂ apresentaram menor intensidade na banda do visível que as recozidas em Ar. Como a atmosfera de recozimento é rica em O₂, sugere um mecanismo de difusão e passivação dos centros radiativos. Já o recozimento em Ar poderia favorecer a migração dos átomos de oxigênio intersticiais para as vacâncias de oxigênio, contribuindo para a redução da emissão na região do verde.

Em outro experimento realizado em [25], os nanofios de ZnO foram crescidos pelo método hidrotérmico e recozidos em atmosfera de O₂ e N₂. Após o tratamento térmico fora observado um aumento na intensidade de emissão no UV para ambos os recozimentos, sugerindo a indução de efeitos de passivação dos defeitos não-radiativos. Já na banda do visível, os nanofios recozidos em O₂ apresentaram um aumento de emissão, comparados com a amostra como crescida. É possível que, no recozimento em O₂, os defeitos de O_i recombinem com os defeitos de V_{Zn}, formando defeitos de O_{Zn}, cuja emissão também é na região do verde.

Os nanofios recozidos em atmosfera de N₂ não apresentaram emissão no verde. É provável que a atmosfera de N₂ iniba a reevaporação do O₂ dos nanofios durante o recozimento para a formação dos defeitos de O_{Zn}, e apenas passive-os, reduzindo a intensidade de PL nessa região.

Um estudo comparativo de diferentes tratamentos térmicos foi realizado em nanoestruturas de ZnO [42]. Nanobastões de ZnO foram crescidos por CVD a uma temperatura de 550 °C e foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera de O₂ e subsequente recozimento em vácuo às temperaturas de 400 °C e 800 °C durante 1 hora. O tratamento térmico a 400 °C não mostrou nenhuma mudança no espectro de PL quando comparado com a amostra como crescida. Já a 800 °C, após o recozimento em O₂, a amostra apresentou um aumento na emissão da banda de defeitos e uma redução da emissão na região do UV. Após o tratamento em vácuo nas mesmas condições os nanobastões apresentaram aumento na emissão do UV e redução no pico da região do visível.

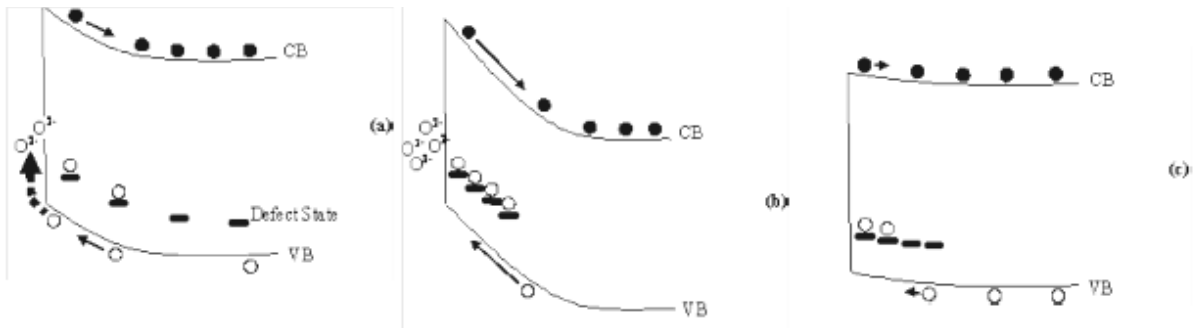


Figura 7. Representação esquemática do diagrama de bandas de energia que mostra a curvatura da banda e a dinâmica dos portadores fotogerados: (a) amostra como crescida, (b) após recozimento em O₂ e (c) após recozimento subsequente em vácuo. Adaptado de [42].

Os autores sugerem que há dois processos predominantes no recozimento em O₂, os quais contribuem para o aumento na emissão no verde. O primeiro processo é que há um aumento no número de átomos de oxigênio adsorvidos quimicamente que tem o efeito de aumentar a curvatura da camada de depleção, como mostra a Figura 7 (b) [43]; o segundo processo é a migração de impurezas e Zn_i para a superfície devido ao campo elétrico produzido na região de depleção. Eles também sugerem que há dois processos predominantes no recozimento em vácuo, os quais contribuem para a redução na emissão no visível. O primeiro processo sugerido é que, durante o recozimento em vácuo, há a dessorção de átomos de oxigênio da superfície dos nanofios, o que leva a uma planificação da banda; o segundo processo é que há uma menor migração de Zn_i, comparado ao recozimento em O₂, e a

curvatura da camada de depleção é reduzida, o que contribui para um aumento na emissão no UV.

A taxa de adsorção de O_2 pela superfície da nanoestrutura aumenta linearmente com a pressão de O_2 e exponencialmente com a temperatura de recozimento [43].

2.3.4 Nanoestruturas de ZnO embebidas em matriz de SiO_2

Uma das potenciais aplicações dos nanofios de ZnO é em dispositivos emissores de luz (*LEDs*, em inglês), com emissão de luz na faixa do ultravioleta. Entretanto, para obter apenas emissão no UV é necessário passivar os defeitos nativos, cujas recombinações emitem luz na faixa do visível.

Além de processos de passivação via tratamentos térmicos e reações em atmosferas específicas, pode-se induzir a passivação de defeitos de superfície via recobrimento da estrutura por outro material. É reportado na literatura que nanoestruturas de ZnO embebidas em matriz de SiO_2 apresentam um aumento na emissão UV e uma redução na emissão no visível, devido à passivação da superfície do ZnO pelo SiO_2 [44–50]. A incorporação de nanopartículas na matriz de óxido de silício foi feita pelo método sol-gel [44,45,47,48], deposição de camadas atômicas (*ALD*, do inglês) [50] e através de *sputtering* [46,49].

Fu *et al.* [48] sugere que dois mecanismos podem ser responsáveis pelo aumento na emissão no ultravioleta. O primeiro deles é a modificação da superfície da nanoestrutura, onde há uma redução nas ligações pendentes e nos íons de O^{2-} da superfície através de ligações Zn-O-Si. Essa ligação reduz a probabilidade de transições não-radiativas e também da emissão na banda do visível. Assim, a emissão no UV é favorecida. O segundo mecanismo que pode contribuir com o aumento na emissão banda-a-banda é a criação de estados de interface, onde portadores tanto do ZnO quanto do SiO_2 podem ser aprisionados e recombinar, emitindo luz UV, como mostra a Figura 8. Esse processo é favorecido devido à alta razão entre superfície e volume da nanoestrutura [48].

Foi observado também que, em altas temperaturas de recozimento ou crescimento (acima de 800 °C), o SiO₂ pode reagir com o ZnO e formar Zn₂SiO₄ (silicato de zinco) na interface entre a nanoestrutura e a matriz. A formação desse composto pode, também, contribuir para o aumento na emissão no UV [48–50].

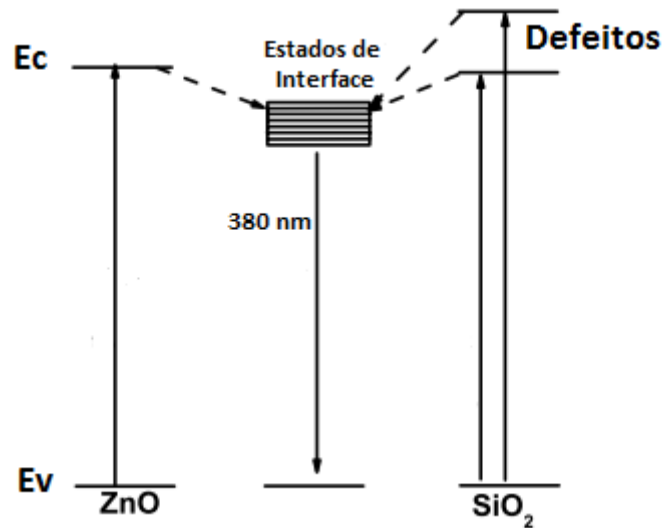


Figura 8. Representação esquemática de portadores excitados no ZnO e no SiO₂ que são aprisionados na interface e recombinaem emitindo em 380 nm. Adaptado de [48].

2.4 Irradiação/Implantação em Nanoestruturas de ZnO

As características óticas, elétricas e magnéticas das nanoestruturas de ZnO podem ser modificadas através da incorporação de dopantes em sua estrutura. Esses dopantes podem ser incorporados durante o crescimento ou ainda através de implantação após o crescimento [51,52]. Na indústria de semicondutores é comum introduzir átomos com a finalidade de modificar as propriedades elétricas através da dopagem via implantação de íons, pois o processo é bem controlado em relação à dose de íons e a profundidade de penetração.

O ZnO é um semicondutor intrinsecamente tipo *n*, mas pode ter sua condutividade elétrica aumentada através da implantação de elementos da família III ou IV da tabela

periódica ou ainda é possível obter ZnO tipo *p* através da incorporação de elementos da família V da tabela periódica [6].

Os efeitos da irradiação em nanoestruturas, como nanofios e nanopartículas, são diferentes dos efeitos de um filme fino. Isso é porque a razão dos átomos na superfície aumenta com a redução do tamanho da nanoestrutura, produzindo defeitos, modificando a forma e rugosidade da nanopartícula e fornecendo possibilidades de modular as propriedades ópticas e elétricas [51–53]. Para reduzir o número de defeitos residuais da implantação, é rotina a realização de um pós-recozimento em uma temperatura que é aproximadamente a $\frac{2}{3}$ da temperatura de fusão do material [52].

A irradiação de nanofios com íons leves e baixa energia, como irradiação de He⁺ e H⁺, produzem defeitos não apenas na superfície dos nanofios, mas também na estrutura interna. O aumento na concentração de defeitos leva a uma mudança nas propriedades ópticas e elétricas dessas nanoestruturas. A irradiação de He⁺, além de induzir a formação de defeitos nas nanoestruturas, também promove o recozimento dinâmico, recombinação de átomos intersticiais com as vacâncias [52], dos defeitos intrínsecos do material, mesmo à temperatura ambiente, e sem interação química do íon com o alvo [51,54].

Liao *et al.* [54] cresceu nanofios de ZnO para aplicações em nanosensores e irradiou-os com íons de He⁺ com energia de 10 keV com doses de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Para a menor dose de implantação, a PL das amostras aumentou, o que sugere um aumento nos defeitos radiativos do material. O autor fez medidas de TEM e foi observada a produção de novos defeitos na rede devidos à implantação. Entretanto, para as amostras irradiadas com dose de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, a PL diminuiu drasticamente, comparada com a primeira irradiação, indicando um possível aumento de defeitos não-radiativos. A microscopia de transmissão revelou, entretanto, que os nanofios foram amorfizados e devido à sua baixa cristalinidade não foi observado espectro de PL [54].

Lee *et al.* [51] reportou um trabalho no qual nanopartículas de ZnO também foram irradiados com íons de He⁺ em diferentes energias e fluências à temperatura ambiente e a 400 °C. Após a implantação, foi observada uma redução na PL dos nanofios, devido ao recozimento dinâmico, onde a irradiação aniquila defeitos na superfície da nanoestrutura. Outra relação observada é a dependência com o tamanho da nanopartícula: quanto maior a nanoestrutura, maior é a redução da PL. Além da redução no espectro de PL, a intensidade

relativa entre a banda no UV e de defeitos foi afetada, o que pode indicar certa competição entre a emissão no UV e no visível. Como a irradiação de He^+ à temperatura ambiente também promove a formação de defeitos não-radiativos, os defeitos complexos, produzidos pela implantação, podem se proliferar pela amostra, os quais são cotados como responsáveis pela luminescência no visível [51].

Quando a temperatura de implantação é elevada para 400 °C, a recombinação dinâmica dos defeitos durante a implantação é acelerada, e isso pode levar a uma melhora na eficiência quântica, pois os centros não-radiativos são aniquilados. Isso é porque altas temperaturas de implantação diminuem a probabilidade de extinção das colisões cascatas dos íons antes de atingir a superfície das nanoestruturas, promovendo a difusão dos defeitos para a superfície. Além disso, a quantidade de defeitos residuais devido à implantação diminui e a recristalização aumenta com o aumento da temperatura de implantação [51].

A irradiação de nanofios de ZnO com íons de H^+ em doses até $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ provoca uma passivação de defeitos intrínsecos do ZnO, o que melhora a emissão na região do UV e a diminuição da intensidade de PL na região do verde [55]. Assim, a irradiação de prótons no ZnO favorece a transição excitônica [56]. Entretanto, para a irradiação em $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, há a redução do pico no UV e os íons criam grandes quantidades de defeitos, como V_O . Além disso, a dopagem com prótons tem um papel importante na condutividade do ZnO, pois introduz portadores livres, aumentando a condutividade do material [55,57].

Os nanofios de ZnO mantêm sua estrutura cristalina até doses de irradiação da ordem de 10^{15} cm^{-2} , mesmo com íons pesados. Acima dessas doses, a nanoestrutura pode apresentar amorfização, que é a perda da cristalinidade, ou *sputtering*, que é a remoção de átomos do material [52,53,55].

Kwak *et al.* [58] implantou N^+ nos nanofios de ZnO. O nitrogênio foi escolhido por ter tamanho atômico parecido com o oxigênio, além de ser um dopante tipo *p*. Foi observado que a implantação de N^+ pode reduzir significativamente a cristalinidade do nanofio. Além disso, foi observado que o comprimento das ligações atômicas da estrutura mudou, indicando que sítios de oxigênio foram parcialmente ocupados pelos íons de nitrogênio. Entretanto, a condutividade do nanofio continuou tipo *n*, o que mostra que os íons de N^+ não afetaram as propriedades elétricas drasticamente [58]. Em relação às propriedades ópticas, Bayan e Mohanta mostram que nanopartículas de ZnO irradiadas com N^+

apresentaram um aumento na emissão relacionada com as vacâncias de zinco (V_{Zn}), enquanto que as emissões relacionadas ao oxigênio são reduzidas [39]. Isso é esperado, pois os átomos de oxigênio foram parcialmente substituídos pelos átomos de nitrogênio. Observou-se também que o pico na região do UV não apresentou alteração [39].

A implantação de metais de transição, como Co^{2+} e Fe^{3+} , em nanofios de ZnO faz com que seja possível desenvolver dispositivos para aplicações em spintrônica. Já a implantação de terras raras, como Eu, Yb e Tm, mostrou-se importante para aplicações em óptica e optoeletrônica. Em baixa concentração, esses elementos aumentam o número de centros luminescentes dentro das nanoestruturas, levando a um aumento no sinal da PL [52].

2.5 Aplicações

A característica de grande razão entre o número de átomos da superfície e volume das nanoestruturas faz com que os defeitos superficiais influenciem nas propriedades ópticas, elétricas e no comportamento de adsorção pela superfície dos óxidos metálicos. Como há uma grande concentração de defeitos na superfície, as nanoestruturas possuem um tempo de resposta curto, transformando esse material em um potencial para aplicações em sensores de gás e biológicos, lasers, diodos emissores de luz, dispositivos piezelétricos, células solares, dentre outras aplicações [9,20]. A seguir algumas das potenciais aplicações de nanofios de ZnO são abordadas.

2.5.1 Dispositivos emissores de luz (LEDs)

Nos dispositivos emissores de luz é importante que o nanofio possua boa qualidade cristalina e esteja verticalmente alinhado. Isso faz com que ele atue como guia de

onda, onde a emissão pode ser manipulada para viajar até o topo do dispositivo, melhorando a eficiência na extração da luz [59].

Lai *et al.* [59] sintetizou nanofios de ZnO sobre GaN pelo método hidrotérmico e, entre o nanofios, depositou PMMA. No topo dos nanofios e sobre o GaN foram depositados contatos metálicos, como mostra a Figura 9. A tensão aplicada variou de 0 até 25 V mas em 10 V já era possível observar emissão a olho nu. O espectro de emissão é centrado em 410 nm e a maior intensidade de emissão é normal à amostra, fato que comprova que os nanofios atuam como guia de onda.

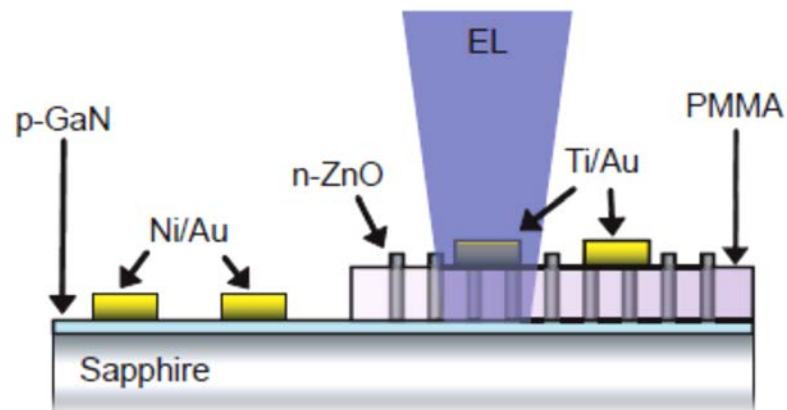


Figura 9. Representação esquemática de um LED baseado em nanofios de ZnO. Retirado de [59].

Lee *et al.* [60] também sintetizaram nanofios de ZnO pelo método hidrotérmico sobre GaN mas, na construção do dispositivo, recobriu os nanofios de ZnO com SiO₂. Sobre o SiO₂ foi depositado um filme de ITO e, sobre o ITO e o GaN, foram depositados contatos metálicos, como mostra a Figura 10. Os autores obtiveram eletroluminescência do dispositivo ao aplicar uma corrente de 10 mA. O espectro de emissão possui duas bandas, a primeira centrada em 415 nm e a segunda cobre a faixa de 485 nm até 750 nm.

Para a fabricação de dispositivos emissores de luz é importante observar a relação estrutural entre os materiais escolhidos. O parâmetro de rede entre os dois deve ser próximo, pois a discrepância entre eles causa defeitos, os quais podem ser centros não-radiativos [5].

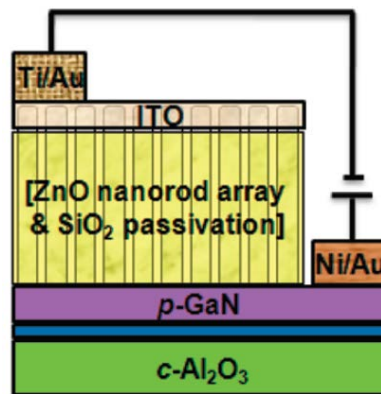


Figura 10. Representação esquemática de um LED baseado em nanofios de ZnO. Retirado de [60].

2.5.2 Células solares

Células solares são uma fonte promissora de energia por prover uma energia limpa e renovável e por isso tem sido estudada nesses últimos anos [14,61,62].

Nanofios de ZnO podem ser utilizados para a fabricação desses dispositivos, pois quando verticalmente orientados e monocristalinos, coletam rapidamente os portadores gerados no dispositivo. Além disso, fornecem um caminho direto do ponto de fotogeração para o substrato condutor, contribuindo para a redução das perdas por recombinação [63].

Uma das maneiras de construir uma célula solar utilizando nanofios de ZnO é a célula solar por corante sensível. Nesse dispositivo, moléculas orgânicas (corante sensível) são adsorvidas pela superfície dos nanofios e, em seguida, é adicionado um líquido eletrolítico contendo I⁻/I₃⁻ redox, o qual penetra entre as nanoestruturas recobertas (Figura 11) [63].

Nesses dispositivos fotovoltaicos o transporte eletrônico é muitas ordens de grandeza maior que em um material policristalino. Entretanto, devido ao aumento da superfície dos nanofios quando comparados aos filmes finos, há um aumento na recombinação de portadores, o que influencia na redução da eficiência da célula solar [63].

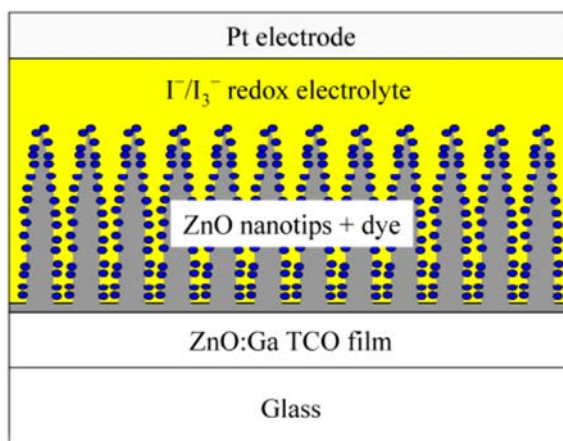


Figura 11. Representação de uma célula solar com corante sensível baseada em nanofios de ZnO [63].

2.5.3 Sensores Biológicos e de Gás

Do aspecto de sensoriamento, as nanoestruturas são mais sensíveis que um filme fino. Elas possuem uma alta razão superfície-volume, resultando em uma maior quantidade de átomos a participarem das reações superficiais. Também possuem o raio da ordem do comprimento de Debye (λ_D), o que implica que as propriedades eletrônicas do nanofio serão influenciadas pela superfície do mesmo, resultando em uma melhora na seletividade e sensibilidade da nanoestrutura. Além disso, semicondutores óxido metálicos possuem boa estequiometria, um alto nível de cristalinidade e são de fácil integração com dispositivos de medidas convencionais [9,64].

Os nanofios são muito sensíveis ao ambiente, pois possuem diâmetro comparável ao tamanho das espécies químicas e/ou biológicas a serem sensoriadas [65]. Um dos principais parâmetros dos nanofios é a seletividade. Ela pode ser modulada através da mudança de tensão aplicada, temperatura de operação ou ainda através da funcionalização da superfície (Figura 12) [63,65].

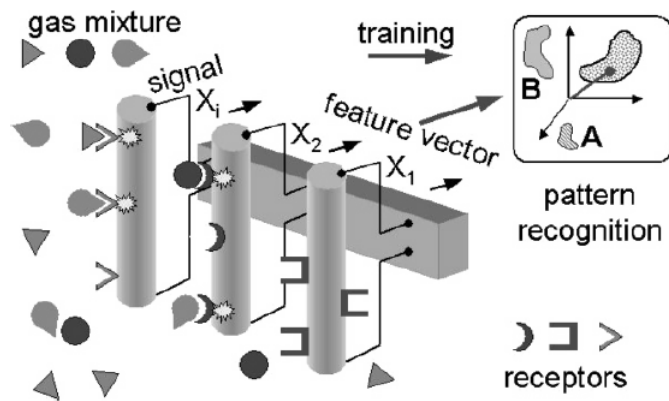


Figura 12. Representação esquemática de um “nariz eletrônico”, onde a superfície dos nanofios está funcionalizada com receptores para certos tipos de gases [64].

Os V_O na superfície das nanoestruturas são doadores do tipo n e são eletricamente e quimicamente ativos. Esses defeitos podem adsorver moléculas aceitadoras de cargas, como NO_2 e O_2 . Os elétrons são, então, removidos da banda de condução, resultando em uma redução da condutividade (regime de depleção). Entretanto, quando a nanoestrutura entra em contato com moléculas que reagem com os átomos de oxigênio adsorvidos pela superfície, como CO e H_2 , elas os removem, levando a um aumento da condutividade do nanofio (regime de acumulação) [9,63]. Na Figura 13 há uma representação do processo descrito acima para um nanofio de SnO_2 [66].

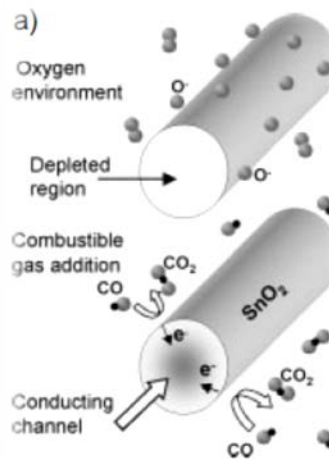


Figura 13. Adsorção e dessorção de espécies pela superfície de um nanofio de SnO_2 , similar à que ocorre em nanofios de ZnO [66].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Crescimento dos Nanofios

O crescimento de nanoestruturas pelo método vapor-líquido-sólido (VLS) foi desenvolvido por Wagner e Ellis em 1964, que cresceram nanofios de Si em substrato de Si com Au como catalisador [67].

O método VLS consiste em aquecer, em um forno convencional, o material precursor em pó até uma temperatura onde ocorre a transformação de fase desse material de sólido para vapor. Um fluxo gasoso transporta o vapor até uma zona de menor temperatura, onde estão localizados os substratos com sementes catalisadoras apropriadas. Cada semente será guia para o crescimento de uma única nanoestrutura e o nanofio terá o diâmetro similar ou igual ao da semente. As sementes metálicas absorvem o metal do vapor, formando uma liga metálica eutética e, após a supersaturação, o material-fonte é segregado para a interface entre a nanopartícula e o substrato, iniciando o crescimento. No mecanismo VLS padrão, a gota catalisadora mantém-se no topo do fio (Figura 14), propiciando o contínuo crescimento do mesmo. A nanoestrutura 1-D formada é cristalina e apresenta direção de crescimento no eixo rápido de síntese, pois essa é a direção de menor energia atômica de empilhamento. Em substrato cristalino os nanofios podem crescer epitaxialmente, dependendo das condições de ajuste das duas redes cristalinas. Em alguns casos é possível observar o crescimento de nanofios através de sementes catalisadoras que permanecem na base do fio, diferentemente do padrão estabelecido para o mecanismo VLS [6,67,68].

A escolha da semente metálica depende de vários fatores, dentre eles a formação da liga metálica eutética, a temperatura de deposição dos nanofios, as energias interfaciais da semente e substrato, coeficientes de distribuição e a inércia de formação dos produtos [67].

A nanoestrutura interrompe o crescimento quando todo o catalisador é consumido ou quando todo o material da fonte é consumido ou ainda quando a temperatura é reduzida até um valor onde não há a possibilidade de crescimento [68].

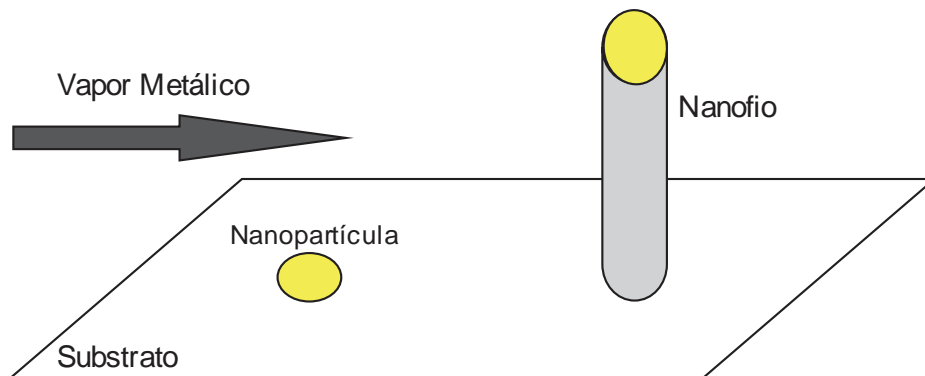


Figura 14. Representação esquemática do crescimento de um nanofio pelo método VLS.

Durante o crescimento, fatores como a temperatura, a pressão parcial de O_2 , a pressão da câmara de crescimento e o diâmetro da semente ou a espessura do filme catalisador influenciam o tipo de nanoestrutura que será formada, bem como os defeitos superficiais. Por exemplo, um ambiente em alta temperatura favorece as vacâncias de oxigênio, enquanto que uma atmosfera rica em vapor de zinco favorece os defeitos de zinco intersticial [15].

Um dos objetivos desse trabalho é encontrar uma condição de crescimento na qual o resultado seja apenas estruturas tipo nanofios e, além disso, que estes estejam verticalmente alinhados. Desse modo, alguns parâmetros de crescimento foram variados, como a espessura do filme catalisador, fluxo de Argônio e O_2 durante o crescimento e também a temperatura de deposição.

Primeiramente como substrato para o crescimento dos nanofios de ZnO, foi utilizado safira *c-plane*. Sobre a safira, foram depositados, através de evaporação térmica a uma pressão de 10^{-6} Torr, filmes de Au nas espessuras de 1–4 nm.

Como reator para o processo de crescimento foi utilizado um forno tubular convencional de duas zonas com um tubo de quartzo. Também foi utilizada uma bomba de vácuo primária, um medidor de pressão tipo pirani e um medidor de pressão de membrana tipo cápsula para medidas até 25 mbar. O fluxo de gás no reator foi obtido através de um sistema de controle de fluxo via controladores de fluxo de massa, com precisão de $\pm 1\%$, e o uso de cilindros de gás Ar e O_2 de alta pureza.

Os nanofios de ZnO foram crescidos pelo método vapor-líquido-sólido (VLS). O material fonte é uma mistura de ZnO:grafite em pó, na proporção 1:1 de peso.

Aproximadamente 300 mg desse material são colocados na região central do forno, a uma temperatura de 900 °C. Os substratos de safira com o filme de Au ficam na extremidade do forno, em menor temperatura (880 – 790 °C), como mostra a Figura 15.

Antes de iniciar o processo de crescimento, o sistema é colocado em vácuo à pressão de base de 10^{-2} mbar. A pressão de deposição foi mantida em 2 mbar e o fluxo total de gás em 137 sccm, variando a quantidade relativa de Ar e O₂.

A 950 °C ocorre a reação carbotérmica da mistura ZnO:C_{grafite} (Figura 16), onde o óxido de zinco é reduzido a zinco vapor, fonte de síntese dos fios [5]. O tempo de crescimento foi fixado em 30 minutos. Ao fim desse intervalo de tempo, o fluxo de gás é invertido e os substratos são conduzidos a zonas de mais baixa temperatura, interrompendo a deposição.

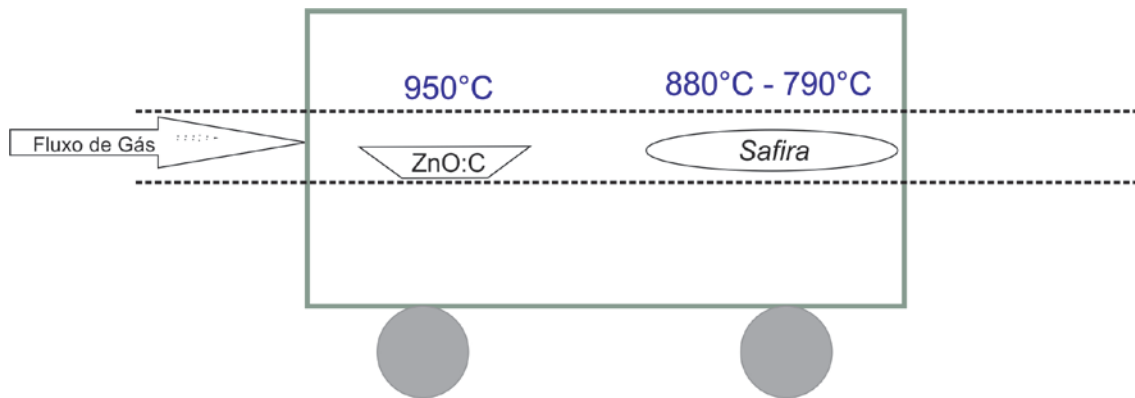


Figura 15. Representação do forno de duas zonas para crescimento dos nanofios de ZnO.

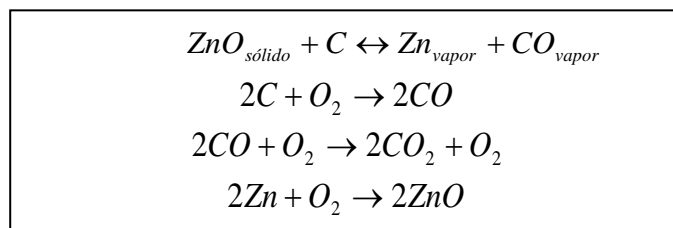


Figura 16. Reação Carbotérmica do ZnO.

3.2 Irradiação/Implantação de Íons

A implantação de íons é uma técnica muito utilizada para a dopagem de semicondutores. O processo de implantação de íons se dá a partir da ionização de átomos ou moléculas, sendo esses acelerados através de um campo elétrico e implantados no material. A colisão dos íons com os átomos do material transfere energia para o sólido, introduzindo defeitos na estrutura do cristal. Esses defeitos podem alterar as propriedades ópticas, magnéticas e também o comportamento elétrico. Os íons podem ser comumente acelerados com energia desde dezenas de keV até alguns MeV.

Com o objetivo de introduzir níveis de defeitos em nanofios de ZnO, esses foram irradiados com íons leves e pesados. Íons de He^+ foram acelerados com energia de 1,2 MeV nas doses de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} íons/cm², utilizando um acelerador de íons Tandetron, que opera com tensão máxima de 3 MV.

Amostras de nanofios de ZnO também foram irradiados com íons de Au^+ com energia de 30 keV nas doses de 10^{14} , 10^{15} e 10^{16} íons/cm², utilizando um acelerador de íons que opera com tensão máxima de 500 kV.

3.3 Deposição de SiO_2 via *Sputtering*

Para a deposição do filme de SiO_2 de espessura 100 nm sobre os nanofios de ZnO foi utilizado um sputtering da marca Perkin-Elmer 4450 com alvo de SiO_2 e diâmetro de 8 polegadas. Foi utilizado plasma de Ar à pressão de 6,7 mTorr e uma fonte de radiofrequência ajustada para a potência de 1 kW. A deposição foi feita à temperatura ambiente, com a amostra aterrada e a 10 cm do alvo, com tempo de deposição de 100 minutos.

3.4 Medidas de Fotoluminescência

A medida de fotoluminescência (PL) consiste em incidir um feixe de luz sobre um determinado material e coletar o sinal que é emitido pelo material como resposta a essa excitação.

Os elétrons da banda de valência da amostra absorvem a energia do feixe de luz e passam para níveis desocupados permitidos, criando pares de e-h no material. Após um determinado tempo ocorre o processo chamado de relaxação, onde o excesso de energia é cedido à rede cristalina através da emissão de fônons. Depois da relaxação os elétrons tendem a voltar ao seu estado original, que é o estado de mínima energia, recombinando com as lacunas. Essa transição pode ser radiativa, onde há a emissão de um fóton, ou pode ser não radiativa, sem emissão de fótons.

Se a emissão for radiativa, a análise das diferentes energias de emissão dos fótons fornece informações sobre os estados existentes dentro da banda proibida do material.

Para os nanofios de ZnO, as medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente foram realizadas em um sistema da empresa ACTON, que conta com um porta-amostras, um monocromador que pode ser ativado pelo computador através de um controlador e uma CCD modelo PIXIS 256BRUV para aquisição do espectro. Para excitar a amostra foi utilizado um laser CW de comprimento de onda 266 nm da marca Crylas, modelo FQCW 266 – 10.

O feixe de luz que sai do laser passa por um filtro de densidade neutra variável onde é possível ajustar a densidade de potência do feixe. Para as medidas de PL, a densidade de potência utilizada foi de 1,8 mW/mm². Na sequência, o feixe incide na amostra, fixada com um ângulo de 60° da abertura do monocromador. A amostra é fixada dessa maneira para que o feixe incidente não interfira nas medidas. Na entrada do monocromador, o espectro emitido pelos nanofios passa por um filtro passa baixa energia, cujo objetivo é bloquear as excitações com energia acima de 4,27 eV (290 nm).

Dentro do monocromador, o espectro passa por espelhos e grades de difração que são utilizadas para decompor o espectro emitido pela amostra. Para essas medidas foi

utilizada a grade de 1200 ranhuras/mm que tem *blaze* em 500 nm. A representação esquemática da medida de PL à temperatura ambiente pode ser observada na Figura 17.

Na Figura 18, estão às curvas de eficiência da grade de difração e da CCD utilizadas na medida de PL. Essas curvas de eficiência influenciam o espectro adquirido e foram contabilizadas no tratamento dos dados.

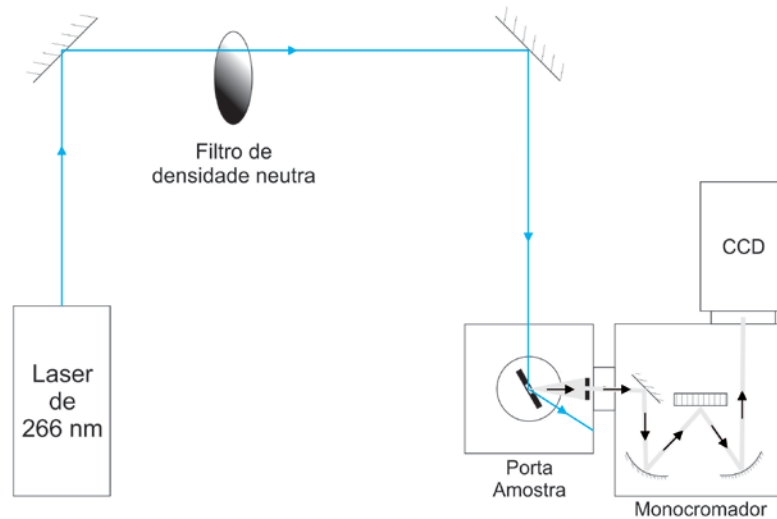


Figura 17. Representação esquemática da medida de PL à temperatura ambiente [69].

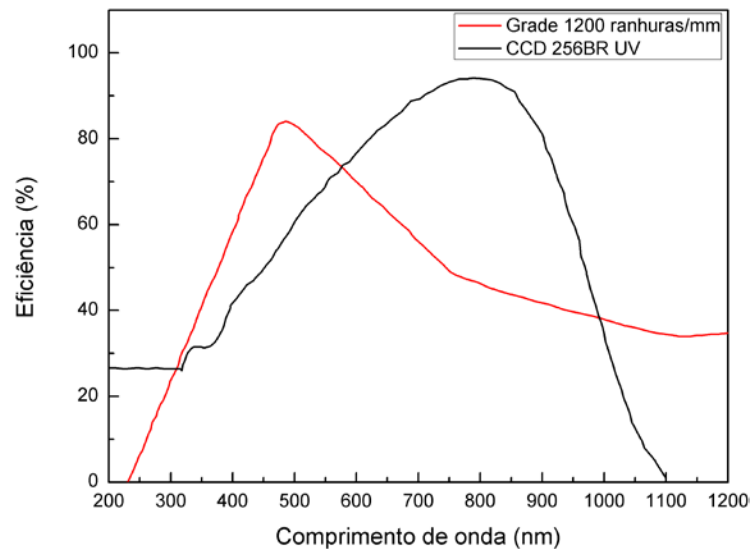


Figura 18. Curva de eficiência da grade de difração e da CCD utilizadas para adquirir os espectros de PL [69].

De maneira semelhante à medida de fotoluminescência à temperatura ambiente foi obtido o espectro de PL à temperatura variável dos nanofios de ZnO. Para tal medida, o porta amostras foi trocado por um criostato hermeticamente fechado, com janelas transparentes, modelo Janis Research CO. CCS-100/204, e a emissão da amostra foi coletada com o auxílio de uma fibra óptica com baixa absorção na região do UV. Duas lentes convergentes sequenciais foram colocadas antes da fibra com o objetivo de focalizar o feixe de luz. A representação esquemática do arranjo experimental pode ser observada na Figura 19.

Para melhorar o contato térmico entre a amostra e o criostato, a mesma foi fixada com presilhas metálicas. Antes de iniciar a medida, é feito um pré-vácuo com o auxílio de uma bomba de vácuo rotativa para evitar a condensação dos gases. A temperatura da amostra foi variada de 10 – 300 K com o auxílio de um controlador PID.

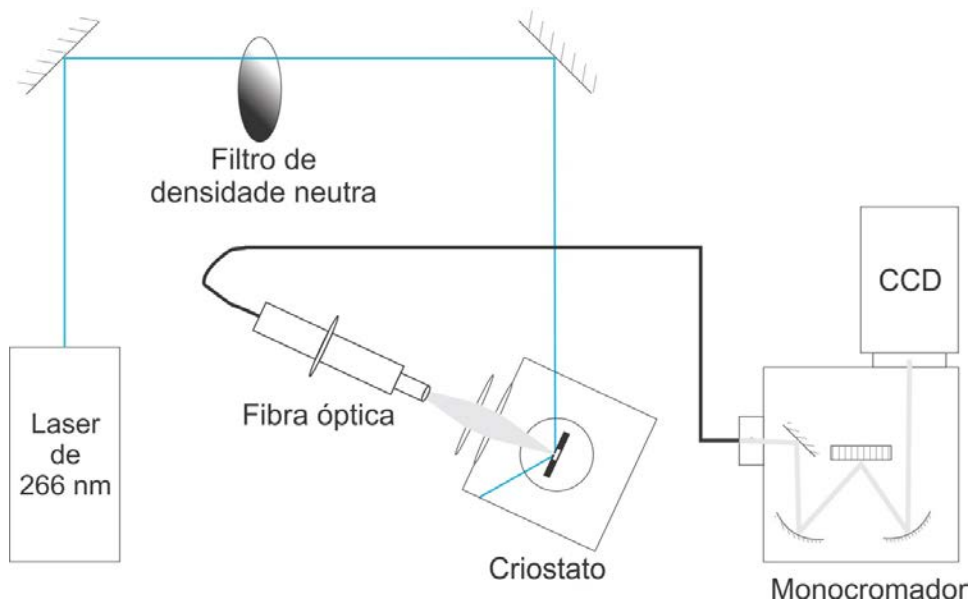


Figura 19. Representação esquemática da medida de PL à temperatura variável [69].

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar os nanofios e estruturas crescidas. Através dessa técnica, é possível obter informações sobre a topografia, composição química, dentre outras propriedades.

O MEV consiste em incidir um feixe de elétrons acelerados e focalizados sobre a superfície de uma amostra, obtendo a contagem de elétrons secundários ou retroespalhados originários de um determinado ponto da amostra. Através de defletores, o feixe faz uma varredura sobre uma área da amostra e o sinal de detecção correspondente é transformado em uma imagem bidimensional X-Y. Informações topográficas são comumente obtidas, assim como dados analíticos via geração de raios-X característicos. As principais interações do feixe de elétrons são o espalhamento elástico e o inelástico [70].

Um espalhamento elástico ocorre quando um elétron colide com um átomo e há apenas uma variação no sentido e direção da trajetória do elétron, de modo que a perda de energia seja desprezível. Formalmente, a energia mecânica do sistema (elétron e centro espalhador) é conservada. Nos microscópios de varredura, elétrons retroespalhados através de espalhamentos elásticos podem ser detectados. Esses elétrons carregam informações sobre a cristalografia do material e sobre a composição química do mesmo, uma vez que a probabilidade de espalhamento é dependente do número atômico do átomo espalhador [70].

Já um espalhamento inelástico ocorre quando a colisão resulta na perda de energia mecânica do sistema. Diferentes processos inelásticos podem acontecer, tais como ionização, excitação inter/intrabanda, geração de fônons e plasmons, etc. Nos microscópios de varredura, utilizam-se os elétrons secundários (originados via processo de ionização) para se obter imagens topográficas da superfície da amostra [70]. A geração de raios-X via recombinação em níveis eletrônicos de caroço também possibilita obter-se informações sobre composição química da amostra, através da coleta e análise de espectros de energia de raios-X (EDS).

Neste trabalho foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura JEOL modelo JSM 6060, com tensão de aceleração de 10 kV, o ZEISS modelo EVO MA 10 com tensão de operação 10 kV e Auriga FEG.

3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Uma das principais técnicas para caracterizar nanoestruturas é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM, em inglês), na qual uma amostra de espessura fina, usualmente inferior a 100 nm, é atravessada por um feixe de elétrons acelerados.

A vantagem do TEM em relação à microscopia óptica é que o feixe de elétrons possui um comprimento de onda inferior que o comprimento de onda da luz visível, permitindo atingir resoluções atômicas. Resolução é a menor distância distinguível entre dois pontos e a menor distância de resolução é dada pelo critério de Rayleigh (δ), como mostra a Equação 7 [71]:

$$\delta = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\mu \cdot \text{sen}\beta} \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, μ é o índice de refração do meio e β é o semi-ângulo de abertura da lente magnificadora.

Um elétron pode se comportar como uma partícula ou como uma onda, de acordo com os princípios da Mecânica Quântica. Assim, seu comprimento de onda (λ) associado pode ser descrito em função do seu momentum (p) através da relação de de Broglie (Equação 8) [71]:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (8)$$

onde h é a constante de Planck, cujo valor é $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg} / \text{s}$.

O momentum p de uma partícula acelerada em um potencial V é dado pela Equação 9, onde e é a carga elétrica do elétron ($1,6 \cdot 10^{-10} \text{ C}$), m_0 é a massa do elétron ($9,31 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) [71].

$$p = \sqrt{2m_0eV} \quad (9)$$

Substituindo o momentum (Equação 9) na relação de de Broglie (Equação 8), temos que o comprimento de onda de um elétron acelerado é dado pela Equação 10 [71]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \quad (10)$$

Se o potencial é alto, o elétron apresenta um comportamento relativístico e a Equação 10 apresenta a seguinte correção, como mostrado na Equação 11 [71]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (11)$$

onde c é a velocidade da luz que é aproximadamente $3 \cdot 10^8 m/s$.

Em um microscópio eletrônico de transmissão, o feixe de elétrons é obtido através da emissão termiônica ou emissão de campo (*field emission*), ou fonte mista, sendo os elétrons acelerados por um potencial geralmente da ordem de dezenas de kV em vácuo. O feixe de elétrons acelerado passa por um sistema de lentes condensadoras e aberturas, possibilitando ajustar sua incidência na amostra, determinando o ângulo de convergência, intensidade e coerência. Na Figura 20 estão representadas as duas maneiras usuais de incidência do feixe: defocado (Figura 20 (A)) e paralelo (Figura 20 (B)). O feixe incidido paralelamente à amostra ilumina uma área maior da amostra e conseqüentemente com uma intensidade menor, enquanto que o feixe defocado ilumina uma região menor da amostra mas com uma intensidade de feixe maior [71].

Após interagir com a amostra, o feixe transmitido é focalizado por uma lente objetiva, formando a primeira imagem da amostra, levemente ampliada. A seqüência de lentes intermediárias e projetoras propiciam uma maior ampliação da imagem, projetando-a na tela do microscópio ou na câmera CCD para digitalização direta via computador. A imagem obtida pode corresponder a diferentes modos de contraste, massa-espessura, difração e fase. Aberturas da objetiva podem ser utilizadas para otimizar alguns contrastes (Figura 21 (B)) [71].

No caso da obtenção de padrões de difração, as lentes intermediárias e projetoras são alteradas de forma que o plano focal anterior a primeira imagem seja projetado na tela do microscópio. Neste caso, informações cristalográficas podem ser obtidas através da indexação de planos de difração (Figura 21 (A)) [71].

Neste trabalho, o modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) também foi utilizado. Neste caso, a imagem é obtida através da detecção de elétrons

espalhados localmente via interação coulombiana com núcleos atômicos da amostra. O feixe de elétrons incide de forma convergente na amostra e os elétrons espalhados são coletados por um detector anular de alto ângulo (HAADF – *high angle annular dark-field*). O feixe de elétrons percorre a superfície da amostra em uma rápida varredura. A imagem apresenta contraste fortemente dependente do número atômico dos átomos que constituem a amostra. Neste modo de operação, também é possível adquirir espectros de EDS ou EELS localmente.

As imagens de TEM dos nanofios de ZnO neste trabalho foram obtidas utilizando dois microscópios de transmissão. Um dos microscópios é do modelo JEOL JEM 2010, operando em tensão de 200 kV e outro é o microscópio TITAN 80-300 da FEI, operado em tensão de 300 kV.

Para obter nanofios de ZnO para microscopia, esses foram dispersos em álcool isopropílico e foram pingados sobre *grids* próprios para esse fim.

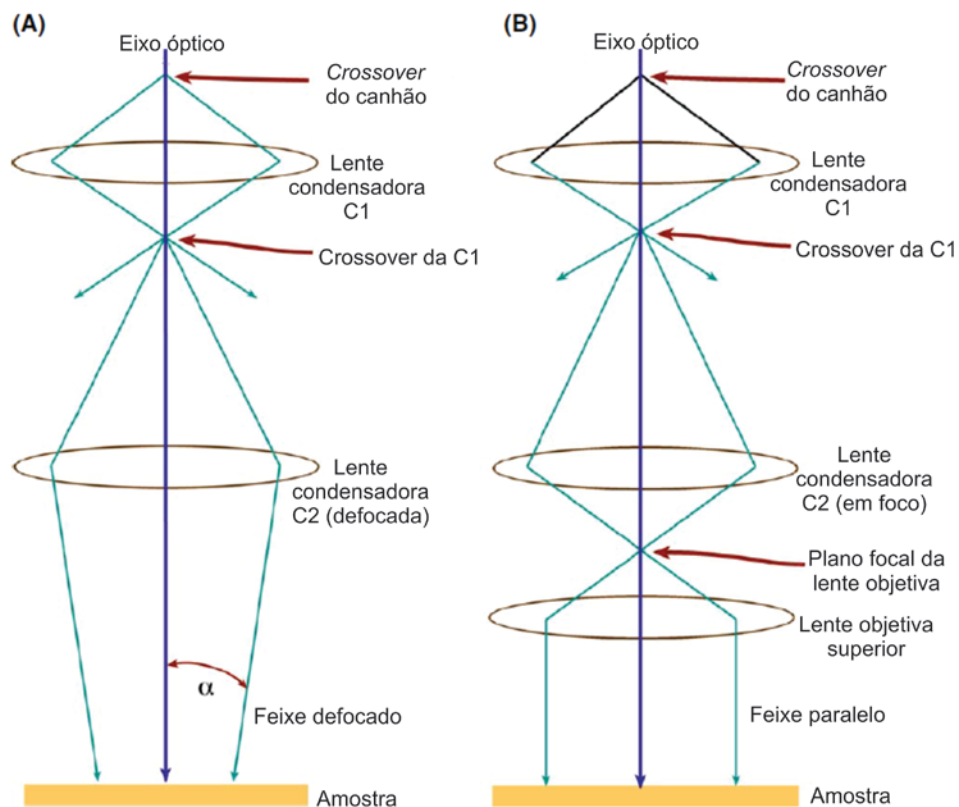


Figura 20. O feixe de elétrons acelerado pode incidir na amostra (A) defocado e (B) paralelo [71].

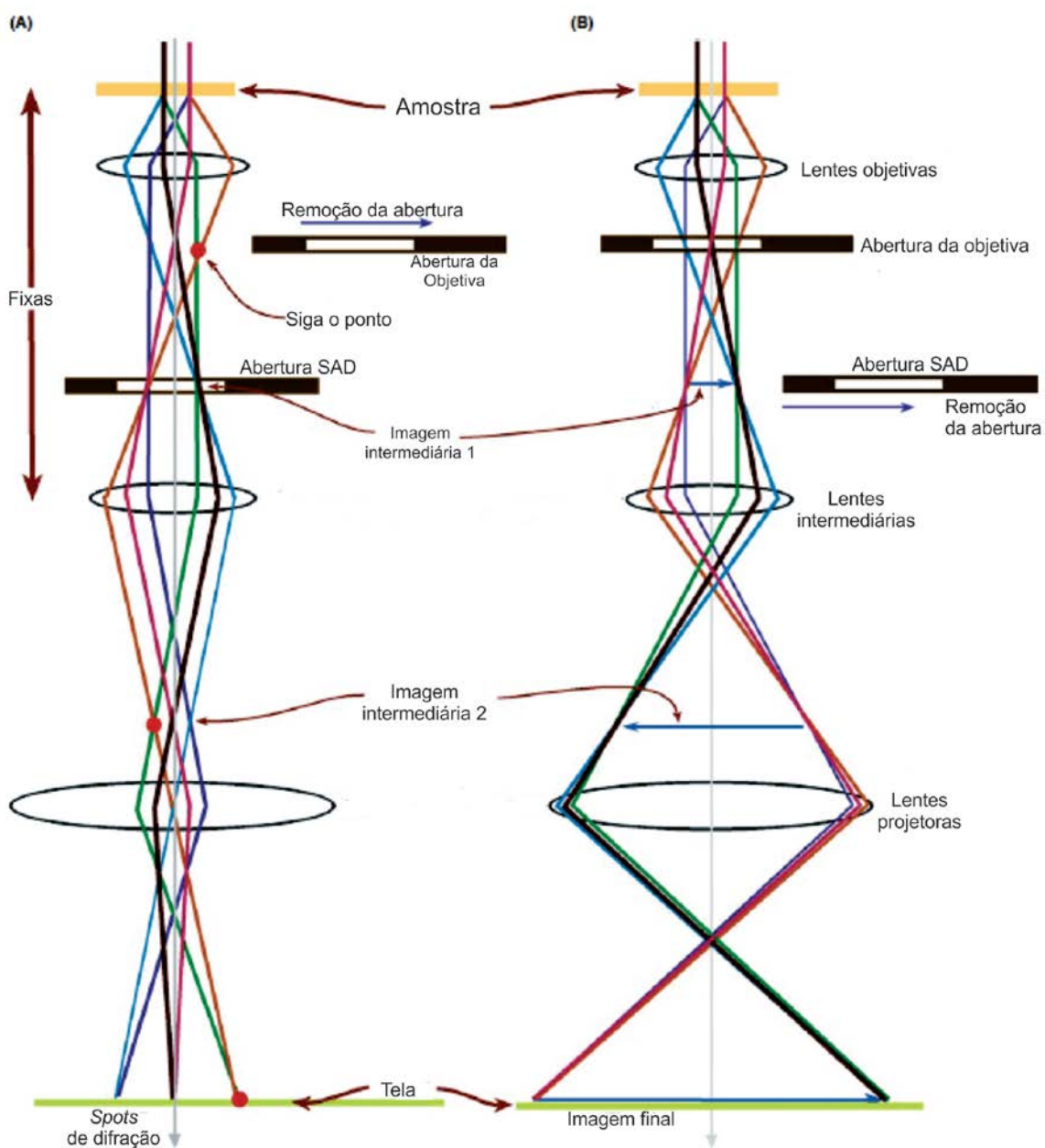


Figura 21. Esquema simplificado dos dois modos de operação básicos do TEM: (A) modo difração e (B) modo imagem [71].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Crescimento dos Nanofios

Um dos objetivos deste trabalho é a otimização da síntese de nanofios de ZnO verticalmente alinhados e em alta densidade, visando ao posterior uso dos mesmos em aplicações de nanosensoriamento. O controle da síntese de nanoestruturas é crucial para a utilização efetiva das mesmas em diversas aplicações. Cabe observar que variações na síntese dos nanofios podem implicar na variabilidade de características físico-químicas dos mesmos. Pequenas diferenças de densidade de defeitos nativos na estrutura cristalina dos fios podem alterar significativamente suas propriedades ópticas e elétricas, por exemplo. Sendo assim, a reprodutibilidade da síntese torna-se um objetivo fundamental e primário para a utilização e estudo dos nanofios de ZnO. Com esse objetivo, foram realizados vários crescimentos de nanofios de ZnO, mantendo fixa a pressão de deposição em 2 mbar e variando a proporção de Ar e O₂, tal como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Fluxos de Ar e O₂ utilizados para determinar as condições ideais de crescimento dos nanofios de ZnO com pressão de deposição de 2 mbar.

<i>Fluxo Ar (sccm)</i>	<i>Fluxo O₂ (sccm)</i>
137	0
134	3
131	6
123	14
109	28

Um dos pontos fundamentais na obtenção das amostras desejadas é a cinética de saturação de vapor durante o crescimento das estruturas. Tal cinética está fortemente relacionada com as pressões parciais de vapor de Zn e gás oxigênio dentro do tubo de reação.

Essas variáveis são, por outro lado, diretamente ligadas à temperatura de crescimento, podendo propiciar a síntese ou não de nanofios.

A Figura 22 apresenta imagens de MEV de amostras de nanofios crescidas em diferentes condições de temperatura e fluxo relativo de gás Ar e O₂ para substratos de safira, previamente recobertos com filme de Au de 4 nm de espessura.

Os nanofios crescidos com 100% do fluxo gasoso de Ar são pequenos, pouco densos e crescem sobre uma base de nanoparedes percoladas para todas as temperaturas de crescimento. Os fios obtidos desse crescimento não atendem o interesse desse trabalho.

Os nanofios crescidos com 134 sccm de Ar e 3 sccm de O₂ apresentam bom crescimento na temperatura de 850 °C. Para as demais temperaturas, as nanoestruturas obtidas não são satisfatórias.

A terceira condição de crescimento foi com 131 sccm de Ar e 6 sccm de O₂ e os nanofios obtidos são alinhados e densos. À temperatura de 880 °C, os fios são desalinhados.

Já o crescimento com 123 sccm de Ar e 14 sccm de O₂ mostrou-se ideal, produzindo fios longos, alinhados e densos nas temperaturas de crescimento de 850 °C e 860 °C. O substrato que esteve na região de 780 °C mostra fios muito curtos e a 880 °C fios longos entretanto parcialmente desalinhados.

O último crescimento foi utilizando um fluxo de 109 sccm de Ar e 28 sccm de O₂. A 780 °C o crescimento de nanofios foi inexistente, observando apenas a formação de nanoestruturação sobre o substrato. Para as demais temperaturas os fios obtidos apresentaram maior grau de desalinhamento, e não uniformidade, quando comparados com os dois crescimentos anteriores. Analisando as imagens de MEV desse lote de crescimentos, as melhores nanoestruturas foram obtidas a partir dos crescimentos com 131 sccm de Ar e 6 sccm de O₂ nas temperaturas de crescimento de 850 °C e 860 °C e com 123 sccm de Ar e 14 sccm de O₂ nas mesmas temperaturas de crescimento. Também observamos que, em todos os crescimentos, houve a formação de um filme nanoestruturado de ZnO entre as bases dos nanofios sintetizados, tal como já foi observado na literatura [10].

Um segundo lote de crescimento foi realizado utilizando o filme catalisador de 1 nm de Au. As mesmas condições dos crescimentos anteriores foram utilizadas, entretanto não foram crescidos nanofios à temperatura de 880 °C. As imagens de MEV podem ser observadas na Figura 23.

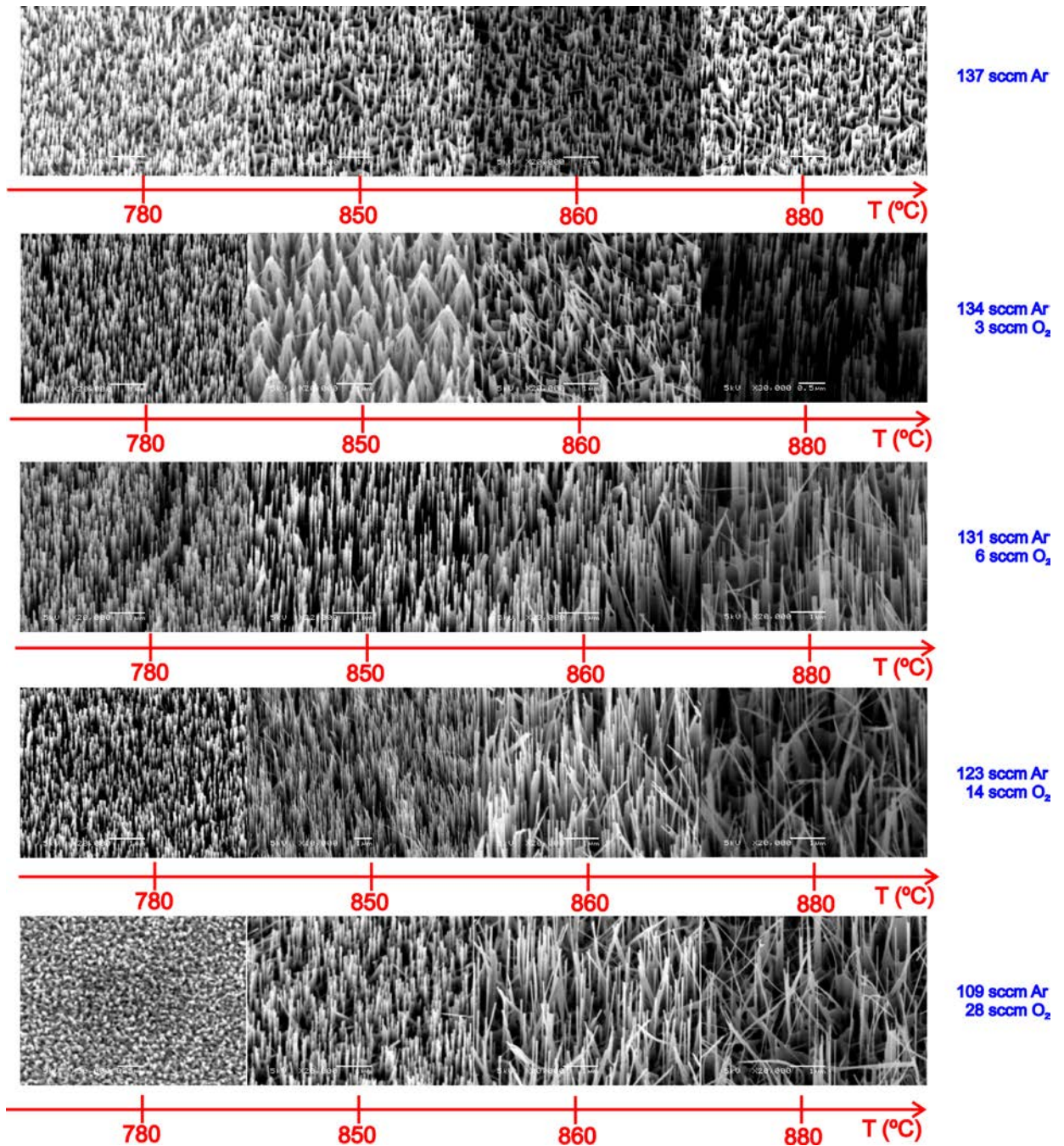


Figura 22. MEV dos nanofios crescidos com diferentes fluxos de Ar e O₂ e em diferentes temperaturas.

No primeiro crescimento, onde o fluxo foi de 137 sccm de Ar, é possível observar novamente o crescimento de uma estrutura percolada de nanoparedes com alguns nanofios. Esse tipo de nanoestrutura não é o alvo do atual trabalho. Quando o fluxo gasoso é composto

por 134 sccm de Ar e 3 sccm de O₂ é possível observar uma maior quantidade de fios em relação ao crescimento anterior, entretanto a formação de nanoparedes permanece.

As nanoestruturas crescidas com 131 sccm de Ar e 6 sccm de O₂ apresentam fios alinhados e em alta densidade apenas para o crescimento à temperatura de 850 °C. O quarto crescimento, com 123 sccm de Ar e 14 sccm de O₂ apresentou fios longos, alinhados e alta densidade para as temperaturas de 850 °C e 860 °C, enquanto que no substrato a 780 °C cresceu apenas um filme granulado de ZnO.

O último crescimento foi realizado com 109 sccm de Ar e 28 sccm de O₂ e em todas as temperaturas de deposição o resultado do crescimento foi um filme granular de ZnO.

As amostras do segundo lote de crescimento foram submetidas a experimentos de fotoluminescência em temperatura ambiente, como descrito na Seção 3.4. Observa-se, na Figura 24, que as amostras crescidas com fluxo de 10% de O₂ (14 sccm) apresentam maior intensidade de emissão na banda de defeitos, comparadas com as outras amostras. É possível que essa concentração de oxigênio durante o crescimento esteja favorecendo a formação dos defeitos que originam a emissão na região do verde, tal como discutido em [14,22]. Observa-se também que a intensidade de emissão é fortemente reduzida nas amostras com baixa densidade de nanofios, tais como nos crescimentos com 0 e 20% de O₂ (28 sccm).

Assim, conclui-se que as condições que apresentaram melhores fios em termos de comprimento, densidade e alinhamento, bem como intensidade de emissão fotoluminescente foram aqueles crescidos com fluxo de 123 sccm de Ar e 14 sccm de O₂ e temperaturas de deposição de 850 °C e 860 °C, optando-se por espessura de filme catalisador de 1 nm de Au.

Sendo assim, todos os nanofios utilizados nas etapas posteriores de desenvolvimento deste trabalho foram crescidos nas condições otimizadas: pressão de deposição de 2 mbar, fluxo total de 137 sccm, sendo 123 sccm de Ar e 14 sccm de O₂, e substrato recoberto com filme catalisador de Au de 1 nm de espessura.

A partir dos experimentos de otimização da síntese de nanofios de ZnO, foram estabelecidas condições padrões para os crescimentos posteriores. A Tabela 4 resume as variáveis padrões estabelecidas.

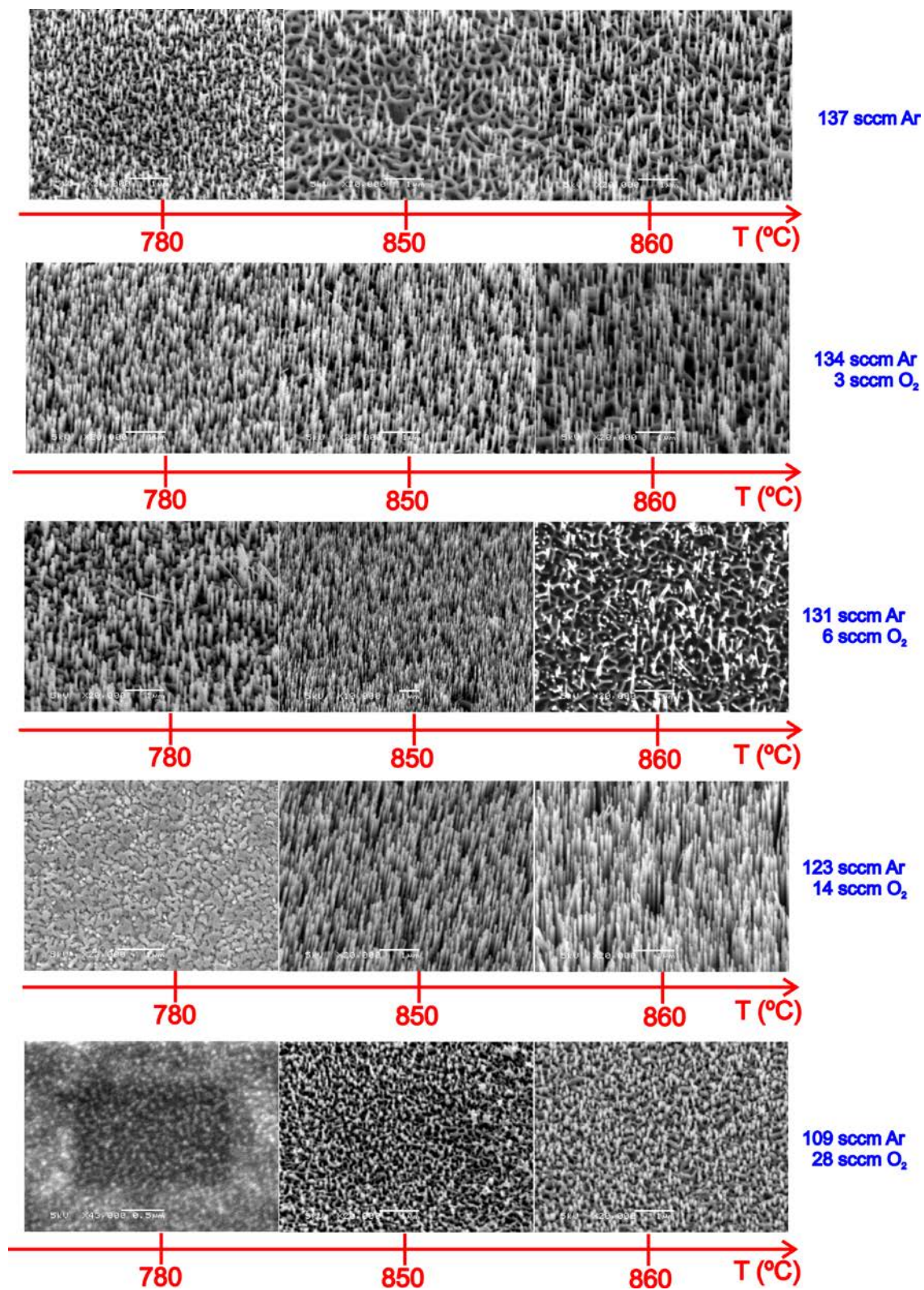


Figura 23. Imagem de MEV das amostras crescidas com filme de Au de 1 nm.

Tabela 4. Condições padrões de crescimento dos nanofios de ZnO.

Pressão de deposição	2 mbar
Temperatura de Crescimento	850-860 °C
Fluxo de gás	123 sccm Ar 14 sccm O ₂
Filme catalisador	1 nm de Au

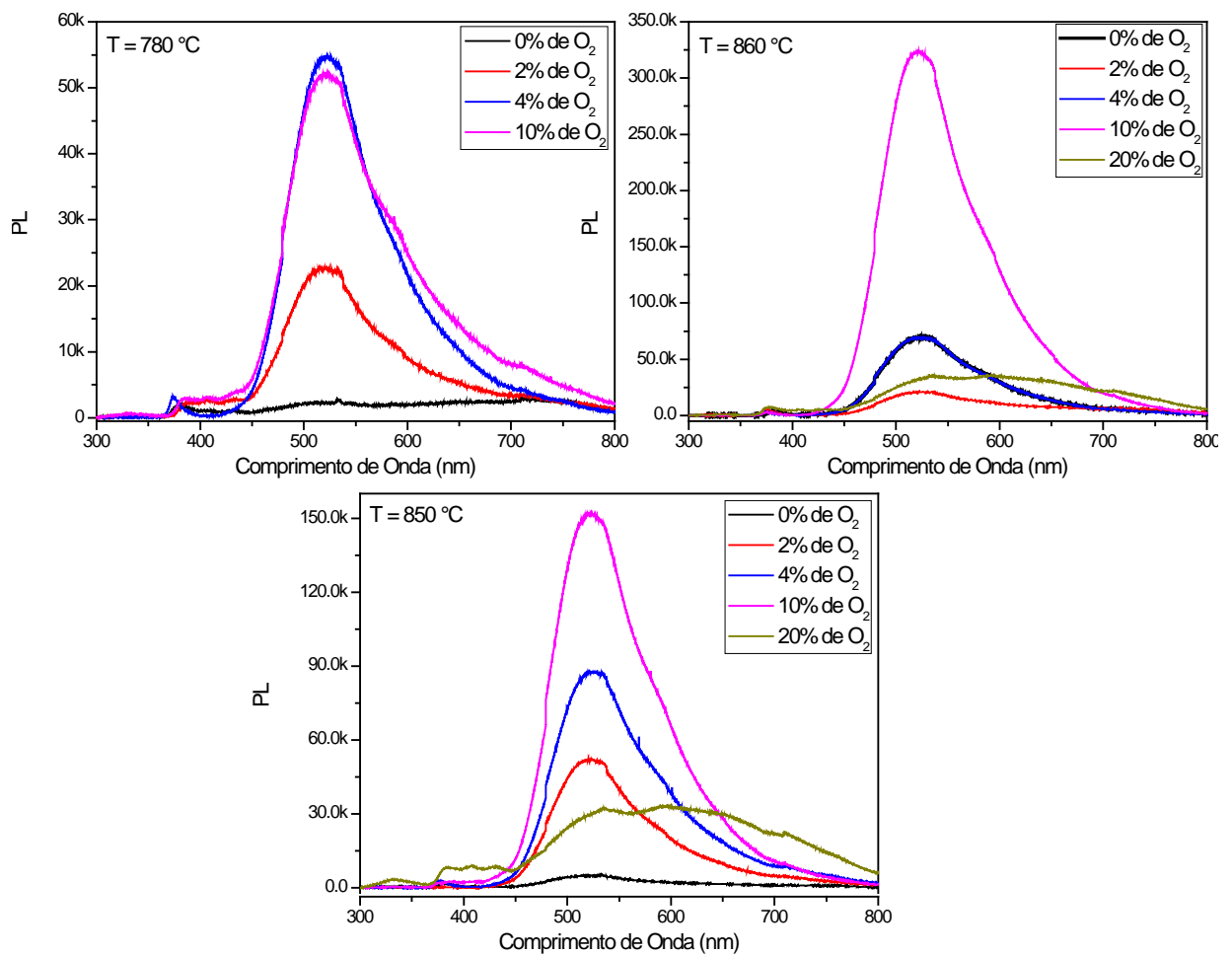


Figura 24. Espectro de PL dos nanofios crescidos nas temperaturas de 780 °C, 850 °C e 860 °C em diferentes fluxos de O₂.

4.2 Caracterização dos Nanofios de ZnO

Diversas amostras foram sintetizadas a partir do processo padrão de crescimento. Os experimentos mostraram reprodutibilidade da síntese. Os nanofios crescidos nas condições padrões sobre substrato de safira *c-plane* foram caracterizados por MEV, TEM, STEM, EDS, EELS e PL. Os nanofios como crescidos são verticalmente alinhados, possuem comprimento aproximado de 4 μm e diâmetro aproximado de 40 nm. Na Figura 25 podemos observar uma imagem de MEV de uma amostra padrão como crescida.

A amostra padrão foi submetida à medida de PL à temperatura ambiente, como mostra a Figura 26. O espectro de fotoluminescência desses nanofios é composto por duas bandas de emissão, centradas em 377 nm ($\sim 3,29$ eV) e em 520 nm ($\sim 2,38$ eV). A emissão na região do UV é devida ao *band gap* e às transições excitônicas do material enquanto que a banda centrada na região da luz verde é devida à transições entre defeitos pontuais presentes na nanoestrutura, como já explicado anteriormente.

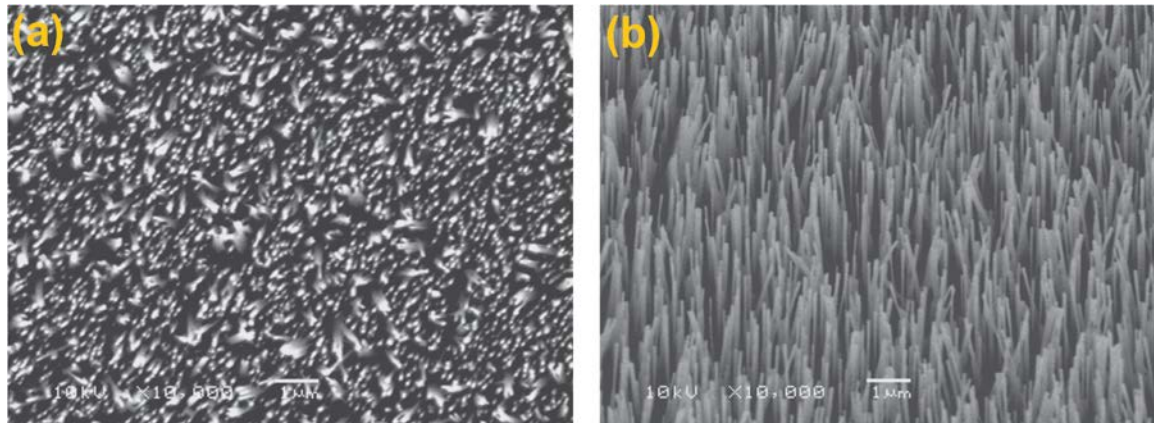


Figura 25. MEV dos nanofios como crescidos. Em (a) visão superior e (b) inclinada 30° em relação à normal.

A amostra padrão também foi submetida à medida de fotoluminescência à temperatura de 12 K, como mostra a Figura 27. Nessa temperatura é possível observar emissões bem definidas devidas aos defeitos presentes na nanoestrutura (banda de emissão no visível) e às emissões devido às transições excitônicas (banda de emissão no UV).

No inset da Figura 27 está apresentada a emissão na região do UV dessa amostra (2,9 – 3,4 eV). É possível observar quatro picos bem definidos: em 3,35 eV, que é devido à transição de éxcitons livres no ZnO; em 3,21 eV, pico devido à transição entre éxcitons livres e fônons de 1ª ordem; um terceiro pico centrado em 3,15 eV correspondente à transição entre éxcitons livres e fônons de segunda ordem; o quarto pico centrado em 3,04 eV que é devido a transições entre a banda de condução e o defeito de O_{Zn} [7,25,29,51].

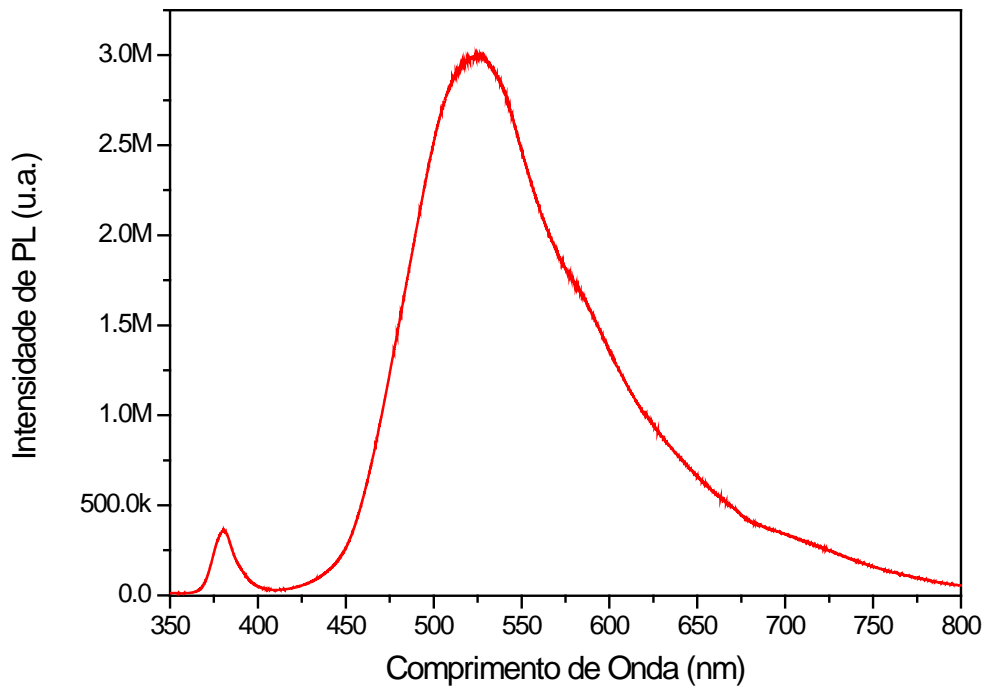


Figura 26. Espectro de PL à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO crescidos nas condições padrões.

Análises de TEM e STEM evidenciam a característica monocristalina dos nanofios. As Figura 28 e Figura 29 apresentam imagens de STEM-HAADF. Pode-se observar na Figura 28 um detalhe da extremidade superior de um nanofio. Análises de STEM da borda do nanofio em alta-resolução mostram o arranjo cristalino do nanofio alinhado ao eixo de zona [1-10]. A simulação da estrutura cristalina nesta direção também é apresentada. Nota-se que a direção de crescimento do nanofio é $\langle 001 \rangle$. A Figura 30 apresenta a análise FFT da microscopia em alta-resolução apresentada na Figura 29. Pode-se observar o caráter monocristalino da estrutura, bem como o padrão característico de uma estrutura hexagonal.

Os planos (002) e (004) seguem a direção de crescimento do nanofio. A indexação dos planos no padrão da FFT foi realizada com o auxílio do software CrystalKit, através da simulação dos padrões de difração do cristal de ZnO em diferentes orientações.

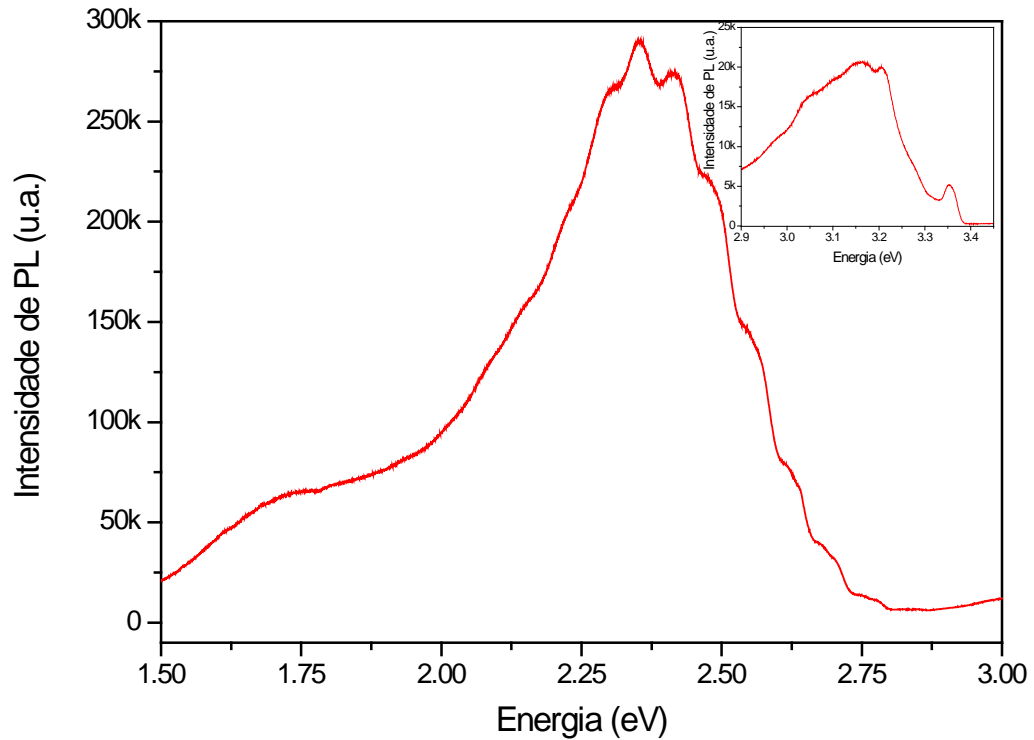


Figura 27. Espectro de PL à temperatura de 12 K da amostra padrão como crescida. No *inset*, detalhe da região de emissão no UV.

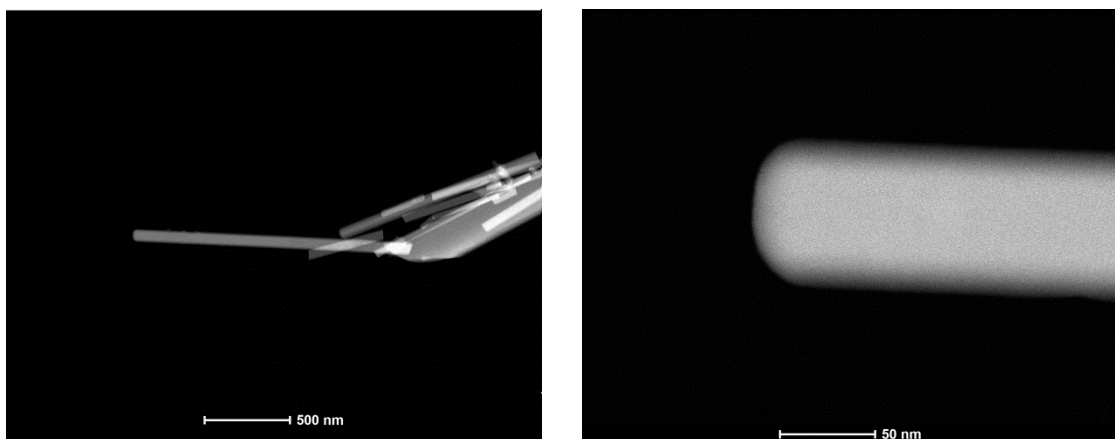


Figura 28. Imagens de STEM de nanofio de ZnO sobre grid de microscopia; imagem com baixa magnificação e detalhe da extremidade superior de um fio.

A Figura 31 apresenta uma imagem de TEM de um nanofio de ZnO e a correspondente imagem de difração de elétrons por feixe convergente (do inglês, CBED), adquirida com um semiângulo de convergência do feixe de 4,6 mrad, como mostra a Figura 28 (b). A simulação desse padrão de difração (Figura 31 (c)), confirma que a polaridade do nanofio de ZnO crescido é tipo Zn.

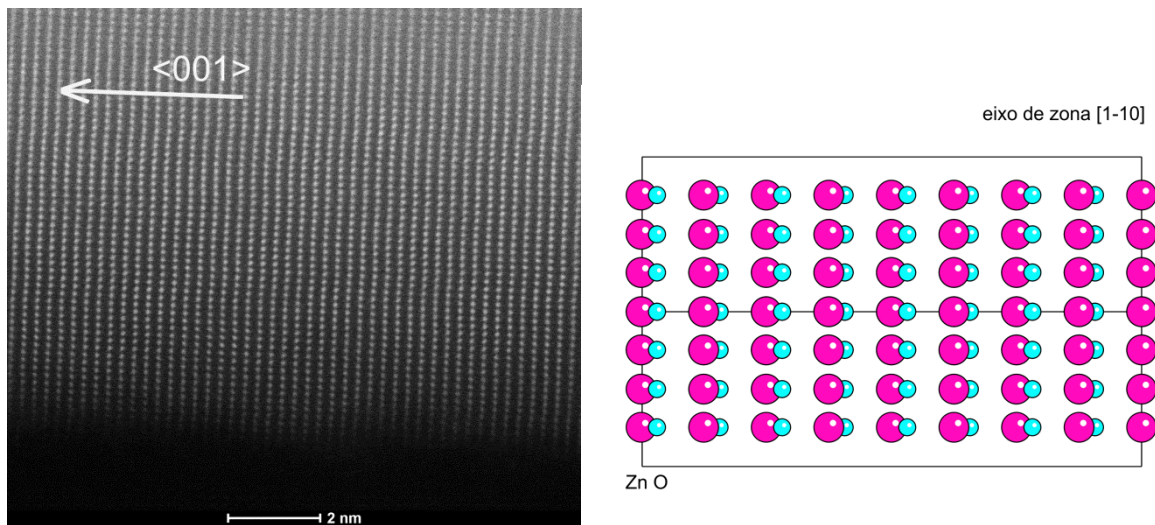


Figura 29. Imagem de STEM em alta resolução da borda de um nanofio de ZnO; observa-se a estrutura monocristalina do ZnO através do eixo de zona [1-10], bem como a direção $\langle 001 \rangle$ de crescimento. A estrutura simulada do cristal pode ser observada.

Finalmente, a Figura 32 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), onde é possível identificar dois defeitos planares do tipo stacking fault. Esse defeito formado durante o crescimento do nanofio é resultado da falha de empilhamento das células unitárias do cristal de ZnO [72]. O surgimento desse tipo de defeito provavelmente é devido ao excesso ou déficit de oxigênio durante o crescimento do nanofio e está ligado diretamente com o rearranjo dos átomos na superfície do fio. Esse defeito planar leva a um deslocamento da borda do cristal, como pode ser observado na Figura 32.

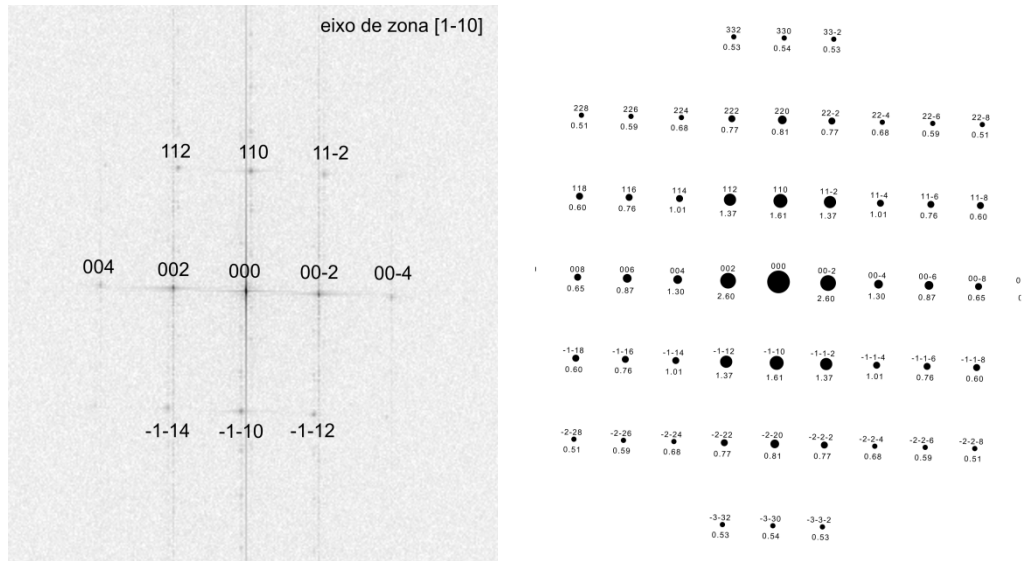


Figura 30. FFT da imagem de STEM de alta-resolução apresentada na Figura 29; observa-se o padrão da estrutura hexagonal alinhada ao eixo de zona [1-10]; o padrão de difração simulado apresenta a indexação dos respectivos planos observados nesta direção.

Análises químicas localizadas foram realizadas com o auxílio das técnicas de EDS e EELS. A Figura 33 apresenta o espectro de EDS adquirido no centro do nanofio. Evidenciaram-se os sinais característicos do O e o Zn. O sinal de Cu é proveniente do *grid* de microscopia usado como suporte para os nanofios. A Figura 34 mostra os espectros típicos de EELS para a borda K do oxigênio e L do Zn. A estrutura fina de borda é típica para a estrutura hexagonal de ZnO [73].

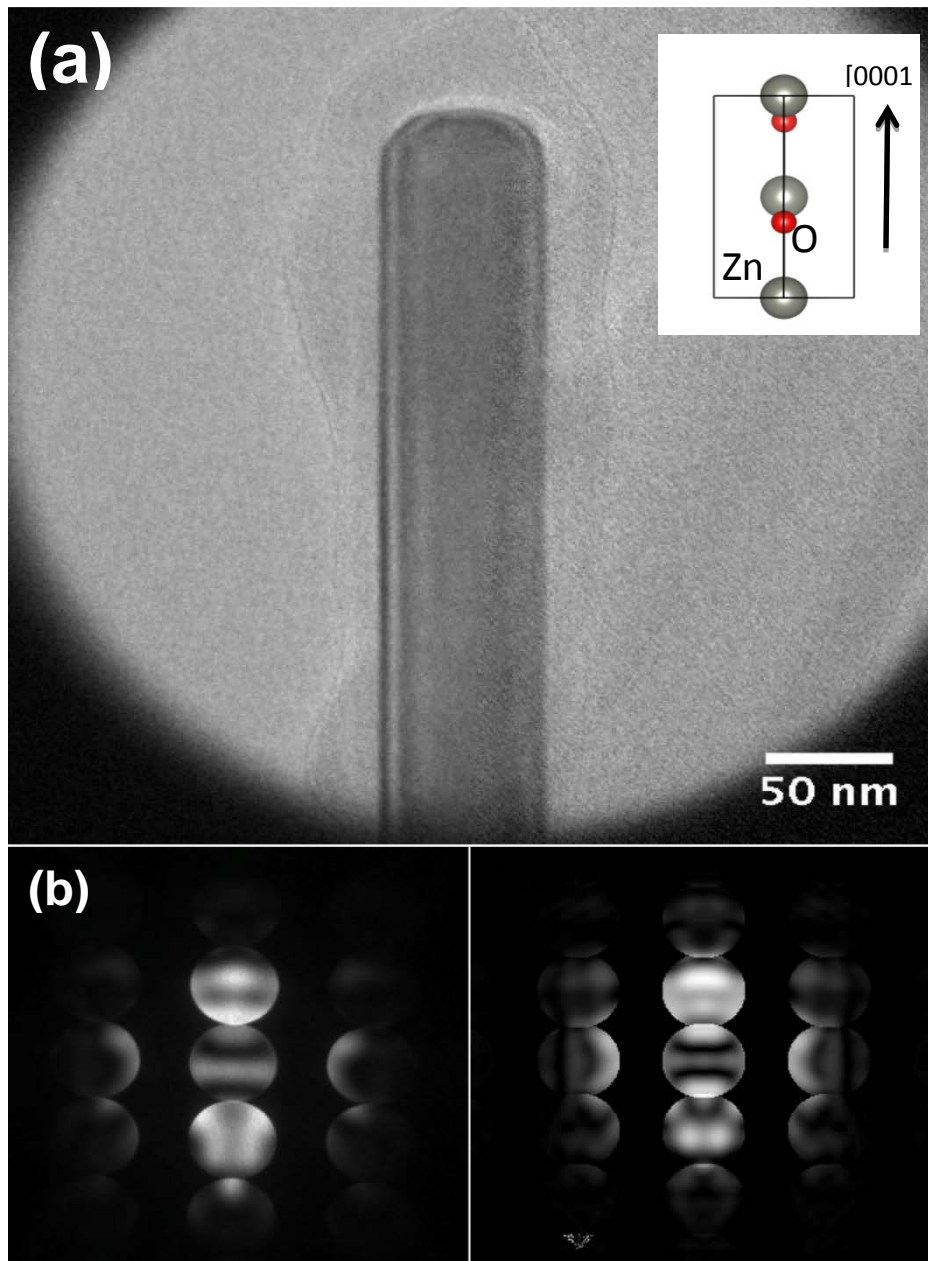


Figura 31. (a) Imagem de TEM de um único fio visto no eixo de zona [1100]. (b) Difração de elétrons de feixe convergente (CBED) desse mesmo fio e (c) simulação do padrão CBED confirmando que o fio é Zn-polar.

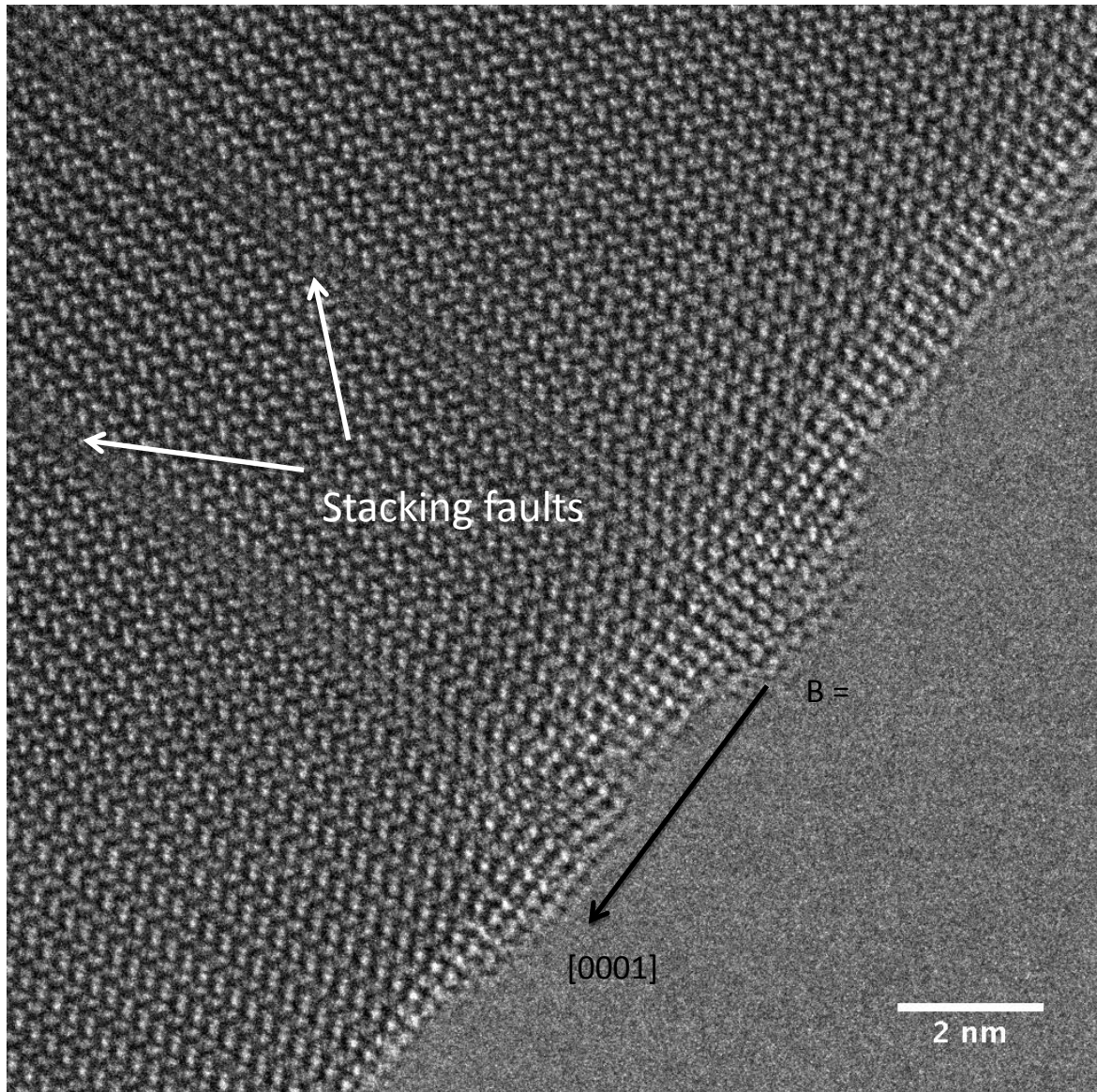


Figura 32. Imagem de HRTEM do nanofio de ZnO que identifica um defeito do tipo *stacking fault*.

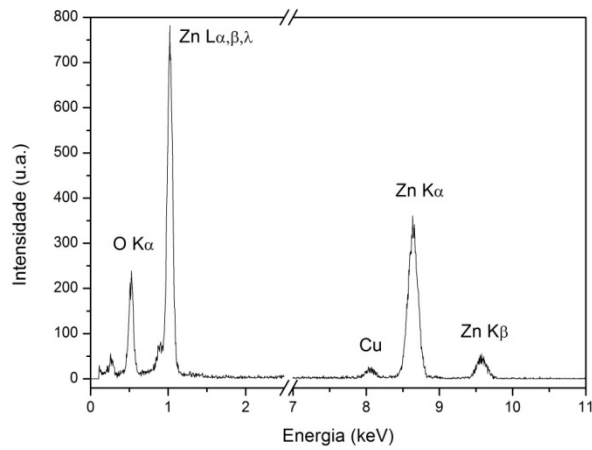


Figura 33. Espectro de emissão de raios-X característicos (EDS) do nanofio de ZnO mostrado na Figura 28 [73].

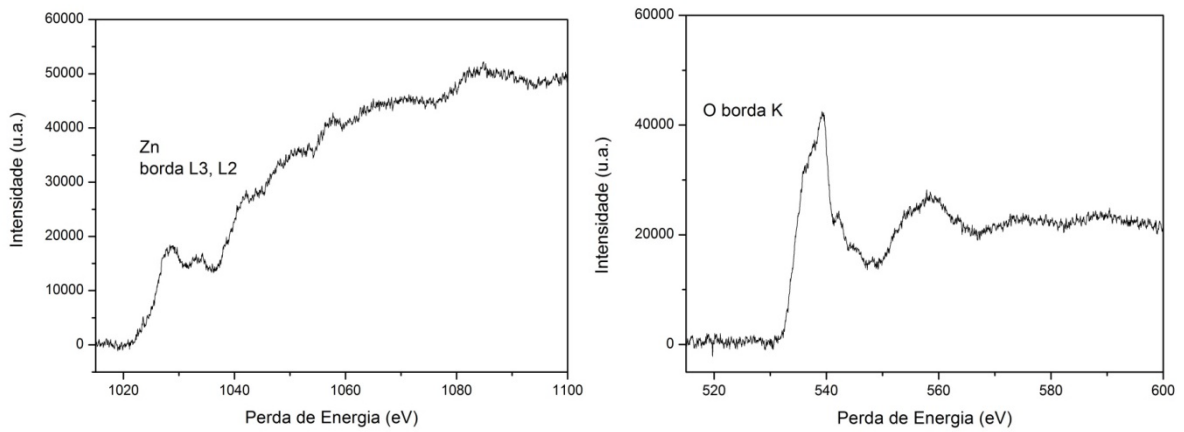


Figura 34. Espectros típicos de EELS do nanofio de ZnO mostrado na Figura 28. As bordas K do oxigênio e as bordas L2 e L3 do Zn são apresentadas [73].

4.3 Efeito do Recozimento nos Nanofios de ZnO

Nesta seção serão apresentados os resultados de fotoluminescência à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO recozidos em diferentes ambientes. Os nanofios de ZnO foram crescidos nas condições descritas na Seção 3.1 sobre substratos de safira *c-plane*. A amostra

como crescida foi dividida em cinco partes e cada parte individualmente foi submetida à recozimento durante 1 hora, como descrito na Tabela 5.

As medidas de PL à temperatura ambiente dos nanofios antes e após o recozimento podem ser observadas na Figura 35. Após o recozimento da amostra em vácuo, argônio e *forming gas*, a emissão radiativa é reduzida drasticamente quando comparada com a amostra como crescida. Tal resultado poderia indicar uma desorção de material a partir de sítios de defeitos na superfície e/ou a geração de defeitos não radiativos [40], propiciando a diminuição de processos fotoluminescentes. Por outro lado, tal efeito não é observado no recozimento em oxigênio, em que a intensidade de emissão radiativa apresentou um pequeno aumento. Através da normalização dos espectros pelo pico de emissão UV, pode-se inferir sobre a concentração relativa de defeitos radiativos. Nesta análise, Figura 36, os resultados indicam um aumento relativo da banda de defeitos dos nanofios quando tratados em vácuo e, principalmente, Ar. Nestes casos, os possíveis processos de desorção de espécies atômicas na superfície estariam contribuindo para o aumento na concentração de defeitos, possivelmente pela desorção de oxigênio em sítios de defeitos. Contrariamente, os tratamentos em atmosfera de O₂ e *forming gas* proporcionaram uma pequena diminuição relativa da emissão no visível, sugerindo a presença de mecanismos de passivação de defeitos. No caso do tratamento em *forming gas*, a passivação parece não ter evitado os processos de desorção de espécies atômicas durante o tratamento, embora o resultado final seja uma superfície mais passivada.

Tabela 5. Condições de recozimento dos nanofios de ZnO.

<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Atmosfera</i>
$\sim 10^{-2}$	600	Vácuo
5	600	Argônio Oxigênio <i>Forming gas</i> (5% H ₂ e 95% N ₂)

Com o objetivo de analisar os possíveis defeitos predominantes que contribuem para a emissão na região do visível e sua dinâmica após o recozimento, os espectros de PL foram convertidos em função da energia de emissão e então deconvoluídos em gaussianas, como mostra a Figura 37. O centro de cada gaussiana foi relacionado com o possível defeito

predominante e, assim, foram estimadas as relações percentuais de intensidades correspondentes a esses defeitos, normalizando os valores pela intensidade do espectro da amostra como crescida. É importante salientar que os demais defeitos não estão descartados. Os ajustes apenas indicam a predominância de algum defeito. Os resultados estão relacionados na Tabela 10. Tal metodologia pode ser útil como uma indicação dos processos de migração, geração e passivação de defeitos, embora não possa ser utilizada como ferramenta para quantificação e determinação precisa dos defeitos existentes, uma vez que as intensidades e posições das diferentes componentes não podem ser univocamente associadas a defeitos descritos teoricamente. Além disso, diferentes probabilidades de população de determinados níveis tornam imprecisas as interpretações das concentrações de defeitos.

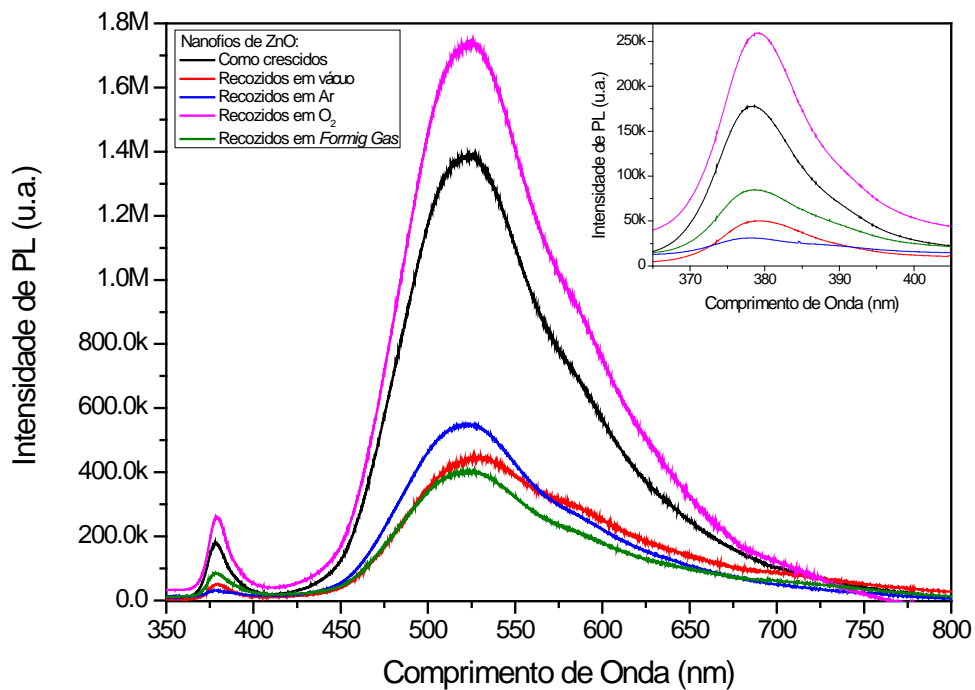


Figura 35. Espectro de PL à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO como crescidos (curva preta) e recozidos em vácuo (curva vermelha) e atmosferas de argônio (curva azul), oxigênio (curva rosa) e *forming gas* (curva roxa). No *inset*, detalhe da banda do UV.

Sendo assim, as análises sugerem que, como crescidas, as amostras apresentam a predominância dos defeitos de vacâncias de zinco e oxigênio intersticial. Após o recozimento em vácuo a concentração desses defeitos pode ser reduzida e a contribuição dos V_o para o

espectro de PL aumenta. É possível que o recozimento em vácuo esteja criando defeitos não radiativos, o que justificaria a redução na intensidade devido aos defeitos de vacância de zinco, além de promover a dessorção de oxigênio da amostra, contribuindo para uma redução na emissão por defeitos de oxigênio intersticial e criando vacâncias de oxigênio na amostra.

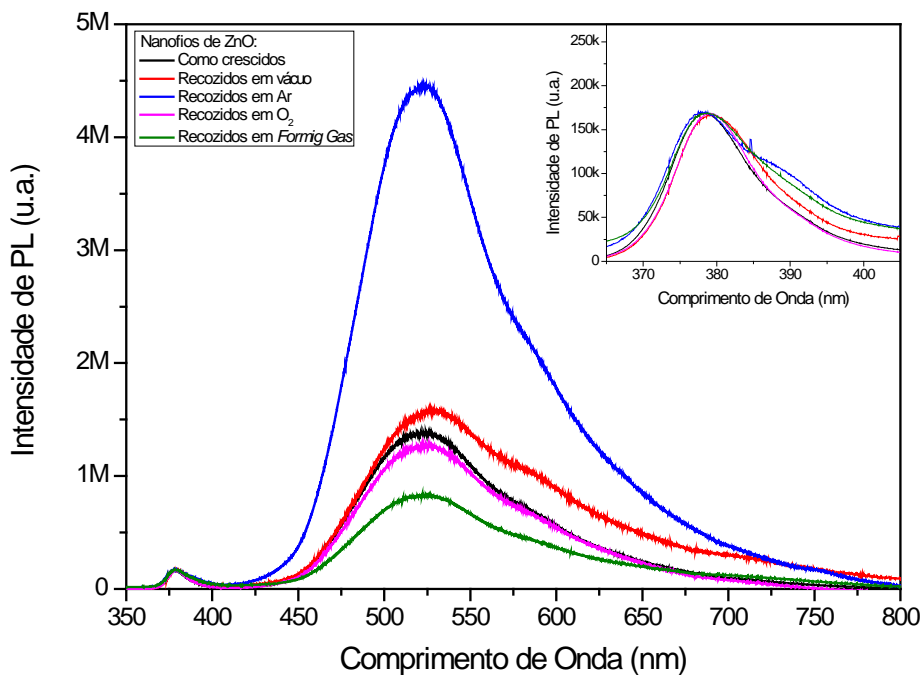


Figura 36. Espectro de PL à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO como crescidos e tratados termicamente, normalizados pelo emissão UV.

As principais contribuições para o espectro de PL dos nanofios recozidos em atmosfera de argônio são dos defeitos de oxigênio intersticial e vacâncias de zinco. Isso sugere que o recozimento em argônio está contribuindo para a formação de defeitos não radiativos, os quais contribuem para a redução da PL da amostra.

Quando recozidos em oxigênio, observa-se que a contribuição principal para o espectro de PL dessa amostra é devido aos defeitos de oxigênio intersticial. Esse resultado sugere que átomos de oxigênio são adsorvidos pelos nanofios de ZnO, contribuindo para um aumento considerável na concentração desses defeitos.

O espectro de PL dos nanofios recozidos em *forming gas* possui uma intensidade menor que os nanofios como crescidos, e observa-se que a contribuição dos defeitos de oxigênio antissítio é a predominante e que também há a presença de grupos OH. Esse

resultado sugere que o recozimento em *forming gas* favorece a migração dos átomos de oxigênio intersticiais para as vacâncias de zinco, originando assim o defeito de O_{Zn}^- .

Tabela 6. Deconvolução Gaussiana da banda de emissão no visível dos nanofios de ZnO como crescidos e após recozimento em vácuo e atmosferas de argônio, oxigênio, nitrogênio e *forming gas*[7,19,39,40].

Amostra	Pico (eV)	Defeito Associado	Intensidade Relativa Normalizada
Como crescida	2,08	V_{Zn}^-	0,97%
	2,24	V_{Zn}	53,30%
	2,41	O_i^{2-}	45,73%
Recozida em vácuo	1,81	O_i^-	3,09%
	2,13	V_{Zn}^-	11,37%
	2,32	V_o	1,10%
	2,41	O_i^{2-}	18,02%
Recozida em Argônio	2,09	V_{Zn}^-	11,08%
	2,41	O_i^{2-}	27,54%
Recozida em Oxigênio	2,28	O_i	91,70%
	2,42	O_i^{2-}	34,81%
Recozida em <i>Forming Gas</i>	1,79	O_{Zn}^-	2,24%
	2,04	Grupo OH	3,53%
	2,38	O_{Zn}	24,13%

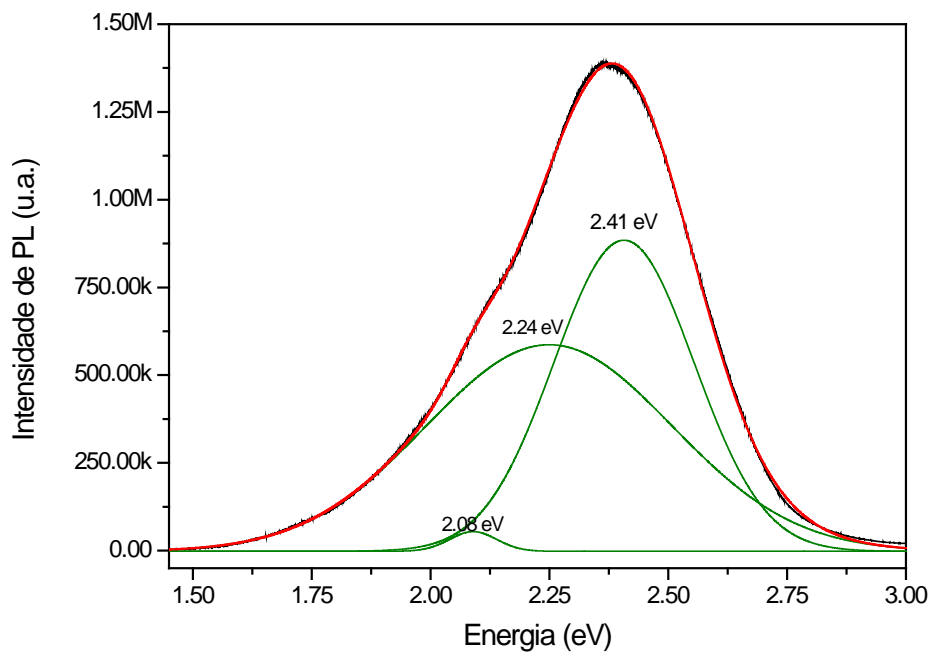


Figura 37. Deconvolução em Gaussianas da emissão no visível dos nanofios de ZnO como crescidos.

4.4 Irradiação de Íons

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para os nanofios de ZnO modificados através de irradiação com íons. Para isso foram escolhidos os íons de He^+ e Au^+ nas energias de 1,2 MeV e 30 keV, respectivamente. A simulação realizada no *software* SRIM 2013 (Figura 38) mostra o número de vacâncias estimados para os nanofios de ZnO irradiados com íons de He^+ (Figura 38 (a)) e Au^+ (Figura 38 (b)). É esperado que a irradiação de Au^+ cause mais danos à estrutura cristalina da amostra, bem como alterações na emissão de PL, pois o número de vacâncias formado por íon que colide com a amostra é 3 ordens de grandeza superior ao número de vacâncias produzidas por íon que colide quando é utilizado íons de He^+ .

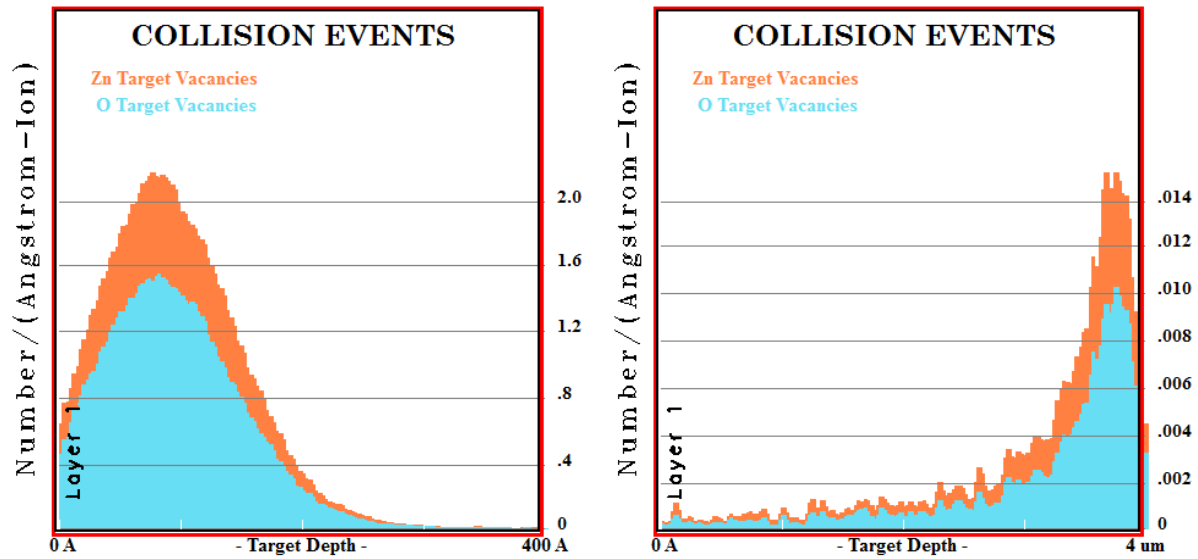


Figura 38. Simulação no *software* SRIM 2013 da concentração de vacâncias por íon para as irradiações de (a) Au^+ e (b) He^+ .

4.4.1 Irradiação com íons de He^+

Os nanofios de ZnO foram irradiados com íons de He^+ com energia de 1,2 MeV nas fluências de 10^{13} , 10^{14} e 10^{15} íons/cm² sem removê-los do substrato de safira. As amostras como crescidas e irradiadas foram caracterizadas através de medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente, imagens de MEV e TEM.

Os espectros de PL à temperatura ambiente podem ser observados na Figura 39. Observa-se que a emissão no pico dos defeitos, centrado em 540 nm, aproximadamente, tem uma redução de intensidade da amostra como crescida para as amostras irradiadas com íons de He^+ e a intensidade decresce com o aumento da dose até que, para a maior dose, 10^{15} íons/cm², a emissão nessa banda é extinta.

A redução da intensidade de PL das amostras pode ser explicada de duas maneiras. A primeira é considerando efeitos de *sputtering*, nos quais há perda de material, amorfização e/ou criação de defeitos não-radiativos, todos esses repercutindo diretamente na diminuição da intensidade da emissão de PL dos nanofios [51,52,54]. Outra explicação,

refere-se à possibilidade do feixe energético induzir um processo de recozimento dinâmico, eliminando defeitos pontuais de menor barreira energética de migração.

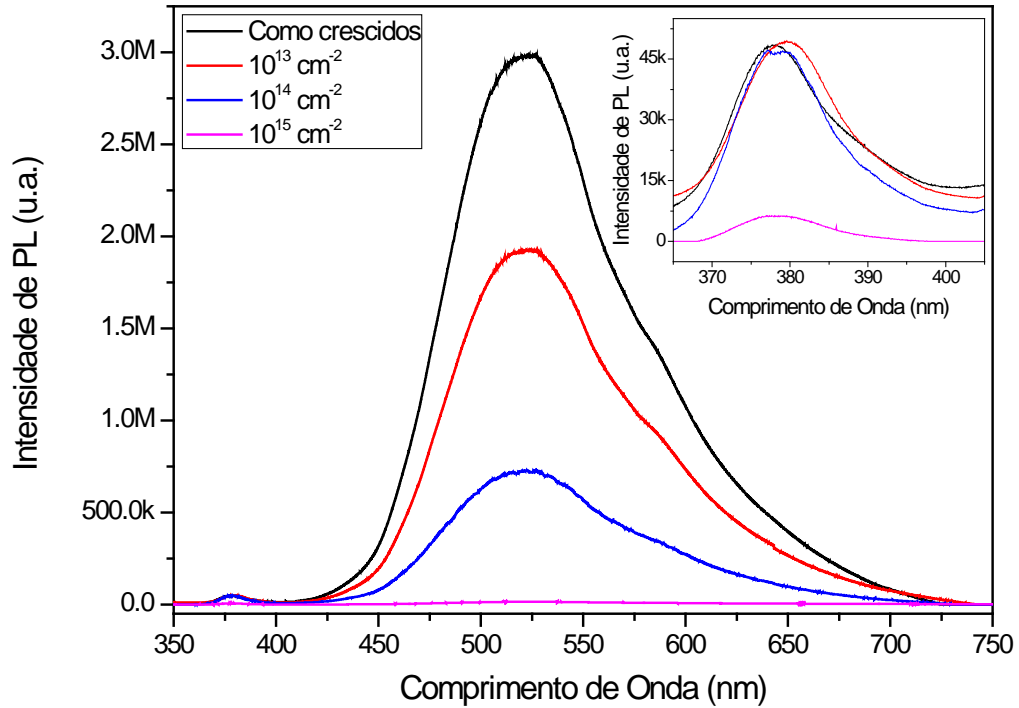


Figura 39. Espectro de PL à temperatura ambiente das amostras como crescidas e irradiadas com íons de He^+ com energia de 1,2 MeV em diferentes doses.

No detalhe superior direito da Figura 39 há a ampliação do espectro de emissão banda a banda, centrado em 380 nm, aproximadamente. Nessa região de emissão só é observada mudança na intensidade do espectro para a amostra irradiada com íons na dose de 10^{15} íons/cm², evidenciando uma diminuição relativa da emissão via defeitos em relação à emissão banda a banda até fluências de irradiação de 10^{14} íons/cm².

O espectro de PL na região do visível foi deconvoluído em gaussianas e na Tabela 7 estão relacionadas a energia de cada gaussiana e o possível defeito predominante a ela associado. Foram estimadas as intensidades relativas das emissões de defeitos, normalizando os espectros em relação à intensidade da amostra como crescida.

Os nanofios de ZnO como crescidos apresentam, principalmente, emissão devido a três defeitos: V_{Zn}^- , O_{Zn} e V_{O} . O defeito que apresenta maior contribuição para essa emissão

no visível é o V_o , sendo responsável por aproximadamente 46% da intensidade. Após submeter a amostra à irradiação de íons de He^+ na dose de 10^{13} íons/cm², observa-se, além da redução na intensidade de PL já discutida anteriormente, uma mudança nos defeitos que mais contribuem para a emissão no visível. Nessa amostra estão presentes em maior concentração os defeitos V_{Zn} , V_{Zn}^- e O_i^{2-} e o defeito O_i^{2-} é o principal emissor, com aproximadamente 41% da intensidade.

O feixe de íons, ao interagir com as nanoestruturas, está fornecendo energia suficiente para que ocorra a migração dos defeitos. É possível que os átomos de oxigênio antissítio (O_{Zn}) estejam migrando para as vacâncias de oxigênio (V_o), passivando esses defeitos, mas também estejam sendo deslocados para o interior da rede cristalina, formando os defeitos de O_i^{2-} . Ao mesmo tempo, o feixe de íons pode estar removendo átomos de zinco da nanoestrutura, aumentando a concentração relativa dos defeitos de vacâncias de zinco (V_{Zn}^- e V_{Zn}).

Após a irradiação com dose de 10^{14} íons/cm², observa-se um decréscimo na concentração relativa dos defeitos, mas não nos tipos principais que contribuem para formar a banda do visível. Entretanto, após a irradiação com a dose de 10^{15} íons/cm², além da abrupta redução na intensidade de PL, observa-se uma modificação nos defeitos que contribuem para a emissão na região do visível.

Os defeitos que contribuem para essa emissão são V_o , defeitos complexos de V_oZn_i e O_i^{2-} . O defeito complexo de V_oZn_i é uma combinação dos defeitos de V_o e Zn_i e é o principal responsável pela banda de emissão, com aproximadamente 0,33%. É possível que o feixe de íons esteja fornecendo energia suficiente para deslocar átomos de O e Zn da rede cristalina para posições intersticiais, contribuindo para a formação dos defeitos acima mencionados.

A fim de observar se houve alteração nos nanofios, foram obtidas imagens de MEV. Na Figura 40 estão as imagens dos nanofios como crescidos (Figura 40 (a)), irradiados com dose de 10^{13} cm⁻² (Figura 40 (b)) e 10^{14} cm⁻² (Figura 40 (c)). A “floresta” de fios apresenta pouca alteração aparente, apenas uma acentuação da curvatura dos nanofios irradiados com dose de 10^{14} cm⁻². Tal fenômeno é conhecido e também observado em outras

condições de irradiação, sendo a curvatura dependente da massa, energia e fluência de irradiação [52].

Tabela 7. Deconvolução Gaussiana da banda de emissão no visível à temperatura ambiente dos nanofios de ZnO como crescidos e após irradiação de He⁺ nas doses de 10¹³, 10¹⁴ e 10¹⁵ íons/cm² [7,19,39,40].

Amostra	Pico (eV)	Defeito Associado	Intensidade Relativa Normalizada pela amostra como crescida
Como crescida	2,12	V_{Zn}^-	25,46%
	2,37	O_{Zn}	28,43%
	2,46	V_O	46,11%
Irradiadas com dose de 10 ¹³ íons/cm ²	2,11	V_{Zn}^-	0,78%
	2,19	V_{Zn}	25,46%
	2,41	O_i^{2-}	41,05%
Irradiadas com dose de 10 ¹⁴ íons/cm ²	2,10	V_{Zn}^-	0,31%
	2,18	V_{Zn}	9,05%
	2,41	O_i^{2-}	16,07%
Irradiadas com dose de 10 ¹⁵ íons/cm ²	1,68	V_O	0,02%
	2,16	$V_O Zn_i$	0,33%
	2,41	O_i^{2-}	0,26%

Para visualizar as alterações causadas na estrutura cristalina dos nanofios, amostras de nanofios como crescidos e irradiados foram observados através de TEM. A Figura 41 apresenta uma imagem de alta resolução de um nanofio irradiado. Aparentemente, não são observadas modificações mais pronunciadas. A cristalinidade dos fios é mantida e pequenas alterações de rugosidade dos fios são observadas.

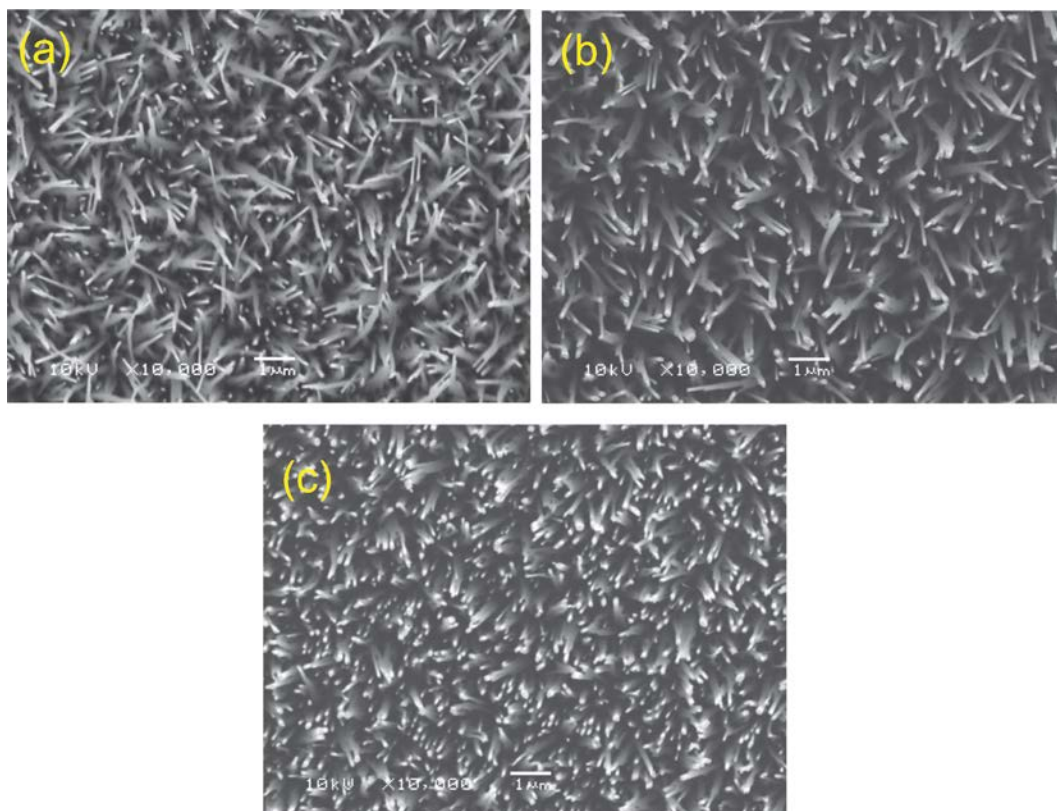


Figura 40. Imagem de MEV dos nanofios (a) como crescidos e irradiados com íons de He^+ nas doses de (b) 10^{13} cm^{-2} e (c) 10^{14} cm^{-2} .

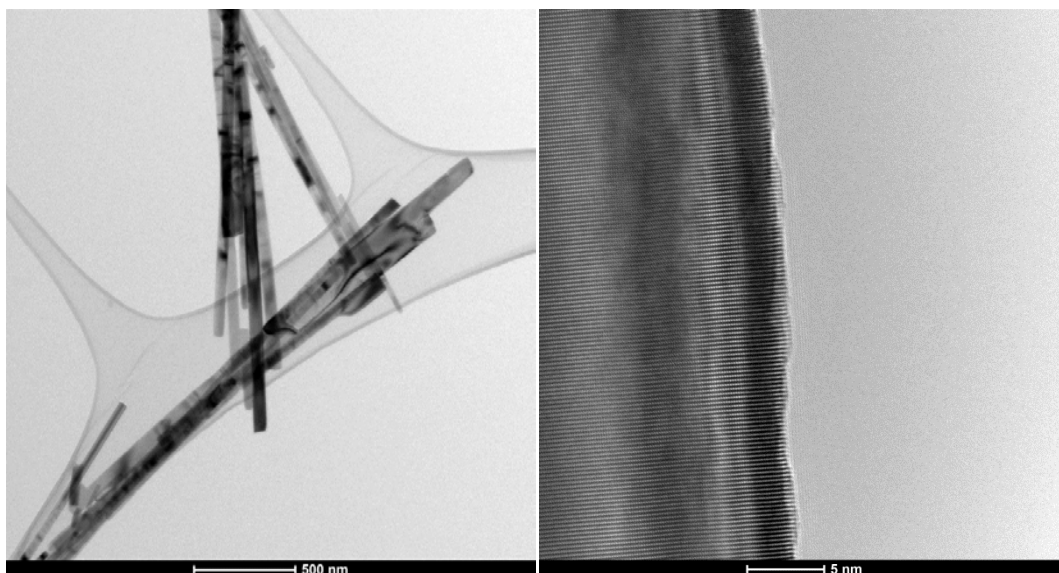


Figura 41. Imagem de TEM dos nanofios crescidos e irradiados com íons de He^+ nas doses de 10^{14} cm^{-2} .

4.4.2 Irradiação com íons de Au^+

Para a irradiação de Au^+ , os nanofios foram removidos do substrato de safira, dispersos em álcool isopropílico e então dispersados sobre substrato de silício para as medidas de PL e em *grids* especiais para fazer imagens de TEM. A energia do feixe de íons utilizada foi de 30 keV com doses de 10^{14} , 10^{15} e 10^{16} íons/cm².

As medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras podem ser visualizadas na Figura 42. Como crescidos, os nanofios apresentam o pico no UV mais pronunciado que na região do visível. As amostras implantadas apresentaram uma redução significativa na fotoluminescência, principalmente na região do UV, comparada com a amostra como crescida.

Os resultados obtidos mostram a supressão da banda de emissão centrada no verde. Tal efeito pode estar relacionado a um processo de recozimento dinâmico de defeitos [51,52] e perda de material na superfície. Além disso, a mudança no espectro do UV sugere que o grau de cristalinidade dos nanofios pode estar diminuindo com o aumento da dose de implantação, também suprimindo a emissão como um todo.

Com o objetivo de analisar quais são os defeitos responsáveis pela emissão na região do visível, os espectros de PL foram normalizados em relação à amostra como crescida e então deconvoluídos em gaussianas. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 8.

Como crescidos, os nanofios de ZnO apresentam uma predominância dos defeitos de V_O , V_{Zn} e V_O^+ , sendo que a maior contribuição para a luminescência na região do visível é devida ao defeito de V_O^+ , com aproximadamente 77% da emissão. Após a irradiação com íons de Au^+ na dose de 10^{14} íons/cm², há um aumento na contribuição da emissão devido aos defeitos V_O e V_{Zn} , quando comparados com a amostra como crescida, e o defeito O_i^{2-} é o defeito que apresenta maior contribuição para a luminescência, com aproximadamente 41% da emissão. Conclui-se, então, que a irradiação com feixe de íons nessa dose contribuiu para um aumento na concentração dos defeitos V_O e V_{Zn} e também no deslocamento de átomos de oxigênio para o interior da rede cristalina, favorecendo a formação de defeitos O_i^{2-} .

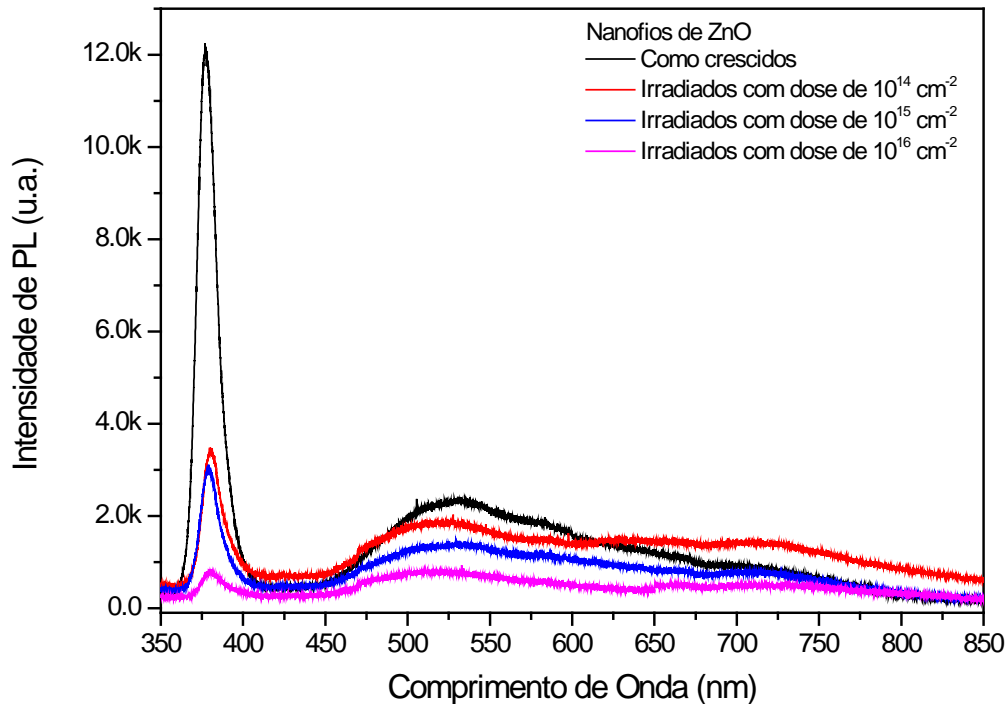


Figura 42. Espectro de PL à temperatura ambiente das amostras como crescidas e irradiadas com Au^+ em diferentes doses.

Após a dose de 10^{15} íons/ cm^2 observa-se, além da redução da intensidade de PL (Figura 42), uma redução na intensidade relativa associada a V_{Zn} e nos defeitos O_i , mas há um aumento na intensidade relativa associada aos defeitos de V_{O}^+ . Isso pode ser devido à remoção de átomos de oxigênio da estrutura cristalina dos nanofios além de um provável aumento nos centros não-radiativos da amostra. Os nanofios irradiados com a dose de 10^{16} íons/ cm^2 apresentam uma baixa concentração de defeitos V_{O} e surge a contribuição devida ao defeito de O_{Zn} . É possível que o feixe de íons esteja removendo os átomos de oxigênio da rede e os intersticiais para sítios que deveriam ser ocupados por átomos de zinco, reduzindo significativamente a contribuição das V_{Zn} . Outra contribuição em 1,87 eV é observada no espectro de PL, e pode ser relacionada com o defeito Zn_o do ZnO. É possível que os íons de Au possuam energia suficiente para deslocar o átomo de Zn da sua posição para a posição do átomo de O.

Tabela 8. Deconvolução Gaussiana da banda de emissão no visível dos nanofios de ZnO como crescidos e após irradiação de Au⁺ nas doses de 10¹⁴, 10¹⁵ e 10¹⁶ íons/cm² [7,19,39,40].

Amostra	Pico (eV)	Defeito Relacionado	Intensidade Relativa Normalizada pela amostra como crescida
Como crescida	1,68	V_o	5,11%
	1,92	V_{Zn}	17,63%
	2,35	V_o^+	77,26%
Irradiada com dose de 10 ¹⁴ íons/cm ²	1,68	V_o	10,03%
	1,94	V_{Zn}	20,38%
	2,40	O_i^{2-}	41,09%
Irradiada com dose de 10 ¹⁵ íons/cm ²	1,72	V_{Zn}	8,58%
	1,98	V_o^+	4,43%
	2,35	V_o^+	51,77%
Irradiada com dose de 10 ¹⁶ íons/cm ²	1,67	V_o	4,38%
	1,87	Zn_o	4,88%
	2,39	O_{Zn}	23,50%

Na Figura 43 está a imagem de TEM obtida para o nanofio de ZnO implantado com íons de Au⁺ na dose de 10¹⁵ cm⁻². Analisando a imagem, observa-se que os nanofios de ZnO, após a implantação, apresentam alta rugosidade em sua superfície, além de irregularidades em seu volume, o que indica a perda de material na superfície do fio. De [51,52,58] sabemos que a alteração da rugosidade da nanoestrutura e o *sputtering* de átomos da superfície devido à irradiação com íons de alta energia alteram a emissão de PL. Entretanto, a imagem de TEM mostra que a cristalinidade do nanofio não foi totalmente afetada pela implantação. Em [74] a irradiação de Au⁺ a foi realizada com energia de 300 keV e é responsável pela não estequiometria do material na região da superfície, pois há a remoção

de átomos de oxigênio, entretanto a cristalinidade da nanoestrutura não apresenta alterações. Desta maneira, é possível que a irradiação esteja eliminando os defeitos relacionados ao oxigênio e fazendo um recozimento dinâmico das vacâncias de zinco.

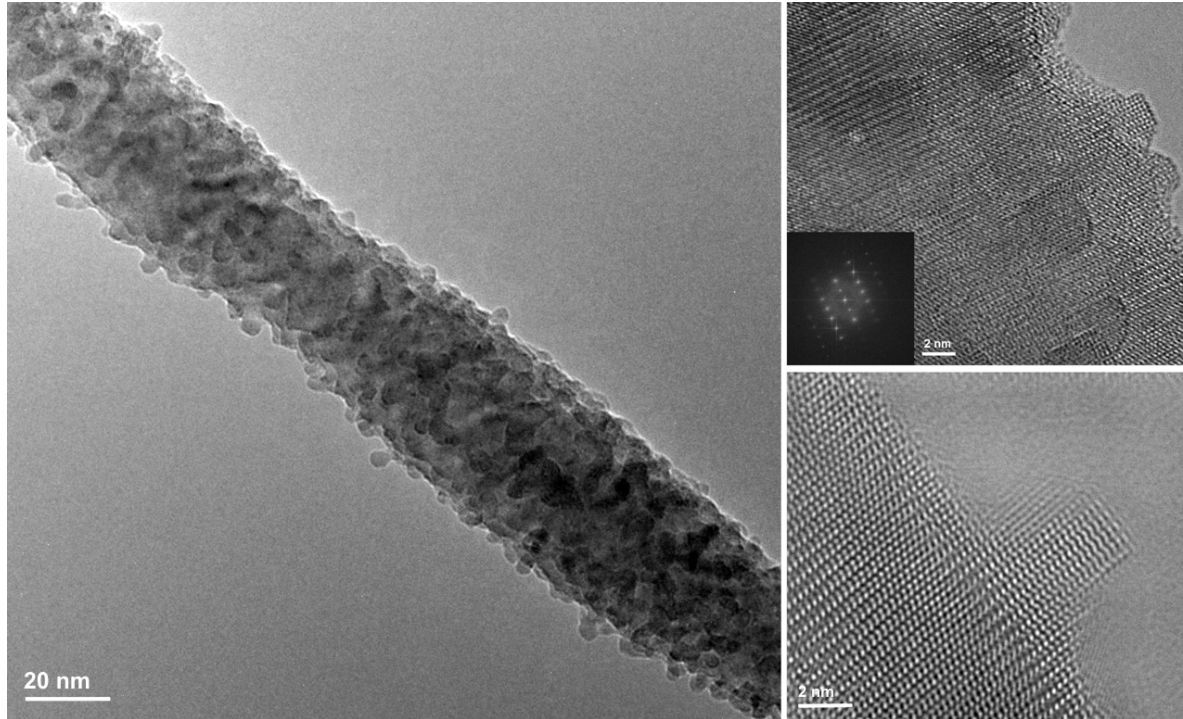


Figura 43. Imagem de TEM do nanofio de ZnO irradiado com Au^+ na dose de 10^{15} cm^{-2} com energia de 30 keV.

4.5 Nanofios de ZnO em Matriz de SiO_2

Com o objetivo de passivar os níveis de defeitos e intensificar a emissão UV, foi depositado um filme de SiO_2 via *sputtering* sobre os nanofios de ZnO crescidos em substrato de safira, como descrito na Seção 3.3.

Na Figura 44 está o espectro de PL dos nanofios de ZnO antes e após a deposição de SiO_2 . Observa-se que, após a deposição de SiO_2 , há um aumento na intensidade de emissão no UV e uma abrupta redução do espectro de emissão no visível, o que indica a passivação de defeitos nativos, os quais são responsáveis pela emissão no visível. Esse efeito pode ser

analisado através da razão entre a intensidade de emissão no UV e a intensidade de emissão no visível (I_{UV}/I_{VIS}): quanto menor essa razão, maior a concentração de defeitos [75]. Observa-se que, para os nanofios como crescidos, essa razão é aproximadamente 0,46 e após a deposição de SiO_2 ela tem valor de 4,40, aproximadamente.

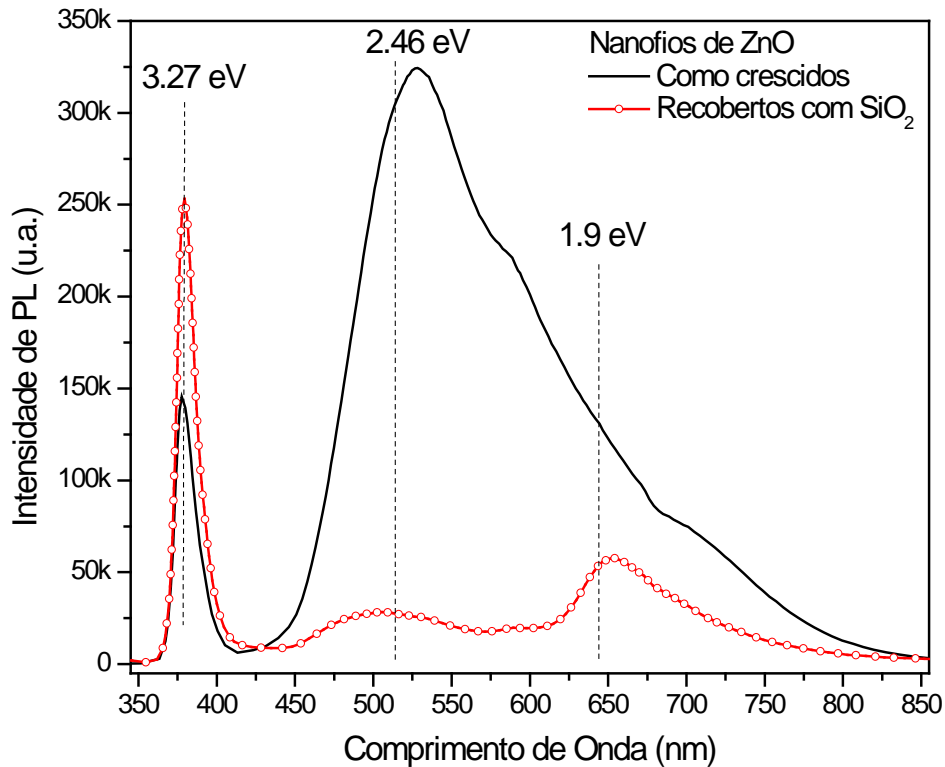


Figura 44. Espectro de PL dos nanofios como crescidos (curva preta) e após recobrimento com SiO_2 (curva vermelha).

Como discutido na Seção 2.3, as vacâncias de oxigênio são as principais responsáveis pela emissão no verde. Assim, os resultados sugerem que os V_O são passivadas durante a deposição de SiO_2 , resultando em uma redução dessa banda de emissão. Entretanto a banda centrada em 1,9 eV e associada ao defeito O_i , não é diretamente afetada pela deposição de SiO_2 . Fu *et al.* sugerem que a passivação dos íons de O_2^- e das ligações pendentes na superfície das nanoestruturas de ZnO contribuem para o decréscimo na emissão no visível e o aumento da emissão no UV [48].

Para estudar a passivação dos defeitos, os nanofios com e sem recobrimento de SiO_2 foram submetidos a tratamentos térmicos durante 5 min em atmosfera de Ar em

temperaturas de 500 – 900 °C. Após cada tratamento térmico foi coletado o espectro de PL das amostras, como mostra a Figura 45.

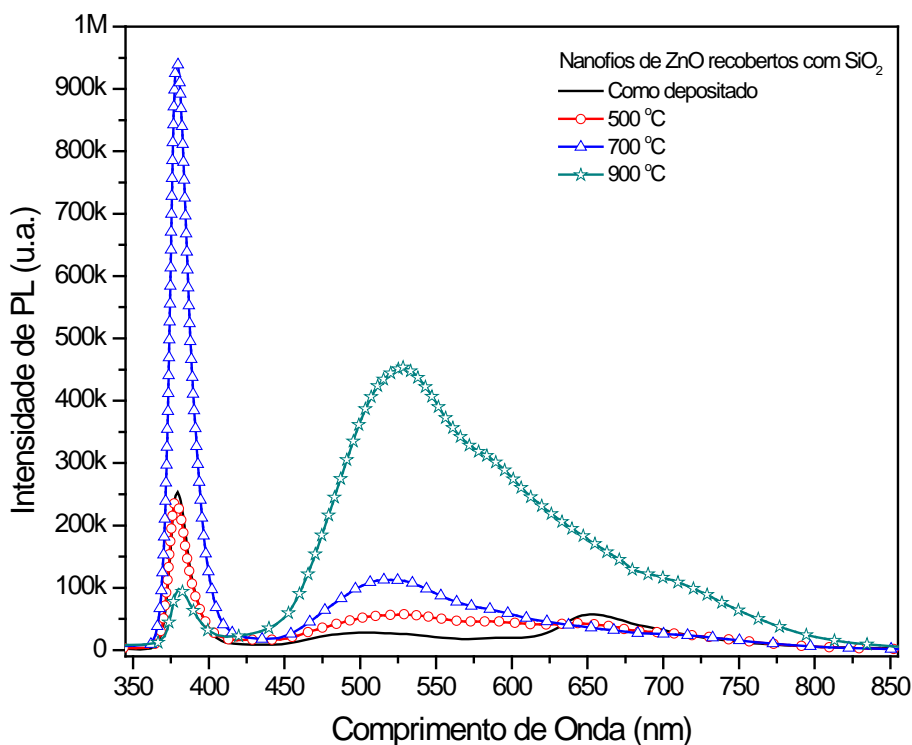


Figura 45. Espectro de PL da amostra de nanofios de ZnO recoberta com filme de SiO₂ como depositada (curva preta) e recozida a 500 °C (curva vermelha), 700 °C (curva azul) e 900 °C (curva verde).

A intensidade de emissão na região do UV aumenta com a temperatura de crescimento até atingir seu máximo em 700 °C. Esse comportamento pode ser atribuído à melhora na interface entre o ZnO e SiO₂. A ligação Si–O é mais forte que a ligação Zn–O (4,80 eV e 1,89 eV respectivamente). Assim, a ligação Si–O–Zn só será estável após certa temperatura de formação. Essa ligação tem menos probabilidade de transições não-radiativas e/ou no espectro visível, favorecendo assim a emissão no UV. Além disso, portadores excitados no SiO₂ podem tunelar para a interface e recombinar, emitindo na região do UV [48].

À temperatura de 900 °C observa-se um aumento na emissão na banda do visível e, conseqüentemente, uma redução na emissão na banda do UV, quando comparada com o

recozimento a 700 °C. Esse aumento na banda de emissão por defeitos pode ser explicado pela dessorção de oxigênio da amostra após recozimento em altas temperaturas em atmosfera de Ar. Zhang *et al.* observou um aumento na emissão por V_O após recozer nanoesferas de ZnO em atmosfera de Ar, indicando um mecanismo de dessorção de oxigênio similar ao observado nesse estudo [76].

Na Figura 46 pode-se observar os espectros de PL dos nanofios de ZnO sem recobrimento de SiO_2 como crescidos e recozidos. Observa-se uma redução na banda de emissão do UV após os recozimentos e um aumento na emissão da banda do visível. Isso indica que há dessorção do oxigênio das amostras recozidas em atmosfera de Ar, criando V_O . Entretanto esse aumento é menos observável em nanofios recozidos sem recobrimento de SiO_2 já que esses apresentam alta concentração de V_O .

A fim de verificar a interação do SiO_2 com os nanofios de ZnO, foram realizadas imagens de TEM/STEM (Figura 47). Nas Figura 47 (a), (b) e (c) pode-se observar que os nanofios estão recobertos por uma camada de SiO_2 com aproximadamente 30 nm de espessura, formando uma estrutura do tipo *core-shell*. Na Figura 47 (d) e (e) foi obtido o espectro de EELS das regiões d e e (Figura 47 (c)). Os espectros de EELS coletado dessas regiões não mostram qualquer traço de Zn no SiO_2 nem de Si no ZnO.

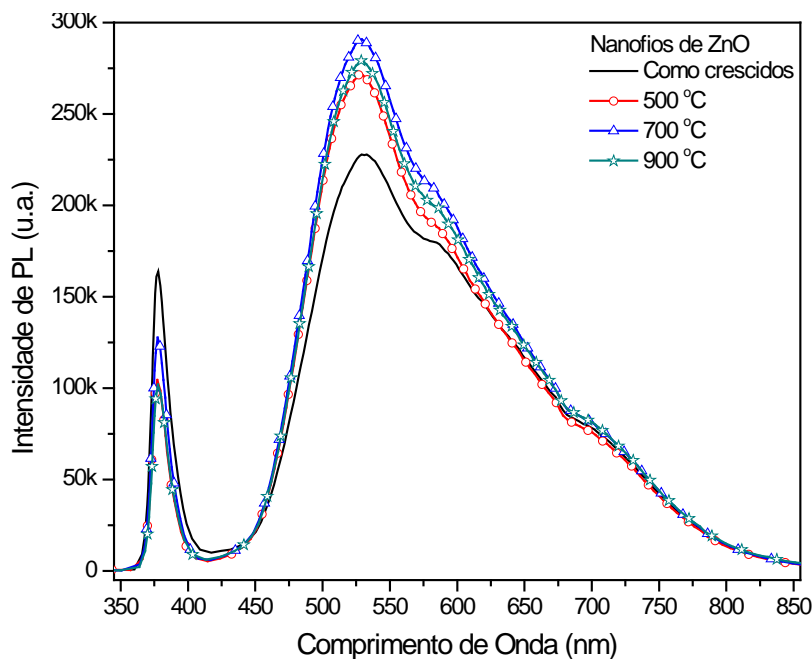


Figura 46. Espectro de PL dos nanofios de ZnO como crescidos (curva preta) e recozidos a 500 °C (curva vermelha), 700 °C (curva azul) e 900 °C (curva verde).

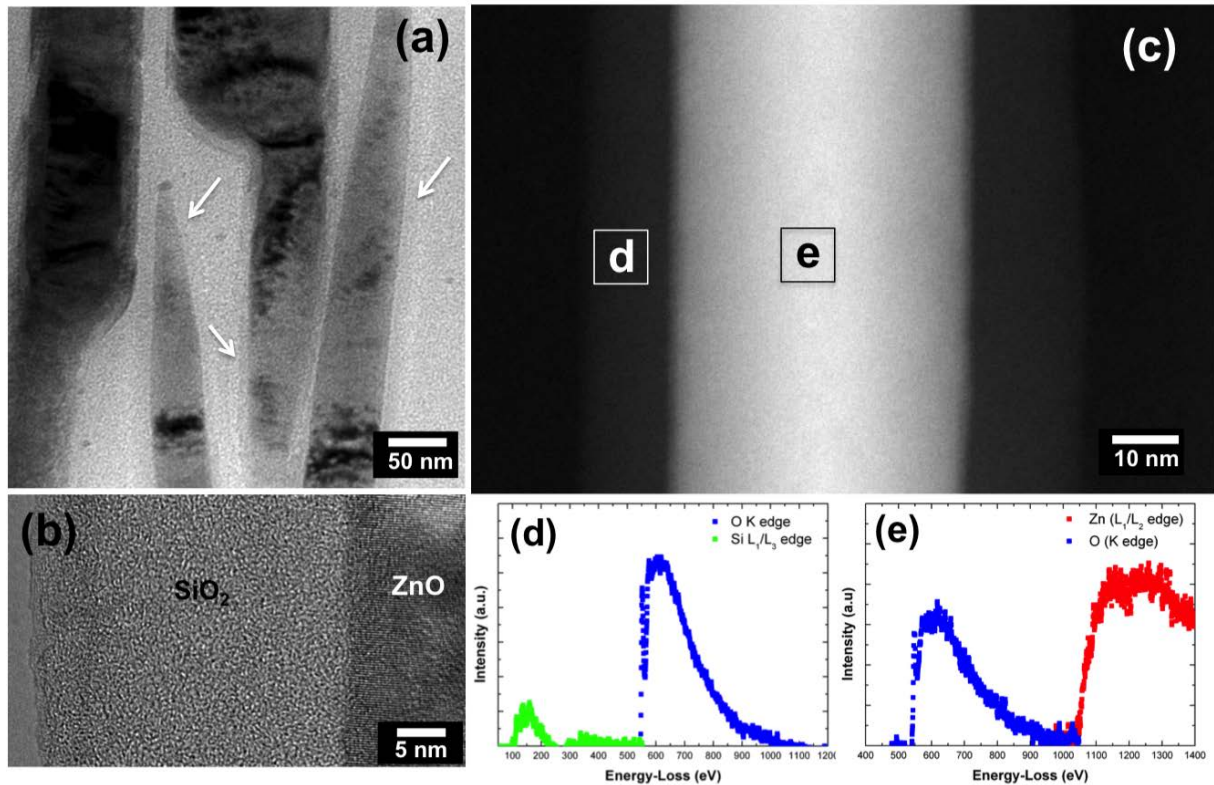


Figura 47. (a) Imagem de TEM no modo campo claro, (b) detalhe da interface entre SiO_2 /nanofios de ZnO, (c) imagem de STEM mostrando a diferença de contraste devido à composição. (d) e (e) são espectros de EELS das áreas d e e em (c).

4.6 Crescimento de Nanofios de ZnO em Diferentes Substratos

Com o objetivo de identificar se a formação de defeitos nas nanoestruturas tem dependência do substrato, foram crescidos nanofios de ZnO nas condições padrões, como descrito na Seção 3.1, utilizando diferentes substratos, descritos na Tabela 9.

Após o crescimento, foram obtidas imagens de MEV, como mostra a Figura 48. Observa-se que os nanofios crescidos em safira *a-plane*, *c-plane*, SiC 4H e GaN são verticalmente alinhados, com diâmetro aproximado de 40 nm e comprimento aproximado de 4 μm . Já os nanofios crescidos em Si $\langle 111 \rangle$ e SIMOX 650 Å apresentam um diâmetro menor quando comparado com os anteriores (cerca de 30 nm) e comprimento aproximado de 2 μm .

Além na diferença de tamanho, também observa-se que os nanofios não possuem uma direção preferencial de crescimento. No substrato de safira *m-plane* os nanofios crescidos possuem comprimento aproximado de 3 μm e diâmetro médio de 30 nm, além de crescerem em uma inclinação de 45° em relação ao substrato. Esse fato é devido à orientação cristalina de rápido crescimento, que para o ZnO é a $\langle 0001 \rangle$ e que, nesse substrato, está orientada 45° com relação à superfície. Na safira *r-plane* as nanoestruturas obtidas têm o formato de folha e os nanofios obtidos a partir daí são paralelos à superfície do substrato. Isso pode ter ocorrido devido à orientação rápida de crescimento dos nanofios estar a 90° em relação à superfície do substrato. Os nanofios obtidos desse crescimento possuem comprimento médio de 5 μm e diâmetro de 30 nm.

Tabela 9. Substratos utilizados para crescer nanofios de ZnO.

<i>Substratos</i>
Safira <i>a-plane</i>
Safira <i>c-plane</i>
Safira <i>m-plane</i>
Safira <i>r-plane</i>
SiC 4H face Si
GaN
Si $\langle 111 \rangle$
SIMOX 650 Å

As medidas de PL à temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 49. Observa-se que, mesmo com o crescimento ocorrido com as mesmas condições, há diferença na intensidade da PL dos nanofios, a qual está ligada diretamente com a concentração de defeitos. Os nanofios crescidos em safira *c-plane* e SiC 4H são os que apresentam maior intensidade de PL na região do visível enquanto que os nanofios crescidos em SIMOX 650 Å apresentam a menor intensidade de PL nessa mesma região. No *inset* da Figura 49 é possível observar com detalhes o pico na região do UV, que é devido ao *band gap* e transições excitônicas. A maior intensidade de emissão nessa região é devida aos nanofios crescidos em Si $\langle 111 \rangle$ enquanto os nanofios crescidos em GaN apresentam uma pobre emissão nessa

região, quando comparado com as outras amostras. A intensidade de emissão no UV está ligada à qualidade cristalina da nanoestrutura bem como com a concentração de defeitos radiativos e não-radiativos.

Os nanofios crescidos sobre SIMOX 650 Å apresentam um *blue-shift* de aproximadamente 2 nm no pico do UV, comparado com as outras amostras. Isso pode ser devido à alta razão superfície-volume, a qual influencia no processo de recombinação excitônica [48]. Entretanto os nanofios crescidos sobre Si <111>, apesar de apresentarem comprimento e diâmetro semelhantes, não apresentam o *blue-shift*. Isso ocorre provavelmente pela alta concentração de defeitos na nanoestrutura, o que pode influenciar diretamente na emissão no UV.

Para inferir sobre a concentração de defeitos radiativos nas amostras, os espectros de PL foram normalizados pelo pico do UV, como mostra a Figura 50. Os resultados indicam que, dentre as nanoestruturas crescidas, os nanofios de ZnO sobre GaN apresentam uma maior concentração de defeitos, seguido pelas estruturas crescidas em SiC 4H. Já os nanofios crescidos sobre SIMOX 650 Å e Si <111> são os que apresentam menor concentração de defeitos.

Os espectros de PL sem normalização pelo pico do UV à temperatura ambiente foram convertidos para energia e então deconvoluídos em gaussianas, com o objetivo de encontrar os principais defeitos responsáveis pela emissão na região do visível. Os resultados podem ser observados na Tabela 10.

Os nanofios de ZnO crescidos em safira *a-plane* e *c-plane* possuem emissão no visível predominantemente pelos defeitos de V_{Zn} e O_i^{2-} , sendo que a concentração de V_{Zn} é maior que a concentração de O_i^{2-} . Já as estruturas sobre safira *m-plane* apresentam contribuição em sua PL devida, principalmente, aos defeitos de oxigênio intersticial. As nanoestruturas crescidas sobre safira *r-plane* apresentam emissão no visível devido à predominância de defeitos de vacâncias de zinco e oxigênio antissítio, sendo que os principais defeitos responsáveis pela luminescência nessa região do espectro visível são os defeitos de O_{Zn} .

Tabela 10. Deconvolução Gaussiana da banda de emissão no visível dos nanofios de ZnO crescidos em substratos de safira *a-plane*, *c-plane*, *m-plane* e *r-plane*, GaN, SiC 4H, Si <111> e SIMOX 650 Å [7,19,39,40].

Amostra	Pico (eV)	Defeito Relacionado	Intensidade Relativa Normalizada pela amostra como crescida
Safira <i>a-plane</i>	2,22	V_{Zn}	56,85%
	2,42	O_i^{2-}	43,15%
Safira <i>c-plane</i>	2,20	V_{Zn}	53,41%
	2,41	O_i^{2-}	46,59%
Safira <i>m-plane</i>	2,25	O_i	58,16%
	2,42	O_i^{2-}	41,84%
Safira <i>r-plane</i>	1,93	V_{Zn}	12,02%
	2,08	V_{Zn}^-	5,98%
	2,38	O_{Zn}	82,00%
GaN	2,11	V_{Zn}^-	29,16%
	2,41	O_i^{2-}	70,84%
Si <111>	1,73	V_{Zn}	0,62%
	2,27	O_i	70,05%
	2,42	O_i^{2-}	29,33%
SiC	2,25	O_i	60,78%
	2,41	O_i^{2-}	39,22%
SIMOX 650 Å	1,90	V_{Zn}	8,35%
	2,08	V_{Zn}^-	9,70%
	2,38	O_{Zn}	81,95%

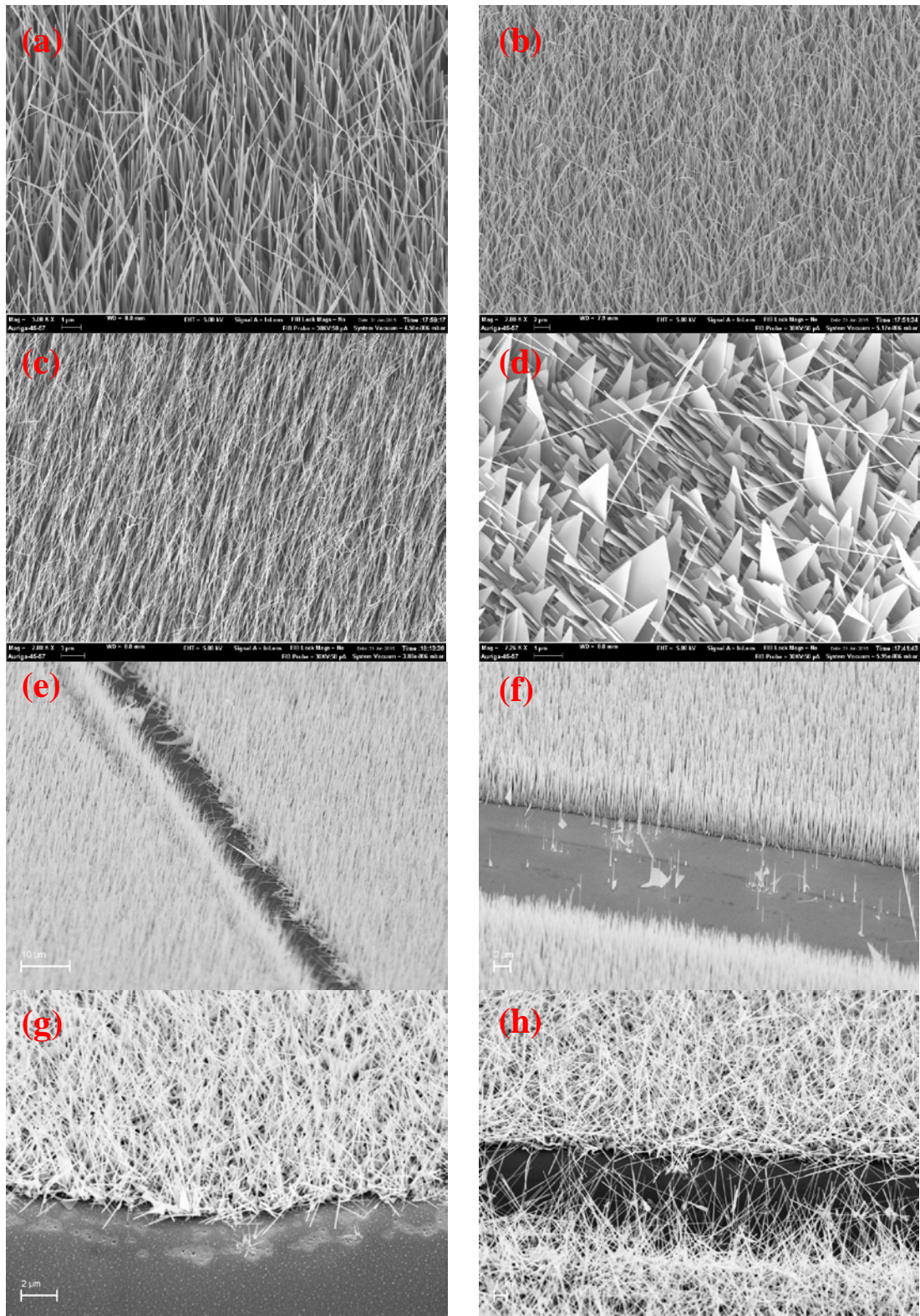


Figura 48. Imagens de MEV dos nanofios de ZnO crescidos em safira (a) a-plane, (b) c-plane, (c) m-plane e (d) r-plane, (e) SiC 4H face S, (f) GaN, (g) Si $\langle 111 \rangle$ e (h) SIMOX 650Å.

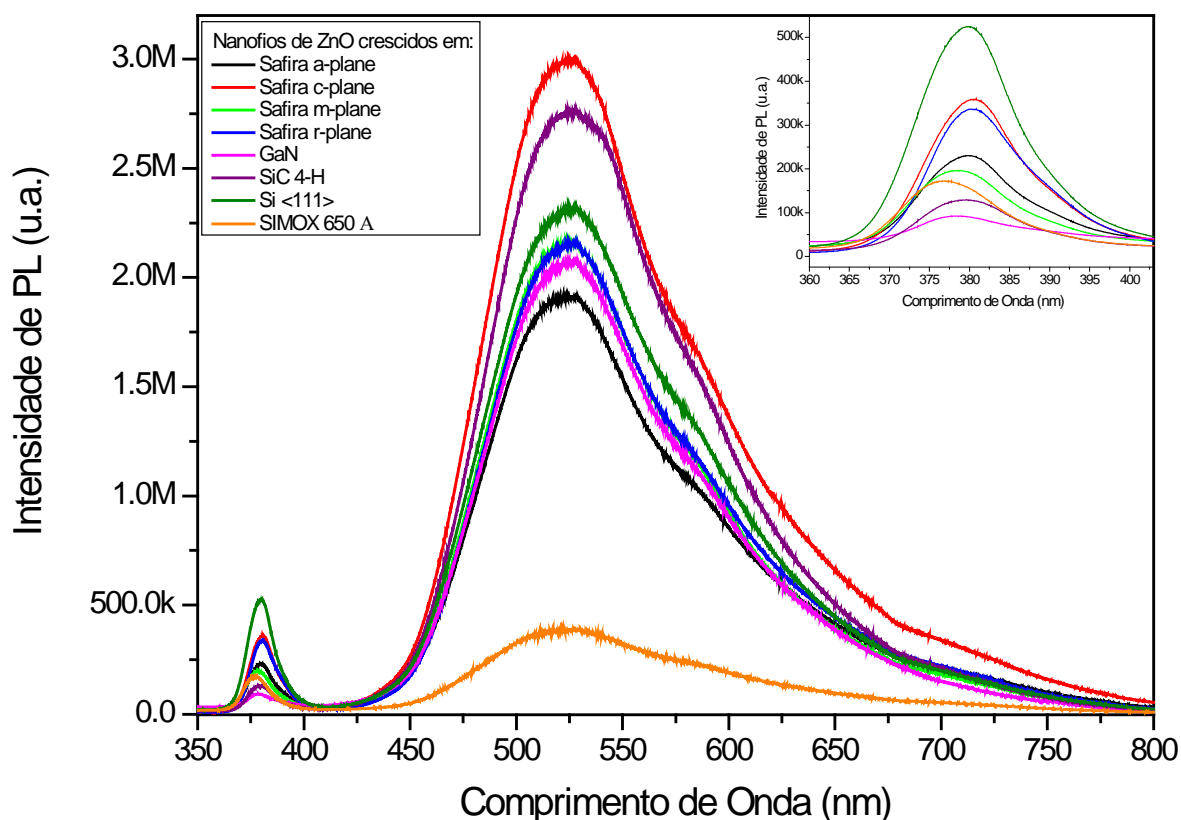


Figura 49. Espectro de PL dos nanofios de ZnO crescidos em substratos de safira *a-plane* (curva preta), *c-plane* (curva vermelha), *m-plane* (curva verde claro) e *r-plane* (curva azul), GaN (curva rosa), SiC 4H (curva roxa), Si <111> (curva verde escuro) e SIMOX 650 Å (curva laranja).

Os nanofios crescidos em SiC apresentam uma banda de PL na região do visível predominantemente devida a defeitos de oxigênio intersticial (O_i e O_i^{2-}). Já o espectro de PL dos nanofios crescidos em GaN apresentam a predominância dos defeitos de V_{Zn}^- e O_i^{2-} , sendo que esse último é o que possui maior concentração na amostra. As nanoestruturas sobre SIMOX 650 Å possuem PL devido às transições dos defeitos de V_{Zn} , V_{Zn}^- e O_{Zn} , sendo que os defeitos de O_{Zn} possuem maior concentração nas nanoestruturas.

As nanoestruturas sobre substrato de Si <111> apresentam predominância dos defeitos de vacâncias de zinco e defeitos de oxigênio intersticial, sendo esse último

responsável pela maior parte da banda de emissão analisada. Sobre o substrato de SIMOX 650 Å, os nanofios possuem os mesmos defeitos e concentração daqueles crescidos sobre safira *r-plane*.

Essa análise nos leva à conclusão que o substrato possui influência no tipo e na concentração de defeito das nanoestruturas de ZnO e características morfológicas, como orientação, comprimento e diâmetro.

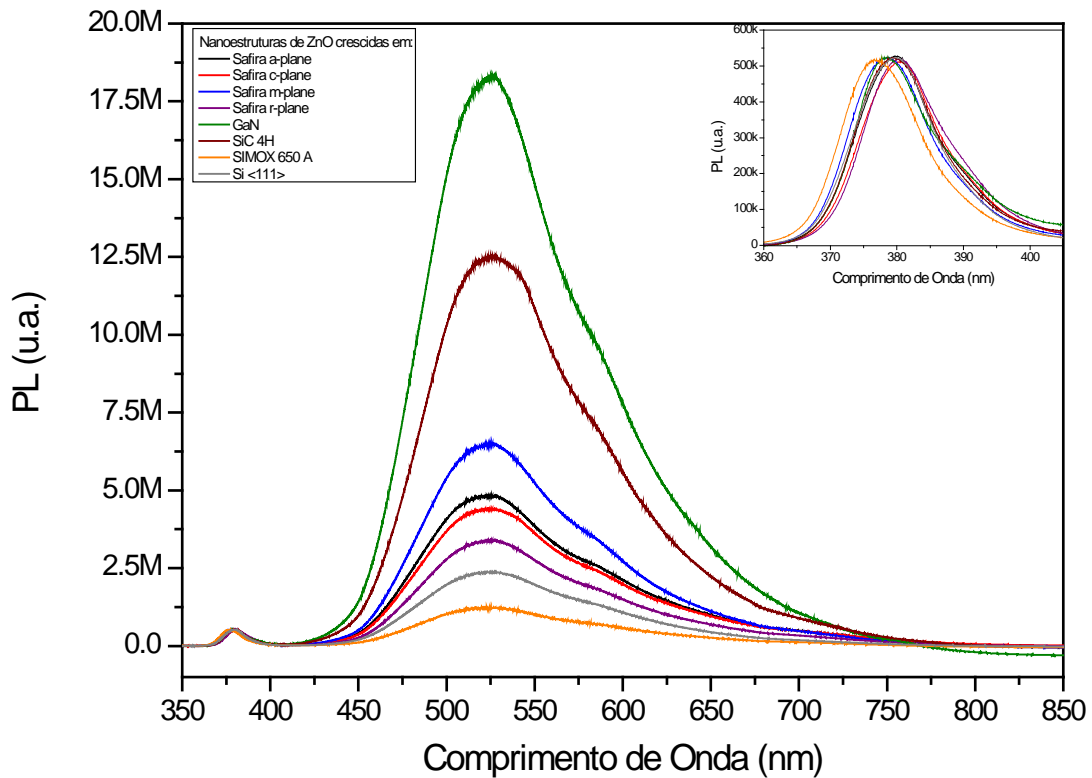


Figura 50. Espectro de PL à temperatura ambiente das nanoestruturas de ZnO crescidas em diferentes substratos e normalizada pela emissão no UV.

4.7 Experimentos Preliminares para Medidas Elétricas em Nanofios de ZnO

Com o objetivo de aplicar os nanofios para sensoriamento de gases, foram desenhadas trilhas sobre um substrato de Si/SiO₂ através de litografia por feixe de elétrons.

Após isso foi depositado um filme de Au/Ti, formando trilhas condutoras como mostra a Figura 51 (a) e (b). Através desse dispositivo serão realizadas medidas elétricas nas nanoestruturas. Os nanofios de ZnO, crescidos sobre safira utilizando o processo padrão, foram então removidos mecanicamente do substrato, dispersos em álcool isopropílico e pingados sobre as trilhas condutoras. Para obter contato elétrico entre as trilhas e nanofios, foi realizado um recozimento de 10 min à temperatura de 90 °C no prato quente. Na Figura 51 (c) é possível observar uma imagem de MEV dos nanofios em contato com as trilhas condutoras.

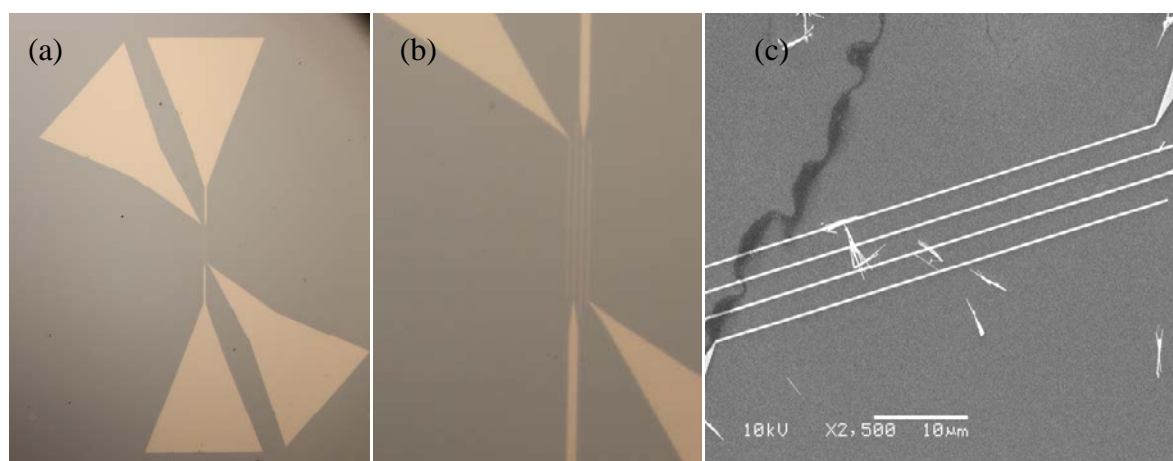


Figura 51. Imagens de microscopia óptica dos (a) dispositivos para sensoriamento e (b) detalhe das trilhas. (c) Imagens de MEV dos nanofios de ZnO em contato com as trilhas condutoras.

Antes de depositar os fios foi realizada uma medida de $I \times V$ para ter certeza de que havia contato elétrico com os nanofios de ZnO. Na Figura 52 podemos observar as curvas $I \times V$ do dispositivo com e sem nanofios. Sem nanofios a corrente máxima medida é de aproximadamente 100 pA. Após a deposição dos nanofios, o valor máximo de corrente elétrica obtida é de aproximadamente 100 nA. Assim pode-se observar que há contato elétrico entre as trilhas condutoras e os nanofios de ZnO e que a diferença da corrente elétrica com nanofios apresenta um aumento de aproximadamente três ordens de grandeza.

Com o objetivo de identificar mudanças na condutividade elétrica do nanofio e associá-las aos defeitos nas nanoestruturas, estes foram submetidos já depositados sobre as trilhas condutoras à irradiação de íons de He^+ com energia de 1,2 MeV nas doses de

10^{12} íons/cm² e 10^{13} íons/cm² para a criação de defeitos. Após cada irradiação, foi obtida a curva de IxV, como mostra a Figura 53. Após a irradiação, a corrente elétrica conduzida pelo nanofio aumentou mais de três ordens de grandeza comparada com a amostra como crescida. Entretanto entre uma dose e outra de íons, esse aumento não foi significativo.

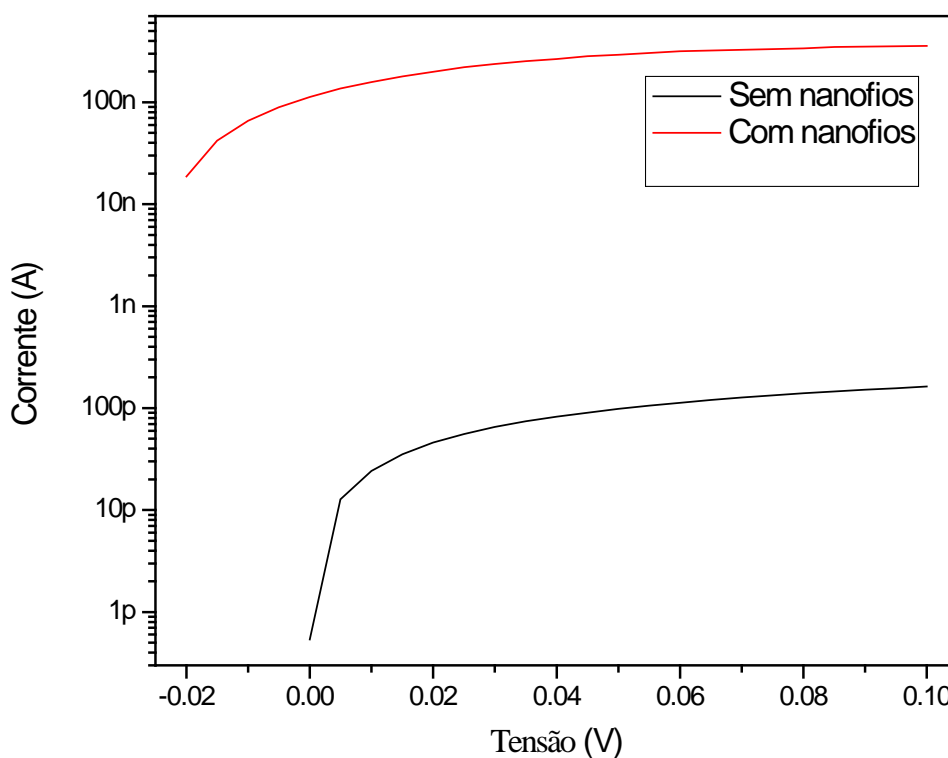


Figura 52. Curva IxV do dispositivo para sensoriamento sem nanofios (curva preta) e com nanofios (curva vermelha).

Como já foi discutido na Seção 4.4.1, após a irradiação por íons de He há uma redução na intensidade de fotoluminescência, devida à diminuição da concentração de defeitos radiativos, além da criação de outros defeitos pontuais (radiativos ou não) na estrutura cristalina dos nanofios de ZnO. Esse processo contribui para um aumento na condutividade da amostra, como exibido na Figura 53.

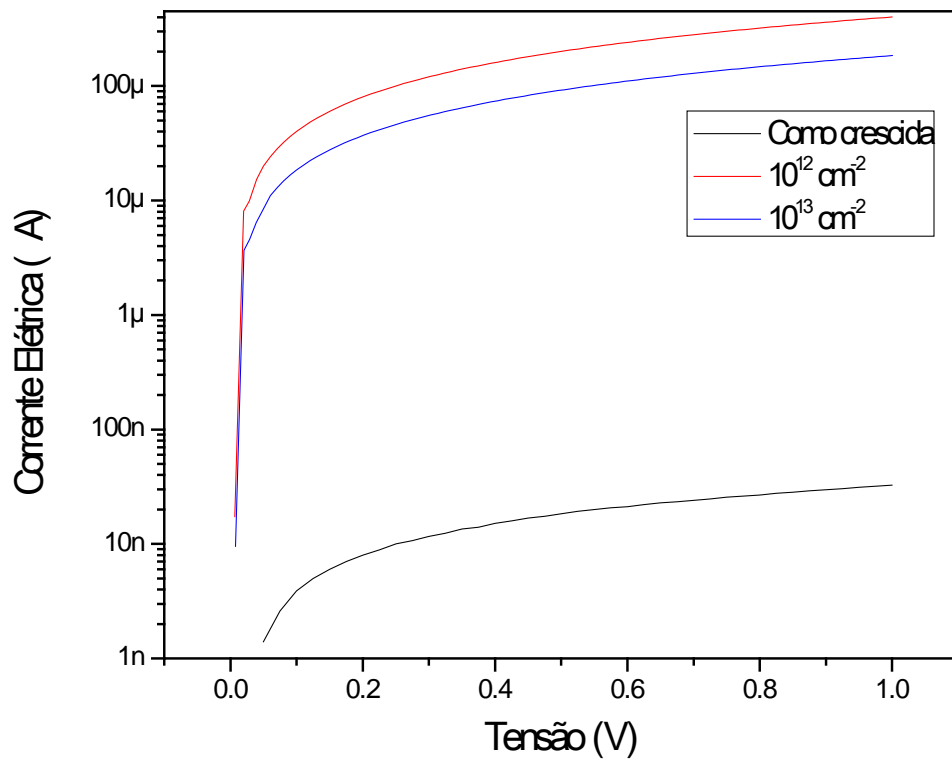


Figura 53. Curva IxV dos nanofios de ZnO no dispositivo de sensoriamento como crescidos (curva preta), após irradiados com íons de He⁺ nas doses de 10^{12} íons/cm² (curva vermelha) e 10^{13} íons/cm² (curva azul).

5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O controle do crescimento de nanofios de ZnO verticalmente alinhados em substratos de safira foi obtido, proporcionando sintetizar amostras com fios longos e densos de aproximadamente 4 μm de comprimento e 40 nm de diâmetro. Foi determinado através das emissões de PL e análise por MEV que o melhor crescimento é obtido em pressão de 2 mbar e com fluxo gasoso de 123 sccm de Ar (90%) e 14 sccm de O_2 (10%). Os nanofios apresentam emissão no UV e emissão no visível devido a níveis associados a defeitos pontuais na rede cristalina do ZnO.

Com o objetivo de estudar o comportamento dos defeitos pontuais, os nanofios foram submetidos à irradiação de íons de Au^+ e He^+ . As amostras irradiadas com íons de Au^+ apresentaram uma redução da PL, principalmente na região do *band gap* (~380 nm) onde apresentou uma drástica redução da emissão. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que os nanofios irradiados, mesmo com altas doses, mantêm sua cristalinidade. Entretanto, a superfície é afetada, ficando mais rugosa. É possível que a implantação de íons de Au^+ esteja favorecendo o *sputtering* de átomos da superfície, a qual também pode explicar a redução na PL na região dos defeitos. Além disso, a implantação pode estar provocando um recozimento dinâmico, ou seja, promovendo a recombinação de átomos intersticiais com vacâncias e/ou a criação de defeitos não-radiativos.

Os nanofios irradiados com íons de He^+ mostraram uma redução na PL relativa ao pico dos defeitos (~520 nm) comparada com a amostra como crescida. Para a maior dose de irradiação, a redução na PL pode ser devida ao recozimento dinâmico promovido pela interação dos íons com o nanofio onde os defeitos pontuais de menor energia de barreira de migração são eliminados. A possibilidade de que o feixe de íons destruiu a nanoestrutura foi descartada através do MEV. Foi observado também que os nanofios após a irradiação apresentam leve curvatura. As imagens de HRTEM evidenciam uma pequena alteração na rugosidade, porém a qualidade cristalina é mantida.

Para investigar a passivação dos defeitos do ZnO, os nanofios foram recobertos através de *sputtering* com um filme de SiO_2 . Através de medidas de PL foi observado que há uma redução da banda de emissão no visível, devido à passivação das vacâncias de oxigênio

na superfície dos nanofios, além do aumento na emissão do pico do UV. Os nanofios foram submetidos a recozimento em atmosfera de Ar durante 5 min em temperatura de 500-900 °C. Foi observado que a banda do UV aumenta sua emissão para 700 °C provavelmente devido à formação da interface entre SiO₂/ZnO a qual favorece essa transição. Por outro lado a emissão na região do visível aumenta com o aumento da temperatura devido à dessorção de átomos de oxigênio da amostra, o que favorece a formação de vacâncias de oxigênio. Através de medidas de TEM foi observado que, após a deposição do filme de SiO₂, houve a formação de uma estrutura do tipo *core-shell*, onde o *core* é o nanofio de ZnO e o *shell* é o filme de SiO₂. Através de medidas de EELs foi identificado que não houve migração de átomos de Zn para o *shell* nem de átomos de Si para o *core*.

Um estudo comparativo de como ocorre o crescimento de nanoestruturas em diferentes substratos foi realizado. Conclui-se que o substrato possui influência na concentração e no tipo de defeito predominante na nanoestrutura. Além disso, a orientação de crescimento, diâmetro, comprimento e o tipo de nanoestrutura também são influenciados pelo substrato.

Também foi estudada a influência do recozimento em diferentes ambientes na formação/passivação de defeitos. Foi observado que a atmosfera de recozimento favorece a redução na concentração de defeitos, ocasionando uma redução na intensidade de PL, além da migração de um defeito para outro, como o caso dos nanofios recozidos em vácuo, Ar e *forming gas* e outras atmosferas, como o caso do O₂, favorece o aumento da intensidade de PL e da concentração de defeitos na nanoestrutura.

Testes preliminares foram realizados para a construção de um dispositivo sensor de gás baseado em nanofios de ZnO. Foram depositados nanofios de ZnO sobre trilhas condutoras de Au e foi possível medir a curva IxV. Os nanofios desse dispositivo foram submetidos à irradiação de íons de He⁺ e foi observado um aumento na condutividade da nanoestrutura, que está relacionada com um aumento na concentração de defeitos.

Como continuidade desse trabalho, será aperfeiçoado o dispositivo para fazer o sensoriamento de gases como CO₂, O₂, N₂. Os nanofios serão submetidos à irradiação de íons e recozimentos com o objetivo de introduzir e/ou modificar os defeitos para medir o tempo de resposta, sensibilidade e condutividade elétrica.

Além disso, os nanofios de ZnO serão aplicados para a construção de células solares sensíveis por corante e também em dispositivos emissores de luz (LEDs).

6 REFERÊNCIAS

- [1] Zheng Z. *Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*. Queensland University of Technology, 2009.
- [2] Schoenhalz A. L. *Efeitos de Superfície em Nanocristais de ZnO*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do ABC, 2011.
- [3] Yu P. Y., Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1996.
- [4] Leão C. R. *Propriedades Eletrônicas de Nanofios Semicondutores*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.
- [5] Morkoç H, Özgür U. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley; 2009.
- [6] Lu J. G., Chang P., Fan Z. Quasi-one-dimensional metal oxide materials—Synthesis, properties and applications. *Mater Sci Eng R Reports* 2006;52:49–91.
- [7] Djurišić A. B., Ng A. M. C., Chen X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Prog Quantum Electron* 2010;34:191–259.
- [8] Heo Y., Norton D., Tien L., Kwon Y., Kang B., Ren F., *et al.* ZnO nanowire growth and devices. *Mater Sci Eng R Reports* 2004;47:1–47.
- [9] Fan Z., Lu J. G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *J Nanosci Nanotechnol* 2005;5:1561–73.
- [10] Levin I., Davydov A., Nikoobakht B., Sanford N., Mogilevsky P. Growth habits and defects in ZnO nanowires grown on GaN/sapphire substrates. *Appl Phys Lett* 2005;87:103110.
- [11] Vayssieres L., Keis K., Lindquist S., Hagfeldt A. Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO. *J Phys Chem B* 2001;105:3350–2.
- [12] Klingshirn C. F., Meyer B. K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer; 2010.
- [13] Marana N. L., Sambrano J. R., Souza A. R. de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. *Quim Nova* 2010;33:810–5.

- [14] Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Mater Today* 2007;10:40–8.
- [15] Janotti A., Van de Walle C. G. Native point defects in ZnO. *Phys Rev B* 2007;76:165202.
- [16] Kim S. Y., Yeon Y. S., Park S. M., Kim J. H., Song J. K. Exciton states of quantum confined ZnO nanorods. *Chem Phys Lett* 2008;462:100–3.
- [17] Law M., Goldberger J., Yang P. *Semiconductor Nanowires and Nanotubes*, 2004.
- [18] Pelant I., Valenta J. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press; 2012.
- [19] Oliveira A. L. M. de. Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- [20] Lupan O., Emelchenko G. A., Ursaki V. V., Chai G., Redkin A. N., Gruzintsev A. N., *et al.* Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications. *Mater Res Bull* 2010;45:1026–32.
- [21] Kohan A., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys Rev B* 2000;61:15019–27.
- [22] Janotti A., Van de Walle C. G. New insights into the role of native point defects in ZnO. *J Cryst Growth* 2006;287:58–65.
- [23] Enderlein R. *Microeletrônica: uma introdução, ao universo dos microchips, seu funcionamento, fabricação e aplicações*. EdUSP; 1994.
- [24] Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog Phys* 2009;72:126501.
- [25] Quang L. H., Chua S. J., Ping Loh K., Fitzgerald E. The effect of post-annealing treatment on photoluminescence of ZnO nanorods prepared by hydrothermal synthesis. *J Cryst Growth* 2006;287:157–61.
- [26] Ha B., Ham H., Lee C. J. Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O₂ and Ar annealing. *J Phys Chem Solids* 2008;69:2453–6.
- [27] Singh J. *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. Cambridge: Cambridge University Press; 2003.
- [28] Pankove J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. 1971.

- [29] Djurišić A. B., Leung Y. H., Tam K. H., Hsu Y. F., Ding L., Ge W.K., *et al.* Defect emissions in ZnO nanostructures. *Nanotechnology* 2007;18:095702.
- [30] Liao Z-M., Zhang H-Z., Zhou Y-B., Xu J., Zhang J-M., Yu D-P. Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires. *Phys Lett A* 2008;372:4505–9.
- [31] Janotti A., Van de Walle C. G. Oxygen vacancies in ZnO. *Appl Phys Lett* 2005;87:122102.
- [32] Tam K. H., Cheung C. K., Leung YH, Djurisić A. B., Ling C. C., Beling C. D., *et al.* Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *J Phys Chem B* 2006;110:20865–71.
- [33] Wang D. F., Zhang T. J. Study on the defects of ZnO nanowire. *Solid State Commun* 2009;149:1947–9.
- [34] Reshchikov M., Morkoc H., Nemeth B., Nause J., Xie J., Hertog B., *et al.* Luminescence properties of defects in ZnO. *Phys B Condens Matter* 2007;401-402:358–61.
- [35] Van Dijken A., Meulenkaamp E. A., Vanmaekelbergh D., Meijerink A. Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. *J Lumin* 2000;90:123–8.
- [36] Yong-Ning H., Shi-Guang S., Wuyuan C., Xin L., Chang-Chun Z., Xun H. Investigation of luminescence properties of ZnO nanowires at room temperature. *Microelectronics J* 2009;40:517–9.
- [37] Fu H., Li H., Jie W., Zhang C. The O₂-dependent growth of ZnO nanowires and their photoluminescence properties. *Ceram Int* 2007;33:1119–23.
- [38] Behera D., Acharya B.S. Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy. *J Lumin* 2008;128:1577–86.
- [39] Bayan S., Mohanta D. Effect of 80-MeV nitrogen ion irradiation on ZnO nanoparticles: Mechanism of selective defect related radiative emission features. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2011;269:374–9.
- [40] Ahmad M., Pan C., Zhao J., Iqbal J., Zhu J. Electron irradiation effect and photoluminescence properties of ZnO-tetrapod nanostructures. *Mater Chem Phys* 2010;120:319–22.

- [41] Wei X. Q., Man B. Y., Liu M., Xue C. S., Zhuang H. Z., Yang C. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. *Phys B Condens Matter* 2007;388:145–52.
- [42] Wang D., Seo H. W., Tin C-C., Bozack M. J., Williams J. R., Park M., *et al.* Effects of postgrowth annealing treatment on the photoluminescence of zinc oxide nanorods. *J Appl Phys* 2006;99:113509.
- [43] Lagowski J., Sproles E. S., Gatos H. C.. Quantitative study of the charge transfer in chemisorption; oxygen chemisorption on ZnO. *J Appl Phys* 1977;48:3566.
- [44] Babu K. S., Reddy A. R, Reddy K. V. Controlling the size and optical properties of ZnO nanoparticles by capping with SiO₂. *Mater Res Bull* 2014;49:537–43.
- [45] Zhao S., Ji Z., Yang Y., Huo D., Lv Y. Nano-ZnO embedded SiO₂ glass with intense ultraviolet emission. *Mater Lett* 2007;61:2547–50.
- [46] Peng Y-Y., Hsieh T-E., Hsu C-H. White-light emitting ZnO–SiO₂ nanocomposite thin films prepared by the target-attached sputtering method. *Nanotechnology* 2006;17:174–80.
- [47] Chakrabarti S., Ganguli D., Chaudhuri S. Excitonic and defect related transitions in ZnO-SiO₂ nanocomposites synthesized by sol-gel technique. *Phys Status Solidi* 2004;201:2134–42.
- [48] Fu Z., Yang B., Li L., Dong W., Jia C., Wu W. An intense ultraviolet photoluminescence in sol gel ZnO SiO₂ nanocomposites. *J Phys Condens Matter* 2003;15:2867–73.
- [49] Ma J. G., Liu Y. C., Xu C. S., Liu Y. X., Shao C. L., Xu H. Y., *et al.* Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO₂ matrix by reactive magnetron sputtering. *J Appl Phys* 2005;97:103509.
- [50] Yang Y., Yang R. Bin, Fan H. J., Scholz R., Huang Z., Berger A., *et al.* Diffusion-facilitated fabrication of gold-decorated Zn₂SiO₄ nanotubes by a one-step solid-state reaction. *Angew Chem Int Ed Engl* 2010;49:1442–6.
- [51] Lee J-K., Harriman T. A., Lucca D. A., Jung H. S., Ryan D. B., Nastasi M. Dynamic recovery and optical properties changes in He-implanted ZnO nanoparticles. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2007;257:71–4.
- [52] Ronning C., Borschel C., Geburt S., Niepelt R. Ion beam doping of semiconductor nanowires. *Mater Sci Eng R Reports* 2010;70:30–43.

- [53] Colli A., Fasoli A., Ronning C., Pisana S., Piscanec S., Ferrari A. C. Ion beam doping of silicon nanowires. *Nano Lett* 2008;8:2188–93.
- [54] Liao L., Lu H. B., Li J. C., Liu C., Fu D. J., Liu Y. L. The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation. *Appl Phys Lett* 2007;91:173110.
- [55] Wang D. F., Lu H. B., Li J. C., Wu Y., Tian Y., Lee Y. P. Effects of low-energy hydrogen ion implantation on optical properties of ZnO nanowires. *Mater Res Bull* 2009;44:41–4.
- [56] Ohashi N., Ishigaki T., Okada N., Sekiguchi T., Sakaguchi I., Haneda H. Effect of hydrogen doping on ultraviolet emission spectra of various types of ZnO. *Appl Phys Lett* 2002;80:2869.
- [57] Strzhemechny Y. M., Mosbacker H. L., Look D. C., Reynolds D. C., Litton C. W., Garces N. Y., *et al.* Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. *Appl Phys Lett* 2004;84:2545.
- [58] Kwak C-H., Lee Y-B., Seo S-Y., Kim S-H., Park C-I., Kim B-H., *et al.* Structural and electrical properties of nitrogen-ion implanted ZnO nanorods. *Curr Appl Phys* 2011;11:S328–32.
- [59] Lai E., Kim W., Yang P. Vertical nanowire array-based light emitting diodes. *Nano Res* 2008;1:123–8.
- [60] Lee S., Kim Y., Yi M., Choi J., Kim S. Morphology Control and Electroluminescence of ZnO Nanorod / GaN Heterojunctions Prepared Using Aqueous Solution 2009:8954–8.
- [61] Omar A., Abdullah H. Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;31:149–57.
- [62] Lupan O., Guérin V. M., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V., Chow L., Heinrich H., *et al.* Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem* 2010;211:65–73.
- [63] Özgür U., Hofstetter D., Morkoç H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. *Proc IEEE* 2010;98:1255–68.
- [64] Kolmakov A., Moskovits M. Chemical Sensing and Catalysis By One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures. *Annu Rev Mater Res* 2004;34:151–80.
- [65] Patolsky F., Lieber C. M. Nanowire nanosensors. *Mater T* 2005:20–8.

- [66] Kolmakov A., Zhang Y., Cheng G., Moskovits M. Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors. *Adv Mater* 2003;15:997–1000.
- [67] Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl Phys Lett* 1964;4:89.
- [68] KOLASINSKI K. Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2006;10:182–91.
- [69] Sombrio G. Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não-Estequiométrico Depositado por Sputtering Reativo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [70] Dedavid B. A., Gomes C. I., Machado G. Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras. EdiPUCRS; 2007.
- [71] Williams D. B., Carter C. B. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*. Springer; 2009.
- [72] Callister W., Rethwisch D. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th editio. John Wiley & Sons, InC.; 2007.
- [73] Ahn C. C., Krivanek O. L. *EELS Atlas - A Reference Guide of Electron Energy Loss Spectra Covering All Stable Elements*. Warrendale, PA: Arizona State University HREM Facility & Gatan Inc; 1983.
- [74] Kucheyev S., Williams J., Jagadish C., Zou J., Evans C., Nelson A., *et al.* Ion-beam-produced structural defects in ZnO. *Phys Rev B* 2003;67:094115.
- [75] Shalish I., Temkin H., Narayanamurti V. Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys Rev B* 2004;69:245401.
- [76] Zhang Y., Liu Y., Wu L., Li H., Han L., Wang B., *et al.* Effect of annealing atmosphere on the photoluminescence of ZnO nanospheres. *Appl Surf Sci* 2009;255:4801–5.

7 ANEXO I

Lista de Publicações do Autor

Artigos Publicados

Sombrio, C.I.L.; Franzen, P.L.; Reis, R. dos; Boudinov, H.I.; Baptista, D.L. Passivation of defects in ZnO nanowires by SiO₂ sputtering deposition. *Materials Letters* v. 134, p. 126-129 (2014).

Trabalhos Apresentados em Congressos

1. 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials

Niagara Falls – Canadá (07/09/2014 a 11/09/2014)

Poster – Growth of ZnO Nanowires: the influence of the substrate in the formation of native defects.

2. 17th International Conference on Luminescence

Wroclaw – Polônia (13/07/2014 a 18/07/2014)

Pôster – Photoluminescence Properties of ZnO Nanowires Embedded in SiO₂.

3. Materials Research Society Fall Meeting

Boston – Estados Unidos (01/12/2013 a 06/12/2013)

Pôster – ZnO Nanowire-Based Gas Sensor: Fabrication and Sensitivity Modulation.

4. Materials Research Society Fall Meeting

Boston – Estados Unidos (25/11/2012 a 30/11/2012)

Pôster – Photoluminescence Behavior of High Energy Ion Irradiated ZnO Nanowires.