

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Síntese, Fotoluminescência e Caracterização Elétrica de  
Nanoestruturas de ZnO

André Luís Fernandes Cauduro

Dissertação de Mestrado para obtenção de título de Mestre em Microeletrônica sob orientação do Professor Dr. Daniel Lorscheitter Baptista apresentado ao Programa de Pós Graduação em Microeletrônica da UFRGS.

## CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Cauduro, André Luís Fernandes

Normas para Apresentação de Dissertações do Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica / André Luís Fernandes Cauduro. – 2012.

Orientador: Dr. Daniel Lorscheitter Baptista

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica. Porto Alegre, BR – RS, 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Aldo Bolten Lucion

Coordenador do PPGMICRO: Prof. Ricardo Reis

**“Síntese, Fotoluminescência e Caracterização Elétrica de  
Nanoestruturas de ZnO”**

por

**André Luís Fernandes Cauduro**

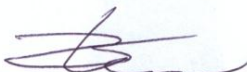
Defesa de dissertação apresentada aos Senhores:



Prof. Dr. Claudio Radtke (UFRGS)



Prof. Dr. Pedro Luís Grande (UFRGS)



Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia (UFRGS)

Vista e permitida a impressão.

Porto Alegre, 19/04/2012.



Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista – Orientador

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiro, gostaria de agradecer a minha família por me disponibilizar todas as condições para me dedicar ao estudo durante todo o Mestrado. Meus agradecimentos a Caroline pela sua paciência, companheirismo e carinho durante todo o semestre em que escrevi este trabalho.

Agradeço a todos os colegas (IC's, Mestrandos e Doutorandos) do Laboratório de Microeletrônica, os quais me ajudaram durante o período em que fui bolsista desde a iniciação científica até o período de Mestrado. Em especial, gostaria de agradecer ao meu orientador Dr. Daniel L. Baptista e ao coordenador do laboratório, Professor Dr. Henri I. Boudinov, pelos inúmeros momentos de discussões e sugestões no período de IC até o Mestrado. Por último, também gostaria de agradecer aos três Pos-Docs que me ajudaram de diferentes maneiras: Dr. Paulo Franzen (Fotoluminescência), Dr. Giovani Pesenti (fabricação da câmara de medidas), Dr. Rodrigo Palmieri (software de medidas elétricas) e Dr. Artur Coelho (software de medidas elétricas e discussão dos respectivos resultados).

Por último, agradeço ao LABNANO do CBPF pela recepção e a ajuda durante o uso do equipamento de nanolitografia e aos Professores e Técnicos do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS por disponibilizarem uma excelente estrutura e um ambiente muito agradável para todos os usuários.

## SUMÁRIO

<i>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</i> .....	<i>i</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i> .....	<i>iv</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i> .....	<i>xii</i>
<i>RESUMO</i> .....	<i>xiii</i>
<i>ABSTRACT</i> .....	<i>xiv</i>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓXIDO DE ZINCO</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 Estrutura Cristalina</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2 Estrutura das bandas eletrônicas</b> .....	<b>7</b>
<b>2.3 Defeitos em ZnO</b> .....	<b>12</b>
<b>2.4 Mecanismo de detecção de moléculas em nanofios de óxidos metálicos</b> ...	<b>18</b>
<b>3. CRESCIMENTO DE NANOFIOS SEMICONDUTORES</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1 O método de transporte Vapor-Líquido-Sólido (VLS)</b> .....	<b>25</b>
<b>4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1 Medidas Elétricas</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2 Fotoluminescência</b> .....	<b>34</b>
<b>4.3 Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>39</b>
4.3.1 Interação elétron-amostra .....	41
4.3.2 Princípio de funcionamento MEV .....	42
<b>4.4 Tratamento térmico</b> .....	<b>43</b>
<b>4.5 Litografia por feixe de íons e por feixe de elétrons</b> .....	<b>44</b>
<b>4.6 Deposição de filmes de Au por evaporação térmica</b> .....	<b>47</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1 Crescimento das nanoestruturas de ZnO</b> .....	<b>49</b>
5.1.1 Crescimento de nanofios de ZnO em Si<100> e Si<111> .....	51
5.1.2 Crescimento de nanofios de ZnO em safira (plano-c) .....	59

<b>5.2</b>	<b>Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....</b>	<b>69</b>
<b>5.3</b>	<b>Fotoluminescência em nanofios de ZnO .....</b>	<b>72</b>
5.3.1	Fotoluminescência da banda no visível (DLE) .....	74
5.3.2	Luminescência da região próxima à banda (NBE) .....	85
5.3.3	Fotoluminescência comparativa entre os dois regimes de deposição empregados .....	89
<b>5.4</b>	<b>Medidas elétricas <math>I_{xV}</math> e <math>I_{xt}</math> .....</b>	<b>93</b>
<b>5.5</b>	<b>Processo de Microfabricação .....</b>	<b>103</b>
<b>6.</b>	<b><i>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</i> .....</b>	<b>108</b>
	<b><i>REFERÊNCIAS</i> .....</b>	<b>112</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\rightarrow$	Vetor da rede recíproca
$g$	Vetor da rede recíproca
(hkl)	Índices de Müller
+	Portadores positivos
2546BR UV	Modelo da CCD
Å	Angstrom
a	Parâmetro de rede
Ar	Argônio
b	Parâmetro de rede
c	Parâmetro de rede
CCD	Detetor de fótons ( <i>Charge-coupled device</i> )
CI	Circuito integrado
cm <sup>-3</sup>	centímetro à menos três
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DAP	<i>Donor-Acceptor pairs</i>
DLE	<i>Defect levels emission</i>
D <sup>0</sup> X	<i>Bound exciton</i>
E <sub>c</sub>	Energia da banda de condução
E <sub>g</sub>	Energia da banda proibida
e-h	Par elétron-lacuna
eV	Elétron Volt
E <sub>v</sub>	Energia da banda de valência
FX	<i>Free exciton</i>
gr/mm	grades por milímetro
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
He <sup>+</sup>	Gás de hélio ionizado
IxV	Medida elétrica corrente x tensão aplicada
Ixt	Medida elétrica de corrente x tempo a tensão fixa
K	Ponto de intersecção de $\Sigma$ com a primeira zona de Brillouin

k	Coeficiente de extinção
K	Kelvin
keV	Kilo elétron Volt
K <sup>o</sup>	Centro de defeito de silício radiativo
kV	Kilo Volt
kW	Kilo watt
L	Ponto de intersecção de $\Lambda$ com a primeira zona de Brillouin
L'	Distância interatômica
LaB <sub>6</sub>	Tipo de filamento utilizado em microscopia eletrônica de transmissão
mbar	milibar
MCA	<i>Muti-Channel Analyser</i>
MeV	Mega elétron Volt
MFC	<i>Mass Flow Controler</i>
MEIS	<i>Medium Energy Ion Scattering</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
min	Minutos
mm	milímetro
MOS	Metal óxido semiconductor
mW/mm <sup>2</sup>	MiliWatt por milímetro quadrado
nm	nanômetros
NBE	<i>Near-band-edge emission</i>
O <sub>i</sub>	Oxigênio intersticial
OZn	Antisítio de zinco
°C	Graus Celsius
PL	Fotoluminescência
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
RT	Temperatura ambiente
SOI	<i>Silicon On Insulator</i>
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
V <sub>o</sub>	Vacâncias de oxigênio
V <sub>Zn</sub>	Vacâncias de zinco
W	Vértice da primeira zona de Brillouin



X	Ponto de intersecção de $\Delta$ com a primeira zona de Brillouin
ZnO	Antisítio de zinco
X10	Multiplicação por dez vezes o valor da intensidade de fotoluminescência
°	Grau
$\Delta$	Direção (100) da primeira zona de Brillouin
$\Gamma$	Centro da zona de Brillouin
$\Lambda$	Direção (111) da primeira zona de Brillouin
$\Sigma$	Direção (110) da primeira zona de Brillouin
$\lambda$	Comprimento de onda
$\mu\text{m}$	micrometro

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 Roadmap da indústria de semicondutores [2].</i> .....	2
<i>Figura 1.2: Tecnologias até 2005 (90–65 nm), atuais (45-32 nm) e futura (22 nm).</i> .....	3
<i>Figura 2.1: Estruturas cristalinas possíveis para o ZnO. (a) cúbico zinc blende, (b) cúbico rocksalt e (c) hexagonal wurtzite. Adaptado de [9].</i> .....	6
<i>Figura 2.2: Representação da estrutura hexagonal de ZnO com o plano fundamental “a” e o plano na direção fundamental “c”, bem como o parâmetro u (divisão do comprimento de ligação b pelo parâmetro de rede c). Os ângulos <math>\alpha</math> e <math>\beta</math> valem <math>109.47^\circ</math> para o sólido acima. Adaptado de [9].</i> .....	6
<i>Figura 2.3: Estrutura hexagonal (a) vista na direção [0001] e estrutura cúbica (b) vista na direção [111]. Retirado de [9].</i> .....	7
<i>Figura 2.4: Bandas de energia calculadas pelo método SIC-PP realizadas em um bulk tipo wurtzite. Adaptado de [10].</i> .....	8
<i>Figura 2.5: Níveis de energias introduzidos pelos éxcitons. Retirado de [13].</i> .....	9
<i>Figura 2.6: Recombinação de éxcitons assistido por emissão de (A) um fônon óptico e (B) dois fônons ópticos em <math>\vec{k} = 0</math>. Adaptado de [12].</i> .....	11
<i>Figura 2.7: Emissão radiativa do tipo pares doador-aceitador (DAP). Em (A) esboço da banda de energia mostrando o mecanismo de emissão pela interação coulombiana entre um nível doador e outro aceitar. (B) Energia de emissão variando com a distância (r) de separação entre o par DA. Adaptado de [12].</i> .....	12
<i>Figura 2.8: Emissão radiativa através de níveis de defeitos profundos na banda proibida. Transições de um nível doador para a banda de valência e da banda de condução para um nível aceitador. Retirado de [12].</i> .....	12
<i>Figura 2.9: Esquemático do diagrama de bandas de ZnO contendo os níveis de transições de vacâncias de zinco, zinco intersticial e vacâncias de oxigênio. Retirado de [15].</i> .....	13
<i>Figura 2.10: Esquema da banda proibida do ZnO com os respectivos níveis de defeitos dentro da banda. Retirado de [14].</i> .....	14
<i>Figura 2.11: Energia de formação de defeitos calculada para dois tipos de atmosferas: (A) rica em zinco e (B) rica em oxigênio. Adaptado de [21].</i> .....	16

<i>Figura 2.12: Concentração de defeitos por célula em cristais de ZnO dependentes da pressão parcial de Zn. Vacâncias de Zn são observadas em maiores concentrações quando as condições de crescimento do cristal forem realizadas com mais oxigênio. Adaptado de [21].....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.13: Um resumo dos processos químicos, eletrônicos e ópticos que ocorrem em um óxido metálico. A figura mostra o nanofio entrando em regime de depleção quando oxigênio é adsorvido em sua superfície. Retirado de [23].....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.14: (a) situação em que a resistividade do fio é muito baixa e (b) na qual a resistividade é alta. Observa-se quando o fio entra em depleção (a) e acumulação (b). Retirado de [7]. .....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.15: Esquema representativo para o modo condutivo e o não condutivo para nanofios de SnO<sub>2</sub>; no caso condutivo mostra-se a representação de bandas curvadas para cima (tipo n) (c) e na situação de baixa condutividade observa-se a representação de bandas curvadas para baixo (regime de depleção) (d). Adaptado de [23].....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.16: Nariz eletrônico, atuando como dispositivo sensor de diferentes gases. Receptores específicos atuam de forma seletiva. Retirado de [23]. .....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.1: Mecanismo VLS. Retirado de [29].....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.2: Diagrama de fases Zn-Au. A liga eutética é quando a mistura Zn: Au está na proporção (68:32) a uma temperatura de 681° C. Retirado de [30]. .....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3.3: Reator usado para a síntese de nanofios e nanoestruturas de ZnO. Compõem o reator: forno (até 1100° C), tubo de quartzo, bomba de vácuo primária, cilindro para gases e medidores de fluxo (os dois últimos não estão indicados na figura acima). .....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.4: Reação carbotérmica para fonte de vapor de Zn e reações secundárias entre carbono e oxigênio. Por fim, é apresentada a equação de oxidação do Zn ao ser precipitado, dando origem ao crescimento de estruturas de ZnO. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.5: Coeficiente de expansão térmica para ZnO (plano- a em azul pontilhado), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (plano-c em cinza claro, policristalino em preto e plano-a cinza escuro) e Si. Adaptado de [9].....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3.6: Série de imagens de microscopia de transmissão do crescimento in situ de nanofios de Ge, comprovando o método de transporte VLS. Retirado de [32]. .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.1: Esquema das medidas elétricas em uma câmara de alumínio construída com uma janela transparente (Vidro de Boro) para UV-visível, passadores de fios,</i>	

<i>entradas de gases via controladores de fluxo de gases (MFC) e saída para bombeamento acoplado entre mecânica e turbo molecular.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.2: Esquema da preparação de amostra para as medidas elétricas. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.3: Esquema dos experimentos de fotoluminescência a temperatura ambiente usando em (A) laser 266 nm como fonte de excitação e (B) lâmpada de Xe como fonte de excitação. (C) Foto da câmara de amostras. Adaptado de [33]......</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.4: (A) Esquema do experimento de PL a baixa temperatura, mostrando em detalhe a fibra óptica para coletar o sinal de luminescência proveniente da amostra dentro do Criostato. (B) Foto do criostato, da lente de focalização e da fibra óptica. (C) Foto da região de dentro do Criostato onde prendemos as amostras. Adaptado de [34]. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.5: Correção dos espectros de fotoluminescência através da correção pela eficiência da grade e da CCD. Em (a) eficiências das grades de 1200 ranhuras/mm. 300 ranhuras/mm e a da CCD. Em (b) as eficiências de ambas as grades com relação a CCD. Adaptado de [34]. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.6: Espectro de absorbância de dois filtros: UV (absorve a partir de energias inferiores a 290 nm) e Visível (absorve energias inferiores a 540 nm). ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.7: (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura. ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.8 Esquema apresentando a interação elétron-amostra e os diversos tipos de resultados dessa interação que podem fornecer os mais variados tipos de informação sobre a amostra. Retirado de [37]. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.9: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura. Retirado de [38]... </i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.10: Esquema do processo de litografia por feixe de íons. Inicialmente é depositado um filme de PMMA (a), a amostra é levada ao micro-feixe onde o feixe de prótons, em um padrão em bitmap é desenhado no PMMA pelo feixe de prótons (b), o PMMA é revelado (c) expondo áreas do substrato. É feita a deposição de um material (d) e depois o PMMA é removido (lift off) (e). Adaptado de [37].....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.11: Foto tirada do laboratório de Implantação Iônica da linha que usamos para o micro-feixe. (a) visão geral do detector e das lentes magnéticas (ao fundo), bem como do monitor usado para se movimentar sobre as amostras. (b) visão de trás: detector e três lentes magnéticas utilizadas para focar o feixe. (c) visão do computador que controla o equipamento. (d) vista mais de perto onde podemos observar a câmara onde ficam as amostras (alto vácuo) e o detector. ....</i>	<i>46</i>

<i>Figura 4.12: Equipamento de nanolitografia e-line da Raith GmbH usado em colaboração com o LABNANO do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro [40].</i> .....	47
<i>Figura 4.13: Esquema da evaporadora de metais do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.</i> .....	48
<i>Figura 5.1: Nanoestruturas: (a) Floresta de nanofios de ZnO, (b) espaguete de ZnO, (c) folhas de ZnO e (d) nanoparedes de ZnO.</i> .....	50
<i>Figura 5.2: Micrografias de estruturas de ZnO crescidas em Si &lt;100&gt; com um fluxo de 70 sccm de ar (79 %N<sub>2</sub> e 21 % O<sub>2</sub>) a uma pressão de 3 mbar e com uma quantidade da mistura ZnO + C de aproximadamente ~400 mg.(a) amostra crescida a 700°C, (b) amostra crescida a 750°C e (c) amostra crescida a 800°C. As imagens (d) e (e) estão em uma magnificação e são respectivas as amostras das imagens (a) e (d).</i> .....	52
<i>Figura 5.3 :Micrografias de crescimentos de ZnO em Si &lt;111&gt;. Sequência de imagens ordenadas pela temperatura mais baixa até a mais alta. Note que em (f) há a formação de folhas junto aos fios de ZnO.</i> .....	53
<i>Figura 5.4: Diagrama de fases que mostra a interdependência das variáveis no crescimento de nanoestruturas de ZnO. Adaptado de [27].</i> .....	54
<i>Figura 5.5: Perfil de temperatura do sistema de crescimento de nanofios de ZnO. Indicamos a diferença de temperatura na zona de controle da mistura de ZnO + C de 900°C, 940°C, 980°C e 1000°C.</i> .....	55
<i>Figura 5.6: Diagrama com imagens de microscopia de varredura mostrando a diferença da quantidade de vapor conforme a temperatura da zona D aumenta (seta à esquerda) e a temperatura do substrato aumenta (seta embaixo).</i> .....	57
<i>Figura 5.7: Micrografias de amostras crescidas a 4 mbar e 137 sccm de Ar usando os controladores de temperatura em 850°C (zona referente as amostras) e 940°C (zona referente ao pó de ZnO:C). Em (a) crescido a 780°C, (b) 850 °C, (c) 860 °C e (d) 880 °C.</i> .....	58
<i>Figura 5.8: Micrografias de nanofios de ZnO crescidos em substratos de Si &lt;111&gt; a 2 mbar com um fluxo de 137 sccm de argônio. Crescido em (a) 780°C, (b) 850°C, (c) 860 °C e (d) 880 °C.</i> .....	58
<i>Figura 5.9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os crescimentos de ZnO estudados usando o procedimento de pós-recozimento em argônio durante 3 h aproximadamente após encerrados os 30 min destinados ao crescimento. Variamos a concentração de oxigênio na câmara de 0% até 20,4 % misturado em argônio.</i> .....	62

<i>Figura 5.10: Esquemático representando a dinâmica de crescimento de ZnO para algumas concentrações de oxigênio na câmara (10,2 % e 20,4 %). Zona I compreende fios de tamanho maiores, zona II de tamanhos um pouco menores e zona III sem presença de fios ou formação de um filme de ZnO. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.11: Perfil qualitativo de vapores no reator sob diferentes fluxos de gas de transporte (argônio) em relação a distância do material fonte (ZnO:C). Regiões I, II e III correspondem a outros tipos de nanoestruturas de ZnO. A zona IV corresponde ao crescimento de nanofios de ZnO. Adaptado de [55]. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.12: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os crescimentos de ZnO estudados sem pós-recozimento em argônio. As amostras foram retiradas imediatamente após os 30 min destinados ao crescimento. Variamos a concentração de oxigênio na câmara de 0% até 20,4 % misturado em argônio. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.13: Resíduo de pó ZnO:C usado nos 2 processos descritos como (a) usando um pós-recozimento (em preto) e (b) sem pós-recozimento (em vermelho). Os gráficos mostram que usando a mesma quantidade da mistura inicial de ZnO:C nos leva a uma mesma quantidade de resíduo da mistura. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 5.14: HRTEM de um fio individual crescido pelo processo explicado no capítulo 3. A imagem foi feita em um microscópio TITAN de 300 kV do INMETRO. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 5.15: HRTEM de um fio individual crescido pelo processo explicado no capítulo 3. A imagem foi feita em um microscópio TITAN de 300 kV do INMETRO. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 5.16: Espectro de fotoluminescência típico de nanofios de ZnO. Em (A) mostramos as duas regiões responsáveis pela emissão no UV (recombinações excitônicas) e pela banda de emissão no visível atribuída a defeitos na banda proibida (DLE) tanto em comprimento de onda (abaixo no gráfico) como em energia (acima no gráfico). Em (B) apresentamos a micrografia da amostra feita em ângulo de 30°. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 5.17: (a) Espectros de fotoluminescência comparativos para duas amostras crescidas a 0% de oxigênio (em preto no gráfico) e 10% de oxigênio (em azul no gráfico). Em (b) e (c) mostramos as microscopias das amostras crescidas somente com argônio e com 10% de oxigênio, respectivamente. Imagens de varredura a 40°. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 5.18: Eficiência quântica externa (EQE) de nanofios de ZnO depende da densidade de potência de excitação. (A) Espectro de PL de nanofios de ZnO em função da densidade de potência de excitação mostra um crescimento não linear do pico centrado comparado com a banda de defeitos centrada em 500 nm. O gráfico de dentro mostra a intensidade de PL do pico NBE (diamantes roxos) e banda de defeitos</i>	

(círculos verdes) pela densidade de potência. (B) EQE da NBE pela densidade de potência para nanofios dispostos horizontalmente ao substrato. Espectro de PL mostrado para as duas configurações (C) nanofios verticais ao substrato e (D) nanofios horizontais ao substrato. Adaptado de [67]...... 78

Figura 5.19: Espectro de PL de nanofios de ZnO crescidos a 850 °C mostrando (a) a faixa de emissão por defeitos em amostras crescidas sem e com 10% oxigênio. Microscopias das amostras (a) 0% oxigênio e (b) 10% O<sub>2</sub>. ..... 80

Figura 5.20: Espectros de PL a temperatura ambiente das amostras crescidas a 0% O<sub>2</sub> e a 10% O<sub>2</sub>. Em (a) mostramos o efeito do recozimento em atmosfera de argônio (em azul) e em (b) o efeito em atmosfera de oxigênio (em vermelho) para a amostra como-crescida a 0% oxigênio. Em (c) mostramos o efeito do recozimento em atmosfera de argônio (em azul) e em (d) o efeito em atmosfera de oxigênio (em vermelho) para a amostra como-crescida a 10% oxigênio. .... 81

Figura 5.21: Espectro de PL a temperatura variável mostrado em relação a energia. A partir de 100K podemos ver o aparecimento de mais uma banda de emissão centrada em 1,7 eV (vermelho) e emitindo até o infravermelho próximo (near-infrared)..... 84

Figura 5.22: Fotoluminescência da região próxima a banda proibida medida a temperatura ambiente mostra um deslocamento do azul com o aumento de oxigênio no crescimento. Amostras crescidas a 850° C sob diferentes concentrações de oxigênio: 0% (preto), 2,2 % (vermelho), 4,4 % (verde) e 10,2 % (azul). ..... 86

Figura 5.23: Fotoluminescência a temperatura variável na região próxima a banda mostrando de 3 - 3,45 eV. Indicamos 10 transições responsáveis pela emissão no UV em nanofios de ZnO. A linha curva é uma guia para os olhos e representa o deslocamento do éxciton livre para energias menores com o aumento da temperatura. .... 88

Figura 5.24: Espectros de fotoluminescência obtidos com a lâmpada de xenônio (Xe). Em (a) temos os espectros referentes ao método usando o pós-recozimento de ~3 h em Ar e em (b) temos os espectros das amostras como crescidas retiradas imediatamente após decorridos os 30 min de crescimento..... 90

Figura 5.25: Espectros de fotoluminescência obtidos com laser UV 266 nm. Em preto mostramos as amostras que passaram pelo recozimento em Ar e em azul as que foram retiradas imediatamente após o recozimento. As amostras foram crescidas em (a) 0% O<sub>2</sub>, (b) 2,2% O<sub>2</sub>, (c) 4,4% O<sub>2</sub>. Todos os espectros foram normalizados pelo pico no UV

com a finalidade de mostrar a luminescência da banda de defeitos. Note que em (a) multiplicamos ambos os picos no UV por 10 para facilitar sua visualização. .... 91

Figura 5.26: TEM mostrando o efeito de implantações de Au nas amostras como-crescidas de nanofios de ZnO. Em (A) mostramos a amostra como crescida e pós-recozida em argônio, (B) baixa magnificação da amostra como-implantada evidenciado grãos por toda a superfície da amostra, (C) e (D) HRTEM da amostra como-implantada mostrando a orientação de crescimento e a orientação cristalina. .... 92

Figura 5.27: Medidas de resistência a baixa temperatura de uma amostra de nanoparedes de ZnO. Em (A) medida de resistência em função da temperatura; (B) curvas  $I \times V$  respectivas mostrando um comportamento ôhmico até temperaturas na faixa de 18 K; (C) gráfico de  $\ln(R) \times T^{-1/(1+d)}$ , mostrando em laranja ( $T^{-1}$ ) o modo para extrair a energia de ativação e as demais cores são uma tentativa de ajuste por hopping e (D) micrografia da amostra estudada de nanoparedes. .... 94

Figura 5.28: Medidas de fotocorrente de uma amostra de nanoparedes de ZnO. Utilizamos luz próxima ao UV e a uma pressão de 1 atm a temperatura ambiente ( $k_B T \sim 26$  meV). A resistência diminui em aproximadamente 27% após a incidência de luz por um período suficientemente longo para que ocorra a saturação. .... 96

Figura 5.29: (a) Efeito fotocondutivo em nanofios de ZnO através da incidência de uma fonte de luz próxima a energia de separação de bandas. Geração de pares elétron-lacuna, aprisionamento de lacunas na superfície do semicondutor e corrente de deriva de elétrons após a aplicação de um potencial. (b) Em cima, mostra o esquema de bandas de energia do nanofio no escuro, indicando curvatura de bandas e uma consequente depleção na superfície do semicondutor. Em baixo, esquemático do fio representando adsorção de oxigênio na superfície do mesmo e a consequente região de depleção devido às cargas negativas. (c) Sob iluminação, lacunas são geradas e armadilhadas na superfície fazendo a zona de depleção diminuir. Retirada de [44]. ... 97

Figura 5.30: Medidas de fotocorrente de uma amostra de nanofios de ZnO. Em (A) mostramos os resultados realizados em pressão atmosférica (1 atm) e em (B) mostramos os resultados de fotocorrente a baixa pressão ( $<10^{-4}$  mbar). Em vácuo, o tempo de recuperação da corrente é muito maior do que aquele obtido para a amostra em pressão atmosférica conforme revelam os ajustes por dupla exponencial. .... 98

Figura 5.31: Curvas  $I \times V$  de fotocorrente em diferentes pressões de uma amostra de nanofios de ZnO. Em preto (1) a 1 atm, linha vermelha (2) a  $10^{-4}$  mbar, em verde (3) laser ligado até atingir uma corrente de saturação em  $8 \times 10^{-2}$  mbar, quadrado vermelho



(4) até atingir saturação em $10^{-4}$ mbar e azul claro (5) condutividade no escuro após 2 horas em alto vácuo (retomando a condição de corrente no escuro na linha preta- 1). .....	100
Figura 5.32: Possível correlação entre a resistividade e o deslocamento do pico NBE em nanofios de ZnO. Em (A,B) mostramos medidas IxV de amostras crescidas a 0% O <sub>2</sub> (preto), 2% O <sub>2</sub> (vermelho) e 10% O <sub>2</sub> (verde). Em (C) espectros de PL mostrando em detalhe a região NBE. Ambas as medidas mostram estar de acordo entre condutividade e deslocamento do pico no UV. ....	101
Figura 5.33: Medidas de corrente a tensão fixa em atmosfera controlada de uma amostra de nanofios de ZnO.....	102
Figura 5.34: Esquema do processo de Microfabricação realizado pelo grupo adaptado da literatura. Passos de (a) até (f) foram realizados no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS, menos a etapa (c) que foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS e agora está sendo desenvolvida no LABNANO (CBPF, Rio de Janeiro). 106	106
Figura 5.35: Lift off (a) resultado da exposição da amostra ao feixe de prótons seguida revelação e (b) resultado da evaporação térmica de Au e retirada da máscara ficando apenas os contatos de Au.....	107
Figura 5.36: Litografias por feixe de elétrons usando o sistema e-line da Raith (A) resultado da exposição da amostra ao feixe de elétrons a 10 keV seguida de revelação em PMMA 950 k u.m.a. (B) Metalização com ouro após a etapa de revelação seguido de lift off em acetona. Note que ainda restou ouro após a retirada da máscara polimérica.....	107

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Parâmetros de rede da estrutura hexagonal do ZnO calculados por diferentes métodos. Retirado de [10].</i>	7
<i>Tabela 2.2: Energias (meV) de éxcitons de alguns materiais semicondutores bulk.</i>	10
<i>Tabela 2.3: Níveis de transição <math>\epsilon(q/q')</math> em eV entre dois estados de carga (<math>q/q'</math>) diferentes- na última coluna- para os defeitos em ZnO. As colunas 3 e 4 mostram os métodos usados para o cálculo e, a coluna 5 a diferença entre os cálculos usados por Janotti et al.. Adaptado de [15].</i>	15
<i>Tabela 2.4: Valores estimados de temperatura de recozimento na qual vacâncias e intersticiais se tornam móveis em cristais de ZnO. Adaptado de [15].</i>	18
<i>Tabela 3.1: Relações de substratos usados para epitaxia em ZnO. Retirado de [10].</i>	30
<i>Tabela 5.1: Resumo dos crescimentos de ZnO para a otimização do vapor disponível referentes aos crescimentos mostrados na figura 5.6.</i>	56
<i>Tabela 5.2: Resumo dos crescimentos de ZnO para a otimização da pressão de deposição referentes aos crescimentos mostrados nas figura 5.7 e 5.8 a seguir.</i>	58
<i>Tabela 5.3: Resumo dos crescimentos usando um pós recozimento em argônio durante aproximadamente 3 h até o forno esfriar até 300°C.</i>	60
<i>Tabela 5.4: Resumo dos crescimentos <b>sem</b> pós-recozimento em argônio. Após os 30 min de crescimento, ventilamos o tubo com argônio e retiramos lentamente as amostras.</i>	65
<i>Tabela 5.5: Tempos de decaimentos extraídos com exponencial dupla dos resultados dos gráficos da figura 5.30.</i>	98

## RESUMO

Nanofios semicondutores de óxido metálico apresentam enorme potencial em aplicações de nano-sensoriamento de diferentes gases e substâncias químicas e biológicas, bem como na aplicação a detectores UV-visível. Neste trabalho, desenvolvemos e aperfeiçoamos a síntese de nanofios de ZnO em substratos de safira (001), silício (111) e silício (100) sob diferentes concentrações de oxigênio usando o processo de transporte de vapor-líquido-sólido (VLS). No presente trabalho, investigamos a influência da concentração de oxigênio no crescimento de nanofios de ZnO por Espectroscopia de Fotoluminescência a temperatura variável com a finalidade de estudo da mudança na concentração de defeitos. Apresentamos, ainda, caracterizações elétricas (IxV e Ixt) de nanoestruturas de ZnO sob diferentes pressões com o objetivo de estudar os defeitos envolvidos nos processos de transportes eletrônicos. Por último, propomos o desenvolvimento de micro-contatos através da técnica de microfeixe iônico e através de nanolitografia por feixe de elétrons com a finalidade de aplicações a sensores químicos, gasosos e fotodetectores.

Palavras-chave: nanofios de óxido de zinco, síntese de nanofios, defeitos, litografia por micro-feixe de íons, mecanismo vapor-líquido-sólido, IxV e Ixt e fotoluminescência

## **ABSTRACT**

Metal oxide nanowires semiconductors have enormous potential in high-sensitive, fast and selective sensing applications. It may be used to selectively detect different gases, chemical and biological substances and also in UV-visible photodetectors. The described processes involve the synthesis as well as the characterization of ZnO nanowires grown on sapphire (001), silicon (100) e silicon (111) substrates by the Vapor-liquid-solid transport method. In the present work, we describe the influence of oxygen concentration introduced in the growth step measured by photoluminescence at variable temperature to demonstrate the change in defect levels emission (DLE). Furthermore, we have shown electrical characterization (IxV and Ixt) in order to study the ambient effect for transport mechanisms in ZnO nanowires. We also report the development of crucial steps in the fabrication for an upcoming ZnO nanowire sensor device (gas, chemical and photodetector) using lithography techniques such as ion micro-beam and electron beam with the purpose of fabricating metallic micro-pads.

Keywords: zinc oxide nanowires, defects, lithography, vapor-liquid-solid mechanism, photoluminescence, electrical measurements.

# 1. INTRODUÇÃO

A progressiva evolução das tecnologias da indústria de microeletrônica e as barreiras tecnológicas apresentadas por tal evolução tem favorecido a crescente pesquisa em nanomateriais aplicados à micro/nanodispositivos. O óxido de zinco, por exemplo, é um material que apresenta inúmeras características físico-químicas interessantes para a integração em dispositivos, podendo ser aplicado no desenvolvimento de transistores não planares, bem como em dispositivos optoeletrônicos e sensores de luz e gás, tema deste trabalho.

A microeletrônica, campo de estudo deste trabalho, migrou para nanoeletrônica nos últimos 10 anos. A indústria de microeletrônica está sempre em busca de aumentar o escalonamento industrial, ou seja, aumentar a tecnologia empregada nos processos, com o objetivo de dar um salto tecnológico frente à concorrência estabelecida no mercado.

Esse salto tecnológico baseia-se principalmente em quatro fatores [1]: (1) maior densidade de integração, gerando um aumento econômico para a empresa; (2) menor consumo de energia e (3) maior velocidade de operação, ambas com o intuito de aumentar o desempenho (diminuir o tempo de processamento de dados); e, finalmente, (4) diminuir o número de chips por sistema, gerando economia. Com a evolução tecnológica das indústrias, é desenvolvida uma nova tecnologia a cada três anos [2], razão pela qual apresentaremos algumas informações sobre o mercado de microeletrônica nos últimos anos.

Cada nova tecnologia lançada no mercado, em média apresenta uma densidade duas vezes maior de circuitos no chip, um aumento de 40 % de desempenho e uma capacidade quatro vezes maior nas memórias. A seguir, apresentamos um gráfico da

ITRS<sup>1</sup> mostrando no eixo x o tempo (em anos) e no eixo y a distância típica entre fonte e dreno (largura do canal) das tendências tecnológicas a partir de 1995 até atualmente.

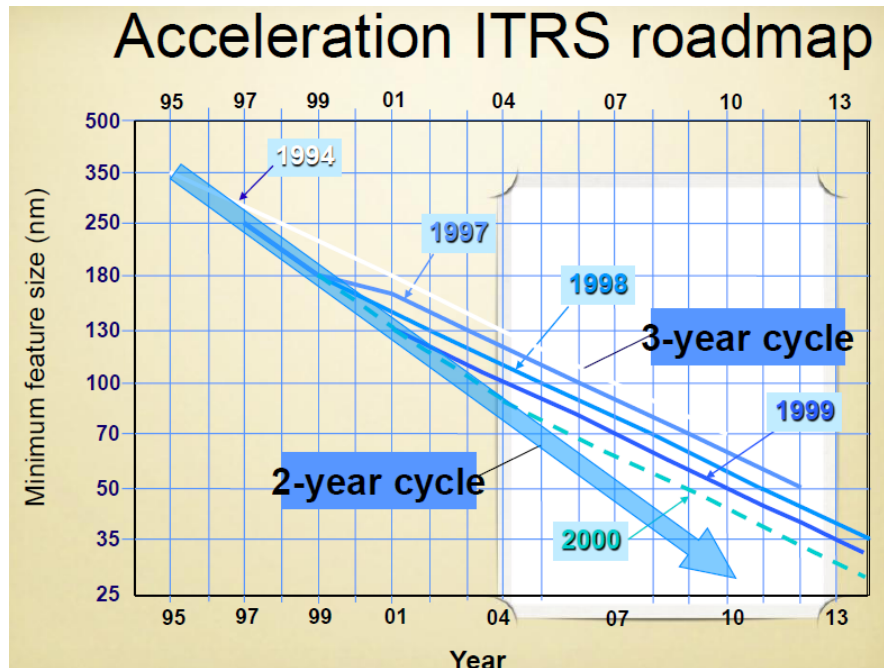


Figura 1.1 Roadmap da indústria de semicondutores [2].

A indústria de eletrônicos é a que necessita de mais investimentos, sendo responsável por mais de US\$ 1 trilhão. Deste valor, segundo o ITRS, aproximadamente US\$ 350 bilhões de dólares foram investidos na indústria de semicondutores em 2010. Analisando o gráfico da figura 1.1 podemos perceber que uma tecnologia tem um ciclo de 2-3 anos. Acharmos conveniente mostrar os ciclos tecnológicos atuais e os que ainda estão por vir, mas não entraremos em detalhes de cada tecnologia empregada ultimamente, como: Silício tensionado por Germânio, tecnologia SOI, etc.

A seguir, mostramos na figura 1.2 algumas das tecnologias de transistores MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) que é o elemento chave no funcionamento dos circuitos modernos. Como mostra a figura, a ênfase se dá no comprimento do canal desses dispositivos, em que é a parte ativa responsável por transmitir a corrente através do circuito. A figura 1.2 se propõe a ilustrar algumas das diferentes tecnologias associadas atualmente para a diminuição do canal do transistor, bem como, principalmente, em aumentar a mobilidade dos portadores na região do canal, tensionando a rede cristalina do silício com germânio (Ge)- imagem do meio da

<sup>1</sup>International Roadmap for Semiconductors

figura 1.2- e também usando outros substratos com o SIMOX (*Separated by Implanted OXYgen*)- última imagem da figura 1.2.

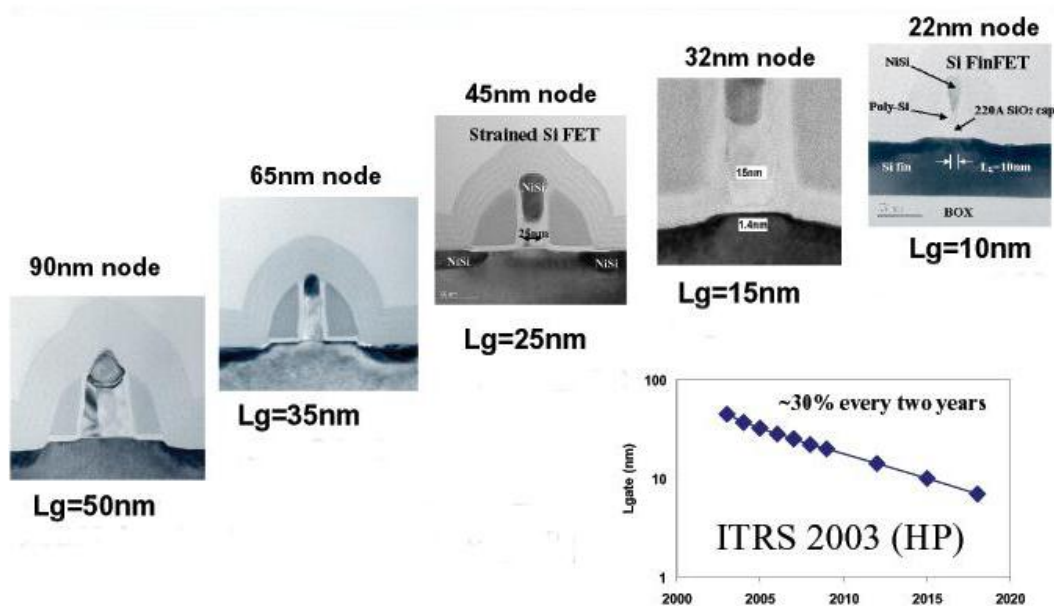


Figura 1.2: Tecnologias até 2005 (90–65 nm),atuais (45-32 nm) e futura (22 nm).

Sendo assim, a evolução das tecnologias na indústria microeletrônica mostra claramente a necessidade da pesquisa em diferentes nanomateriais, visando suprir limites físicos atingidos pelas tecnologias atuais, a partir de novas abordagens, desde o uso de materiais com propriedades físico-químicas peculiares até novos métodos de integração e arquitetura de dispositivos.

Neste trabalho, realizamos a síntese de nanoestruturas de ZnO, bem como a caracterização através de espectroscopia de fotoluminescência e medidas elétricas em uma câmara desenvolvida para tal propósito (capítulos 5.3 e 5.4, respectivamente). Discutimos o processo de crescimento de nanoestruturas de ZnO através de inúmeros experimentos até a otimização completa do processo para obtermos nanofios de alta razão de aspecto e alta qualidade cristalina, apresentado no capítulos 5.1 e 5.2. Para a caracterização morfológica, usamos técnicas de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (TEM). Ainda, realizamos uma discussão sobre a origem de defeitos profundos e rasos em cristais de ZnO, tema muito discutido atualmente em publicações científicas de alto impacto.

Apesar de estarmos estudando um mecanismo sensível a substâncias químicas usando nanofios de ZnO, cabe salientar que ele também pode ser manipulado

tecnologicamente e usado como transistor devido as suas interessantes características. Uma das mais interessantes são as vacâncias de oxigênio (Vo) na superfície do fio, que deixam o fio com níveis de dopagens alto do tipo n (nível de Fermi se encontra próximo a banda de condução). Este tipo de característica é fundamental para monitorar atmosferas, mas se conseguirmos passivar esses defeitos de superfícies(vacâncias) [3] com oxidações e nitretações podemos ter mobilidade alcançando  $4000\text{cm}^2/\text{Vs}$ , representando mais que o dobro da mobilidade dos elétrons em silício (Si).

Por fim, iremos apresentar um possível desenvolvimento de nanodispositivos à base de nanofios de ZnO para aplicações em nanosensoriamento rápido e seletivo de diferentes gases e substâncias químicas. Mostramos que é possível e muito atrativa a fabricação de nanodispositivos tanto para pesquisa básica em torno desse material, bem como em aplicações ligadas à microeletrônica.



## 2. PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓXIDO DE ZINCO

Conforme a literatura especializada, nas últimas décadas há um interesse maior em síntese de materiais nanométricos, indo ao encontro das necessidades atuais da indústria de semicondutores. Como é do conhecimento de todos, estamos na “era do silício” e, portanto, praticamente a indústria esgotou as possibilidades de uso deste material partindo para outros tipos de substratos como o SOI (*Silicon On Insulator*) [2].

Com isto, está cada vez mais necessário o estudo de diferentes materiais para suprir e/ ou inovar as necessidades na indústria de microeletrônica, conforme já referimos. No presente capítulo, portanto, temos como objetivo apresentar as principais características físicas do óxido de zinco focando na aplicação para o dispositivo ultra-sensível, rápido e seletivo a diversas substâncias químicas, biológicas e gasosas [4–7].

Segundo Heo *et al.* [8], as pesquisas realizadas até o momento não permitem a integração de dispositivos “nano” usando a tecnologia planar – adotadas pela indústria e responsável pelo desenvolvimento dos CI's. Porém, nano-dispositivos unidimensionais (1-D) a base de ZnO têm sido sintetizados, tais como: chave controlada por efeito de campo, transistor de único elétron e sensor químico e biológico e de luz.

### 2.1 Estrutura Cristalina

O óxido de zinco é um semicondutor binário do grupo II-VI que pode cristalizar tanto na forma cúbica (*zinc blende* e *rocksalt*) quanto na forma hexagonal (*wurtzite*). Na sua forma hexagonal, cada ânion do cristal (oxigênio) é ligado a um cátion (zinco) nos vértices de um tetraedro. A estrutura cristalina do tetraedro possui ligações covalentes  $sp^3$ , mas esses semicondutores também apresentam um caráter iônico em suas ligações, tendendo a aumentar a energia da banda proibida (*gap*) [9].

Morkoç *et al.* [9] menciona que o caráter iônico do óxido de zinco (II-VI) está no limite entre os semicondutores iônico e covalente, ou seja, sob condições de pressões

hidrostáticas, por exemplo, os semicondutores II-VI podem ter sua estrutura alterada para *rocksalt* (por exemplo, NaCl). A explicação física para este fato deve-se à diminuição das distâncias da rede cristalina, causando um aumento das interações Coulombianas entre os íons, significando, então, um favorecimento no caráter iônico em relação ao covalente.

Morkoç relata que, em temperatura ambiente, apenas a fase *wurtzite* é termodinamicamente estável. Já a fase cúbica *zinc blende* só é estável se o crescimento for realizado em substratos cúbicos e, a fase *rocksalt* somente é possível sob altas pressões. A figura 2.1 apresenta os tipos de cristais citados acima e a figura 2.2 mostra a estrutura *wurtzite* mostrando os planos “a” e “c”, os ângulos do cristal, bem como a orientação do mesmo.

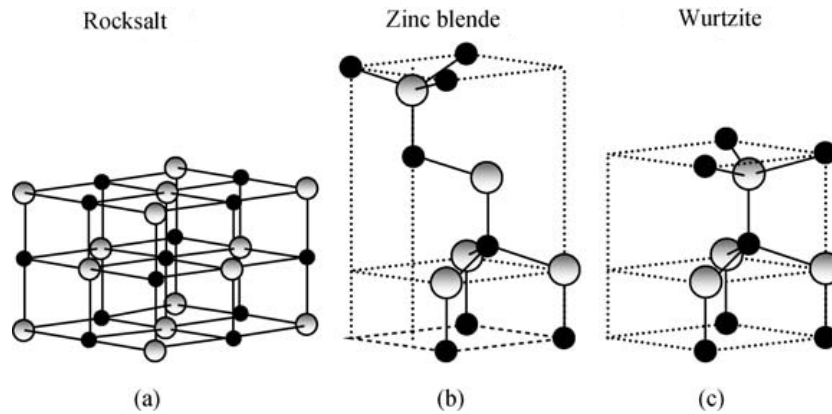


Figura 2.1: Estruturas cristalinas possíveis para o ZnO. (a) cúbico *zinc blende*, (b) cúbico *rocksalt* e (c) hexagonal *wurtzite*. Adaptado de [9].

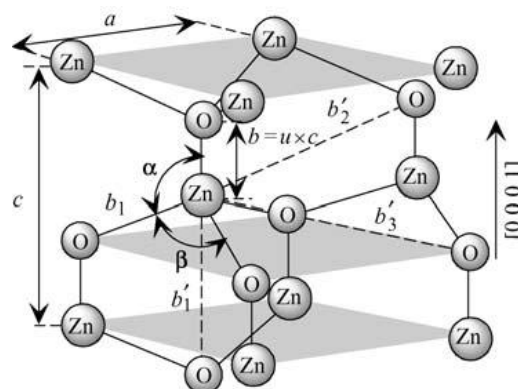


Figura 2.2: Representação da estrutura hexagonal de ZnO com o plano fundamental “a” e o plano na direção fundamental “c”, bem como o parâmetro  $u$  (divisão do comprimento de ligação  $b$  pelo parâmetro de rede  $c$ ). Os ângulos  $\alpha$  e  $\beta$  valem  $109.47^\circ$  para o sólido acima. Adaptado de [9].

As células *wurtzite* e *zinc blende* nas direções  $[0001]$  e  $[111]$  podem ser representadas tal como na figura 2.3, respectivamente:

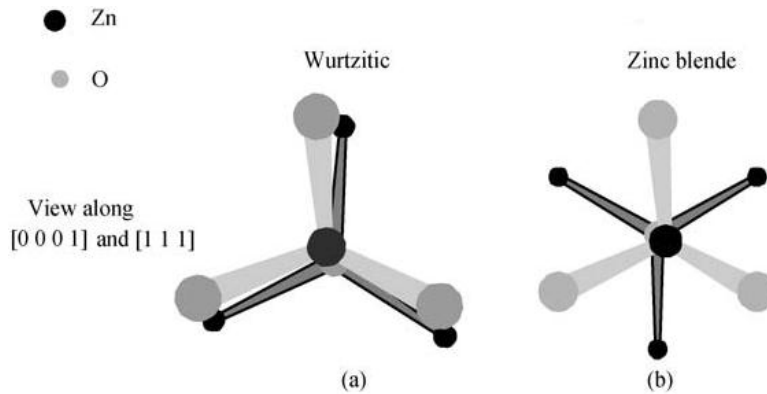


Figura 2.3: Estrutura hexagonal (a) vista na direção  $[0001]$  e estrutura cúbica (b) vista na direção  $[111]$ . Retirado de [9].

Conforme a metodologia proposta neste trabalho, usaremos o ZnO na sua forma cristalina hexagonal. A tabela 2.1 apresenta os parâmetros de rede para a estrutura *wurtzite*.

Tabela 2.1: Parâmetros de rede da estrutura hexagonal do ZnO calculados por diferentes métodos. Retirado de [9].

Wurtzite			
$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$u$
		1.633	0.375
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817
3.286	5.241	1.595	0.383
3.2498	5.2066	1.6021	
3.2475	5.2075	1.6035	
3.2497	5.206	1.602	
		1.593	0.3856
		1.600	0.383

## 2.2 Estrutura das bandas eletrônicas

Determinadas as características cristalinas do ZnO, abordaremos a estrutura de bandas de energia do sólido, que é de fundamental importância para a investigação de suas propriedades ópticas e eletrônicas. Conforme determinado por cálculos teóricos e comprovado experimentalmente, o óxido de zinco é um semicondutor de banda direta

com uma energia de banda proibida de 3,4 eV, sendo um emissor na faixa do UV/azul do espectro eletromagnético. A seguir, a figura 2.4 mostra a representação teórica da estrutura de bandas de energia do óxido de zinco:

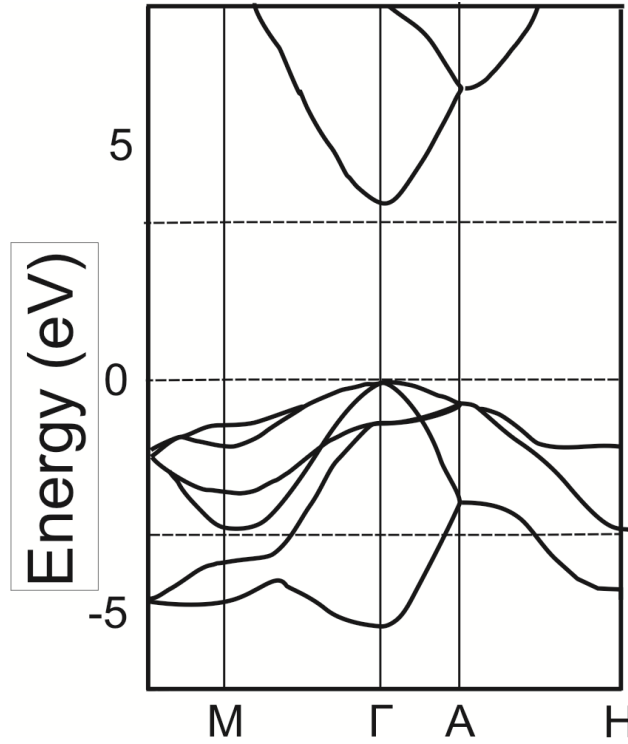


Figura 2.4: Bandas de energia calculadas pelo método SIC-PP realizadas em um *bulk* tipo *wurtzite*. Adaptado de [10].

Uma vantagem em termos de aplicabilidade do ZnO está nos éxcitons livres (*free excitons*) formados pelo material. Éxcitons são ligações entre pares elétron-lacuna (interação coulombiana) que podem se locomover pelo cristal carregando energia  $E_x$ , porém com carga total nula, modelados como um átomo de Hidrogênio [11], onde

$$E_x = \frac{m^* q^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (2.1)$$

sendo que  $n, q, m^*, \epsilon$  e  $h$  são, respectivamente, índice inteiro com  $n=1$  para o estado fundamental (*ground state*) e  $n=2$  para o primeiro estado excitado, carga do elétron, massa efetiva reduzida, constante de permeabilidade e constante de Planck.

Um dos pontos relevantes neste tipo de ligação elétron-lacuna está no processo de recombinação desses pares, ou seja, quando ocorre uma transição do fundo da banda de condução para o topo da banda de valência e, neste caso, há emissão de um fóton

para conservação de energia. Esse tipo de transição é muito mais provável quando se tratam de semicondutores de banda direta, conforme mostrado na figura 2.4 para o ZnO. Portanto, o fóton emitido tem a energia dada por [12],

$$h\nu = E_g - E_x \quad (2.2)$$

onde  $E_x$  é a energia do par de éxciton e  $E_g$  a energia do *gap*. No nível fundamental,  $E_{x1} \approx 60 \text{ meV}$ , maior do que a energia térmica  $k_B T \approx 26 \text{ meV}$ , resultando em uma efetiva emissão de luz em temperatura ambiente. Do ponto de vista das bandas de energia, os éxcitons formam estados de energia abaixo do fundo da banda de condução [13], conforme mostra a figura 2.5 a seguir,

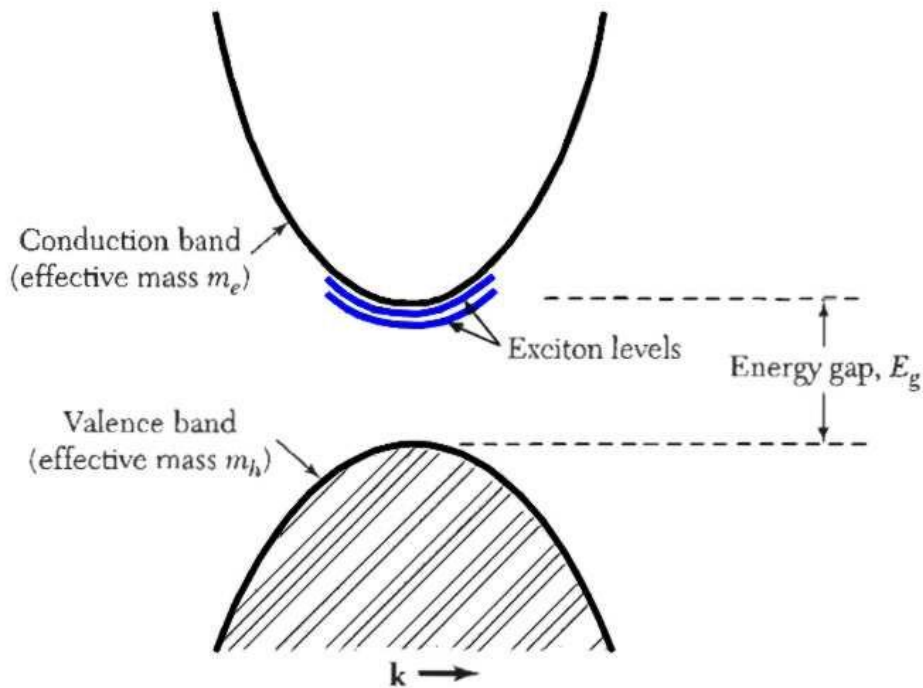


Figura 2.5: Níveis de energias introduzidos pelos éxcitons. Retirado de [13].

Na tabela 2.2, mostramos algumas energias de ligação formadas por pares elétron-lacuna de alguns materiais [13]:

Tabela 2.2: Energias (meV) de éxcitons de alguns materiais semicondutores *bulk*.

Energia de ligação éxcitons (meV)					
Si	<b>14.7</b>	BaO	<b>56.0</b>	GaN	<b>25</b>
Ge	<b>4.15</b>	InP	<b>4.0</b>	LiF	<b>1000</b>
GaAs	<b>4.2</b>	InSb	<b>0.4</b>	AgBr	<b>20.0</b>
GaP	<b>3.5</b>	KI	<b>480.0</b>	AgCl	<b>30.0</b>
CdS	<b>29.0</b>	KCl	<b>480.0</b>	TlCl	<b>11.0</b>
CdSe	<b>15.0</b>	KBr	<b>480.0</b>	BrTI	<b>6.0</b>

Comparado com o nitreto de gálio (GaN), um dos materiais mais estudados para aplicações em optoeletrônica nos últimos 20 anos (semicondutor de banda larga e direta de 3,4 eV), observa-se que a energia de ligação de éxcitons do ZnO é maior do que o dobro da ligação do GaN (tabela 2.2). Sendo assim, pode-se esperar que o ZnO, tal como outros semicondutores dos grupos III-V, II-VI, bem como o SiC (Carbeto de Silício) [3], apresente grande potencial para aplicações em optoeletrônica, eletrônica transparente, assim como em aplicações envolvendo dispositivos spintrônicos e sensores [9]. Particularmente, neste trabalho, temos interesse nas propriedades do ZnO aplicadas ao processo de nanosensoriamento, usando nanofios para o controle de um determinado ambiente.

Ainda, em semicondutores de banda direta, podemos observar mais um tipo de éxciton denominado de éxciton ligado (*bound exciton*). Éxcitons ligados são devidos a defeitos (impurezas) no cristal e podem coexistir com éxcitons livres, já que possuem origens diferentes [12]. Éxcitons ligados a impurezas também podem ser estudados de forma a inferir diferentes concentrações de doadores (aceitadores) em medidas de fotoluminescência a baixa temperatura. Porém, recombinação via impurezas ocorre somente a temperaturas criogênicas, quando o portador está localizado no respectivo nível, ou seja, não está ativado termicamente.

A seguir, mostraremos algumas transições ópticas permitidas em materiais de banda direta, como o ZnO. Na figura 2.6 mostramos processos de recombinações via éxcitons assistido por fônons ópticos, cuja a energia do fóton emitido é dependente da energia de ligação de éxciton ( $E_x$ ) e da energia do fônon decorrido do processo, sendo

$$h\nu = E_g - E_x - mE_p \quad (2.3)$$

onde  $m$  é o número de fônons emitidos no processo e  $E_g$  é a energia da banda proibida.

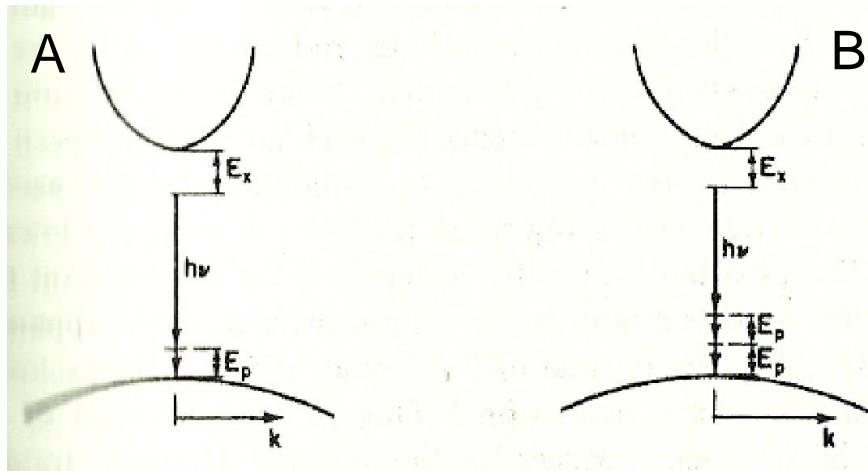


Figura 2.6: Recombinação de éxcitons assistido por emissão de (A) um fônon óptico e (B) dois fônons ópticos em  $\vec{k} = 0$ . Adaptado de [12].

Na figura 2.7 (A), o mecanismo de emissão através de pares doador-aceitador (*Donor Acceptor Pairs*) provenientes da interação coulombiana entre um nível doador e outro aceitador de elétrons é apresentado. Esse efeito ocorre entre impurezas e/ou defeitos localizados próximos, através de interação coulombiana. A energia do fóton emitido depende da energia de ionização do nível doador ( $E_D$ ) e do nível aceitador ( $E_A$ ), bem como do termo de interação coulombiana dado pela equação (2.4) [12],

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (2.4)$$

Na figura 2.7 (B) é mostrada a energia de transição do par em relação à distância de separação 'r'. Portanto, quanto menor a separação entre as cargas, maior será a energia.

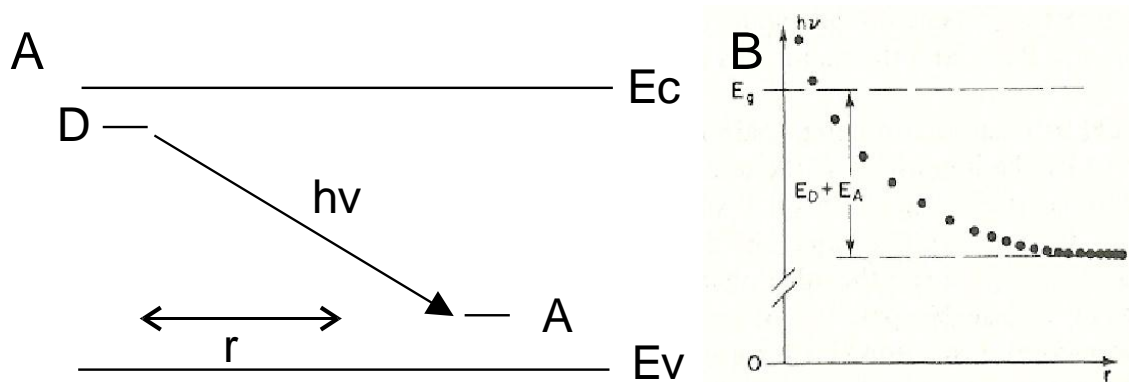


Figura 2.7: Emissão radiativa do tipo pares doador-aceitador (DAP). Em (A) esboço da banda de energia mostrando o mecanismo de emissão pela interação coulombiana entre um nível doador e outro aceitar. (B) Energia de emissão variando com a distância ( $r$ ) de separação entre o par DA. Adaptado de [12].

Por último, ilustramos transições radiativas através de defeitos profundos no diagrama de bandas da figura 2.8. Transições envolvendo níveis doadores e topo da banda de valência e transições envolvendo o fundo da banda de condução e níveis aceitadores são responsáveis por emissões radiativas denominadas DLE (*Defect Level Emission*). Emissões por defeitos serão largamente discutidos na próxima seção, bem como nos resultados de luminescência obtidos neste trabalho.

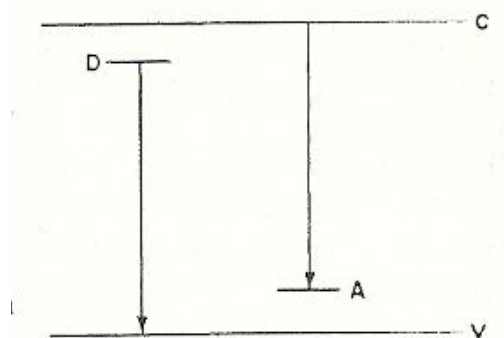


Figura 2.8: Emissão radiativa através de níveis de defeitos profundos na banda proibida. Transições de um nível doador para a banda de valência e da banda de condução para um nível aceitador. Retirado de [12].

### 2.3 Defeitos em ZnO

O entendimento de defeitos em nanoestruturas de óxido de zinco pode ser um fator determinante para aplicações desse material em dispositivos. Amostras como-crescidas de cristais de ZnO apresentam comportamento condutivo tipo n devido a defeitos nativos estruturais nesses semicondutores. Existem inúmeros defeitos pontuais



reportados em óxido de zinco com o objetivo de explicar a sua condutividade n, tais como vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) e zinco intersticial ( $Zn_i$ ) [14]. Ainda, ZnO é um semiconductor em que a dopagem tipo p é complicada devido aos aceitadores não se localizarem próximos a banda de valência, logo é difícil conseguir ativar de um modo efetivo sendo, portanto, um fator limitante para aplicações que necessitem de junções p-n. A seguir, na figura 2.9 mostramos o esquemático de um diagrama de bandas indicando alguns dos possíveis defeitos pontuais encontrados no ZnO.

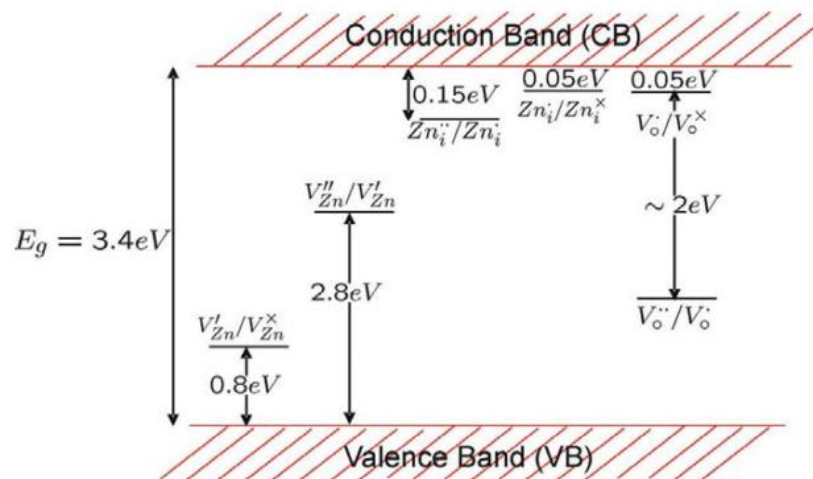


Figura 2.9: Esquemático do diagrama de bandas de ZnO contendo os níveis de transições de vacâncias de zinco, zinco intersticial e vacâncias de oxigênio. Retirado de [15].

De forma a auxiliar às investigações de propriedades eletrônicas de nanofios de ZnO, o estudo da dinâmica de defeitos é crucial ao entendimento dos processos de migração dos mesmos através da rede do cristal. O conhecimento sobre a dinâmica migratória de defeitos pode fornecer importantes informações quanto a sua incorporação, autodifusão e ajuda na difusão de impurezas no estágio de crescimento do cristal de ZnO [16].

Existem vários níveis dentro da banda já calculados e observados experimentalmente há pelo menos duas décadas, tais como: vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ), vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ), zinco intersticial ( $Zn_i$ ), oxigênio intersticial ( $O_i$ ), antisítio de zinco ( $Zn_O$ ) e antisítio de oxigênio ( $O_{Zn}$ ) [15], [17]. Janotti *et al.* [14] calcularam os níveis de transição de energia dos defeitos para cada estado de carga possível que um defeito possa ter na rede. A seguir, mostramos na figura 2.10 um esquema da banda proibida com os níveis de defeitos. Na tabela 2.3, a seguir, a posição de todos os níveis

de transição  $\varepsilon(q/q')$  entre os possíveis estados de carga para cada defeito é apresentada.

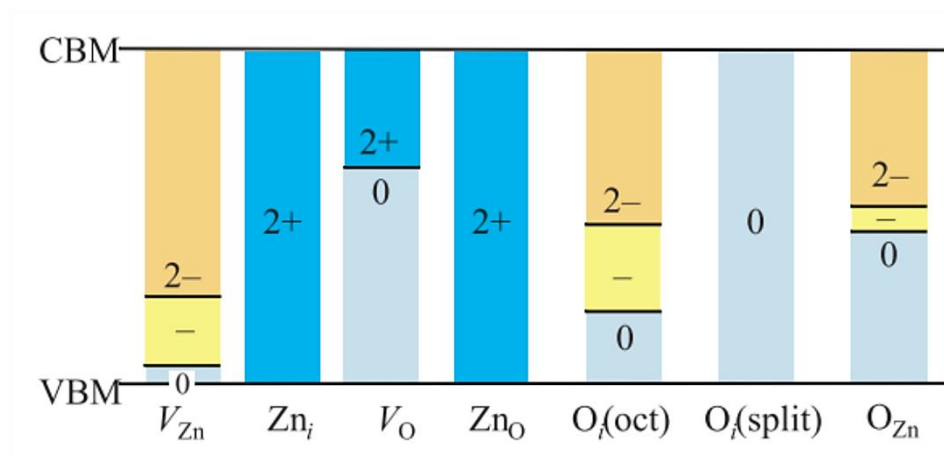


Figura 2.10: Esquema da banda proibida do ZnO com os respectivos níveis de defeitos dentro da banda. Retirado de [14].

A partir da tabela 2.3 e da figura 2.10 podemos observar alguns aspectos importantes. Vacâncias de oxigênio são níveis doadores profundos e não podem ser responsáveis pela dopagem tipo n intencional, uma vez que apresentam distância de aproximadamente 1 eV para o mínimo da banda de condução. Com isso, termicamente não é possível que um elétron seja levado à banda de condução a temperatura ambiente. Porém, zinco intersticial aparece em apenas um estado de carga (2+), já que as outras transições estão acima da banda de condução conforme mostrado na tabela. Zinco intersticiais estão sendo bem aceitos como prováveis centros doadores rasos com energia de ativação entre 30 meV e 50 meV [18], [19]. Outro defeito com relevante destaque na literatura são as vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ), em que estas aparecem com energias de transições entre estados de carga (-/2-) em torno de 0,9 eV, portanto, sendo prováveis centro de recombinação aceitador de nível profundo, responsáveis pela luminescência no verde (~ 2,4 eV ou ~ 520 nm).

Tabela 2.3: Níveis de transição  $\varepsilon(q/q')$  em eV entre dois estados de carga ( $q/q'$ ) diferentes- na última coluna- para os defeitos em ZnO. As colunas 3 e 4 mostram os métodos usados para o cálculo e, a coluna 5 a diferença entre os cálculos usados por *Janotti et al.*. Adaptado de [14].

Defeito	$q/q'$	$\varepsilon(q/q')^{\text{LDA}}$	$\varepsilon(q/q')^{\text{LDA}+U}$	$\Delta\varepsilon$	$\varepsilon(q/q')$
$V_{\text{O}}$	2+/+	1.01	1.41	0.40	2.51
	+/0	0.05	0.53	0.47	1.82
$V_{\text{Zn}}$	0/-	0.08	0.11	0.03	0.18
	-/2-	0.29	0.45	0.16	0.87
$\text{Zn}_i$	2+/+	1.41	2.01	0.60	3.65
	+/0	1.44	2.06	0.62	3.75
$\text{O}_i(\text{oct})$	0/-	0.27	0.39	0.12	0.72
	-/2-	0.86	1.06	0.20	1.59
$\text{O}_i(\text{split})$	2+/+	-0.12	-0.09	0.03	-0.01
	+/0	-0.07	-0.05	0.02	0.00
$\text{Zn}_{\text{O}}$	4+/3+	0.33	0.75	0.42	1.88
	3+/2+	-0.25	0.09	0.34	1.01
	2+/+	1.59	2.21	0.62	3.91
	+/0	1.62	2.25	0.63	3.97
$\text{O}_{\text{Zn}}$	0/-	0.60	0.85	0.25	1.52
	-/2-	0.55	0.88	0.32	1.77

Quanto à dinâmica de defeitos em cristais de ZnO, podemos, inicialmente, destacar a questão da energia de ativação ( $Q$ ) de autodifusão para um determinado defeito, tal como apresentada pela seguinte equação[14],

$$Q = E^f + E^b \quad (2.5)$$

Observa-se que a energia de ativação depende da soma da energia de formação de defeitos ( $E^f$ ) com a energia de barreira de migração ( $E^b$ ) dos mesmos.

A energia de formação ( $E^f$ ) para um dado defeito carregado não é uma constante e depende das condições de crescimento do cristal ou de recozimento, quando realizado. Por exemplo, a energia de formação de vacâncias de oxigênio depende da quantidade de átomos de Zn e O expresso pelos respectivos potenciais químicos  $\mu_{\text{Zn}}$  e  $\mu_{\text{O}}$ , bem como do nível de Fermi [14]. A energia de formação para uma vacância de oxigênio em um estado de carga  $q$ , ou seja, a energia para a retirada de um átomo de O da rede pode ser expressa como,

$$E^f(V_O^q) = E_{tot}(V_O^q) - E_{tot}(ZnO) + \mu_O + q(E_F + E_v) \quad (2.6)$$

onde  $E_{tot}(V_O^q)$  é a energia da célula contendo a vacância de oxigênio com carga  $q$ ,  $E_{tot}(ZnO)$  é a energia total de um cristal perfeito de ZnO (sem defeitos),  $\mu_O$  é o potencial químico de oxigênio- dependente das condições de crescimento experimental, ou seja, em atmosfera rica em zinco, oxigênio ou uma mistura de ambos-,  $E_F$  é a posição do nível de Fermi e  $E_v$  é o máximo do topo da banda de valência (serve apenas como referência ao nível de Fermi) [20].

Kohan *et al.* [21] demonstraram que a energia de formação de defeitos, dada pela equação (2.4), muda conforme o ambiente em que as amostras são sintetizadas, ou seja, em atmosfera rica em Zn ou rica em  $O_2$ , tal como apresentado na figura 2.11, a seguir. Podemos observar na figura 2.11 (A), ambiente com mais zinco, que as energias de formação de vacâncias de oxigênio são as menores. Por outro lado, na figura 2.11 (B), o autor demonstra que as vacâncias de zinco possuem uma baixa na energia de formação em amostras como-crescidas tipo n++, em atmosfera rica em oxigênio. As figuras 5.17 e 5.19 (no capítulo de resultados do presente trabalho) também confirmam que, em atmosferas ricas em oxigênio, a concentração de vacâncias de Zn aumenta.

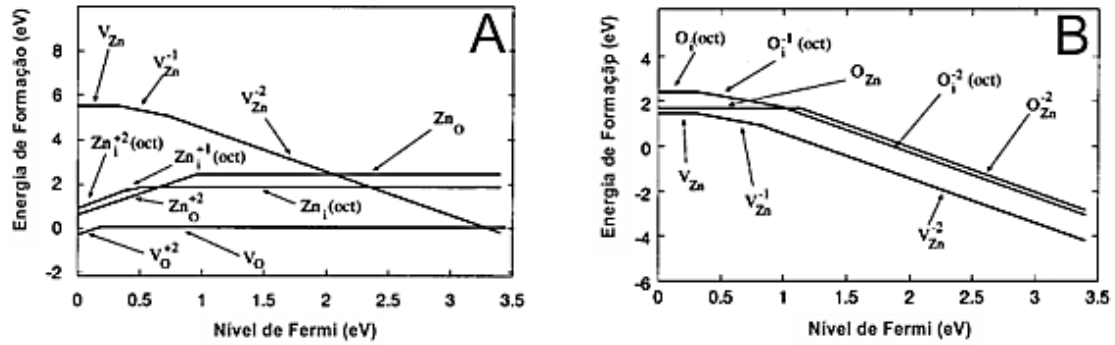


Figura 2.11: Energia de formação de defeitos calculada para dois tipos de atmosferas: (A) rica em zinco e (B) rica em oxigênio. Adaptado de [21].

A concentração de defeitos em equilíbrio termodinâmico ( $C$ ), segundo Janotti *et al.* [14], é dependente basicamente da energia de formação de defeitos ( $E_f$ ) dada pela equação

$$C = N_{\text{sítios}} \exp(-E_f / K_B T) \quad (2.7)$$

em que  $N_{\text{sítios}}$  representa o número de sítios com defeitos incorporados por unidade de volume e  $K_B T$  é a energia térmica. Segundo o mesmo autor, a formação de defeitos é fortemente influenciada pelas condições de crescimento, tal como apresentado na figura 2.11, assim como pelas condições de pós-tratamento térmico (pressão, temperatura, atmosfera gasosa, etc.). E ainda, mostra-se que  $E_f$  para o ZnO é determinada pelas concentrações de átomos de zinco e oxigênio durante o crescimento do cristal.

Finalmente, para entendermos a dinâmica de defeitos quando nanocristais de ZnO são expostos a tratamentos térmicos é importante analisarmos a barreira de migração de defeitos ( $E^b$ ). A barreira de migração é a energia na qual um defeito pontual se torna móvel pela rede (ultrapassa uma barreira energética), ou seja, um átomo perto de uma vacância pode se mover para essa posição ou então, um sítio intersticial pode se mover para outro sítio intersticial, ultrapassando tal barreira ( $E^b$ ) com uma frequência  $\Gamma$  [14]. A equação que descreve esse fenômeno está descrita a seguir,

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left[-\frac{E^b}{K_B T}\right] \quad (2.8)$$

onde  $\Gamma_0$  é uma razão entre a frequência vibracional na configuração inicial e no ponto de sela (ponto de mais alta energia),  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Janotti *et al.* [14] estimou a frequência  $\Gamma$  considerando que em uma dada temperatura  $T$  (na qual estamos interessados em saber com que energia térmica um defeito se torna móvel) ocorra um *jump* de defeito por segundo (1/s). Dessa forma,  $\Gamma_0$  foi aproximado a frequências de fônons na rede ( $10^{13}$ /s). A partir desses dados, o estimam-se as temperaturas na qual os defeitos em cristais de ZnO se tornariam móveis, tal como apresentado na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Valores estimados de temperatura de recozimento na qual vacâncias e intersticiais se tornam móveis em cristais de ZnO. Adaptado de [14].

Defeito	$E_b$ (eV)	$T_{anneal}$ (K)
$Zn_i^{2+}$	0.57	219
$V_{Zn}^{2-}$	1.40	539
$V_O^{2+}$	1.70	655
$V_O^0$	2.36	909
$O_i^0$ (split)	0.87	335
$O_i^{2-}$ (oct)	1.14	439

Pode-se observar na tabela 2.4 que existem defeitos móveis à temperatura ambiente. Ainda, vacâncias de zinco se tornam móveis com menor energia empregada do que vacâncias de oxigênio, pois possuem uma barreira de migração menor (1,4 eV).

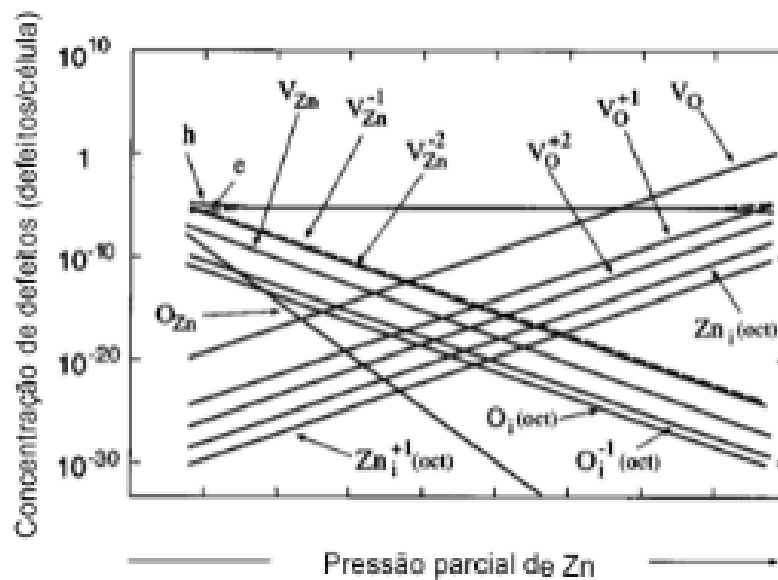


Figura 2.12: Concentração de defeitos por célula em cristais de ZnO dependentes da pressão parcial de Zn. Vacâncias de Zn são observadas em maiores concentrações quando as condições de crescimento do cristal forem realizadas com mais oxigênio. Adaptado de [21].

## 2.4 Mecanismo de detecção de moléculas em nanofios de óxidos metálicos

Lu *et al.* [22] descreve o mecanismo de detecção de estruturas consideradas quase unidimensionais (*Quasi-one-dimensional structures- Q1D*) através da interação destas com substâncias químicas em um ambiente. A definição destas estruturas como unidimensionais depende das propriedades do material em questão, mas alguns aspectos

podem ser considerados de forma geral. Kolmakov *et al.* [23], por exemplo, define que estruturas quase unidimensionais (Q1D) são estruturas que apresentam diâmetro inferior a 100nm e podem apresentar algumas características relevantes para efeitos de sensoriamento, tais como:

- (a) possuem uma razão de aspecto muito elevada, isto é, a razão entre o comprimento e o diâmetro e, portanto, uma grande razão superfície-volume, apresentando uma alta sensibilidade aos processos de interação com a superfície;
- (b) o comprimento de Debye,  $\lambda_D$ , (medida de penetração do campo elétrico no *bulk*) para estruturas 1D é, para a maioria dos semicondutores de óxidos metálicos, comparável ao seu raio sob condições de alta temperatura e dopagem, proporcionando uma forte influência nas propriedades eletrônicas do fio. Como resultado, a condutividade de um nanofio, por exemplo, pode variar de um regime altamente condutivo para um regime pouco condutivo ou até não condutivo baseado em processos químicos na superfície do semicondutor. Isto, em princípio, pode gerar uma alta sensibilidade e seletividade a diferentes tipos químicos; por exemplo, sensibilidades maiores que  $10^5$  foram obtidas usando nanofios individuais de  $\text{In}_2\text{O}_3$  em comparação a dispositivos sensores fabricados com filmes de óxidos metálicos [24];
- (c) o tempo médio que os portadores gerados por fótons demoram para difundir do interior de um nanofio até sua superfície (aproximadamente  $10^{-12} - 10^{-10}$  s) é bem menor do que o tempo levado pela recombinação elétron-lacuna (aproximadamente  $10^{-9} - 10^{-8}$  s);
- (d) semicondutores de óxidos metálicos possuem uma boa estequiometria, bem como uma alta cristalinidade em relação aos filmes policristalinos usados em sensores, apresentando, portanto, uma considerável vantagem em relação a estabilidade estrutural do material;
- (e) nanofios de óxidos metálicos são facilmente configuráveis como transistores de efeito de campo (FET) e potencialmente integráveis em um processo industrial (FinFET);
- (f) dependendo do diâmetro e do material, nanofios semicondutores podem apresentar efeitos de confinamento quântico, tais como descritos em [25].

As figuras 2.13 e 2.14 exemplificam o processo de detecção de substâncias gasosas e o consequente efeito sobre a condutividade do fio através da adsorção e desorção química de espécies pela superfície de um nanofio de SnO<sub>2</sub> em temperatura ambiente. Segundo estudos [22], o mecanismo de detecção em nanofios de óxidos metálico é, em geral, governado por vacâncias de oxigênio (V<sub>O</sub>) na superfície do fio. Dessa forma, pode-se fazer o semicondutor ter uma grande variação na sua resistividade dependendo da espécie que se liga em sua superfície. Caso a espécie adsorvida nas vacâncias seja aceitadora de cargas como NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, então, os elétrons do óxido metálico serão “capturados” pelos gases, sendo depletados da banda de condução e formando íons do tipo NO<sup>-</sup> e O<sup>2-</sup>, respectivamente. Por outro lado, em um ambiente rico em oxigênio, moléculas como CO e H<sub>2</sub>, por exemplo, podem reagir com o O<sup>2-</sup> adsorvido na superfície do fio e, conseqüentemente, liberar os elétrons capturados pelo oxigênio de volta para o canal (regime de acumulação), tal como apresentado nas figuras 2.13, 2.14 e 2.15, resultando em um aumento da condutância. Outros estudos considerando a interação de diferentes espécies químicas, tais como O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH são conhecidos [22].

A figura 2.15 apresenta um modelo proposto por Kolmakov *et al.* [23] no qual gás oxigênio é adsorvido na superfície de nanofios de SnO<sub>2</sub>, resultando em uma camada de depleção da ordem do comprimento de Debye do semicondutor. Embora os processos estejam descritos para SnO<sub>2</sub>, o mecanismo pode ser estendido para todos os nanofios semicondutores de óxidos metálicos. Ao encontro dos resultados de Lu *et al.* [22], Kolmakov descreve o comportamento das vacâncias de oxigênio (V<sub>O</sub>) como determinantes para as características elétricas do semicondutor, ou seja, determinando que o material estudado é do tipo n e, com isso, apresenta curvatura das bandas para baixo (figura 2.15 (c)), caracterizando o regime de acumulação. A figura 2.15 (d) representa o regime de depleção, quando espécies gasosas capturam os elétrons da banda de condução e se tornam íons com excesso de elétrons. Isto resulta em um potencial negativo que é responsável pela curvatura das bandas para cima (indicando que o semicondutor está com menos elétrons na banda de condução) e, se afastando do nível de Fermi (diminuindo a condutividade do fio).

As vacâncias de oxigênio resultam na formação de estados doadores logo abaixo do fundo da banda de condução (indicado na figura 2.15 (c)) e, como a diferença de energia entre esses estados doadores e o fundo da banda de condução é pequeno, então,



contribuem com uma grande quantidade de elétrons. É importante lembrar que os estados doadores (Vo) estão ionizados mesmo em temperatura ambiente, logo, existem portadores na banda de condução. O semiconductor é do tipo n e, conforme explicado, pode-se escrever a condutância como:

$$G = \frac{\pi R^2 e \mu_n n}{L} \quad (2.9)$$

onde,

R: raio do nanofio

L: comprimento do nanofio

e: carga do elétron

$\mu_n$ : mobilidade elétron

Podemos, ainda, descrever a condutância para os casos em que (1) ocorre a adsorção de espécies doadoras de elétrons (oxidantes) e (2) espécies que capturam elétrons do material (redutoras) [23].

(1) Oxidantes:

$$\Delta G = \frac{\pi R^2 e \mu}{L} \cdot \frac{2 N_s \theta}{R} \quad (2.10)$$

em que,

R: raio do nanofio

L: comprimento do nanofio

e: carga do elétron

$\mu$ : mobilidade elétron

$N_s$ : concentração de defeitos

$\theta$ : Superfície recoberta pela espécie adsorvida

(2) Redutoras:

$$\Delta G \approx e \mu(T) \Delta n_{ads}(T) \quad (2.11)$$

em que,

$e$ : carga do elétron

$\mu$ : mobilidade elétron

$\Delta n_{ads}(T)$ : concentração de elétrons depende

da pressão parcial da espécie responsável pela captura de elétrons

$$\Delta n_{ads}(T) = P_{ads}^{\beta/(\alpha+1)}$$

Segundo [26] os parâmetros  $(\alpha, \beta)$  são relacionados com as espécies adsorvidas nas vacâncias de oxigênio:

$\alpha = 1$  para espécies ionizadas uma vez.

$\alpha = 2$  para espécies ionizadas duas vezes.

$\beta = 1$  para espécies atômicas.

$\beta = 2$  para espécies moleculares.

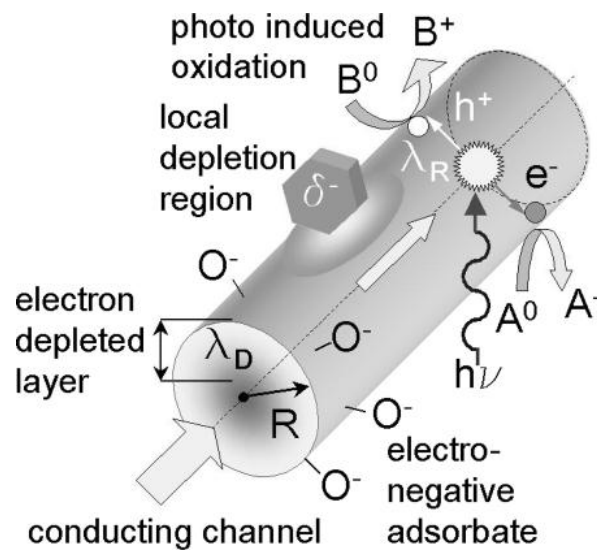


Figura 2.13: Um resumo dos processos químicos, eletrônicos e ópticos que ocorrem em um óxido metálico. A figura mostra o nanofio entrando em regime de depleção quando oxigênio é adsorvido em sua superfície. Retirado de [23].

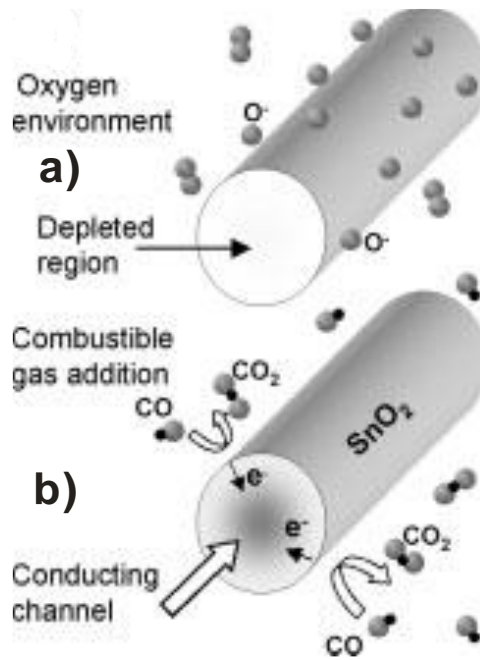


Figura 2.14: (a) situação em que a resistividade do fio é muito baixa e (b) na qual a resistividade é alta. Observa-se quando o fio entra em depleção (a) e acumulação (b). Retirado de [7].

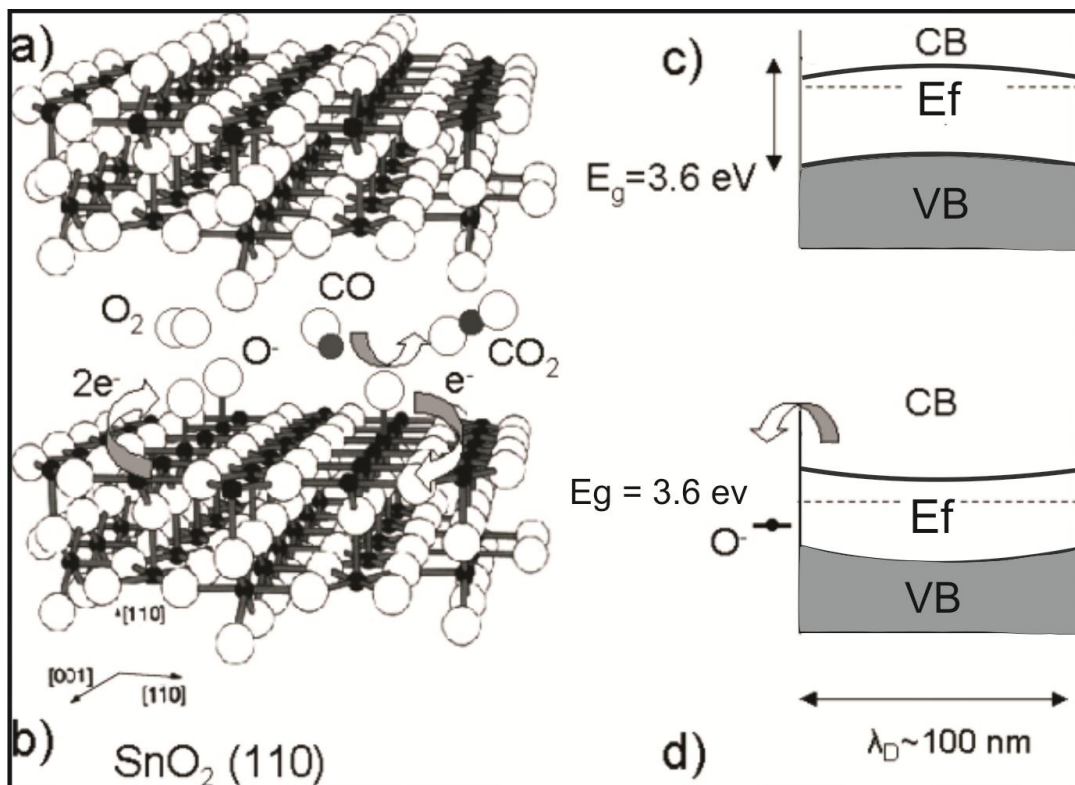


Figura 2.15: Esquema representativo para o modo condutivo e o não condutivo para nanofios de SnO<sub>2</sub>; no caso condutivo mostra-se a representação de bandas curvadas para cima (tipo n) (c) e na situação de baixa condutividade observa-se a representação de bandas curvadas para baixo (regime de depleção) (d). Adaptado de [23].

Kolmakov *et al* propôs um sistema que chamou de “nariz eletrônico”, usando diferentes tipos de nanofios semicondutores [23]. Usando a propriedade de seletividade de diferentes tipos de ligações com diferentes espécies químicas, pode-se desenvolver um dispositivo abrangente, capaz de identificar, de forma seletiva, diferentes constituintes químicos, tal como apresentado pictoricamente na figura 2.16.

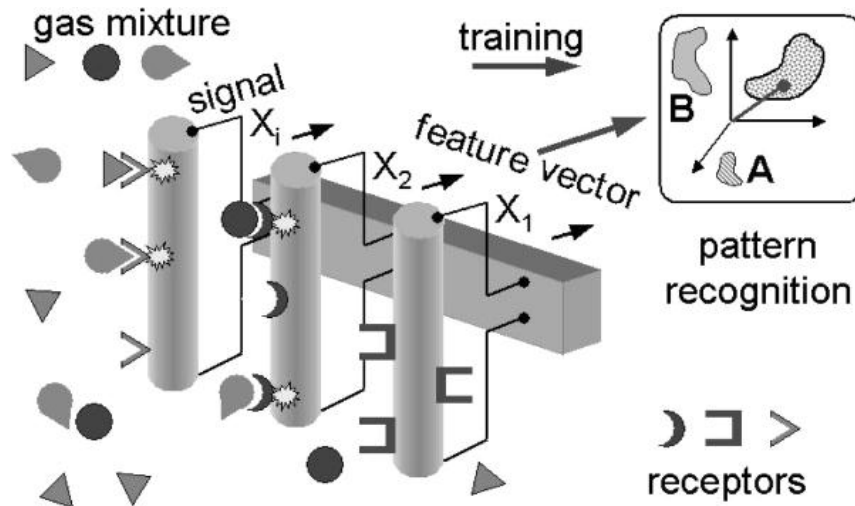


Figura 2.16: Nariz eletrônico, atuando como dispositivo sensor de diferentes gases. Receptores específicos atuam de forma seletiva. Retirado de [23].

### 3. CRESCIMENTO DE NANOFIOS SEMICONDUTORES

Neste capítulo, faremos uma breve revisão bibliográfica sobre o crescimento de cristais a partir de uma fase de vapor. O principal método estudado compreende um reator térmico (muito similar a um sistema de CVD- *Chemical Vapor Deposition*) que é usado para obtermos nanoestruturas cristalinas de ZnO.

#### 3.1 O método de transporte Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

A síntese de nanofios de ZnO pode ser obtida através do transporte de vapor via o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) [1], [8], [27]. Tal processo, descoberto por Wagner *et al.* [28] há 40 anos atrás, pode ser descrito tal como ilustrado na figura 3.1 para nanofio de silício. O processo padrão utiliza uma semente metálica, cuja função é absorver o vapor do material precursor, formando uma liga líquida que, após saturar, segrega o material precursor em uma fase sólida, formando, assim, a estrutura desejada.

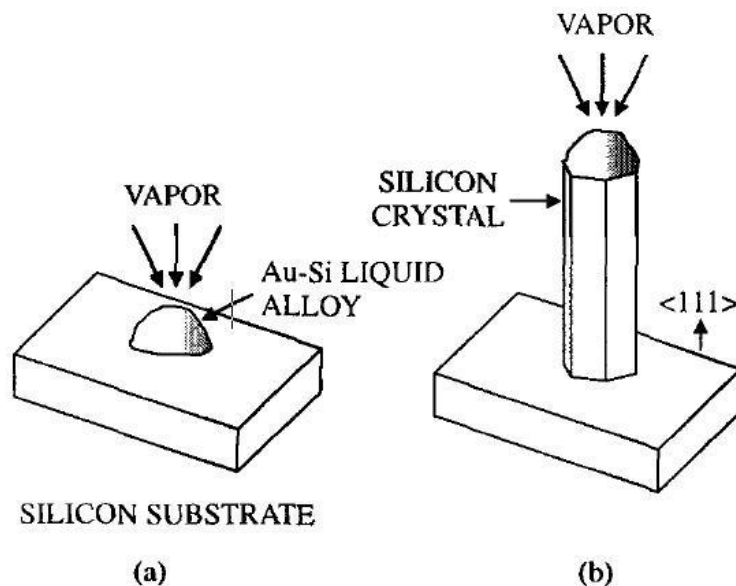


Figura 3.1: Mecanismo VLS. Retirado de [29].

As sementes metálicas podem ser dispersas ou formadas sobre um determinado substrato. Um método eficaz é a simples deposição de um filme fino do metal sobre um substrato. No caso do Au (catalisador metálico utilizado neste trabalho) pode-se depositá-lo via evaporação térmica em pressão de  $10^{-6}$  torr, formando um filme fino com uma espessura de aproximadamente 3 nm (podendo variar até 10 nm) sobre o substrato.

A fonte de vapor do material constituinte do nanofio desejado é obtida através da evaporação física do material em questão a uma dada temperatura. Todo o processo é realizado dentro de um reator específico constituído por um forno tubular conectado a sistemas controlados de pressão e fluxo de gás. Os substratos recobertos com o filme metálico são colocados a uma temperatura mais baixa dentro do reator e um fluxo de gás conduz o vapor precursor até a posição dos substratos. Ao aquecer os substratos, o filme de metal catalisador coalesce, formando gotículas metálicas com determinado diâmetro. No momento em que o vapor atinge o substrato, o metal catalisador absorve o material em questão, formando uma liga eutética. O material absorvido difunde através da gotícula até a interface com o substrato. Nesse momento, quando a liga satura, o material absorvido precipita na interface e inicia-se o processo de crescimento do nanofios em questão. No caso de nanofios de silício, pode-se utilizar pó de Si como material fonte para a evaporação. No mecanismo VLS, o diâmetro do fio crescido segue o diâmetro da gotícula catalisadora [29]. Na figura 3.2 a seguir, mostramos o diagrama de fases da liga Au-Zn. A seta na figura indica o ponto de liga eutética na proporção de Zn:Au (68:32).

O processo de crescimento é responsável por obtermos estruturas de ZnO tipo fio altamente cristalinas. Entretanto, outras nanoestruturas de diferentes formatos, tais como folhas, espaguete, nanoparedes, etc. podem ser sintetizadas, provavelmente a partir de defeitos na superfície do substrato ou centros de nucleação secundários criados durante o crescimento dos nanofios. Algumas das variáveis envolvidas no crescimento (pressão, temperatura, fluxo e espessura do catalisador) favorecem ou não determinados tipos de defeitos.

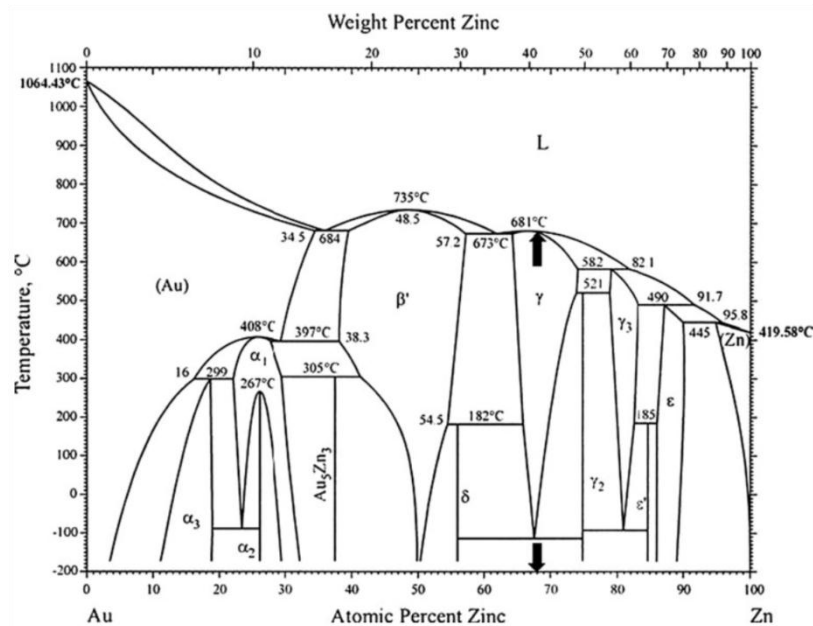


Figura 3.2: Diagrama de fases Zn-Au. A liga eutética é quando a mistura Zn:Au está na proporção (68:32) a uma temperatura de 681° C. Retirado de [30].

O método VLS descrito acima não se adapta integralmente ao padrão de crescimento utilizado neste trabalho. Primeiro, usamos uma mistura contendo óxido de zinco (ZnO) e carbono (C) na proporção de 1:1 (indicado na figura 3.3) como material fonte para a evaporação [27]. Esta mistura fica no centro do forno a uma temperatura de 950° C, aproximadamente. As amostras contendo o catalisador metálico (3 nm de Au) ficam situadas na extremidade do forno, tal como mostra a figura 3.3, a seguir. O sistema é inicialmente colocado a uma pressão de  $10^{-2}$  mbar e, após estabelecida a pressão de base, injetamos um fluxo de ar puro (N<sub>2</sub> 80% e O<sub>2</sub> 20%), somente argônio ou argônio misturado com oxigênio (0%, 2%, 4%, 10% e 20% de O<sub>2</sub>). Dependendo do experimento realizado, variamos o fluxo de 20 *sccm* até 200 *sccm*. A temperatura dos substratos bem como a pressão de crescimento dos fios pode ser também alterada, proporcionando o crescimento de estruturas distintas. Neste trabalho as seguintes condições foram utilizadas:

- temperatura para evaporação do material fonte: 950° C
- temperatura dos substratos: 750- 890° C ( )
- fluxo de gás: 20-137 *sccm*
- pressão de crescimento dos fios: 1-20 mbar

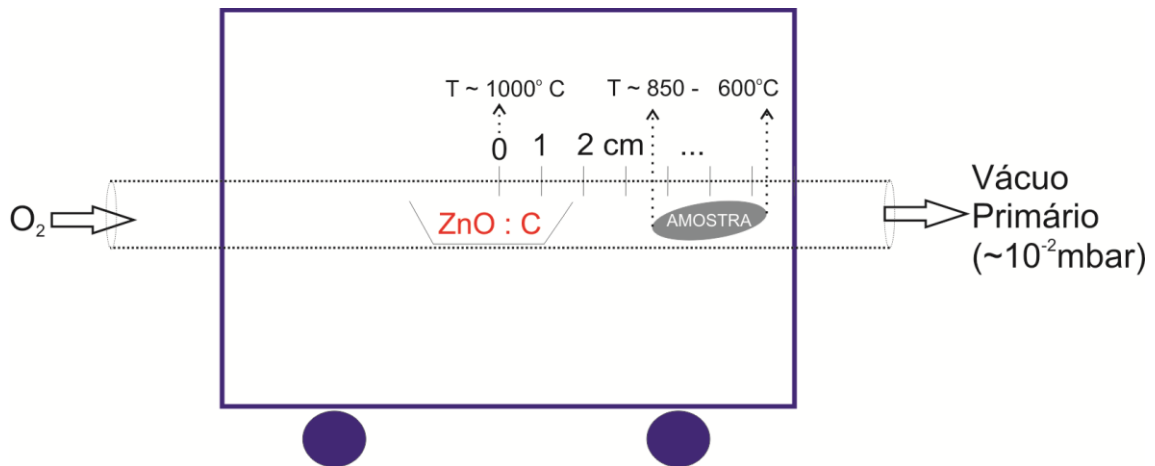


Figura 3.3: Reator usado para a síntese de nanofios e nanoestruturas de ZnO. Compõem o reator: forno (até 1100°C), tubo de quartzo, bomba de vácuo primária, cilindro para gases e medidores de fluxo (os dois últimos não estão indicados na figura acima).

A diferença fundamental do processo proposto por Wagner em relação a outros protocolos utilizados atualmente é a introdução de mais componentes nas equações das reações que regem a síntese dos nanofios. No caso do ZnO e outros óxidos metálicos, pode-se utilizar como material fonte a mistura de pó do óxido metálico e carbono (pó de grafite). A partir de uma dada temperatura, acontece uma reação carbotérmica, provocando a redução do constituinte óxido em vapor metálico. Este vapor metálico é absorvido pela gotícula catalisadora e, ao saturar a liga, precipita formando o óxido metálico em questão. Nesse ponto, a síntese do óxido metálico ocorre devido à oxidação do Zn, através da introdução de gás rico em oxigênio ou da reação com compostos secundários ricos em oxigênio. Para o ZnO, a reação carbotérmica inicia-se a partir de temperaturas acima de 950° C [8][22][27] e o gás utilizado para o transporte é uma mistura de O<sub>2</sub> com N<sub>2</sub> ou com algum gás nobre (Ar, He). As principais equações químicas que regem a síntese dos nanofios de ZnO estão apresentadas na fig. 3.4.

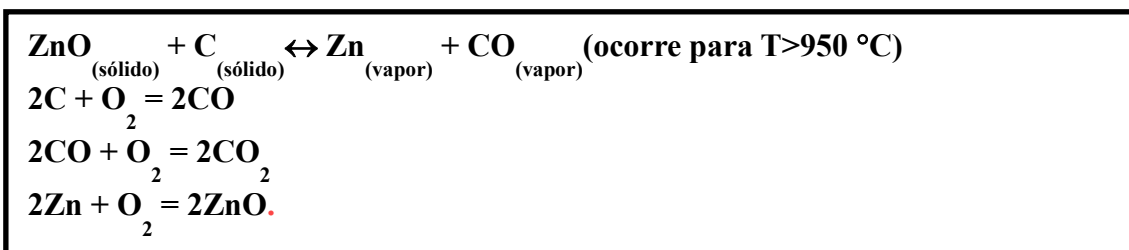


Figura 3.4: Reação carbotérmica para fonte de vapor de Zn e reações secundárias entre carbono e oxigênio. Por fim, é apresentada a equação de oxidação do Zn ao ser precipitado, dando origem ao crescimento de estruturas de ZnO.



Dependendo do substrato utilizado, podem-se crescer fios ou outras nanoestruturas de maneira epitaxial, de forma que a estrutura siga a orientação cristalina do substrato. Dessa forma, o tipo de orientação cristalina do substrato utilizado influi na orientação do nanofio crescido, ou melhor, quanto mais próximos os parâmetros de rede do ZnO e do substrato, mais bem alinhado será o fio [3]. No presente trabalho, utilizamos três substratos: Safira- c  $\langle 0001 \rangle$ , Si  $\langle 100 \rangle$  e Si  $\langle 111 \rangle$ . A seguir, apresentamos alguns cálculos de casamento de parâmetro de rede (*lattice mismatch*) levando em conta o crescimento de ZnO sob diferentes substratos (tabela 3.1).

Epitaxia de ZnO em Safira  $\langle 0001 \rangle$ :

$$\Delta a = \frac{a_{ZnO} - a_{sapphire} / \sqrt{3}}{a_{sapphire} / \sqrt{3}} = \frac{3,245 - 2,747}{2,747} = 18,12\% \quad (3.1)$$

Epitaxia de ZnO em Si  $\langle 1,1,1 \rangle$ :

$$\Delta a = \frac{a_{ZnO} - a_{Si}(111)}{a_{Si}(111)} = \frac{3,245 - 3,839}{3,839} = -15,47\% \quad (3.2)$$

Epitaxia de ZnO em Si  $\langle 1,0,0 \rangle$ :

$$\Delta a = \frac{a_{ZnO} - a_{Si}(100)}{a_{Si}(100)} = \frac{3,245 - 5,429}{5,429} = -40,22\% \quad (3.3)$$

Outro parâmetro físico importante para epitaxia é o coeficiente de expansão térmica. Na figura 3.5 mostramos o coeficiente de expansão térmica (em %) da rede para substratos de ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Si, entre os parâmetros de rede principais a e c. De fato, a expansão térmica da safira (eixo a) se aproxima do coeficiente de expansão térmica do óxido de zinco (linha pontilhada em azul na figura 3.5). Portanto, apesar do casamento de rede da safira ser ligeiramente maior do que o Si em relação a epitaxia de ZnO, o coeficiente de expansão térmica do Si é bem abaixo em ambos os planos (a e c).

Tabela 3.1: Relações de substratos usados para epitaxia em ZnO. Retirado de [9].

Material	Crystal structure	Lattice parameters, $a$ (Å), $c$ (Å)	Lattice mismatch (%)	Thermal expansion coefficient, $\alpha$ ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	Thermal conductivity, $\kappa$ ( $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	Space group
ZnO	Hexagonal	3.2498 5.2066	0	4.75 2.9	0.4–1.4	$P6_3mc$
MgO	Cubic/rocksalt	4.216	—	10.5		$Fm\bar{3}m$
GaN	Hexagonal	3.1893 5.1851	-1.9	5.59 3.17	2.3	$P6_3mc$
AlN	Hexagonal	3.1106 4.9795	-4.3	4.2 5.3	3.2	$P6_3mc$
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sapphire)	Rhombohedral	4.758 12.991	~46 (26.8% after 30° in-plane rotation)	7.5 8.5	0.3–0.5	$R\bar{3}c$
4H-SiC	Hexagonal	3.073 10.053				
6H-SiC	Hexagonal	3.0817 15.1123	-5.2	4.2 4.68	4.9	$P6_3mc$
Si	Cubic	5.4301	—	3.59	1.5	$Fd\bar{3}m$
ScAlMgO <sub>4</sub>	Hexagonal	3.246 25.195	-0.12	6.2 12.2		$R\bar{3}m$
GaAs	Cubic	5.6533	—	6.0	0.5	$F\bar{4}3m$

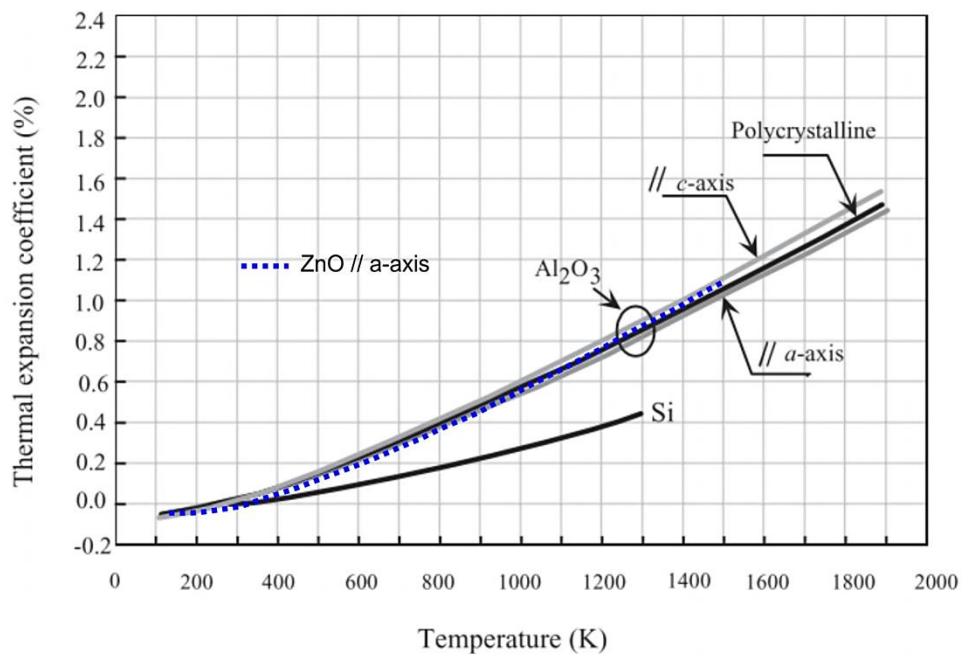


Figura 3.5: Coeficiente de expansão térmica para ZnO (plano- a em azul pontilhado), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (plano-c em cinza claro, policristalino em preto e plano-a cinza escuro) e Si. Adaptado de [9].

Alguns autores [1][31] mencionam que dependendo do método utilizado para a epitaxia podemos ter uma melhora significativa no casamento de rede entre o substrato e a estrutura crescida devido a um controle mais aprimorado do crescimento. Os métodos mais utilizados são MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) e PLD (*Pulsed Laser Deposition*).

Atualmente, o método VLS foi estendido a praticamente todos os óxidos metálicos segundo [22], tais como: MgO, CdO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de ZnO. Embora já conhecido há bastante tempo, o método de transporte VLS foi comprovado experimentalmente por Wu *et al.* [32], realizando medidas *in situ* de microscopia de transmissão do crescimento de nanofios de Germânio (Ge) (figura. 3.6). É possível perceber claramente o crescimento em escala nanométrica a partir do catalisador metálico de Au. Observa-se que o diâmetro do nanofio segue aproximadamente o diâmetro da semente catalisadora.

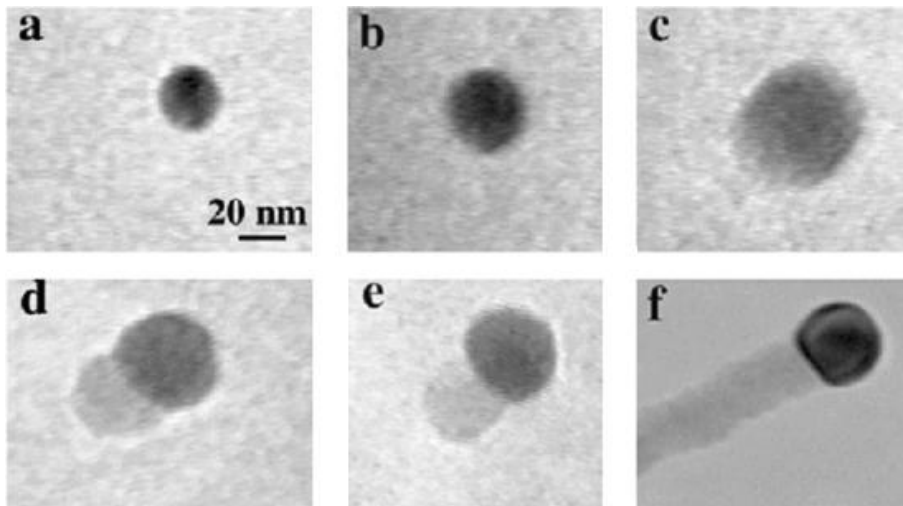


Figura 3.6: Série de imagens de microscopia de transmissão do crescimento *in situ* de nanofios de Ge, comprovando o método de transporte VLS. Retirado de [32].

## 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A seguir, apresentamos as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Algumas das técnicas foram utilizadas para caracterização e outras para a microfabricação do sensor. A câmara para as medidas elétricas foi fabricada na oficina do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS (IF-UFRGS) pelo técnico Péricles. As medidas elétricas foram feitas no Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS, tendo a participação dos Drs. Rodrigo Palmieri e Artur Coelho. Já os experimentos de crescimento dos nanofios e as medidas de fotoluminescência (PL) foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica, bem como a confecção dos contatos metálicos fabricados via litografia com a linha de micro-feixe iônico. As microscopias de varredura das nanoestruturas de ZnO foram realizadas no Microscópio JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS e as microscopias de Transmissão foram realizadas no Microscópio TITAN 80-300 kV no INMETRO (Xerém, Rio de Janeiro). Os contatos metálicos preliminares fabricados por litografia por feixe de elétrons foram realizados no equipamento da *Raith e-line* no laboratório de nanoestruturas LABNANO (CBPF, Rio de Janeiro).

### 4.1 Medidas Elétricas

As medidas elétricas neste trabalho foram realizadas conforme o esquema demonstrado na figura 4.1, a seguir. Usamos o medidor *Keithley 2612A* com 2 unidades de fonte e medida (*Source Meter Unit- SMU*), uma placa GPIB-USB, um computador para programar as medidas  $I_{xV}$  e  $I_{xt}$  baseadas no software *Test Point V.4* e a câmara para a realização das medidas em um ambiente controlado. O controle das medidas é realizado via computador, conforme mostrado na figura 4.1.

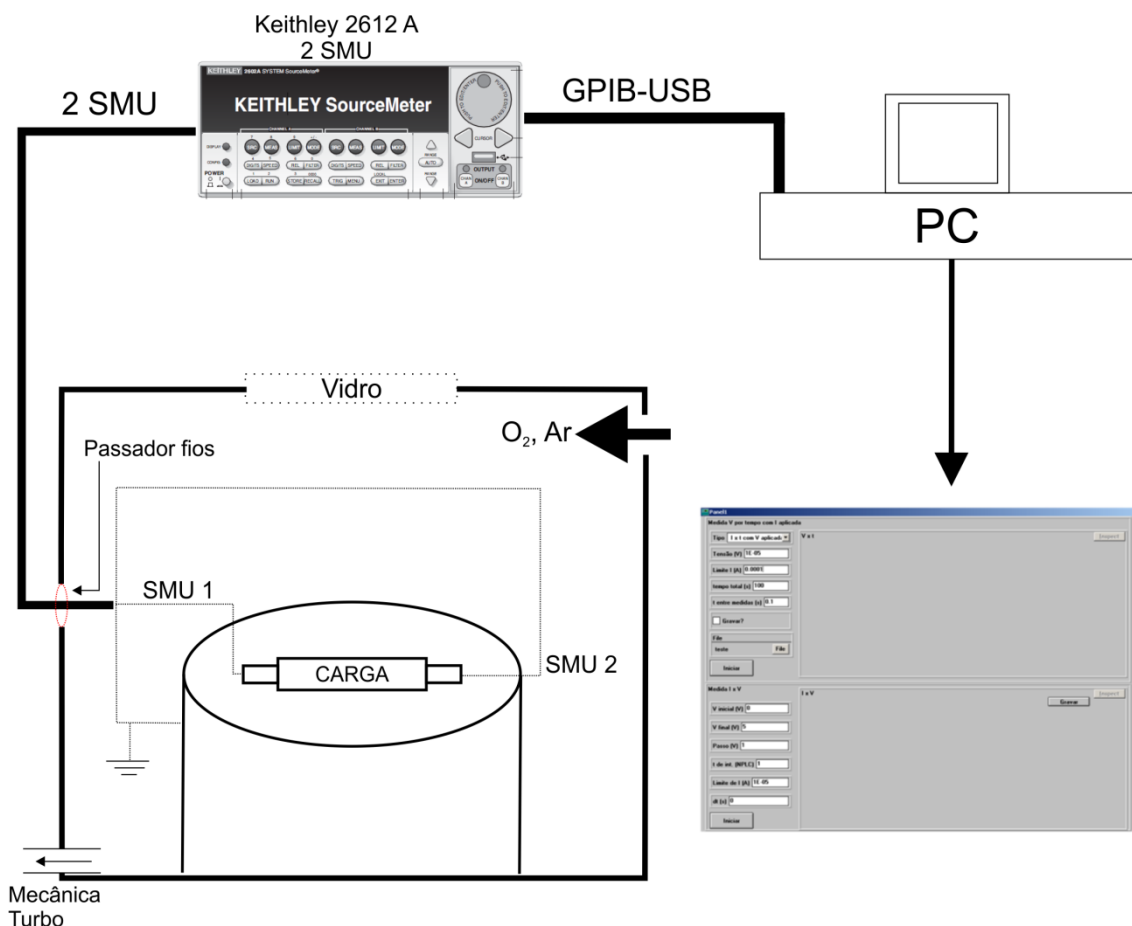


Figura 4.1: Esquema das medidas elétricas em uma câmara de alumínio construída com uma janela transparente (Vidro de Boro) para UV-visível, passadores de fios, entradas de gases via controladores de fluxo de gases (MFC) e saída para bombeamento acoplado entre mecânica e turbo molecular.

Na figura 4.2 a seguir, mostramos a preparação de amostras para as medidas elétricas realizadas nesse trabalho. Usamos as amostras como-crescidas de nanoestruturas de ZnO sob safira (plano-c) e depositamos dois contatos de In (índio) seguido de um recozimento em prato quente em 90° C para que ocorra a difusão do contato metálico.

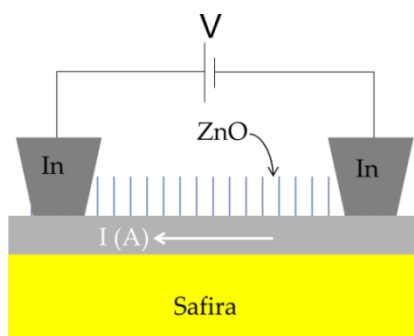


Figura 4.2: Esquema da preparação de amostra para as medidas elétricas.

## 4.2 Fotoluminescência

O estudo das propriedades ópticas em nanoestruturas de ZnO foi realizado através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL), tanto à temperatura ambiente, quanto em temperatura variável.

A técnica de PL é uma técnica não destrutiva que possibilita investigar a estrutura eletrônica de materiais. Incidimos um feixe de luz em uma amostra a qual absorve a energia proveniente, causando a formação de pares elétron-lacuna pelo processo de foto-excitação, quando a energia incidente é ligeiramente maior que a energia de banda proibida em um semicondutor. A foto-excitação faz com que os elétrons dentro do material se movam para estados excitados permissíveis. Quando esses elétrons retornam ao seu estado de equilíbrio, seu excesso de energia é liberado, podendo ser emitido através de luz (processo radiativo) ou não (processo não-radiativo). A energia da luz emitida (fotoluminescência) é relacionada à diferença energética entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição (estado excitado para o estado de equilíbrio).

A transição radiativa mais comum em semicondutores é entre estados localizados nas bandas de condução e valência, cuja diferença de energia é a largura da banda proibida (*band gap*). Entretanto, se a energia de excitação for menor que a largura da banda proibida nenhuma absorção óptica no regime linear ocorrerá a não ser que haja estados eletrônicos dentro da banda (defeitos). Através de medidas de PL se pode realizar a determinação do band gap que é particularmente útil quando se trabalha com novos compostos semicondutores. Transições radiativas em semicondutores também envolvem níveis de defeitos localizados.

O retorno à condição de equilíbrio, também conhecido como recombinação, pode envolver tanto processos radiativos quanto não-radiativos. Deste modo, análises de fotoluminescência podem auxiliar a compreender a física por trás dos mecanismos de recombinação.

A seguir, na figura 4.3, mostramos o arranjo do experimento de fotoluminescência à temperatura ambiente. Na figura 4.3 (A) mostramos o arranjo experimental usando o laser de 266 nm CW (*Continuous Wave*) da Crylas, uma grade de 1200 ranhuras/mm no monocromador, a CCD (*Charge Couple Display*) para a

contagem de fótons emitidos pela amostra e um filtro para modulação da potência na amostra (de 70  $\mu$ W- 8mW). Em (B), o arranjo experimental para a excitação com uma lâmpada de xenônio de 300 W de potência. A única diferença é que em B precisamos de mais um monocromador na saída da lâmpada para ajustarmos o comprimento de onda de excitação na amostra (usamos em torno de  $275 \pm 10$  nm para a excitação).

Na montagem mostrada na figura 4.3 (B), a luz proveniente de uma lâmpada de Xe passa por um monocromador (1), onde é feita a seleção do comprimento de onda de excitação. Após passar por filtros e fendas, na entrada e na saída deste monocromador, a densidade de potência do feixe luminoso atinge valores de aproximadamente 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$  na amostra (medida obtida através de um medidor de potência e da área iluminada pelo feixe focalizado na amostra). Após passar por um filtro que elimina qualquer sinal proveniente do comprimento de onda de excitação, o sinal da emissão de PL oriundo da amostra é varrido por um segundo monocromador (2) e coletado em sequência por um detector. O sinal é então enviado a um controlador (NCL) que faz a interface de todo o sistema, sendo operado por um PC com o *software Spectrasense*. A partir do controle de *software* é possível fazer a aquisição automática dos dados, bem como qualquer controle relativo à seleção de grades e de seus posicionamentos, tempo de integração, etc. O funcionamento mostrado pelo esquema da figura 4.3 (A) é similar, porém não há o monocromador 1 mostrado em (B) e é possível variar a potência de excitação conforme já explicado.

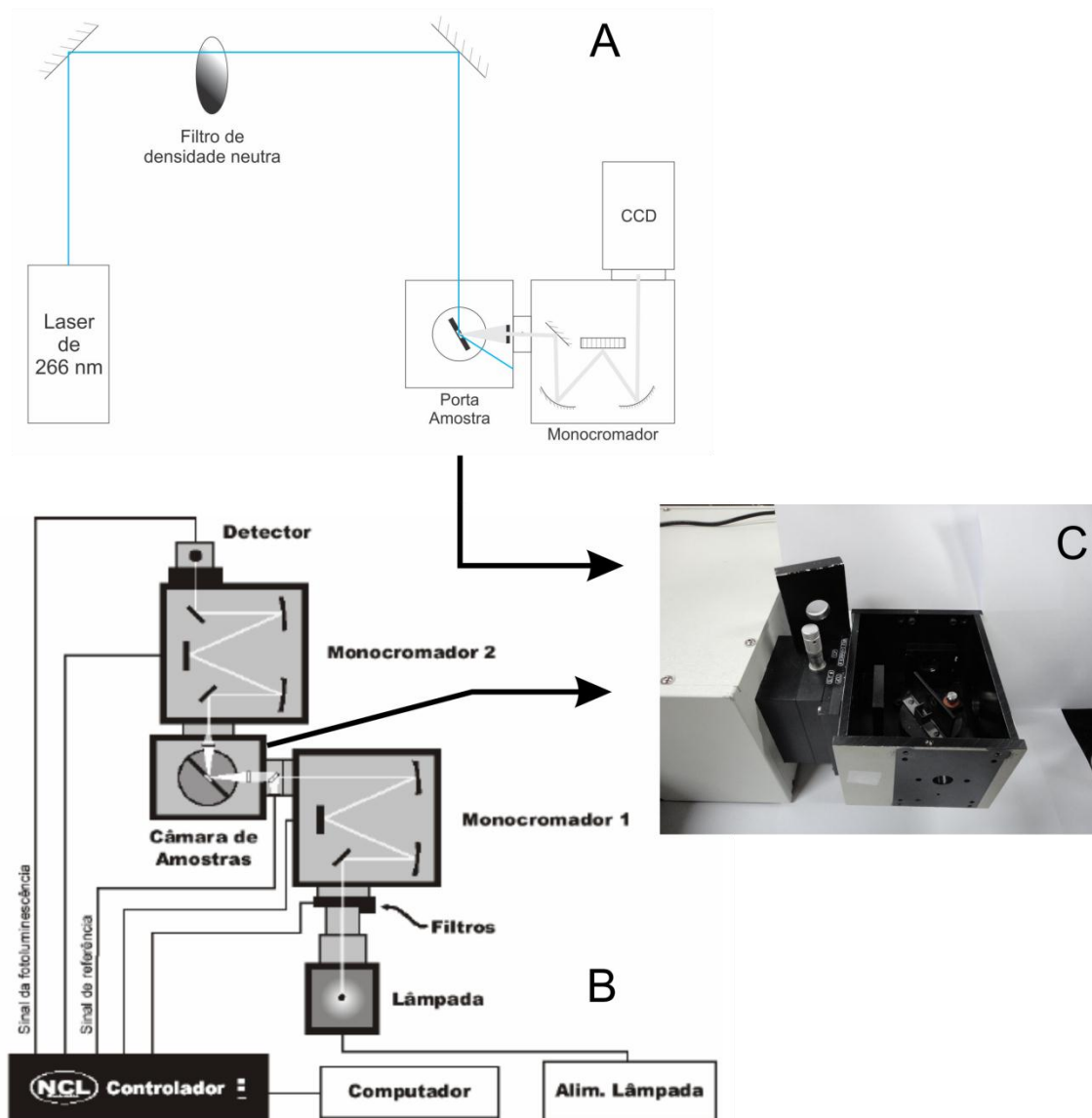


Figura 4.3: Esquema dos experimentos de fotoluminescência a temperatura ambiente usando em (A) laser 266 nm como fonte de excitação e (B) lâmpada de Xe como fonte de excitação. (C) Foto da câmara de amostras. Adaptado de [33].

Na figura 4.4 (A) a seguir, observamos o arranjo experimental para as medidas de fotoluminescência a temperatura variável. Note que o feixe é desviado para dentro do Criostato e a coleta do sinal proveniente da amostra é realizado por uma fibra óptica.



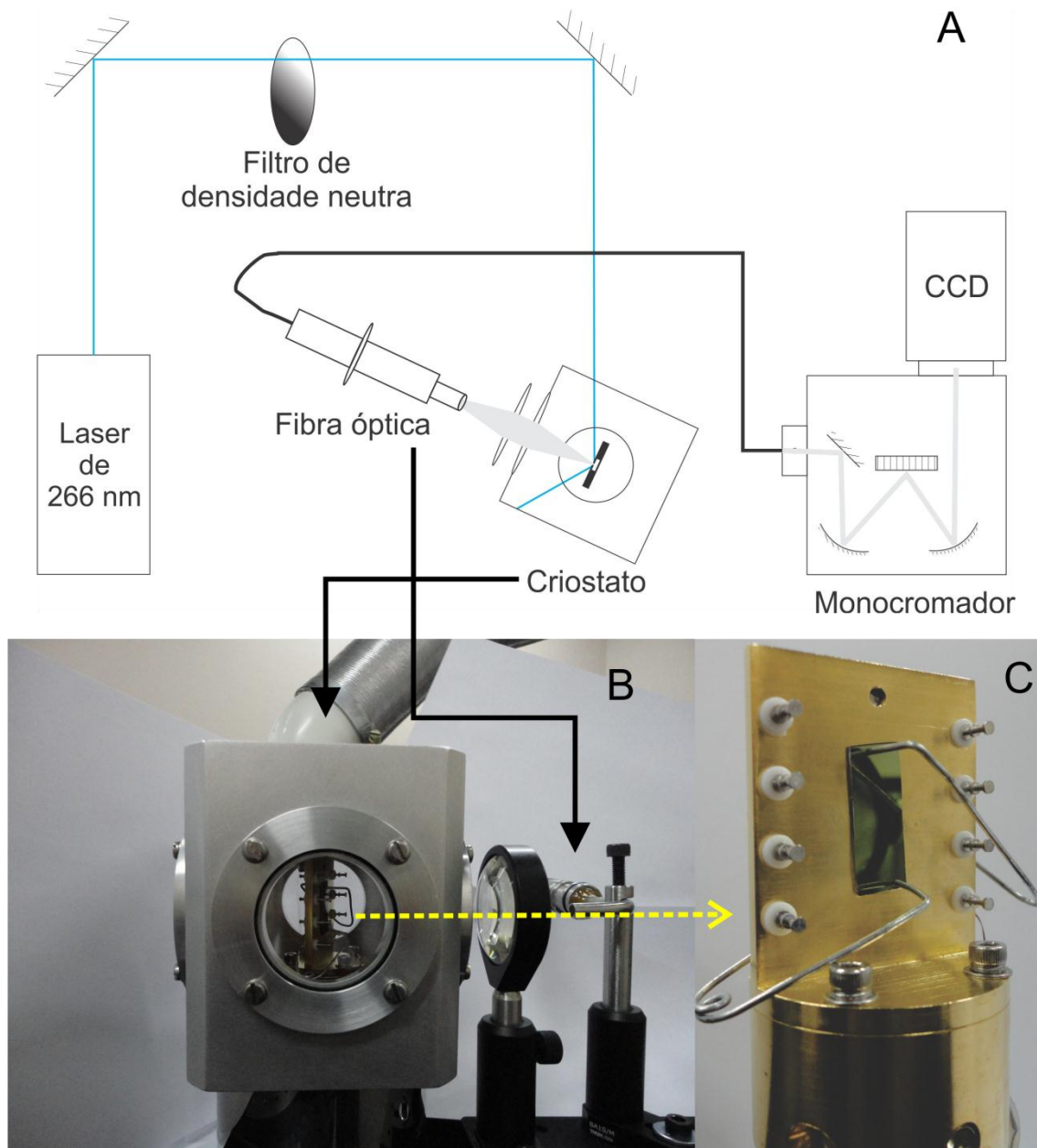


Figura 4.4: (A) Esquema do experimento de PL a baixa temperatura, mostrando em detalhe a fibra óptica para coletar o sinal de luminescência proveniente da amostra dentro do Criostato. (B) Foto do criostato, da lente de focalização e da fibra óptica. (C) Foto da região de dentro do Criostato onde prendemos as amostras. Adaptado de [34].

Nas figuras 4.5 e 4.6 apresentamos gráficos de eficiência e absorção, respectivamente para as grades e os filtros usados nas medidas de luminescência das nossas amostras. Para a coleta do sinal no monocromador, usamos a grade G1200 (em azul na figura 4.5 (a)) e a CCD mostrada na figura 4.5 (a). O gráfico de eficiência para a grade de 300 ranhuras/mm foi colocado apenas para fins de comparação com a grade de 1200 ranhuras/mm, uma vez que a última tem uma melhor eficiência na região de medida de nossas amostras (350-800 nm). Na figura 4.5 (b) mostramos a eficiência de

ambos os equipamentos (grade x CCD) com a finalidade de comparar dois possíveis sistemas para as medidas de PL. Fica claro que o sistema CCD combinado com a grade G1200 tem a melhor eficiência para a região espectral de interesse deste trabalho.

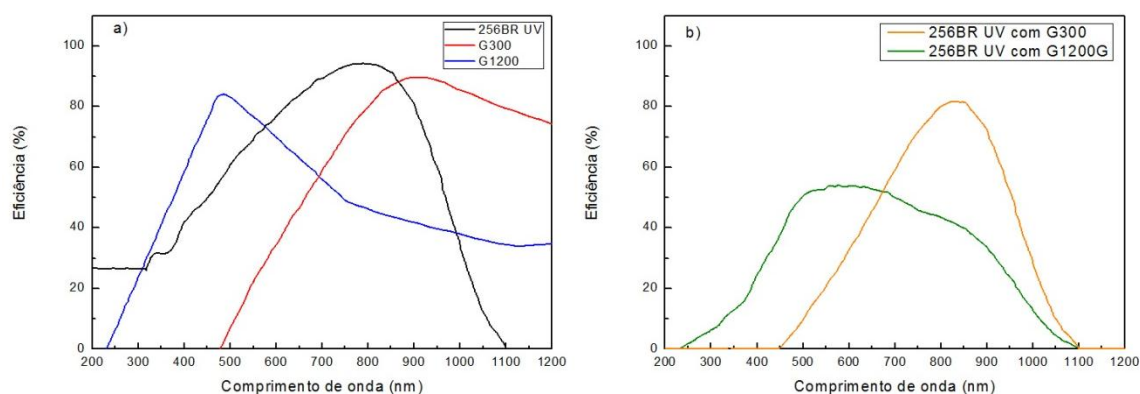


Figura 4.5: Correção dos espectros de fotoluminescência através da correção pela eficiência da grade e da CCD. Em (a) eficiências das grades de 1200 ranhuras/mm, 300 ranhuras/mm e a da CCD. Em (b) as eficiências de ambas as grades com relação a CCD. Adaptado de [34].

Na figura 4.6 exemplificamos o espectro de absorvância de dois filtros distintos para duas regiões espectrais diferentes (UV e visível). Para esse trabalho, usamos o filtro UV que corta comprimentos de onda inferiores a 290 nm, já que o comprimento de excitação do laser é 266 nm e o comprimento de excitação da lâmpada é  $275 \pm 10$  nm. O filtro é usado para cortar o sinal de excitação da medida.

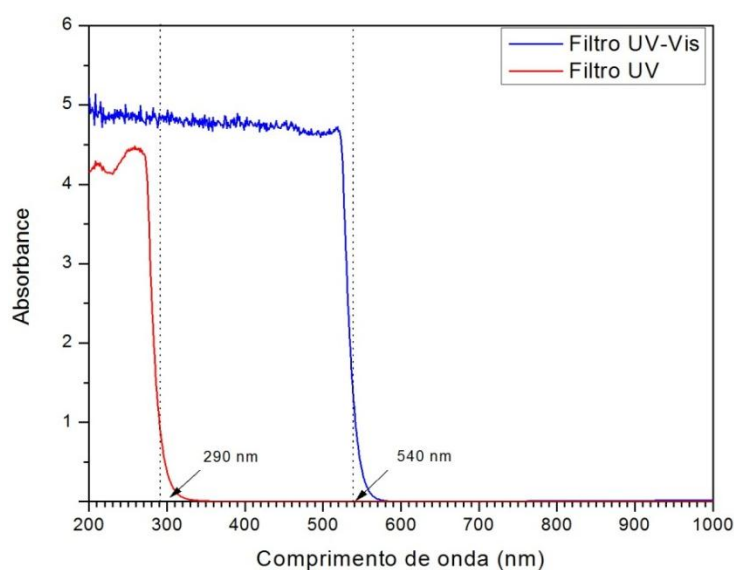


Figura 4.6: Espectro de absorvância de dois filtros: UV (absorve a partir de energias inferiores a 290 nm) e Visível (absorve energias inferiores a 540 nm).

### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Devido às dimensões das estruturas nanométricas (nanofios de ZnO) serem da ordem de  $0,1\mu m \times 2\mu m$ , ou seja, chamadas estruturas praticamente unidimensionais (*Quasi one dimensional structures- Q1D*), não se consegue observar as características morfológicas utilizando microscopia ótica. Com isso, usamos a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a caracterização morfológica dos nanofios, uma vez que o comprimento de onda dos elétrons é muito menor do que o da luz visível (400–800 nm) e, portanto, possibilita atingir uma resolução muito maior em comparação com a microscopia ótica. Os elétrons, portanto, são acelerados através de uma diferença de potencial e interagem com a amostra de modo que possamos obter informações sobre a superfície da amostra, além de informações químicas e estruturais [35].

Comparada com a microscopia eletrônica por transmissão, na qual, em geral, utiliza-se alto potencial para aceleração de elétrons (entre 80 – 300 kV), a microscopia de varredura utiliza tensões entre 1 e 30 kV. Uma diferença básica, por exemplo, é a penetração do feixe na amostra devido a efeitos de espalhamento. Na figura 4.7, apresentamos uma simulação para demonstrar o espalhamento associado a cada uma das microscopias [36]. Em (a) simulamos uma microscopia eletrônica de transmissão usando uma tensão típica de 200 kV e uma espessura de amostra (Carbono) de  $50\mu m$  (espessura somente para fins ilustrativos, uma vez que as espessuras utilizadas nesta técnica estão na faixa de poucas dezenas de nanômetros). Pode-se observar que uma grande quantidade do feixe eletrônico é transmitido através da amostra. Já em (b), utilizando uma tensão de 20 kV, observamos um espalhamento muito maior dado pela superfície da amostra, já que a aceleração do feixe é muito menor em comparação com a realizada em (a). Sendo assim, pode-se afirmar que a técnica de microscopia eletrônica por varredura é bastante eficaz na sondagem de morfologia de superfície.

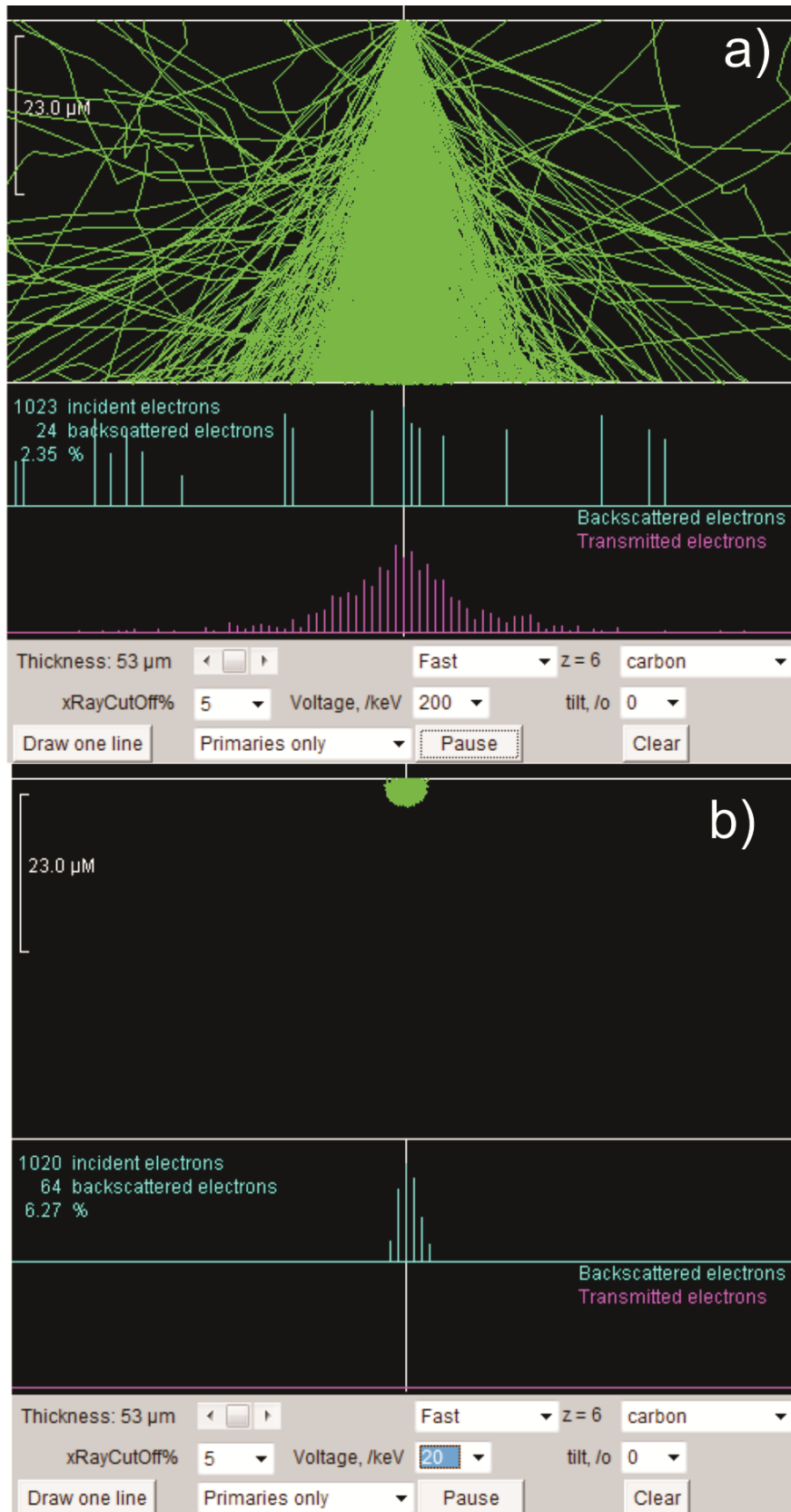


Figura 4.7: (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura.

### 4.3.1 Interação elétron-amostra

A partir da incidência de um feixe de elétrons em uma amostra, ocorrem diversas interações que a princípio pode-se classificar como espalhamento elástico e inelástico dos elétrons com os átomos que compõem o material (figura 4.8). O tipo de análise que iremos realizar depende do tipo de radiação resultante da interação com o nosso alvo que queremos analisar e, com isso, depende do mecanismo de detecção envolvido. O sistema de detecção não será objeto de estudo profundo deste trabalho.

Em um espalhamento elástico resultante da colisão de um elétron com o átomo, ocorre uma variação na direção e sentido da trajetória dos elétrons e a perda de energia pode ser considerada quase desprezível, ou seja, há conservação de energia do sistema. Os elétrons espalhados elasticamente contêm informações sobre a ordem cristalográfica do material e sua composição química, pois elétrons são espalhados de formas diferentes em cada tipo de átomo, sendo dependente do número atômico do átomo espalhador.

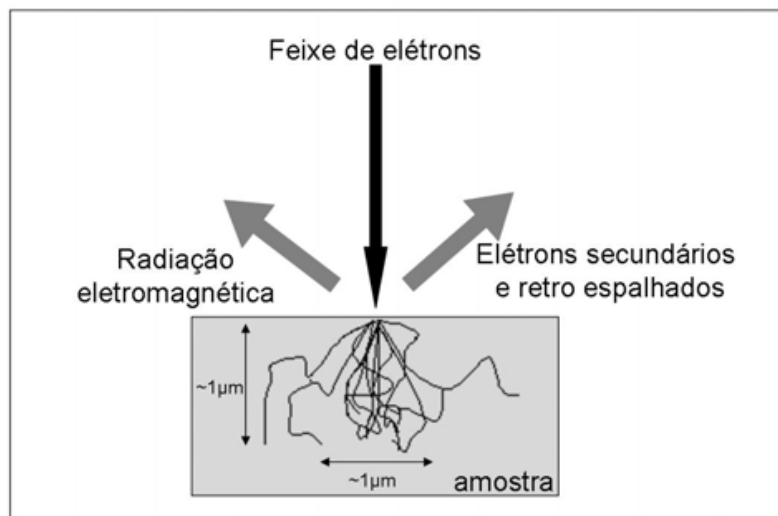


Figura 4.8 Esquema apresentando a interação elétron-amostra e os diversos tipos de resultados dessa interação que podem fornecer os mais variados tipos de informação sobre a amostra. Retirado de [37].

O espalhamento inelástico abrange todos os outros processos em que ocorre a perda de energia, ou melhor, há a transferência de energia para outros modos (vibrações da rede, por exemplo). Este tipo de colisão tem basicamente como resultado elétrons com menor energia (elétrons secundários), provenientes da superfície, fornecendo informação de morfologia da amostra. Também ocorrem os processos de ionização dos

átomos, resultando em um espectro de fótons, elétrons Auger e fótons característicos responsáveis por informação da composição química e estrutura das ligações atômicas dos materiais.

### 4.3.2 Princípio de funcionamento MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é constituído basicamente por um sistema óptico-eletrônico (canhão de elétrons e sistema de lentes eletromagnéticas), a unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detecção e um sistema para a visualização de imagens, como mostra a figura 4.9.

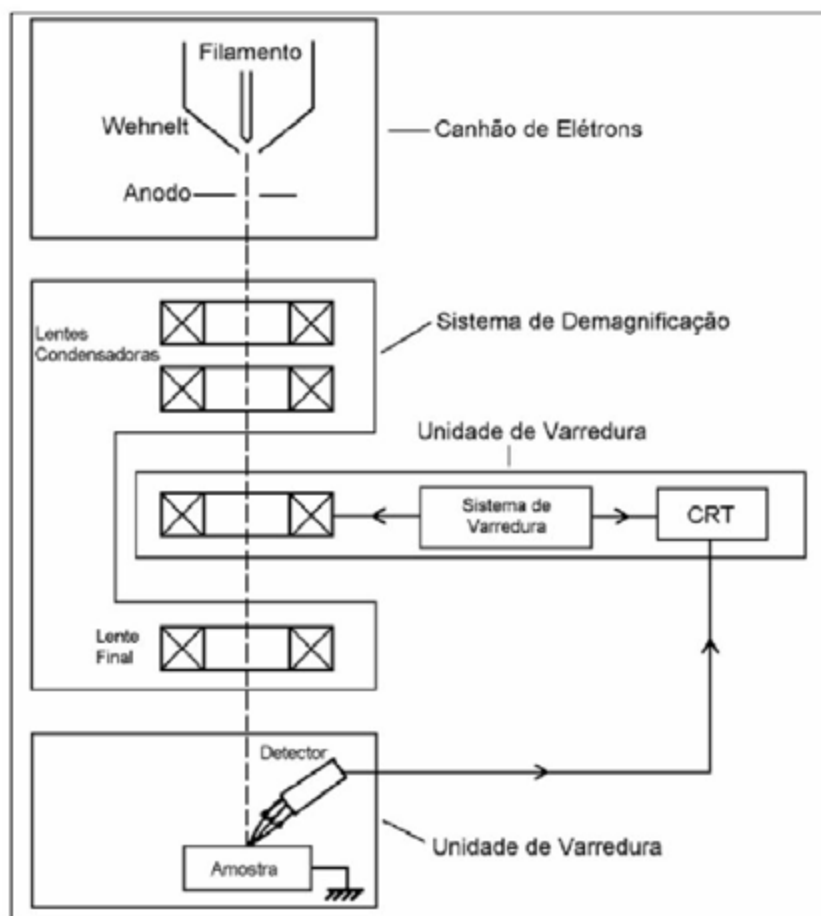


Figura 4.9: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura. Retirado de [38].

A função do canhão de elétrons consiste na emissão de elétrons através de uma fonte de alta tensão aplicado em um filamento de tungstênio. O filamento é aquecido por uma corrente elétrica emitindo elétrons por emissão termiônica. Mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 50 kV, essa fonte controla a aceleração do feixe de elétrons.

Ao sair do canhão, o feixe de elétrons passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas (lentes condensadoras) que tem por objetivo diminuir o diâmetro do feixe. Antes que os elétrons atinjam a amostra analisada, existe outro conjunto de lentes eletromagnéticas (lentes objetivas) que tem por finalidade, ajustar o foco do feixe de elétrons na amostra. Depois das correções promovidas pelas lentes eletromagnéticas, o feixe incide na amostra. A imagem de microscopia é obtida fazendo com que esse feixe percorra uma área da amostra de modo que são coletadas as informações devido à interação elétron-amostra em cada ponto incidente da superfície.

A varredura é realizada com um conjunto de bobinas localizadas entre as lentes condensadoras e a objetiva. O sistema é composto ainda por uma câmara onde fica o porta-amostras e os detectores de elétrons, responsáveis por enviar a informação ao sistema de visualização (imagem de elétrons retro-espalhados e elétrons secundários). Detectores de raios-X podem ser acoplados para a análise de composição química.

Neste trabalho utilizamos as instalações do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. O microscópio utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura JEOLJSM 6060, sendo operado a 5-20 kV.

#### **4.4 Tratamento térmico**

Neste trabalho, condições específicas de tratamento térmico foram realizadas em forno tubular com controle de fluxo de gás. Realizamos alguns recozimentos em atmosferas de argônio e oxigênio por 30 min e 1h em 500 °C nas mesmas condições em que as amostras foram crescidas (pressão de 2 mbar e 137 *sccm* de fluxo total), como discutiremos nos resultados referentes aos crescimentos de nanofios em safira no capítulo 5.1.2.1. Esses experimentos utilizando tratamentos térmicos foram monitorados através de medidas de PL, tal como descrito pelo protocolo a seguir:

##### **➤ Parte I: Argônio**

- Medida de PL de ambas as amostras como-crescidas a temperatura ambiente;
- Recozimento em argônio por 30' e 500° C;
- Medida de PL;
- Recozimento em argônio por 30' e 500° C;
- Medida de PL.

➤ **Parte II: Oxigênio**

- Medida de PL de ambas as amostras como-crescidas a temperatura ambiente;
- Recozimento em oxigênio por 30' e 500° C;
- Medida de PL;
- Recozimento em oxigênio por 30' e 500° C;
- Medida de PL.

Os resultados referentes a esses tratamentos térmicos serão discutidos em detalhes na figura 5.20 do capítulo 5.3.1.

#### **4.5 Litografia por feixe de íons e por feixe de elétrons**

Nesta seção iremos abordar a técnica de litografia por feixe de prótons ( $H^+$ ) realizada no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Achemos importante realçar a importância desta técnica frente à indústria de microeletrônica e situar o contexto da técnica utilizada frente às pesquisas realizadas atualmente.

A litografia consiste a etapa mais cara de um processo na indústria de microeletrônica pelo fato de envolver os equipamentos mais caros e de mais alta tecnologia. Também precisamos levar em consideração que as escalas envolvidas atualmente abrangem a ordem de alguns nanômetros, ou seja, atingindo um ponto em que o escalonamento somente é possibilitado com o uso de foto alinhadoras que usam EUV (*Extreme Ultra Violet*), que custam na faixa de U\$ 50-90 milhões de dólares [39].

Outro grande desafio da indústria de microeletrônica é a confecção das máscaras necessárias para realizar a litografia. Em geral, este também é um processo dispendioso, pois envolve uma etapa de nanolitografia por feixe de elétrons, no caso em um polímero que está sob um metal (Cromo) sustentado por um substrato de quartzo. Esse processo também é muito crítico, pois nele serão gravadas as informações das camadas que irão compor o circuito integrado (CI). Em um processo industrial, existem dezenas dessas máscaras, configurando inúmeras camadas diferentes em um único circuito.

A produção dos circuitos integrados (CI's) depende muito da técnica de litografia empregada nos projetos, consistindo a etapa mais crítica em um processo industrial. A etapa de litografia abrange 3 passos principais: o primeiro é a deposição de



uma resina na superfície do semiconductor; segundo é a transferência de uma imagem feita em bitmap para o filme polimérico (resina), através de algumas formas de radiação, tais como feixes de íons focalizados, luz no visível, luz ultra violeta (UV), feixe de elétrons, raios- X e EUV; terceiro é o processo de revelação (retirada do polímero irradiado ou não irradiado) por uma solução química ou por processos de ataque químico úmido ou seco (plasma). Mostramos um esquema da técnica de litografia e uma consequente deposição de um material na figura 4.10 para fins ilustrativos do processo.

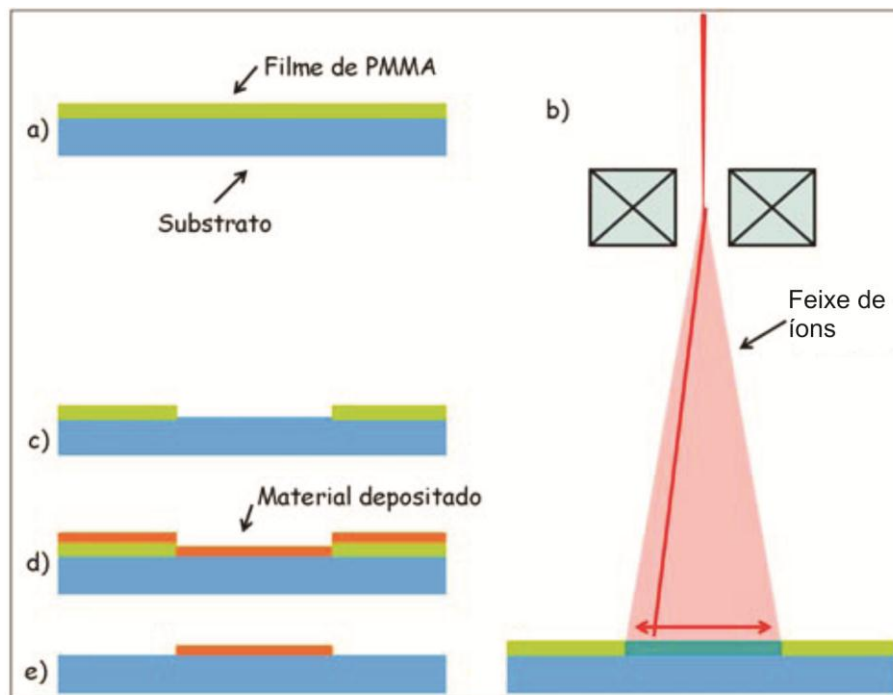


Figura 4.10: Esquema do processo de litografia por feixe de íons. Inicialmente é depositado um filme de PMMA (a), a amostra é levada ao micro-feixe onde o feixe de prótons, em um padrão em bitmap é desenhado no PMMA pelo feixe de prótons (b), o PMMA é revelado (c) expondo áreas do substrato. É feita a deposição de um material (d) e depois o PMMA é removido (*lift off*) (e). Adaptado de [37].

A figura 4.10 apresenta as etapas de litografia utilizando o micro-feixe iônico. Inicialmente é depositado um filme fino de PMMA (a). A amostra, então, é levada ao micro-feixe onde o feixe de prótons, através de um padrão em bitmap, varre a amostra, desenhando o padrão no PMMA (b). Nesse momento, ligações químicas das cadeias do polímero são desfeitas, através dos processos de transferência de energia do feixe de prótons para os átomos da cadeia polimérica do PMMA. Assim, o peso molecular do polímero, nas regiões irradiadas, diminuiu devido a quebras na cadeia, tornando essas

regiões solúveis a um determinado revelador químico. Tal etapa de revelação (c) expõe áreas do substrato formando o padrão desejado. A deposição de um material é realizada a seguir (d) e depois o restante do PMMA é removido via banho em acetona e ultra-som (e), *lift off*.

O micro-feixe de íons que utilizamos apresenta um diâmetro na faixa de  $2\mu\text{m}$ . Abaixo, mostramos a linha do acelerador de íons Tandetrom na qual se localiza o micro-feixe utilizado para a litografia. O equipamento de micro-feixe foi adquirido da *Oxford Microbeam* (UK).

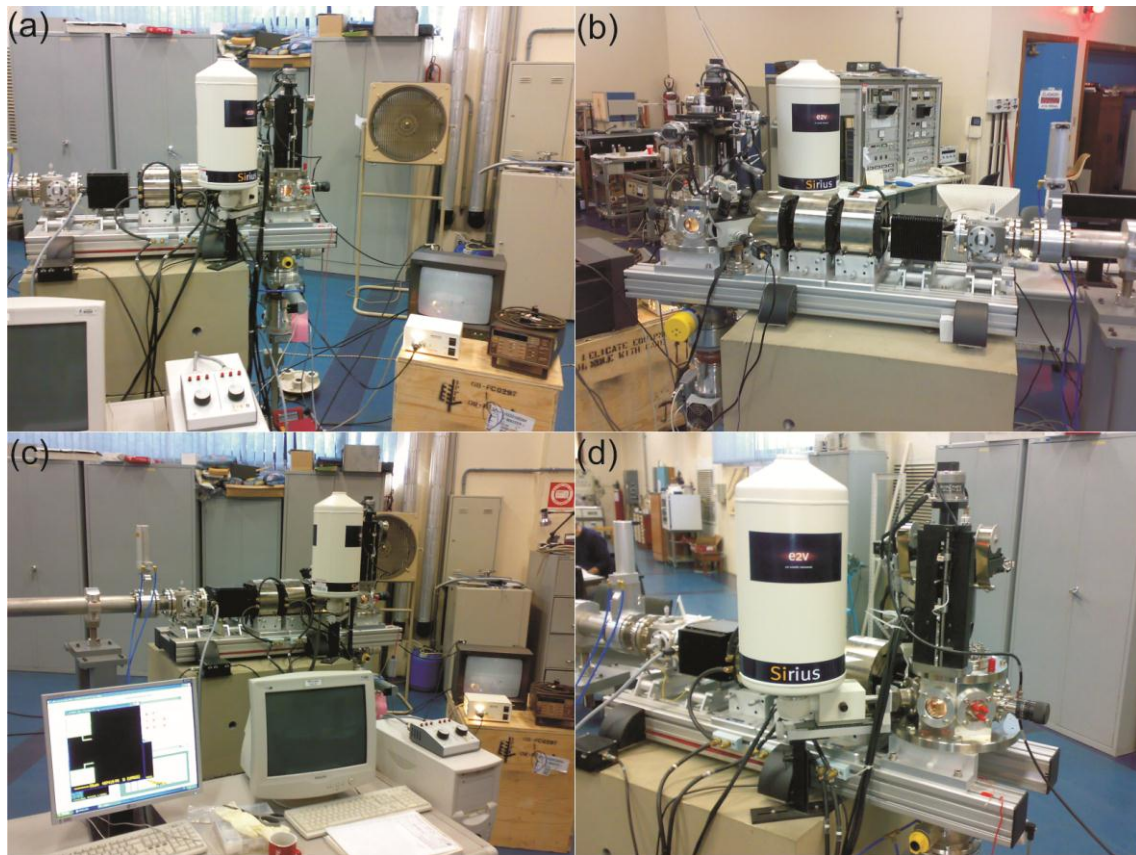


Figura 4.11: Foto tirada do laboratório de Implantação Iônica da linha que usamos para o micro-feixe. (a) visão geral do detector e das lentes magnéticas (ao fundo), bem como do monitor usado para se movimentar sobre as amostras. (b) visão de trás: detector e três lentes magnéticas utilizadas para focar o feixe. (c) visão do computador que controla o equipamento. (d) vista mais de perto onde podemos observar a câmara onde ficam as amostras (alto vácuo) e o detector.



Figura 4.12: Equipamento de nanolitografia e-line da Raith GmbH usado em colaboração com o LABNANO do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro [40].

Processos de litografia similares, porém utilizando um feixe de elétrons focalizados também foram abordados de forma preliminar neste trabalho. O princípio é o mesmo descrito anteriormente, entretanto, as resoluções obtidas pelo equipamento de feixe de elétrons (figura 4.12) atingem algumas poucas dezenas de nanômetros. Os processos que foram abordados neste trabalho de forma preliminar e ainda estão sendo desenvolvidos pelo grupo.

#### **4.6 Deposição de filmes de Au por evaporação térmica**

A deposição de filmes finos foi muito utilizada nesse trabalho, tanto para a deposição de um filme metálico para ser usado como catalisador na síntese dos nanofios de ZnO (capítulo 3), bem como na metalização dos contatos para as futuras medidas I-V do sensor.

Depois de selecionar as regiões dos contatos elétricos para a deposição dos nanofios, através de processos de litografia, fazemos a deposição de filmes finos de metais. Nesta técnica, coloca-se o material a ser evaporado em uma barquinha metálica ou suspenso por um filamento de tungstênio dentro de um sistema de alto vácuo (bomba mecânica e bomba difusora). O sistema de vácuo é utilizado com os objetivos de eliminar os gases que possam reagir com o material a ser evaporado, aumentar o livre caminho médio das moléculas, e diminuir a temperatura de ebulição dos materiais que

são evaporados. A pressão de trabalho normalmente é da ordem de  $10^{-6}$  Torr, o que garante uma boa limpeza do sistema. A barquinha (ou filamento) é aquecida através da passagem de uma corrente elétrica (efeito Joule) fundindo o metal fonte e fazendo com que ele evapore. O vapor é transportado da fonte até o substrato através da região de baixa pressão, e condensa sobre o substrato para formar o filme fino. Um esquema do sistema de evaporação térmica é apresentado na figura 4.13.

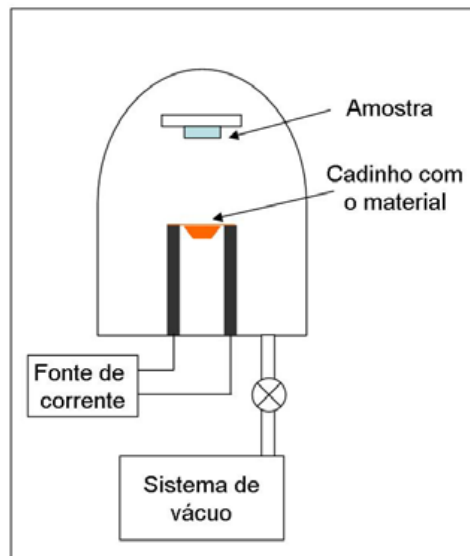


Figura 4.13: Esquema da evaporadora de metais do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta algumas restrições:

- metais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão;
- evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- não se consegue controlar a composição de ligas.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo, iremos abordar os resultados obtidos até o momento, bem como as perspectivas de futuros trabalhos com o intuito de melhorar nossos resultados e/ou investigar outras características das nanoestruturas de ZnO. Até o presente momento, obtivemos a capacitação na síntese e caracterização estrutural de nanofios de ZnO em diferentes substratos, bem como a caracterização óptica e elétrica destes. Este capítulo será responsável por apresentar e discutir os crescimentos de nanoestruturas de ZnO analisadas através das técnicas de MEV (Jeol JSM 6060 do CME- UFRGS) e MET (Titan 300kV do INMETRO). Mostraremos algumas breves discussões em torno do substrato utilizado para epitaxia (Si <100>, Si <111> e Safira <0001>), bem como dos parâmetros variados ao longo de sucessivos experimentos de deposição tais como: pressão de deposição, fluxo de gás, temperatura, quantidade da mistura ZnO:C e, finalmente, tempo de resfriamento das amostras dentro do forno. Mostramos ainda a dependência da variação de oxigênio misturado com argônio observado por MEV e PL a temperatura variável. Para a análise da dinâmica de defeitos em ZnO propomos dois tipos de recozimentos (argônio e oxigênio) e medidas sucessivas de PL a temperatura variável. Por último, foram feitas medidas de resistividade em diferentes pressões e atmosferas, bem como a análise fotocondutiva sob diferentes atmosferas e pressões na câmara projetada pelo grupo para tais experimentos.

### **5.1 Crescimento das nanoestruturas de ZnO.**

A morfologia dos nanofios e nanoestruturas crescidas utilizando diferentes condições de síntese foram investigadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (capítulo 4.1). Os resultados mostram o surgimento de quatro principais nanoestruturas obtidas pelo processo VLS (capítulo 3): floresta de nanofios, espaguete, folhas e nanoparedes, tal como apresentadas na figura 5.1.



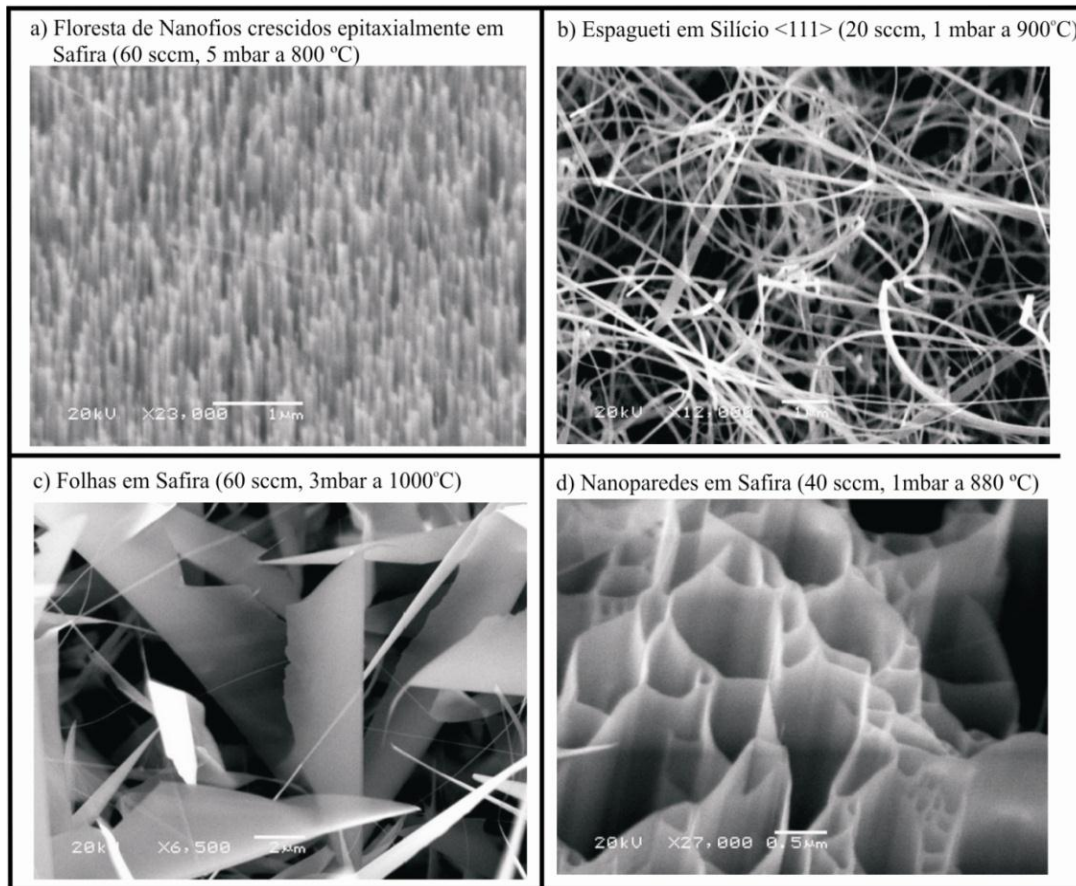


Figura 5.1: Nanoestruturas: (a) Floresta de nanofios de ZnO, (b) espaguete de ZnO, (c) folhas de ZnO e (d) nanoparedes de ZnO.

Dependendo da morfologia da estrutura crescida, diferentes propriedades elétricas e ópticas são obtidas, tornando o material propício para uma determinada aplicação. A morfologia tipo floresta apresenta uma grande densidade de nanofios sobre toda a área do substrato. O crescimento dos fios é epitaxial ao substrato de safira, conforme mostraremos na seção 5.2, na análise por microscopia eletrônica de transmissão. Deste modo, o crescimento de fios segue a orientação do plano c do substrato de safira <0001> utilizado. Para aplicações destinadas ao controle de um ambiente químico (nano sensoriamento), por exemplo, os fios crescidos podem ser removidos do substrato através de uma raspagem mecânica e depositados sobre um substrato isolante para micro fabricação de dispositivos [8]. Outra interessante aplicação a nanofios crescidos epitaxialmente poderia ser na área de emissão de elétrons por campo (*field emission*) para mostradores delgados. Utilizando técnicas de litografia, para controlar o espaçamento entre os emissores de modo que o campo elétrico de um emissor não se sobreponha sobre o de outro, podemos crescer nanoestruturas verticalmente alinhados em regiões específicas, formando padrões úteis para o

desenvolvimento de dispositivos emissores de elétrons por campo como mostrado por Park *et al.* [41]. Tais estudos vêm sendo desenvolvidos no atual grupo de pesquisa, pelo doutorando João Wagner de Oliveira. Por último, nanofios de ZnO individuais ou na forma de floresta podem ser muito bem empregados em dispositivos optoeletrônicos. ZnO emite luz no UV (gap 3,37 eV) mesmo a temperatura ambiente (energia de éxciton maior que duas vezes  $K_B T \sim 26$  meV), portanto, é um promissor material para aplicações como *lasers* [42], *LEDs* [43] e fotodetectores [44].

As nanoparedes são estruturas planares crescidas em substrato de Safira (figura 5.1 (d)). O crescimento dessas estruturas também é epitaxial ao substrato, orientando-se pelo plano c. A diferença entre o crescimento de fios e paredes ainda não é bem compreendido, mas certamente as diferenças iniciam-se nos primeiros estágios de nucleação. Possíveis aumentos na velocidade inicial de crescimento, possibilitando a nucleação lateral podem explicar a formação de tal estrutura. As nanoparedes podem ser úteis em aplicações tais como conversão ou armazenamento de energia, bem como em dispositivos para armazenar dados (memórias) [45]. Entretanto, um conhecimento mais aprofundado no que se refere à síntese e utilização dessas estruturas ainda não foi devidamente explorado, apresentando somente dois trabalhos na literatura [46], [47]. Além disso, o presente trabalho, assim como os reportados na literatura, apresentam a síntese dessas nanoparedes de ZnO sempre sobre substrato isolante de safira. Uma investigação mais detalhada do potencial crescimento dessas estruturas em substratos não isolantes, tais como o de Si <111>, pois sabemos que o Si nessa orientação cristalina favorece o crescimento epitaxial de estruturas hexagonais como o ZnO, pode representar um avanço para a utilização destas nas aplicações sugeridas.

As morfologias de folhas e espaguete são características de crescimentos rápidos em mais alta temperatura. Nessas condições as concentrações de vapor de Zn são maiores e a cinética de reações é acelerada, proporcionando crescimento desordenado, com nucleações secundárias. Nessas condições, o papel do substrato é minimizado, podendo-se obter tais estruturas sobre diferentes superfícies.

### **5.1.1 Crescimento de nanofios de ZnO em Si<100> e Si<111>**

Nas duas próximas figuras (5.2 e 5.3) nos preocupamos em analisar as imagens de microscopia de estruturas crescidas em substratos de Si <100> e Si <111>, mas destacando as condições para o crescimento de fios orientados ao substrato.

A figura 5.2 apresenta micrografias de amostras crescidas ao mesmo tempo, sob as mesmas condições de pressão (3 mbar), 70 sccm de fluxo de ar sintético (79 %N<sub>2</sub> e 21 % O<sub>2</sub>), mesma quantidade da mistura de ZnO + C (~400mg), porém sob diferentes temperaturas no reator. Essas amostras foram crescidas sobre Si <100> o qual, de acordo com os cálculos mostrados no capítulo 3, apresenta a maior diferença entre o parâmetro de rede do ZnO com relação a esta orientação. Contudo, o que podemos observar é que, mesmo em condições adversas com relação ao casamento do parâmetro de rede, para determinadas faixas de temperatura é possível obter o crescimento de fios. O que talvez seja significativo é que, aparentemente, a formação dos nanofios ocorre em uma faixa mais estreita de temperatura (figura 5.2 (b) e (c)). Conforme mostra a figura 5.2 (a) e 5.2 (d), os nanofios se apresentam em um estágio inicial de crescimento (comprimento muito pequeno), provavelmente, devido ao gradiente de temperatura (queda abrupta na temperatura de 750 °C para 700°C). Além disso, é provável que praticamente todo o vapor (Zn) tenha sido consumido pelas amostras anteriores (800°C e 750°C). Iremos mostrar com mais clareza o efeito (redução de vapor de Zn para a amostra localizada a mais baixa T) na seção subsequente, em que realizamos os processos de crescimento variando a mistura de O<sub>2</sub> em uma atmosfera de argônio. Ainda, é possível que na amostra crescida a mais baixa T nas figuras 5.2 (a) e 5.2 (d) acompanhe a formação de um filme fino de ZnO.

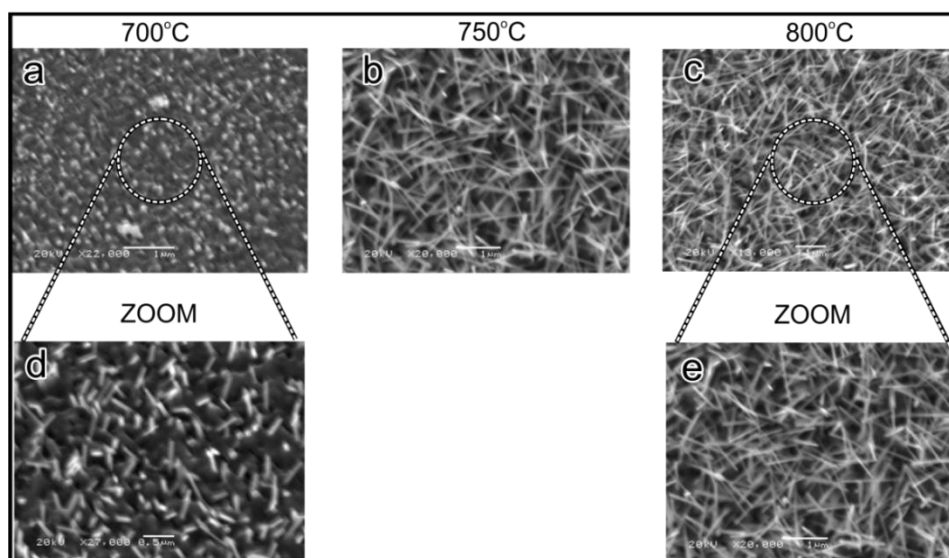


Figura 5.2: Micrografias de estruturas de ZnO crescidas em Si <100> com um fluxo de 70 sccm de ar (79 %N<sub>2</sub> e 21 % O<sub>2</sub>) a uma pressão de 3 mbar e com uma quantidade da mistura ZnO + C de aproximadamente ~400 mg.(a) amostra crescida a 700°C, (b) amostra crescida a 750°C e (c) amostra crescida a 800°C. As imagens (d) e (e) estão em uma magnificação e são respectivas as amostras das imagens (a) e (d).



A figura 5.3 mostra os resultados de um experimento similar ao apresentado na figura anterior, porém, utilizando-se substratos de Si <111>. Foram utilizadas as mesmas condições de crescimento do experimento anterior: pressão de 3mbar, fluxo de 70 sccm (79 %N<sub>2</sub> e 21 % O<sub>2</sub>) e ~400 mg da mistura ZnO:C. Teoricamente, conforme calculado no capítulo 3, a diferença entre os parâmetros de rede entre o ZnO hexagonal e o Si <111> é menor, o que favorece o crescimento de cristais hexagonais em sua superfície.

Observando a figura 5.3, notamos que para o Si <111> é possível crescer fios com uma certa orientação em uma faixa razoavelmente homogênea de temperatura, fig. 5.3 (a) e 5.3 (b). Porém, quando aumentamos em 10°C a temperatura de deposição (figura 5.3 (c)), observamos o surgimento de pequenas “folhas” de ZnO no substrato, que indica a complexidade de manipulação das diversas variáveis envolvidas no processo. Sendo assim, o entendimento aprofundado dos processos que conduzem a um crescimento orientado dos fios ao substrato ainda não é totalmente compreendido, pois mostramos que uma pequena variação na temperatura é responsável por mudar a cinética de crescimento (fig 5.3 (c)). Ainda, defeitos estruturais originados nos primeiros estágios do crescimento podem ser importantes na evolução do sistema.

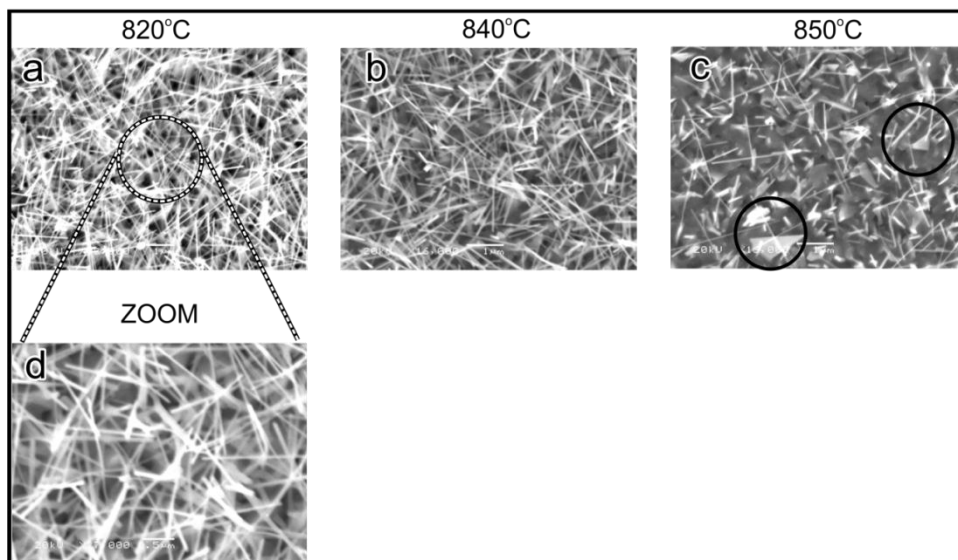


Figura 5.3 :Micrografias de crescimentos de ZnO em Si <111>. Sequência de imagens ordenadas pela temperatura mais baixa até a mais alta. Note que em (f) há a formação de folhas junto aos fios de ZnO.

Basicamente o que podemos afirmar é que, dependendo da pressão e fluxo de gás utilizado, existe uma faixa específica de temperatura na qual se obtém um

crescimento alinhado de fios ao substrato e, portanto, o nível correto de saturação da liga Zn/Au que está diretamente relacionado à morfologia resultante ao crescimento. Podemos dizer que essa ‘janela’ de crescimento de fios bem alinhados, conforme estudado por Dalal *et al.* [27] indica que, para uma dada condição de crescimento, teremos uma faixa de temperatura em que ainda obteremos fios alinhados ao substrato (no caso safira), outra em que o crescimento será de fios semi orientados e outra janela em que ou outras estruturas tipo folhas ou espaguete aparecem, como mostramos na figura 5.3(c) e no diagrama de fases abaixo (figura 5.4).

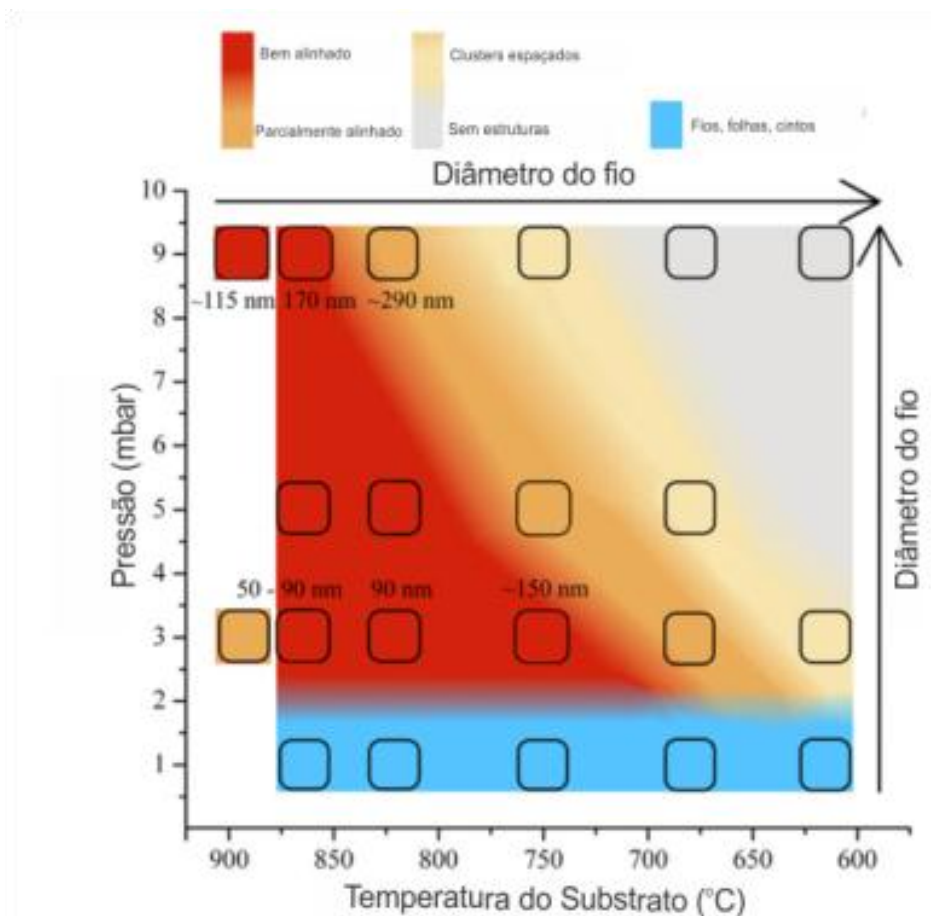


Figura 5.4: Diagrama de fases que mostra a interdependência das variáveis no crescimento de nanoestruturas de ZnO. Adaptado de [27].

#### 5.1.1.1 Otimização da cinética da reação carbotérmica no processo VLS

Nesta análise, nos detivemos em variar a temperatura do centro do forno (zona responsável pelo controle de temperatura do pó de ZnO misturado com carbono) que iremos chamar de zona D (direita), mantendo a zona das amostras E (esquerda) constante. Primeiramente, verificamos a temperatura do reator para cada uma das

configurações de temperatura propostas para a zona direita (D): 900 °C, 940 °C, 980 °C e 1000 °C.

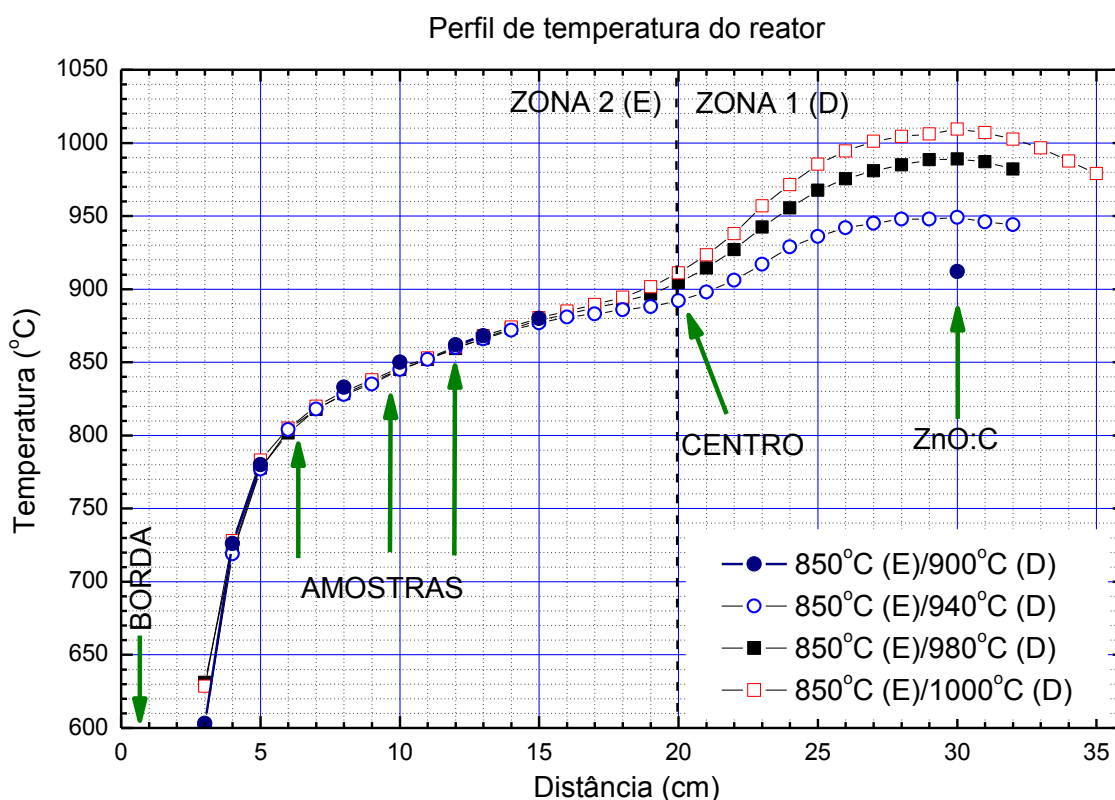


Figura 5.5: Perfil de temperatura do sistema de crescimento de nanofios de ZnO. Indicamos a diferença de temperatura na zona de controle da mistura de ZnO + C de 900°C, 940°C, 980°C e 1000 °C.

Conforme indicado pela figura 5.5, inicialmente descartamos o uso da temperatura mais elevada (1000 °C na zona D), pois entendemos que o nível de vapor dentro do reator pode se tornar excessivo e levar a outras estruturas tais como folhas, espaguete, etc. tais como mostradas no seção 5.1. Esta hipótese já foi confirmada quando realizamos experimentos de crescimento usando a temperatura de 980 °C na D na qual iremos mostrar com clareza a seguir na figura 5.6.

A tabela 5.1 mostrada abaixo, descreve os experimentos em sequência para determinar em qual temperatura da zona D mais se adequaria ao crescimento de fios de ZnO, ou seja, verificamos a quantidade de vapor de Zn reduzida pelo C na qual seria mais eficiente para um crescimento epitaxial em substrato de safira e sem estruturas desordenadas. Como mostrado no capítulo referente ao processo de transporte por vapor (capítulo 3), a temperatura na qual a redução do óxido de zinco ocorre em equilíbrio térmico é em torno de 950 °C. Neste caso, os experimentos realizados usaram a mesma

espessura de catalisador metálico (Au de aproximadamente 1 nm), pressão de 8 mbar com um fluxo de argônio de 137 *sccm* e as amostras foram posicionadas de acordo com o perfil do reator mostrado na figura 5.5, conforme valores na última coluna da tabela 5.1. As três primeiras linhas da tabela 5.1 referenciam as condições de crescimento mostradas para a zona D (900 °C, 940 °C e 980 °C). As micrografias referentes ao teste da quantidade de vapor ótima para a deposição estão ilustradas na figura 5.6. Esse experimento denominado de otimização do vapor necessário para o crescimento de fios de ZnO foi todo realizado em substrato de Si <111>.

Tabela 5.1: Resumo dos crescimentos de ZnO para a otimização do vapor disponível referentes aos crescimentos mostrados na figura 5.6.

Amostra	Catalisador Au (nm)	P (mbar) deposição	Fluxo (sccm) Ar	T (°C) Controladores (D/E)	T (°C) Amostras
a-d (Fig. 5.5)	1	8	137	900/850	780,850,860,880
e-h (Fig. 5.5)				940/850	
i-l (Fig. 5.5)				980/850	

Na figura 5.6 a seguir (referente às condições das três primeiras linhas da tabela 5.1 mostrada acima), podemos ver claramente a influência da temperatura da zona direita (D) no crescimento de ZnO. À medida que aumentamos a temperatura da zona referente à mistura ZnO:C notamos um aumento da quantidade de estruturas crescidas no substrato de Si <111>. Notamos que a quantidade de vapor disponível aumentou, ou seja, a quantidade de nanoestruturas aumentou para todas as temperaturas de crescimento sendo outro indicativo que a temperatura responsável pela redução do ZnO influencia fortemente o crescimento. De posse dessas informações, descartamos as temperaturas de 900 °C e 980 °C da zona D pois entendemos que a primeira resultou em pouca quantidade de vapor e a segunda resultou em quantidades excessivas levando inclusive ao descontrole do crescimento mostrando já o aparecimento de folhas conforme as imagens da figura 5.6 (i) até 5.6 (l). Portanto, escolhemos a temperatura de 940°C como sendo o mais adequado para os crescimentos realizados posteriormente.

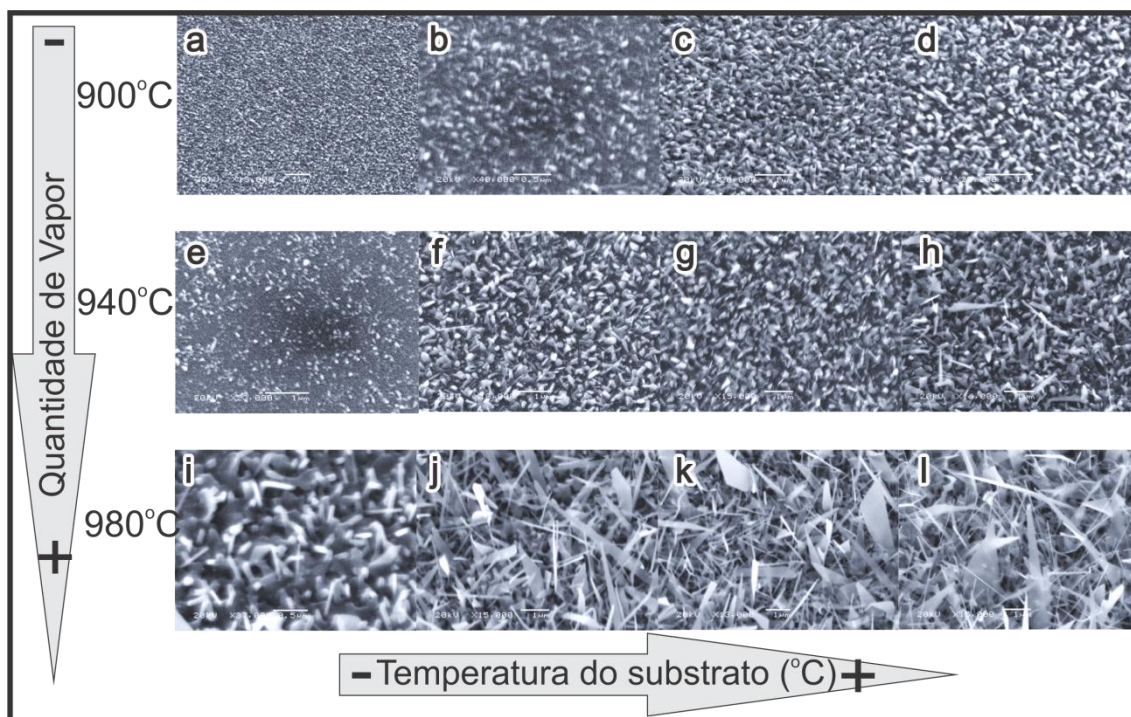


Figura 5.6: Diagrama com imagens de microscopia de varredura mostrando a diferença da quantidade de vapor conforme a temperatura da zona D aumenta (seta à esquerda) e a temperatura do substrato aumenta (seta embaixo).

Após a otimização dos vapores envolvidos no crescimento partimos para a realização de novos experimentos com o objetivo de melhorar a deposição de ZnO. O próximo parâmetro a ser otimizado foi a pressão de deposição. De acordo com a figura 5.4, a redução da pressão de deposição leva a nanoestruturas de menor diâmetro, ou seja, de uma maior razão de aspecto. Conforme demonstrado por vários autores [7], [48], [49] estruturas de alta razão de aspecto apresentam excelentes características elétricas e ópticas para aplicação em sensores, por exemplo, sendo um ponto fundamental para esse trabalho.

Na realização desse experimento, usamos as mesmas condições de crescimento descritas na tabela 5.1, porém diminuimos a pressão para 4 mbar (demonstrada na figura 5.7) e para 2 mbar (figura 5.8). O resumo dos crescimentos está descrito na tabela 5.2 a seguir.

Conforme demonstrado na tabela 5.2, as micrografias referentes a deposição de 4 mbar estão dispostas na figura 5.7, a seguir. Podemos ver na figura abaixo que diminuindo a pressão para 4 mbar não obtemos uma melhora significativa se compararmos com as imagens da figura 5.6 (e-h), principalmente, se compararmos as



amostras crescidas em menor temperatura na figura 5.7 (a) com a da figura 5.6 (e). Isso demonstra, portanto, que não houve uma deposição significativa em ambas as pressões verificadas.

Tabela 5.2: Resumo dos crescimentos de ZnO para a otimização da pressão de deposição referentes aos crescimentos mostrados nas figura 5.7 e 5.8 a seguir.

Amostra	Catalisador Au (nm)	P (mbar) deposição	Fluxo (sccm) Ar	T (°C) Controladores (D/E)	T (°C) Amostras
a-d (Fig. 5.7)	1	4	137	940/850	780,850,860,880
a-d (Fig. 5.8)		2			

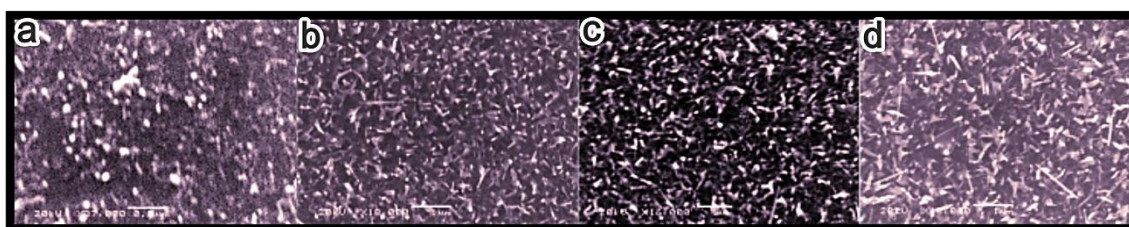


Figura 5.7: Micrografias de amostras crescidas a 4 mbar e 137 *sccm* de Ar usando os controladores de temperatura em 850°C (zona referente as amostras) e 940°C (zona referente ao pó de ZnO:C). Em (a) crescido a 780°C, (b) 850 °C, (c) 860 °C e (d) 880 °C.

Já quando repetimos o experimento diminuindo a pressão para 2 mbar, observamos que o resultado foi bem mais significativo conforme mostrado nas micrografias da figura 5.8. Como esperávamos, a diminuição da pressão resultou em uma formação de nanofios em uma faixa homogênea de 850 °C- 880 °C, conforme mostra a figura 5.8 (b-d). Ainda, observamos um filme fino seguido de alguns fios na amostra de mais baixa temperatura na figura 5.8 (a), que claramente nos guia em favor dessa pressão de crescimento para os próximos experimentos.

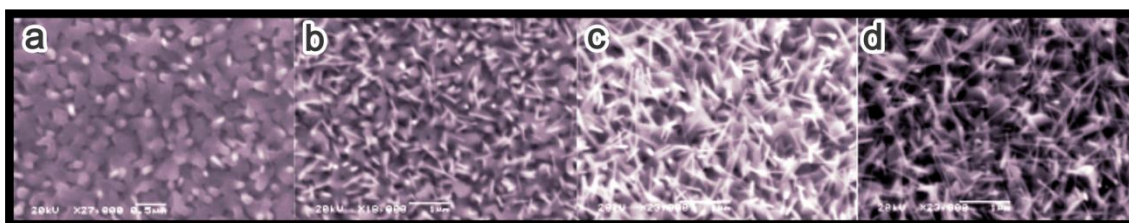


Figura 5.8: Micrografias de nanofios de ZnO crescidos em substratos de Si <111> a 2 mbar com um fluxo de 137 *sccm* de argônio. Crescido em (a) 780°C, (b) 850 °C, (c) 860 °C e (d) 880 °C.

### 5.1.2 Crescimento de nanofios de ZnO em safira (plano-c)

Nesta seção, trataremos mais especificamente da otimização do crescimento de nanofios de ZnO em substrato de safira plano-c  $\langle 0001 \rangle$ . Após a otimização da cinética da reação carbotérmica envolvida (quantidades de vapores dissociadas em função da temperatura da mistura ZnO:C) e da pressão e temperatura de crescimento (mostradas na seção anterior para substratos de Si  $\langle 111 \rangle$ ) investigamos, portanto, a variação da concentração de oxigênio na câmara de reações para o crescimento. Entendemos que a concentração de oxigênio altera não só a redução de Zn via reação carbotérmica, mas também a cinética de formação de ZnO. Veremos mais adiante que a variação das concentrações de oxigênio no crescimento de ZnO influenciam suas propriedades ópticas e elétricas fortemente devido à mudança da concentração de defeitos nos fios de ZnO. Outro ponto a ser observado, é o uso de duas práticas distintas após o crescimento das nanoestruturas, ou seja, após passados os 30 minutos: (1) deixamos as amostras em um fluxo de argônio de 137 *sccm* durante 3 h aproximadamente para o processo de resfriamento e (2) ventilamos o tubo com argônio e retiramos imediatamente as amostras do forno. Esses dois últimos procedimentos também resultam em diferentes propriedades ópticas analisadas por espectroscopia de fotoluminescência.

#### 5.1.2.1 Estudo da influência da concentração de oxigênio no crescimento

A partir da otimização dos parâmetros de crescimento em silício, repetimos os parâmetros de crescimento usando substratos de safira (plano- c orientação 001). O resumo contendo os parâmetros dos experimentos se encontra na tabela 5.3 a seguir. A razão encontrada pelo uso de substratos de safira poderia ser explicada tanto pela excelente relação de epitaxia entre esse substrato e o ZnO, tanto quanto pelo coeficiente de dilatação térmica próximos entre ambos os materiais. Os detalhes referentes às relações de epitaxia podem ser encontrados no capítulo 3.

Nos experimentos de crescimento em substratos de safira nos propusemos a variar mais dois parâmetros: (1) variar a concentração de oxigênio na câmara de reações mudando a mistura Ar:O<sub>2</sub> e (2) variar o tempo em que os substratos ficavam contidos dentro do reator após os 30 min de crescimento- chamamos esse processo de um pós recozimento das amostras. O pós-recozimento foi usado como uma maneira padrão para esperar o forno esfriar durante 3 horas, aproximadamente, e foi realizado somente em

fluxo de argônio, ou seja, até que o forno fosse resfriado a uma temperatura de 300 °C para retirarmos as amostras do reator.

Para o procedimento relacionado a variação de oxigênio na reação, começamos o primeiro experimento somente em fluxo de argônio (100%) para repetir o processo já otimizado e demonstrado usando substratos de silício, ou seja, usando o mesmo fluxo de 137 *sccm* (primeira linha da tabela 5.3), as mesmas espessuras de catalisador metálico (Au ~1 nm) e as mesmas quatro temperaturas usadas anteriormente (790 °C, 850 °C, 860 °C e 880 °C). Ainda, repetimos o experimento variando o fluxo de oxigênio no canal 2 do MFC (Controlador de Fluxo de Massa), ou seja, aumentando em 3 *sccm* (2,2 % O<sub>2</sub>), 6 *sccm* (4,4% O<sub>2</sub>), 14 *sccm* (10,2 % O<sub>2</sub>) e 28 *sccm* (20,4 % O<sub>2</sub>), sucessivamente. A tabela 5.3 a seguir demonstra a variação dos parâmetros para o caso de crescimento usando o artifício do pós-recozimento em argônio (100 %).

Tabela 5.3: Resumo dos crescimentos usando um pós recozimento em argônio durante aproximadamente 3 h até o forno esfriar até 300°C.

Amostra	Catalisador Au (nm)	P (mbar) deposição	Fluxo (sccm) Ar/O <sub>2</sub>	Mistura (%Ar/%O <sub>2</sub> )	T (°C)
a-d (Fig 5.9)	1	2	137/0	100/0	790,850,860,880
e-h (Fig 5.9)			134/3	97,8/2,2	
i-l (Fig 5.9)			131/6	95,4/4,4	
m-q (Fig 5.9)			123/14	89,8/10,2	
r-u (Fig 5.9)			109/28	79,6/20,4	

Na figura 5.9 a seguir, mostramos as imagens de microscopia de varredura de todas as amostras contidas na tabela 5.3. As amostras na figura 5.9 (a)-(d) foram crescidas somente com argônio e, sucessivamente, cada linha representa um incremento na concentração de oxigênio, mantendo o fluxo total em 137 *sccm*. A ideia básica de nosso grupo quanto ao desenvolvimento desse experimento baseia-se em 2 fatores, conforme citado no início desta seção: (1) a introdução de oxigênio na reação não somente influencia o processo de formação do cristal de ZnO, mas também influencia na cinética de reação carbotérmica após a redução do ZnO em zinco e oxigênio, ou melhor, a introdução de oxigênio também pode ocasionar uma oxidação de Zn mesmo após ser dissociado e, dessa forma, contribuindo tanto para a reoxidação do



Zn (e nova formação do ZnO no ambiente) quanto para um aumento na difusão através do catalisador supersaturado de Zn e formação de ZnO na interface entre o substrato e o metal; e (2) na mudança das características ópticas de cristais de ZnO através da ação de um pós-tratamento térmico em argônio, ou seja, tanto por uma possível evaporação de material do cristal [50], quanto por um tratamento térmico superficial assistido por defeitos [51–53] no qual trataremos a seguir no capítulo 5.3 em que trataremos a espectroscopia de fotoluminescência nas amostras das figuras 5.9 (pós-recozimento) e 5.12 (retiradas imediatamente).

Conforme a figura 5.9 a seguir, observamos através de imagens de MEV que a concentração de oxigênio influencia no crescimento de estruturas de ZnO como previsto anteriormente. Nas amostras crescidas apenas em fluxo de argônio, figura 5.9 (a)-(d), mostramos que o crescimento de cristais de ZnO apresenta uma certa homogeneidade na faixa de temperatura utilizada. Claro que a influência da temperatura provavelmente ocasione outras modificações no cristais como, por exemplo, a alteração no raio do fio bem como na dinâmica de defeitos pontuais em ZnO (tema da seção 5.3). Porém, qualitativamente, através da técnica de MEV podemos inferir que com o aumento da concentração de oxigênio na câmara (seta na esquerda da figura 5.9), ocorre um aumento no comprimento dos fios nas zonas de mais alta temperatura para as zonas de mais baixa temperatura, ou seja, aumenta a taxa de deposição. Em princípio, pensamos que o aumento na quantidade de oxigênio favorece o crescimento de fios em zonas de mais alta temperatura, pois a fonte de zinco baseia-se na mistura ZnO:C, localizada no centro do reator. Portanto, quando ocorre a dissociação de Zn através da reação carbotérmica, inferimos que as maiores quantidades de Zn fiquem localizadas nas zonas de alta temperatura. Paralelamente, junto com a saturação do catalisador metálico e a formação de cristais de ZnO no substrato, também podemos obter a nova formação de ZnO na atmosfera do reator, já que a reação carbotérmica é reversível. Entendemos que a mistura de Ar:O<sub>2</sub> possui um papel muito importante para o crescimento, pois o argônio auxilia no transporte gasoso do zinco metálico (devido ser um metal pesado, ele pode ficar restrito a zonas mais próximas à mistura ZnO:C) para evitar que ocorra a sua difusão para regiões contra o fluxo gasoso, conforme demonstrado teoricamente e experimentalmente por Subannajui *et al.* [54]. O presente autor mostrou esse efeito para fluxos baixos de 5, 20 e 50 *sccm* em que são encontradas distribuições de zinco gasoso em regiões contrárias ao fluxo injetado no sistema de deposição. Por esse motivo nos

detemos em usar um fluxo alto (137 *sccm*) de modo que o Zn na forma de vapor seja transportado em direção as amostras e, não difundido para regiões contrárias ao fluxo. Subannajui *et al.* [54] também demonstrou que é possível crescer nanoestruturas de ZnO mesmo no sentido contrário ao fluxo gasoso, ou seja, atrás da mistura ZnO:C.

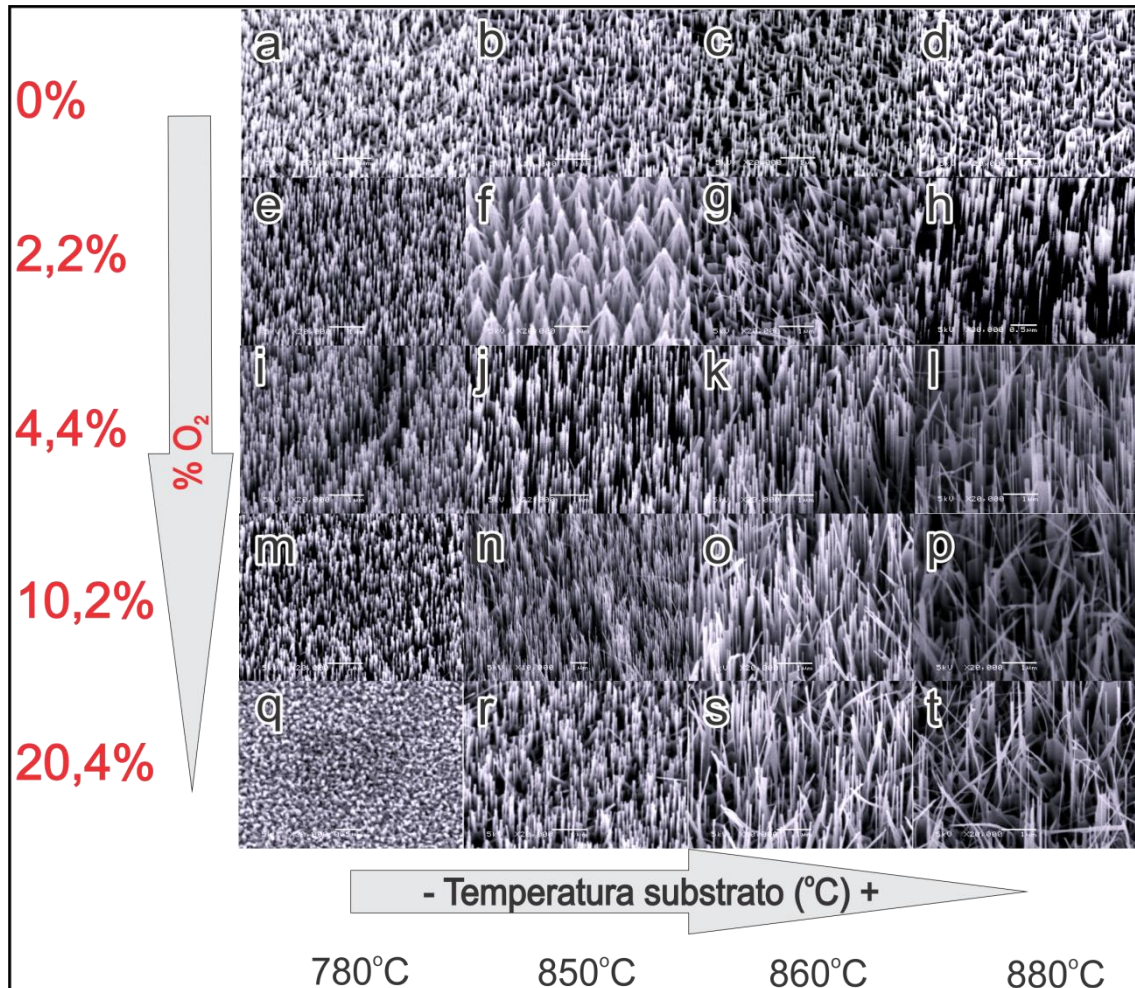


Figura 5.9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os crescimentos de ZnO estudados usando o procedimento de pós-recozimento em argônio durante 3 h aproximadamente após encerrados os 30 min destinados ao crescimento. Variamos a concentração de oxigênio na câmara de 0% até 20,4 % misturado em argônio.

A figura 5.10 a seguir descreve a nossa ideia descrita acima quanto ao efeito da concentração de oxigênio no crescimento de cristais de ZnO. Como podemos perceber, a seta em azul da figura 5.10 indica a variação da concentração de gases dentro do reator (o mais importante é o de zinco). O eixo x representa a temperatura das amostras e o eixo y representa o comprimento das nanoestruturas sintetizadas. Aqui, pretendemos mostrar que em determinadas concentrações de O<sub>2</sub> injetadas juntamente com argônio na câmara, observamos uma tendência na formação de fios de comprimentos maiores na

zona de mais alta temperatura (de acordo com uma maior concentração de Zn disponível nesta região, conforme indica a linha azul). Portanto, o consumo de Zn gasoso fica mais restrito as regiões de mais alta temperatura, conseqüentemente, a maior taxa de deposição de ZnO. Essa hipótese é válida, pois o material que origina o vapor de zinco é a mistura ZnO:C, ou seja, uma mistura limitada em massa e que, conforme evidências experimentais é consumida rapidamente em apenas alguns minutos do início da reação. Dessa forma, quando as concentrações de oxigênio são maiores (10,2 % e 20,4 %) os vapores de zinco tendem a se concentrar nas zonas de mais alta temperatura e, ao mesmo tempo, começa a reação de formação do ZnO. Contudo, observamos uma limitação no comprimento dos cristais para temperaturas menores ou o não crescimento delas. Em outras palavras, o crescimento de nanoestruturas de ZnO de maior comprimento fica limitada a quantidade de Zn reduzido que foi consumido preferencialmente nas zonas de mais alta temperatura como mostram as microscopias das zonas I, II e III da figura 5.10.

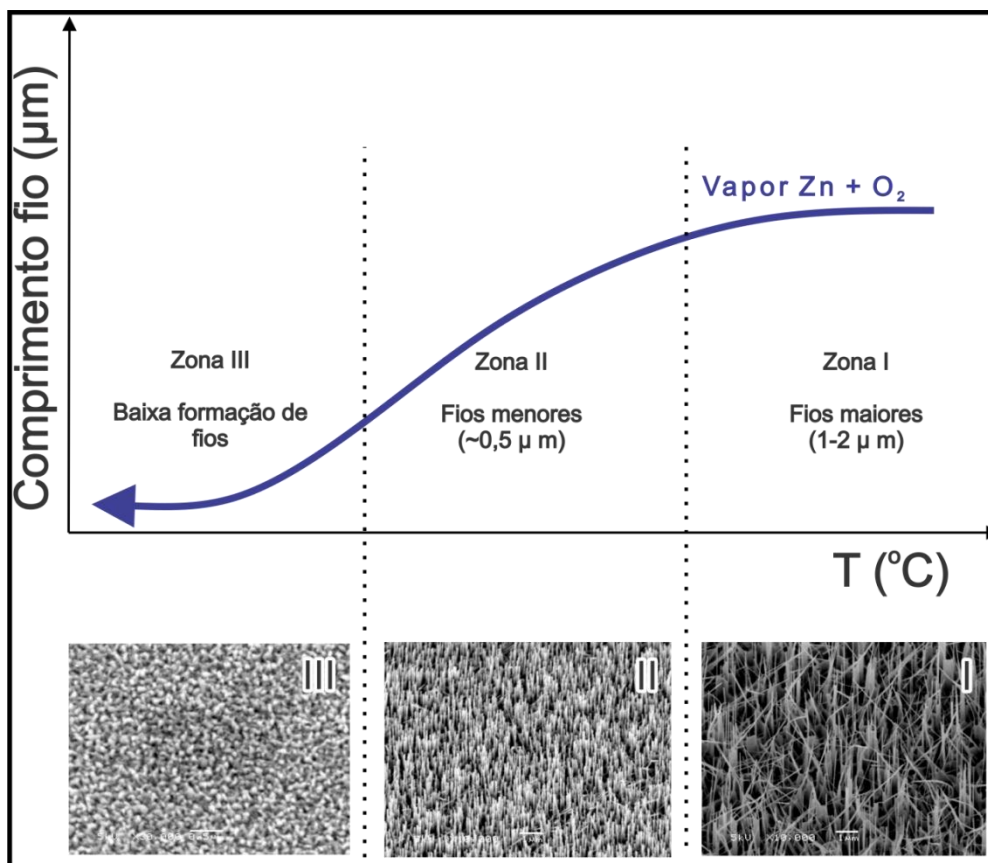


Figura 5.10: Esquemático representando a dinâmica de crescimento de ZnO para algumas concentrações de oxigênio na câmara (10,2 % e 20,4 %). Zona I compreende fios de tamanho maiores, zona II de tamanhos um pouco menores e zona III sem presença de fios ou formação de um filme de ZnO.

Ainda, contribui para este fato que os fios crescidos na zona I começam a apresentar alguns defeitos estruturais (quebras que mudam as direções de crescimento), sendo uma hipótese de que o crescimento pode ter sido realizado de forma repentina. Com isso, praticamente todo o vapor de Zn supersaturou o catalisador de Au, nas amostras da zona I, e reagiu rapidamente com a quantidade de oxigênio presente no ambiente (para 10,2 % e 20, 4%) levando a alguns fios mais desordenados como mostra a micrografia na zona I da figura 5.10. Contribui para a nossa hipótese, os resultados de Ye *et al.* [55] em que o presente autor afirma que os nanofios de ZnO tendem a crescer em uma zona em que os níveis de vapores de zinco são menores, porém considerando apenas argônio como gás contido na reação. Como mostra a figura 5.11 abaixo, a zona IV indica o crescimento de nanofios, já que o nível de supersaturação é mais baixo e a reação para a formação de ZnO tende a ser mais controlada. As zonas I, II e III correspondem a formações de outras morfologias de ZnO.

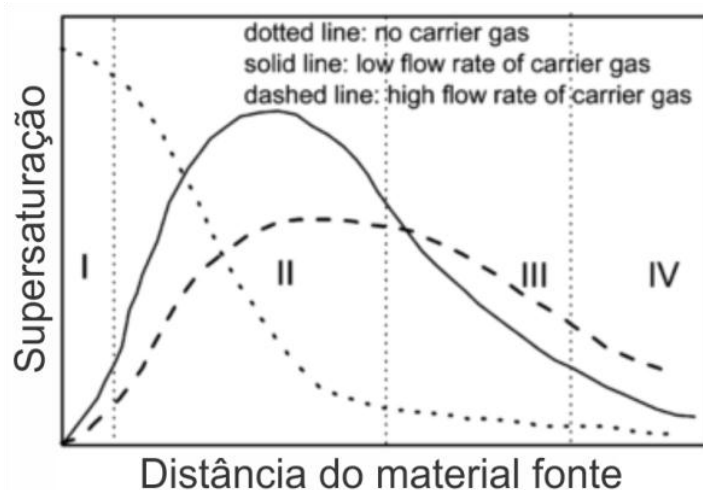


Figura 5.11: Perfil qualitativo de vapores no reator sob diferentes fluxos de gás de transporte (argônio) em relação a distância do material fonte (ZnO:C). Regiões I, II e III correspondem a outros tipos de nanoestruturas de ZnO. A zona IV corresponde ao crescimento de nanofios de ZnO. Adaptado de [55].

Finalmente, iremos demonstrar os últimos experimentos relacionados ao crescimento de nanofios de ZnO. A partir de agora, iremos mostrar os resultados obtidos sem usar o método de pós-recozimento, ou seja, decorridos os 30 min de crescimento enchemos a câmara com argônio e afastamos o forno lentamente. Após a pressão passar de 20 mbar de argônio e as amostras chegarem em  $\sim 200$  °C, abrimos o tubo e retiramos as amostras e o cadinho contendo o material fonte.

Na tabela 5.4 encontram-se os regimes usados nos próximos crescimentos. É importante notar que excluimos as amostras crescidas a temperatura de 880 °C, com isso, crescemos em apenas 3 amostras. Ressaltamos que mantemos as mesmas estratégias em relação a introdução de oxigênio nos experimentos.

Tabela 5.4: Resumo dos crescimentos **sem** pós-recozimento em argônio. Após os 30 min de crescimento, ventilamos o tubo com argônio e retiramos lentamente as amostras.

Amostra	Catalisador Au (nm)	P (mbar) deposição	Fluxo (sccm) Ar/O <sub>2</sub>	Mistura (%Ar/%O <sub>2</sub> )	T (°C)
a-c (Fig. 5.12)	1	2	137/0	100/0	790,850,860
d-f (Fig. 5.12)			134/3	97,8/2,2	
g-i (Fig. 5.12)			131/6	95,4/4,4	
j-l (Fig. 5.12)			123/14	89,8/10,2	
m-o (Fig. 5.12)			109/28	79,6/20,4	

A figura 5.12 a seguir, mostra que o crescimento também é influenciado quando não usamos a estratégia do pós-tratamento térmico em argônio. Na verdade, em uma primeira análise qualitativa, entendemos que as taxas de deposições foram diferentes se compararmos com o regime incluindo o pós-recozimento em argônio. Este fato pode ser considerado, pois antes de começarmos essas novas deposições submetemos o tubo de quartzo usado no reator à uma limpeza química para retirar todos os resíduos de zinco ou até mesmo óxido de zinco depositados.

Entendemos que nesse novo modo de depositar- retirando os substratos após os 30 min, conseguimos parar o crescimento de forma mais controlada. Ainda, usando o tratamento térmico em argônio por aproximadamente 3 h após o crescimento entendemos que provavelmente ainda continue depositando material, visto que o forno mantém alta temperatura por aproximadamente 1 hora. Se compararmos a figura 5.12 abaixo com a figura 5.9 anterior observamos fios de menor comprimento quando não usamos o pós-recozimento. Portanto, mesmo quando mantemos somente o fluxo de argônio e desligamos o reator é bem provável que haja ainda alguma deposição que contribua com o aumento dos cristais de ZnO conforme indicado anteriormente.

Ainda, sobre a figura 5.12 podemos destacar algumas outras informações indicadas pelas micrografias. Notamos que mesmo sem usar o pós-recozimento em argônio ainda se matém a tendência mostrada de acordo com a figura 5.10. Os

crescimentos realizados com 4,4% e 10,2% de oxigênio possuem claramente uma tendência a crescer fios mais longos em altas temperaturas ao passo de fios menores em baixa temperatura ou presença de um filme de ZnO. Já na figura 5.12 (n) não observamos nenhuma deposição e, nas amostras da figura 5.12 (o) e 5.12 (p), observamos uma baixa deposição. Uma possível explicação seria que a excessiva quantidade de oxigênio fosse responsável por dificultar a formação de ZnO, já que praticamente todo o Zn poderia ser consumido pela alta quantidade de oxigênio no ambiente. A energia livre de Gibbs de formação de ZnO é definido na equação 5.1 abaixo [54],

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (5.1)$$

$$K_{eq} = \frac{1}{[Zn_{(g)}]^2 [O_{2(g)}]} \quad (5.2)$$

em que R é a constante dos gases, T é a temperatura e  $K_{eq}$  é uma constante de equilíbrio da reação. Portanto, quando a pressão parcial de oxigênio é muito alta na câmara (para 20% de concentração, por exemplo) o termo  $K_{eq}$  é pequeno, então,  $\Delta G^0$  é grande o que pode dificultar a formação de ZnO. Claro que se essa hipótese estiver certa, então, a deposição demonstrada no regime com pós-recozimento (figura 5.9) pode ser explicada justamente pelo longo tempo em que as amostras estiveram no reator e foram beneficiadas pelo crescimento após o forno ser desligado em fluxo de argônio.

Outra possível explicação para uma menor quantidade de material depositado baseia-se no fato de que todos os crescimentos usados sem o pós-recozimento foram com uma quantidade menor da mistura de material fonte para a deposição (aproximadamente 300 mg da mistura ZnO:C). Já as amostras depositadas com o pós-recozimento foram utilizados ~320 mg de material fonte, à exceção da deposição com 20,4% de oxigênio em que utilizamos os mesmos ~300 mg justamente para essa futura comparação. Mais detalhes sobre isso poderemos encontrar na figura 5.13.



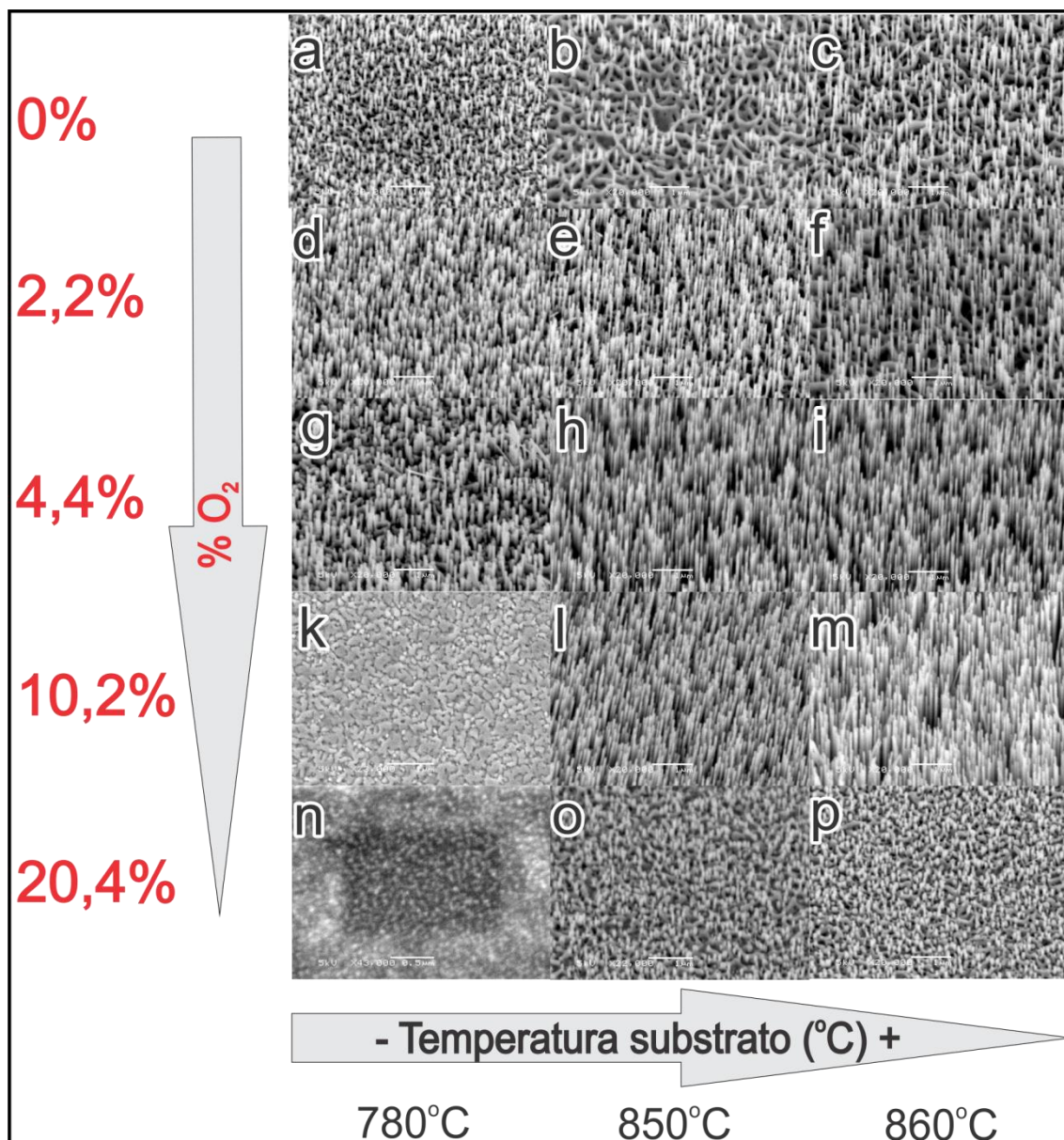


Figura 5.12: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os crescimentos de ZnO estudados sem pós-recozimento em argônio. As amostras foram retiradas imediatamente após os 30 min destinados ao crescimento. Variamos a concentração de oxigênio na câmara de 0% até 20,4 % misturado em argônio.

De modo a finalizar as análises morfológicas de crescimento de ZnO iremos dar atenção a velocidade em que a reação carbotérmica reduz o ZnO em produtos tais como Zn<sub>(g)</sub> e CO<sub>(g)</sub>. Para esta simples análise nos propusemos a realização de mais um experimento: controlar a massa de resíduo de ZnO para ambas as deposições propostas, ou seja, verificar a massa restante da mistura ZnO:C da etapa em que utilizamos o pós-recozimento em argônio e para a etapa em que retiramos imediatamente os substratos e a mistura do centro do reator.

A figura 5.13 abaixo representa um gráfico em que no eixo x representa as diferentes deposições variando a concentração de oxigênio e no eixo y representa a massa remanescente da mistura de ZnO:C. Em preto no gráfico da figura 5.13 estão as deposições que foram usadas o método de pós-tratamento térmico em argônio ~3 horas. Em vermelho representa as amostras que foram retiradas imediatamente após o crescimento de 30 min.

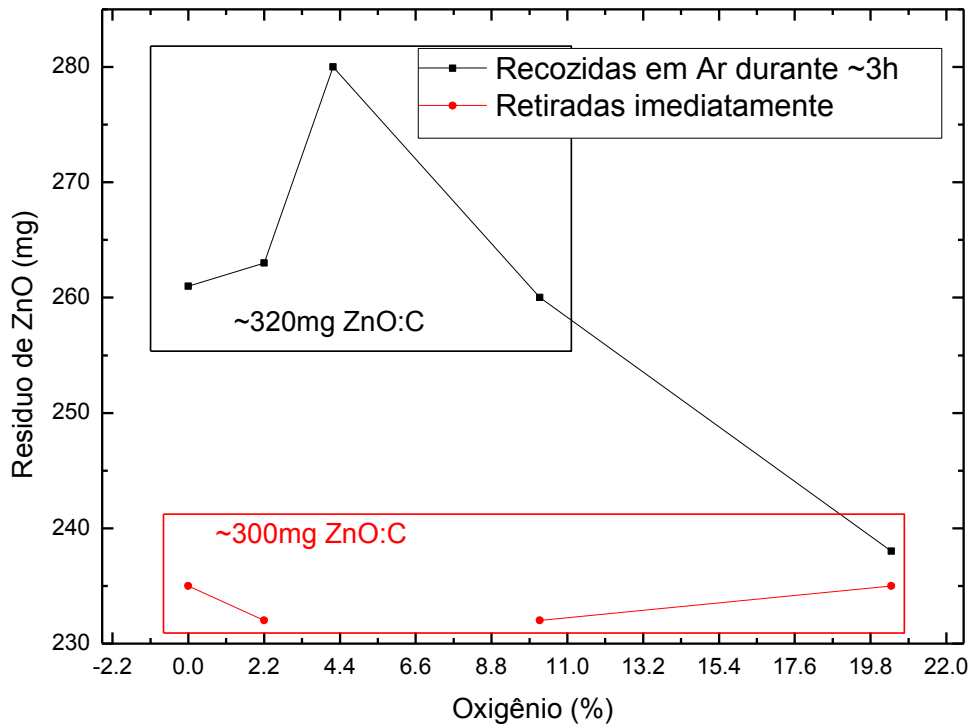


Figura 5.13:Resíduo de pó ZnO:C usado nos 2 processos descritos como (a) usando um pós-recozimento (em preto) e (b) sem pós-recozimento (em vermelho). Os gráficos mostram que usando a mesma quantidade da mistura inicial de ZnO:C nos leva a uma mesma quantidade de resíduo da mistura.

A informação que podemos tirar deste gráfico baseia-se na dinâmica da reação carbotérmica, bem como nas diferenças entre os crescimentos mostrados nas figuras 5.9 e 5.12. Observamos que quando usamos uma massa inicial de ~320 mg para o crescimento seguido de pós-recozimento (dentro do retângulo preto no gráfico da figura 5.13), entendemos que a massa final fica entre 260-280 mg, à exceção do crescimento com 20,4% em que usamos ~300 mg de material fonte resultando em um resíduo de 240 mg (ponto preto dentro do retângulo vermelho no gráfico da figura 5.13), ou seja, exatamente igual ao processo mostrado em vermelho que corresponde as deposições usando ~300 mg de material fonte com apenas 30 min de deposição.



O que achamos interessante do resultado acima é o fato de que usando as mesmas condições da mistura fonte para o crescimento e obtivemos os mesmos resultados referentes à massa residual de ambos os tipos de crescimento indicados pelo ponto vermelho e ponto preto dentro do retângulo vermelho localizado na parte inferior da figura 5.13. Isso indica que o tempo de pós-recozimento não faz nenhuma diferença para o consumo dos produtos da reação do óxido de zinco com o carbono a altas temperaturas. Entretanto, é um indicativo de que mesmo com a resistência do reator desligado e em fluxo de argônio (pós-recozimento) continue havendo deposição de material, já que os fios de ZnO crescidos dessa forma com 20,4% de oxigênio (última linha da figura 5.9) são maiores em comprimento e foram usadas as mesmas condições de material fonte (~300 mg). Ainda, pode haver o indicativo de que a reação carbotérmica ocorra nos primeiros minutos do crescimento, em ambos métodos de deposição, pois anteriormente já observamos que mesmo com alguns minutos não encontramos muita diferença entre o tamanho das nanoestruturas.

De acordo com essa seção sobre o crescimento entendemos que é um processo bem complexo que envolve muitas variáveis sendo necessário estudos mais aprofundados usando outras técnicas experimentais para estudos estruturais. Até mesmo a geometria e o tamanho do tubo de quartzo do reator podem influenciar as condições de crescimento, inclusive o tamanho de grãos de carbono e ZnO utilizados na mistura fonte. O tamanho de grão de carbono pode influenciar inclusive na temperatura de deposição e na morfologia de nanofios de ZnO devido a diferentes áreas de grãos de  $C_{(S)}$  (uma maior superfície de grão tende a diminuir a temperatura da reação carbotérmica) [56], indicando, portanto, a complexidade do processo em questão.

## **5.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)**

As imagens de microscopia eletrônica de alta resolução foram realizadas no INMETRO (Rio de Janeiro) usando o microscópio TITAN<sup>®</sup>. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão não foi descrita no capítulo 4 por se tratar de uma análise adicional realizada de forma não rotineira até o estágio atual do trabalho. Nesta etapa do trabalho, utilizou-se os dados de HRTEM afim de comprovar a qualidade cristalina dos nanofios crescidos.

A primeira imagem de alta resolução (figura 5.14) nos fornece algumas informações interessantes, mas primeiro iremos situar sobre a composição das imagens. Note que ela apresenta dois nanofios de ZnO dispostos transversais um ao outro. Ainda, o foco está no fio em que desenhamos a barra de comprimento.

Na região do foco, notamos que conseguimos observar a estrutura cristalina do respectivo nanofio e, consideramos ser um cristal de boa qualidade. Um dado que confirma isto é a imagem de difração de elétrons apresentada no canto inferior direito da imagem. Observa-se que os *spots* de difração estão bem arredondados, indicando que o cristal não possui muitos defeitos. Além disso, os *spots* de difração apresentam-se em configuração típica de uma estrutura hexagonal.

O diâmetro do fio é de aproximadamente 35 nm, estando em uma faixa bastante favorável a utilização deste em aplicações ao sensoriamento, tal como explicado no capítulo 2.

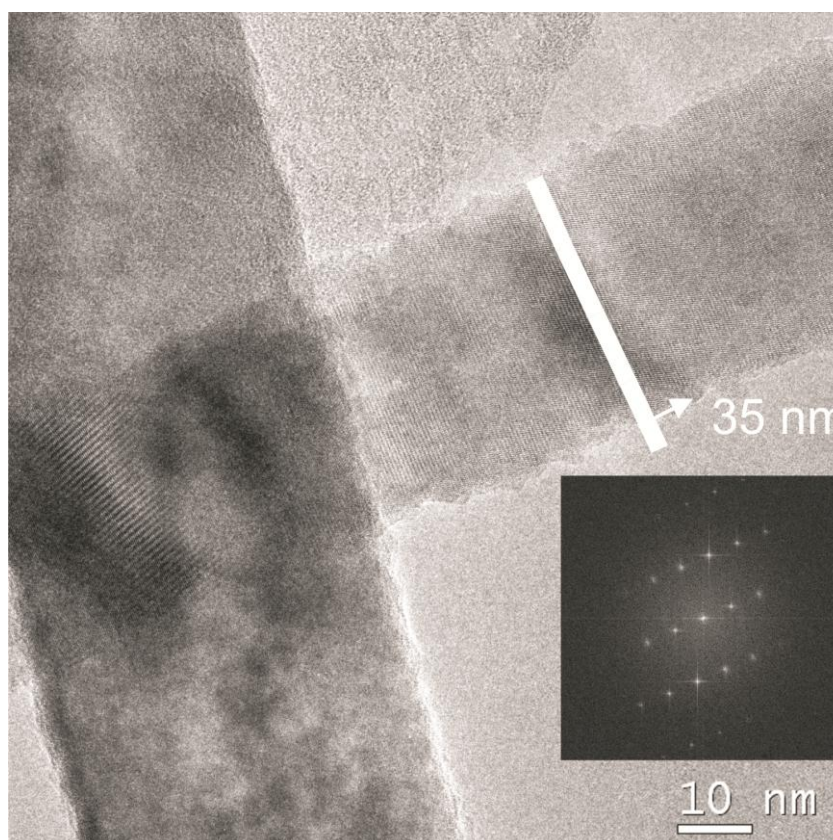


Figura 5.14: HRTEM de um fio individual crescido pelo processo explicado no capítulo 3. A imagem foi feita em um microscópio TITAN de 300 kV do INMETRO.

A figura 5.15 apresenta uma imagem de HRTEM da borda do nanofio em maior magnificação. Observa-se que os *spots* de difração da figura 5.15 coincidem com os da figura 5.14, confirmando a presença de uma rede hexagonal. Observando os planos cristalinos da estrutura, podemos inferir que são típicos de uma rede hexagonal, pois apresentam os planos dispostos em *zig-zag* (indicado no centro na figura).

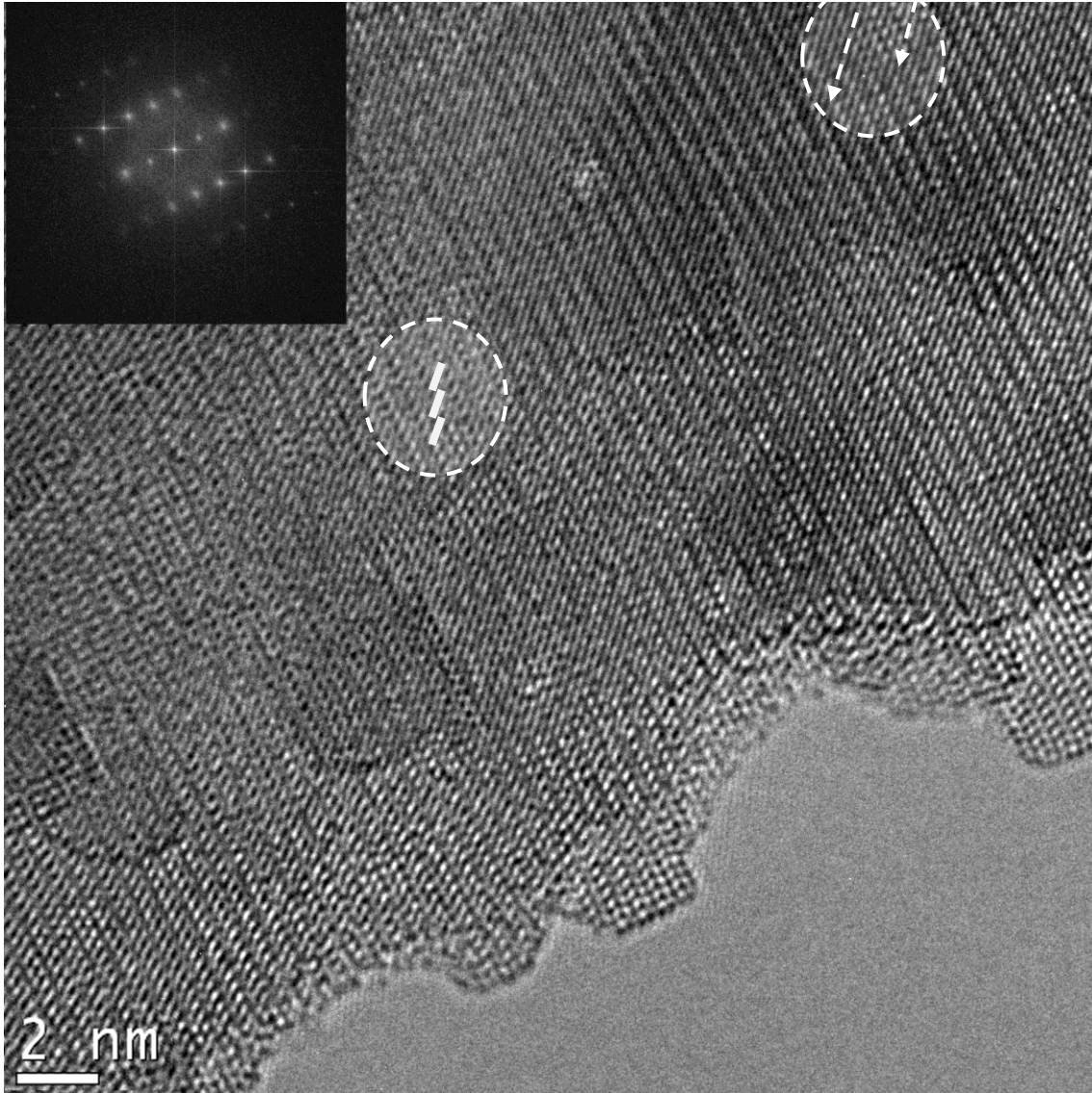


Figura 5.15: HRTEM de um fio individual crescido pelo processo explicado no capítulo 3. A imagem foi feita em um microscópio TITAN de 300 kV do INMETRO.

A partir da imagem em alta resolução, também é possível observarmos alguns defeitos de estruturas a nível atômico, tal como falhas de empilhamento (*stacking faults*), ocasionado por algum átomo ou átomos que não “obedeceram” a ordem da rede (setas acima).

Outra observação fundamental é a rugosidade acentuada na superfície do nanofio, mostrada na figura 5.15. Isto, dependendo das aplicações, pode ser um fator positivo, tal como para o uso dessas estruturas em nanosensoriamento, objetivo final deste trabalho. Um aumento na rugosidade do fio, acarreta em maior superfície de contato e maior sensibilidade e seletividade do material a diferentes substâncias adsorvidas.

### 5.3 Fotoluminescência em nanofios de ZnO

Neste capítulo, iremos tratar sobre as características ópticas de nanofios de ZnO de forma a demonstrar e discutir suas potenciais aplicações em optoeletrônica [42], [57]. Conforme discutido já na introdução deste trabalho, ZnO possui algumas características que são muito interessantes para aplicações ópticas: (1) é um semicondutor de banda larga (3,37 eV) e direta sendo muito útil em aplicações no ultra violeta (UV ou *Near Band Edge Emission*- NBE) [43], [58]; (2) possui alta energia de ligação de éxciton [59] e (3) possui defeitos pontuais sendo responsáveis pela condutividade tipo-n [19] e pela banda de emissão no visível (*Defect Levels Emission*- DLE) [51]. Nesta seção, usamos as densidades de potência  $357\mu\text{W}/\text{mm}^2$  e  $3,57\text{mW}/\text{mm}^2$  para as medidas de PL a temperatura ambiente e a temperatura variável, respectivamente. Ambas densidades de potência estão no regime linear de luminescência.

Para começar com os resultados referentes à luminescência em nanofios de ZnO primeiro iremos apresentar e explicar brevemente um espectro típico de luminescência. Após isso, iremos nos deter apenas nas amostras que não passaram pelo método de pós-recozimento, pois entendemos que são amostras que possuem um maior controle e repetitividade (seções 5.3.1- fotoluminescência da banda de defeitos e 5.3.2- fotoluminescência da região próxima à banda) e, também, porque escrevemos um artigo usando esses dados. Na seção 5.3.1 mostraremos ainda alguns recozimentos em atmosfera de argônio e oxigênio das amostras mostradas na figura 5.12, ou seja, foram realizadas com o objetivo de investigar a dinâmica de defeitos em óxido de zinco, bem como a influência da concentração de oxigênio para as características ópticas. Na última seção sobre fotoluminescência (5.3.3) iremos traçar um comparativo entre as amostras que passaram pelo pós-recozimento (figura 5.9) e as que não passaram por esse procedimento (figura 5.12) com o objetivo de explicar quais as principais diferenças que os regimes ocasionam nas propriedades ópticas do material. Todos os resultados

mostrados nesse capítulo foram obtidos com o laser 266 nm CW (onda contínua) da CryLas GmbH.

Na figura 5.16 (A) a seguir, mostramos o espectro de fotoluminescência medido a temperatura ambiente, bem como a imagem de MEV mostrando os nanofios de ZnO-5.16 (B). Em relação ao espectro, podemos descrevê-lo com um primeiro pico no UV (NBE) indicado com uma seta na figura e com FWHM de 13 nm . Os mecanismos físicos de emissão no UV são principalmente a recombinações de éxcitons livres (*Free Excitons-FX*), ligados (*Bound Excitons- DX*) e a pares doador-aceitador (*Donor Acceptor Pairs- DAP*). Como mostrado no espectro da figura 5.16 (A) a posição do pico no UV (centrado em 375 nm) está de acordo com outros resultados da literatura [59], [60].

Com relação ao segundo pico, ou melhor, a banda de emissão centrada em 520 nm (verde) emitindo na faixa de 400-700 nm é devida à recombinação radiativa por defeitos (níveis energéticos introduzidos na banda proibida do ZnO) e está indicada por duas setas seguidas de DLE no gráfico a seguir. Na verdade, mostraremos na seção 5.3.1 que em baixa temperatura a banda de defeitos pode emitir de 400-850 nm devido a ativação de um outro nível que estava ocupado em temperatura ambiente (abaixo do nível de Fermi do ZnO).

Os mecanismos responsáveis pela emissão no verde (520 nm) ainda estão sendo intensamente discutidos até hoje pela comunidade científica especializada. Conforme já discutido na introdução, ZnO tem muitos defeitos pontuais em sua estrutura e, principalmente, níveis profundos tais como vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ), oxigênio intersticial ( $O_i$ ), anti-sítios de zinco ( $Zn_O$ ), anti-sítios de oxigênio ( $O_{Zn}$ ) e vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ) podem ser responsáveis pela emissão no visível [14], [17], [51], [61]. Por enquanto, nos detemos a apenas as informações acima para os processos de emissão responsáveis pela luminescência em nanofios de ZnO.

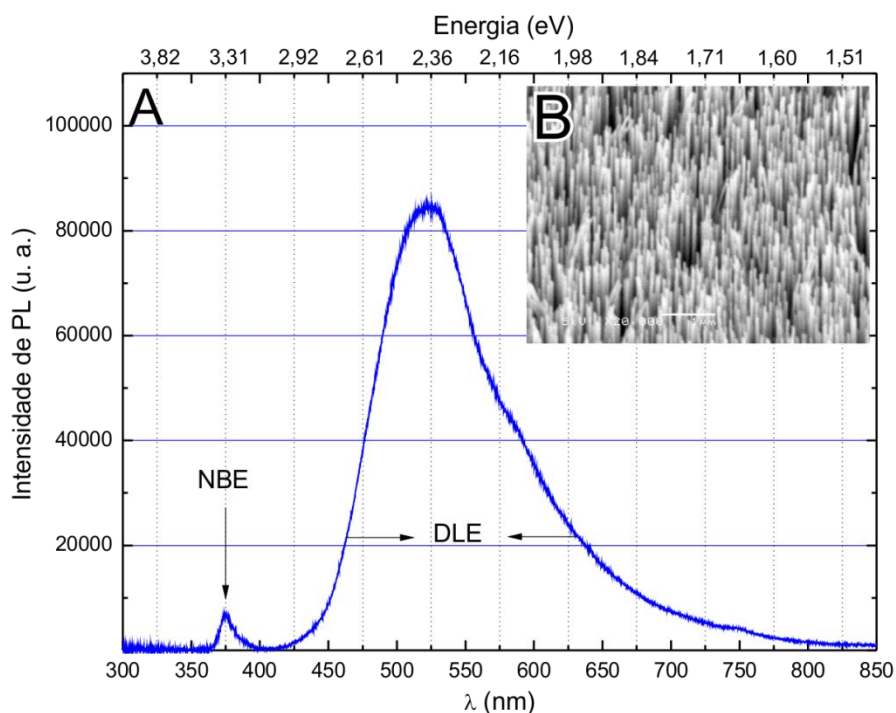


Figura 5.16: Espectro de fotoluminescência típico de nanofios de ZnO. Em (A) mostramos as duas regiões responsáveis pela emissão no UV (recombinações excitônicas) e pela banda de emissão no visível atribuída a defeitos na banda proibida (DLE) tanto em comprimento de onda (abaixo no gráfico) como em energia (acima no gráfico). Em (B) apresentamos a micrografia da amostra feita em ângulo de 30°.

### 5.3.1 Fotoluminescência da banda no visível (DLE)

Conforme mencionado, iremos apresentar com mais detalhes a partir de agora os dados referentes à PL da banda de defeitos a temperatura variável para o conjunto de amostras (crescido com 0% de O<sub>2</sub> e outro crescido com 10 % O<sub>2</sub>) que não passou pelo pós-recozimento em argônio. Ainda, iremos mostrar alguns resultados preliminares de recozimento em duas atmosferas distintas: oxigênio e argônio.

Na figura 5.17 (a) a seguir, mostramos um comparativo entre dois espectros de fotoluminescência de amostras crescidas sem o método do pós-recozimento em argônio, Uma amostra foi sintetizada sem usar oxigênio no crescimento e a outra com 10 % de oxigênio. Observamos que a amostra crescida com uma maior quantidade de oxigênio é responsável por uma maior emissão na região DLE centrada no verde, entretanto, a amostra crescida sem oxigênio é responsável por uma maior emissão no UV. Essa comparação é possível visto que medimos todas as amostras no mesmo dia nas mesmas condições experimentais.

Como mostrado na seção anterior, o pico no UV está de acordo com a literatura, porém, observamos na figura 5.17 (a) que o pico da amostra crescida com uma maior quantidade de oxigênio tem um deslocamento no azul de aproximadamente 6,5 nm (~ 55 meV), além de apresentar uma emissão menor no UV. Entendemos que esse efeito é pela maior concentração de defeitos na amostra crescida a 10%, conforme mostra o espectro abaixo e, portanto, dessa forma alteramos não só os níveis profundos relacionadas a recombinações de portadores, mas também provavelmente aumentamos a concentração de níveis rasos perto da banda de condução. Assim, o deslocamento no azul é atribuído ao fenômeno de alta injeção (*Burstein-Moss shift*) de portadores na banda de condução ocasionada pelo aumento do nível de fermi para uma posição mais próxima da banda de condução, ou seja, uma diminuição energética em  $E_c - E_F$ . Esse efeito similar já foi observado por Yogamalar *et al.*[62] em nanofios de ZnO dopados com lítio. Iremos mostrar na seção 5.3.2 mais um resultado com relação ao deslocamento dos picos de transições NBE.

Na figura 5.17 (b) e 5.17 (c) mostramos as micrografias das amostras crescidas sem oxigênio e com 10% de oxigênio, respectivamente. As duas amostras analisadas aqui estão referenciadas na seção 5.1.2.2 e dispostas na figura 5.12. Como descritas na seção sobre o crescimento, as amostras apresentam algumas diferenças quanto a quantidade de fios, bem como nas características. Fios mostrados na figura 5.17 (a) possuem um diâmetro aproximado de 60 nm e comprimento de 0,5  $\mu\text{m}$ , já os fios da figura 5.17 (b) tem o mesmo diâmetro, porém, ~1 $\mu\text{m}$  de comprimento. Lembramos que as duas amostras foram crescidas a mesma temperatura de 850  $^{\circ}\text{C}$ .

Devido a uma maior concentração de defeitos na amostra crescida a 10 %  $\text{O}_2$ -conforme o espectro da figura 5.17 (a)- a emissão no visível é explicada pela transição envolvendo recombinações entre as bandas e níveis da banda proibida do ZnO [14], [61], [63], [64]. Com isso, entendemos que a emissão radiativa por níveis profundos é aumentado quando estudamos amostras crescidas com 0% para 10% de  $\text{O}_2$ , conforme análise qualitativa por fotoluminescência. Sugerimos no capítulo anterior que existe uma ótima concentração de oxigênio para a obtenção de nanofios de ZnO e estamos observando que a concentração de oxigênio influencia nas característica ópticas conforme espectro mostrado na figura 5.17 (a), ou seja, podendo reduzir ou aumentar essa concentração.



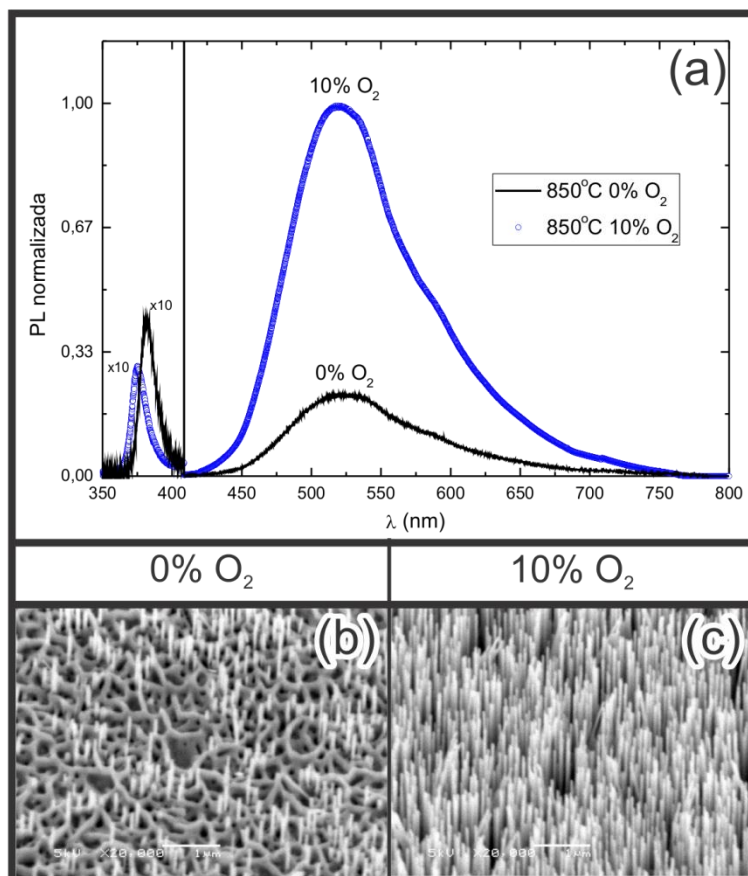


Figura 5.17: (a) Espectros de fotoluminescência comparativos para duas amostras crescidas a 0% de oxigênio (em preto no gráfico) e 10% de oxigênio (em azul no gráfico). Em (b) e (c) mostramos as microscopias das amostras crescidas somente com argônio e com 10% de oxigênio, respectivamente. Imagens de varredura a 40°.

Sabemos que a concentração de defeitos para ZnO já foi mostrada teoricamente por Janotti *et al.* [14] em que o presente autor faz uma análise de defeitos dependendo das condições de crescimento das amostras, ou seja, ora em atmosfera rica em zinco, ora rica em oxigênio. Segundo o autor, a concentração de defeitos ( $C$ ) em equilíbrio termodinâmico é dependente basicamente da energia de formação de defeitos ( $E_f$ ), conforme equação (2.5) do capítulo 2. Segundo o mesmo autor, a formação de defeitos é fortemente influenciada pelas condições de crescimento, bem como nas condições de pós-tratamento térmico (pressão, temperatura, atmosfera gasosa, etc.). E ainda, o autor [14] mostra que  $E_f$  para ZnO é determinada pelas concentrações de átomos de zinco e oxigênio durante o crescimento. Esses resultados teóricos estão de acordo com os mostrados pelo nosso grupo em relação ao crescimento de nanofios de ZnO caracterizado por PL a temperatura ambiente. De fato mostramos que a concentração de oxigênio influencia no crescimento, conforme mostrado na figura 5.17. Essa influência



é confirmada tanto pela microscopia de varredura, quanto pelo espectro de PL em que a concentração de defeitos aumentou com a concentração de oxigênio.

Quanto menor for a energia de formação de defeitos, conforme comentada no capítulo 2.4, maior será a concentração de defeitos incorporados por unidade de volume como mostra a equação (2.6). Como sabemos, a superfície de nanofios é altamente atrativa justamente pela alta quantidade de defeitos pontuais e estados de superfície (ligações pendentes) que contribuem para que ocorra curvatura de banda (região de campo elétrico nas bordas do semicondutor). Segundo Van de Walle *et al.* [20], a curvatura de banda influencia na posição do nível de Fermi e, conseqüentemente, a concentração de portadores diminui, bem como a energia de formação de defeitos próximos a superfície de nanoestruturas. Sendo assim, a concentração de defeitos aumenta. Dessa forma, nanoestruturas de ZnO com alta razão de aspecto tendem a apresentar altas concentrações de defeitos que influenciam nas propriedades ópticas e elétricas desses semicondutores. Porém, já foram demonstradas técnicas de passivações de superfícies que alteram as características ópticas e elétricas de nanoestruturas de ZnO [50], [65], [66].

A partir dos resultados apresentados na figura 5.17 (a-b), na qual mostra uma quantidade maior de fios na amostra crescida em atmosfera rica em oxigênio (10%), entendemos que a diferença na luminescência apresentada é devido a um aumento na concentração de defeitos por unidade de volume. Essa diferença de oxigênio no crescimento pode aumentar a concentração de defeitos via uma diminuição da energia de formação de defeitos, conforme demonstrada pela equação (2.7). Porém, podemos pensar que a diferença na luminescência apresentada na figura 5.17 (a-b) poderia ser devido a uma diferença na quantidade de fios de ZnO por área. Entretanto, quando temos uma maior quantidade de fios alinhados verticalmente ao substrato, como na amostra crescida a 10 % de O<sub>2</sub> na figura 5.17 (c), precisamos também entender que isso resulta em uma maior reabsorção de fótons provenientes da luminescência, limitando a eficiência quântica externa (EQE) para esse tipo de material. Ainda, resultados recentes da literatura comprovam que uma densidade maior de fios por área aumenta a taxa de reabsorção em materiais de banda direta, conforme ilustrado na figura 5.18 a seguir [67].

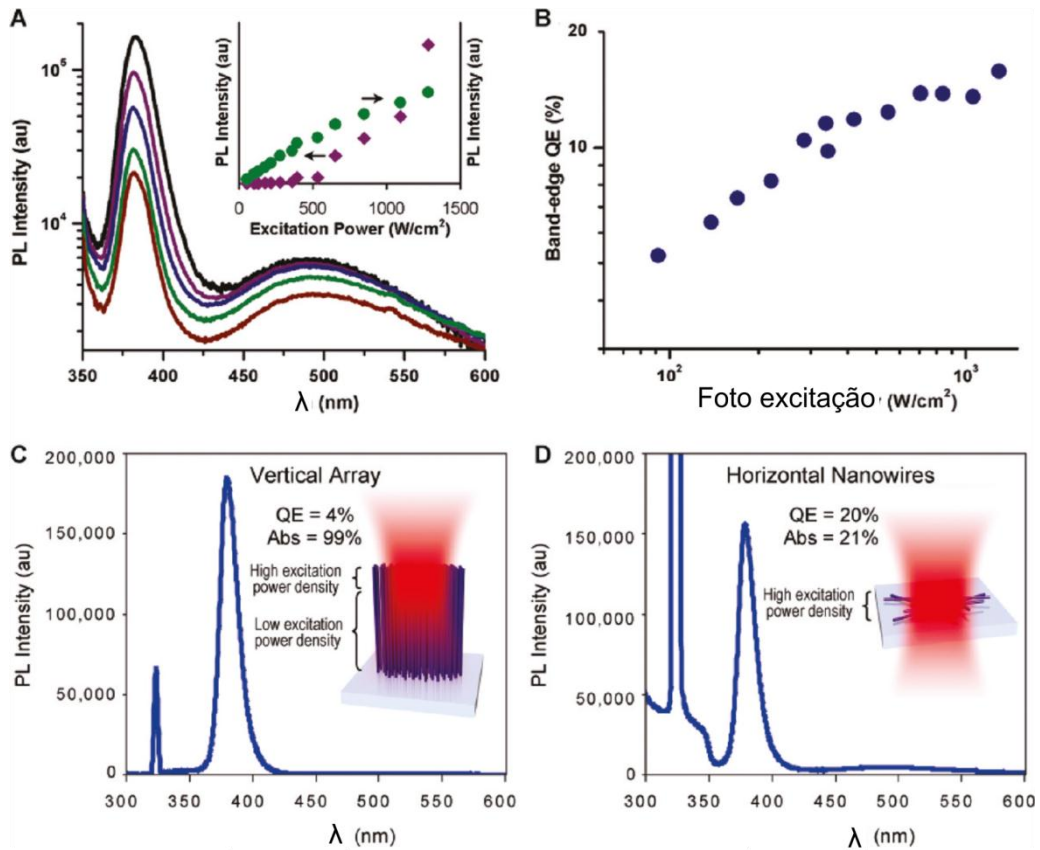


Figura 5.18: Eficiência quântica externa (EQE) de nanofios de ZnO depende da densidade de potência de excitação. (A) Espectro de PL de nanofios de ZnO em função da densidade de potência de excitação mostra um crescimento não linear do pico centrado comparado com a banda de defeitos centrada em 500 nm. O gráfico de dentro mostra a intensidade de PL do pico NBE (diamantes roxos) e banda de defeitos (círculos verdes) pela densidade de potência. (B) EQE da NBE pela densidade de potência para nanofios dispostos horizontalmente ao substrato. Espectro de PL mostrado para as duas configurações (C) nanofios verticais ao substrato e (D) nanofios horizontais ao substrato. Adaptado de [67].

A figura 5.18 (A-D) acima demonstra que é muito importante levarmos em conta a absorção de fótons para estabelecermos uma comparação com a emissão de fótons. Como demonstra a figura 5.18 (C), fios dispostos alinhados e de uma forma densa (morfologia floresta) implicam em uma maior reabsorção pelo material (99%) e uma baixa EQE (4%), ou seja, determina que poucos fótons consigam escapar e ser emitidos pelo material. Já nanofios dispostos horizontalmente ou em geometrias mais espaçadas (caso que pode ser adaptado a nossa discussão envolvendo a amostra crescida sem oxigênio mostrada na figura 5.17 (b)) pode resultar em uma EQE de aproximadamente 20% como mostra a figura 5.18 (D) [67]. Ainda, o resultado da figura 5.18 (A) demonstra que a emissão banda a banda aumenta com a potência de excitação, ao passo

que a banda de defeitos é saturada mais rapidamente. Conforme explicado pelo autor, transições radiativas e não radiativas por defeitos podem saturar esses níveis levando a mais éxcitons fotogerados recombinarem diretamente via transições banda a banda (NBE).

Outra evidência experimental que nos leva a observar uma mudança na concentração de defeitos nas amostras crescidas com diferentes concentrações é o deslocamento no azul do pico NBE comentado anteriormente na figura 5.17. Para confirmar esse resultado experimental (da alteração da concentração de defeitos) realizamos o mesmo experimento em que as duas amostras (uma crescida a 0% e outra crescida a 10% de O<sub>2</sub>) resultaram em densidades de fios por área da mesma ordem, conforme mostra a figura 5.19 (b-c). Além disso, as medidas de PL confirmaram o resultado anterior em se tratando da emissão de defeitos. A amostra crescida com 10% de oxigênio apresentou uma luminescência da banda de defeitos bem mais intensa e da mesma ordem da apresentada anteriormente na figura 5.17. A seguir na figura 5.19 (a), mostramos a diferença no espectro de luminescência na região do visível confirmando a nossa hipótese de que a concentração de defeitos por unidade de volume aumenta dependendo das condições de crescimento.

A partir de agora iremos explorar mais os nossos resultados de PL como mostrados nas figuras 5.17 e 5.18 com relação ao tipo de nível responsável pelo pico da banda de luminescência no visível, ou seja, com relação à emissão no verde (520 nm ou ~2,4 eV). De acordo com os resultados mostrados por Janotti *et al.* [14], o nível responsável pela luminescência no verde são vacâncias de zinco (V<sub>Zn</sub>), pois em atmosferas ricas em oxigênio sua energia de formação pode ser considerada baixa e, portanto, provável de ser formado. Ainda, esse nível se encontra a 1 eV abaixo do fundo da banda de condução. Observamos que quando aumentamos a concentração de oxigênio em 10%, sendo considerada uma concentração alta no reator, dados de PL das figuras 5.17 e 5.19 mostram um aumento da luminescência que estão de acordo entre as figuras.

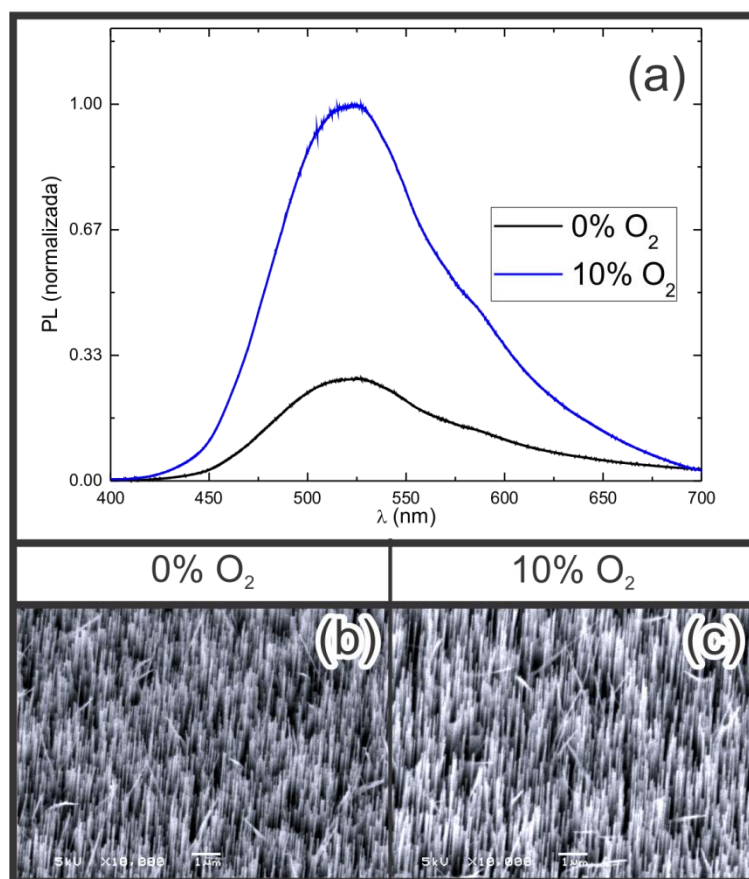


Figura 5.19: Espectro de PL de nanofios de ZnO crescidos a 850 °C mostrando (a) a faixa de emissão por defeitos em amostras crescidas sem e com 10% oxigênio. Microscopias das amostras (a) 0% oxigênio e (b) 10% O<sub>2</sub>.

Porém, Chandrinou *et al.* [63] atribuiu a incorporação de oxigênio em excesso (um experimento parecido com o que realizamos) à luminescência por defeitos de oxigênio intersticiais (O<sub>i</sub>), pois podemos pensar que, em princípio, o oxigênio em excesso pode vir a se localizar em posições intersticiais. Entretanto, esse nível se localiza a ~ 1,18eV acima do topo da banda de valência e é responsável pela emissão no amarelo (~2,2 eV) [64], [68]. Para complementar as informações sobre o estudo de defeitos em ambas as amostras como-crescidas (0% e 10% de O<sub>2</sub>) realizamos alguns recozimentos em atmosferas de argônio e oxigênio por 30 min e 1h em 500 °C nas mesmas condições em que as amostras foram crescidas (2mbar, 137 *scm* fluxo total) como indicado no capítulo 4.4. Os resultados de PL antes e depois dos recozimentos estão na figura 5.20 a seguir.

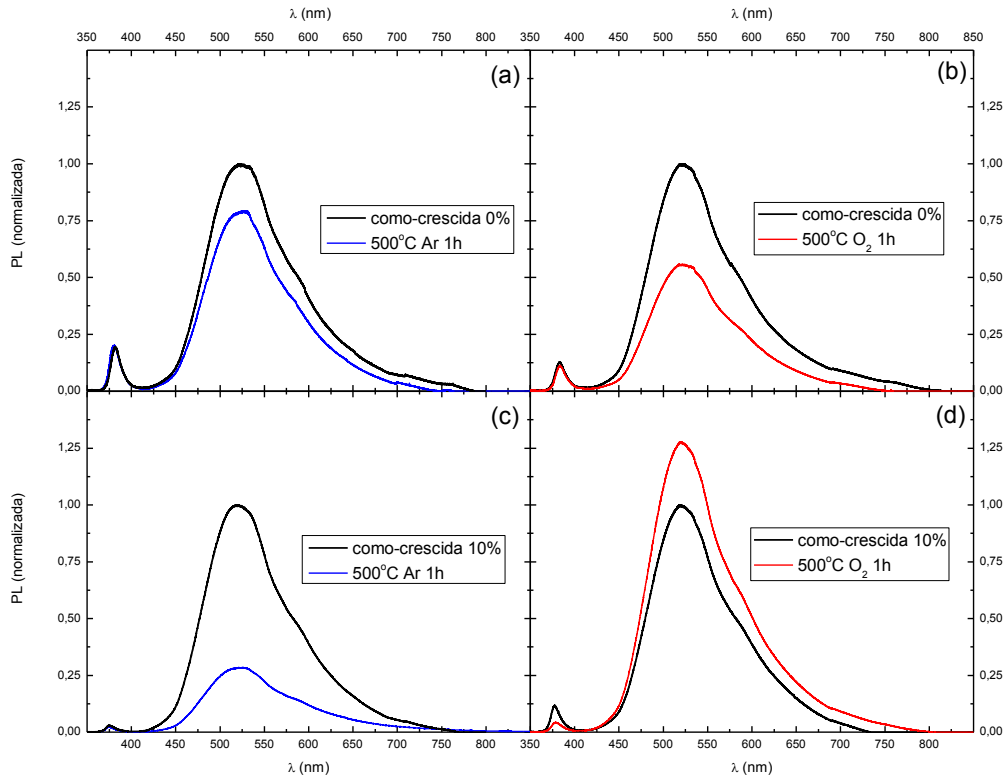


Figura 5.20: Espectros de PL a temperatura ambiente das amostras crescidas a 0% O<sub>2</sub> e a 10% O<sub>2</sub>. Em (a) mostramos o efeito do recozimento em atmosfera de argônio (em azul) e em (b) o efeito em atmosfera de oxigênio (em vermelho) para a amostra como-crescida a 0% oxigênio. Em (c) mostramos o efeito do recozimento em atmosfera de argônio (em azul) e em (d) o efeito em atmosfera de oxigênio (em vermelho) para a amostra como-crescida a 10% oxigênio.

Na figura 5.20 (a) e 5.20 (c) mostramos o efeito do recozimento em atmosfera de argônio (em azul) para as duas amostras como-crescidas, respectivamente. Observamos que a intensidade de luminescência diminuiu em ambas as amostras após o tratamento em argônio em 500° C por 1h. Comportamentos similares após o recozimento em atmosferas inertes foram observados também por [51–53]. Essa diminuição da intensidade da luminescência proveniente de defeitos pode ser explicada como um tratamento de superfície ocasionado pelo ambiente de argônio, pois de acordo com Janotti *et al.* [14] pode ocorrer um tratamento térmico superficial assistido por defeitos. Dessa forma um átomo próximo a uma vacância, por exemplo, pode transpor uma barreira (barreira de migração-  $E_b$ ) e ir para um sítio vacante próximo. Ou seja, mesmo com temperaturas não muito altas (500° C, por exemplo) podemos alterar a dinâmica de defeitos superficiais e isso pode fazer com que alguns defeitos vão para uma posição

correta na rede. De acordo com essa teoria, Janotti *et al.* [14] calculou que a partir de 270° C vacâncias de zinco se tornam móveis em ZnO e que alguns defeitos mesmo em temperatura ambiente podem transpor a barreira de migração. Com isso e a partir de nossos resultados apresentados, entendemos que  $V_{Zn}$  pode ser um provável candidato a luminescência no verde.

Na figura 5.20 (b) mostramos o efeito do recozimento em atmosfera de oxigênio (em vermelho) para a amostra como-crescida sem oxigênio. Como podemos ver na figura 5.20 (b) na amostra como-crescida (0%  $O_2$  em preto) ocorre uma redução significativa na emissão da banda de defeitos nos quais outros autores já observaram anteriormente [52], [69]. Contudo, quando comparamos esse resultado com o de recozimento em argônio para a mesma amostra (figura 5.20 (a)), concluímos que o efeito em atmosfera de oxigênio é mais expressivo para a redução da emissão por defeitos.

Entretanto, um resultado oposto foi verificado para a amostra crescida com 10% de oxigênio quando ela foi submetida ao tratamento térmico em atmosfera de oxigênio mostrado na figura 5.20 (d). O recozimento resultou em um aumento na luminescência, ou seja, indica que a concentração de defeitos aumentou e que mais fotoportadores podem ser capturados por níveis profundos- e também rasos- que são responsáveis pelo aumento de recombinações de portadores e emissão na faixa do visível. Quang *et al.* [70] explicou esse mesmo efeito observado no espectro do gráfico 4.20 (d) pelo aumento na concentração de antisítio de oxigênio ( $O_{Zn}$ ) formado pela combinação de oxigênio intersticial ( $O_i$ ) com vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ), porém como discutido por Janotti *et al.* [14] anti-sítios de oxigênio possuem uma alta energia de formação ( $E_f$ ) mesmo em crescimentos em atmosferas ricas de oxigênio.

Ainda sobre o aumento da banda no visível após tratamento em oxigênio, existem outros trabalhos que observaram o mesmo efeito [64], [69]. Lin *et al.* [64] observou um aumento na luminescência no verde após recozimento em atmosfera de oxigênio em 1000° C por 1 h. O aumento na luminescência foi atribuído a antisítios de oxigênio ( $O_{Zn}$ ) através de PL e por simulações. Porém, antisítios de oxigênio são muito improváveis de ocorrer mesmo em atmosferas com alta concentração de  $O_2$ . Como a banda de defeitos no nosso estudo respondeu a uma temperatura bem mais baixa que a citada no trabalho acima (1000° C), tanto em atmosfera de oxigênio quanto em

atmosfera inerte para ambas os crescimentos estudados até o momento, então, sugerimos que o defeito responsável pela luminescência no verde são vacâncias de zinco que está de acordo com outros autores da área [14], [21], [51], [71]. Ainda, nossos dados que mostram que os defeitos são móveis e altamente sensíveis a temperaturas menores de crescimento dos cristais, observado também por outros autores [17], [51].

Na figura 5.21 a seguir, mostraremos uma análise de fotoluminescência a temperatura variável (mostrada em energia) de uma das amostras crescidas sem o método do pós-recozimento (crescida 0% de oxigênio a 850° C mostrada na figura 5.17 (a)). Aqui, não nos preocuparemos em analisar as diferenças de oxigênio no crescimento e suas futuras consequências em uma análise a baixa temperatura, mas o grupo já está trabalhando neste aspecto e faz parte do Doutorado em Física da colega Caroline Lisevski. O objetivo deste estudo a baixa temperatura é identificar a física e alguns mecanismos responsáveis pela emissão radiativa por alguns defeitos.

Conforme demonstrado na figura 5.21, variamos a temperatura de 10 - 290K. A 10 K observamos dois principais picos distintos- um centrado em 1,7 eV (~740 nm vermelho) e o outro centrado em ~2,4 eV (520 nm verde). A medida em que a temperatura diminui de 290K até 10K podemos perceber que a luminescência aumenta por se tratar de um semiconductor de banda direta, ou seja, indica que em temperaturas criogênicas processos não-radiativos (assistidos por fônons, por exemplo) diminuem e a chance de emissões por recombinações radiativas aumentam.

Na figura 5.21 observamos que a banda no vermelho (1,7 eV) começa a emitir a partir de 100 K (início do *freezeout* de portadores) e aumenta com a diminuição da temperatura. Esse efeito pode ser explicado por uma mudança na concentração de portadores devido a uma mudança no nível de Fermi dada pela equação (5.3) abaixo [72],

$$E_C - E_F = KT \ln \left( \frac{2(2\pi m_e^* KT)^{3/2}}{nh^3} \right) \quad (5.3)$$

em que  $n$  é a concentração de portadores,  $E_C$  é a energia do fundo da banda de condução,  $E_F$  é o nível de Fermi,  $m_e^* = 0.32m_0$  é a massa efetiva para o ZnO,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $h$  é a constante de Planck.

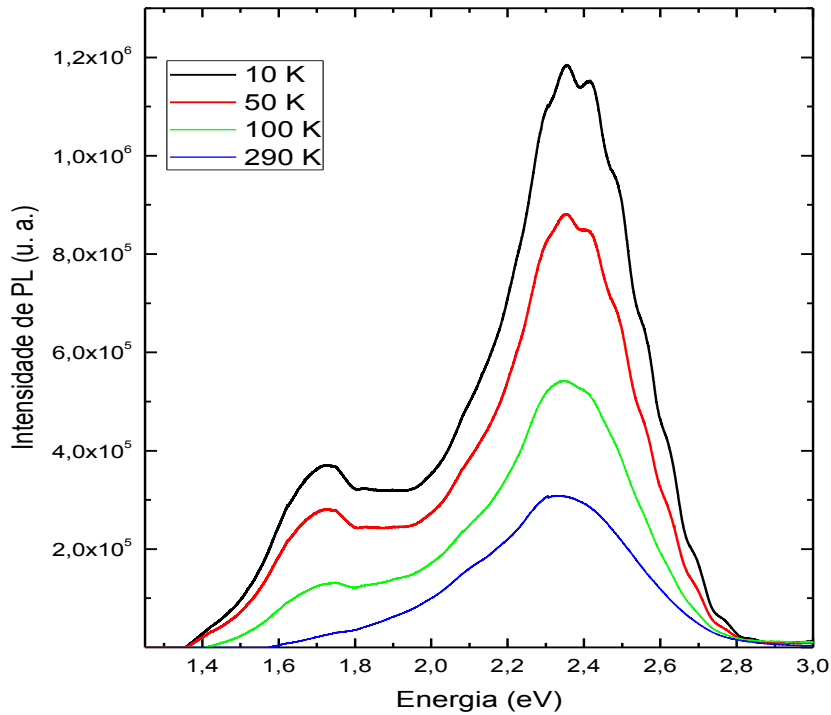


Figura 5.21: Espectro de PL a temperatura variável mostrado em relação a energia. A partir de 100K podemos ver o aparecimento de mais uma banda de emissão centrada em 1,7 eV (vermelho) e emitindo até o infravermelho próximo (*near-infrared*).

Como explicado por Vanheusden *et al.* [73], estados de superfície também são um aspecto que precisamos levar em conta para nanoestruturas, pois são responsáveis em mudar a depleção na superfície (região de campo) que também é dependente da temperatura, bem como espécies adsorvidas em sua superfície. A equação que descreve a zona de depleção na superfície de nanofios de ZnO é descrita pela equação (5.4),

$$d = \left( \frac{2\varepsilon_{\text{ZnO}}\varepsilon_0\Phi_s}{e^2 N_D^+(T)} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

onde  $\varepsilon_{\text{ZnO}}$  é a constante dielétrica do ZnO,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $e$  é a carga elétrica,  $\Phi_s$  é a altura da barreira potencial e  $N_D^+(T)$  é a concentração de portadores ionizados que é dependente da temperatura. Como explicado por Liao *et al.* [61], o campo elétrico tem um papel muito importante na captura de portadores de estados de defeitos neutros ou ionizados uma única vez para estados de mais alta ionização ( $\text{Vo}^{++}$ , por exemplo) de modo que apenas esses estados sejam ativos para emissões radiativas



por defeitos. Sugerimos, portanto, que a banda centrada no vermelho ( $\sim 1,7$  eV) é relacionado a defeitos envolvendo vacâncias de oxigênio no qual este nível se encontra cheio até 150 K. Esse nível na banda proibida se encontra energeticamente próximo ao meio da banda o que está de acordo com a emissão observada, ou seja, quando a temperatura cai a ponto de desocupar este nível (como demonstra a equação 5.4 acima) observamos esse decaimento radiativo é proveniente do fundo da banda de condução até o nível mencionado. Através da figura 5.21 tentamos obter a energia de ativação desse defeito através de uma equação de *Arrhenius*, porém não conseguimos obter resultados consistentes devidos, provavelmente, a uma pequena diferença na potência de excitação do laser.

Alguns autores atribuem esse nível a defeitos envolvendo oxigênio, ora por vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) [64], ora por oxigênio intersticial ( $O_i$ ) [51], [74]. Porém, resultados tanto teóricos como experimentais demonstrados por Lin *et al.* [64] apontam para vacâncias de oxigênio como os níveis mais prováveis envolvidos nessas emissões próximas a 1,7 eV que observamos estar em acordo com os nossos resultados devido a proximidade dos valores.

### 5.3.2 Luminescência da região próxima à banda (NBE)

Após o tratamento da luminescência em nanofios de ZnO devido a defeitos na banda proibida, partimos para as explicações físicas responsáveis pela emissão no UV nesses materiais. Porém, na figura 5.22 a seguir iremos apresentar um resultado parecido com o mostrado na figura 5.17 em que o pico de emissão no ultravioleta muda conforme a concentração de oxigênio. Aqui, mostramos o mesmo efeito em uma amostra crescida a  $850^\circ$  C em que observamos o efeito de mudança do centro do pico de uma forma acentuada. Ao passo que a concentração de oxigênio aumenta, a energia de emissão se desloca para mais altas energias até chegarem um valor máximo com 4,2 % de oxigênio e, como sugerimos no gráfico *inset* na figura 5.22, após essa quantidade de oxigênio o valor de energia começa a ter uma tendência de diminuir observado pela emissão em um comprimento de onda maior no mesmo gráfico. Observamos um deslocamento no azul máximo de aproximadamente 6,5 nm (55 meV).

Em princípio, análises com as amostras crescidas a 20 % de oxigênio nos dariam uma resposta imediata sobre essa tendência de crescimento, porém, não obtivemos resultados contundentes com essas amostras, pois acreditamos que a faixa de potência

usada não foi adequada para analisar os espectros. Neste momento estávamos com uma limitação na potência de excitação devido a problemas com espelhos usados para direcionar o feixe do laser e, portanto, a potência máxima incidindo nas amostras era de apenas 100  $\mu$ W. A investigação do deslocamento no azul e vermelho e a provável causa da mudança da concentração de defeitos de níveis próximos o fundo da banda de condução, conforme estudo de Yogamalar *et al.* [62], ainda está sendo investigado pelo grupo através irradiações de Hélio a altas energias (2 MeV) e medidas de PL a temperatura variável.

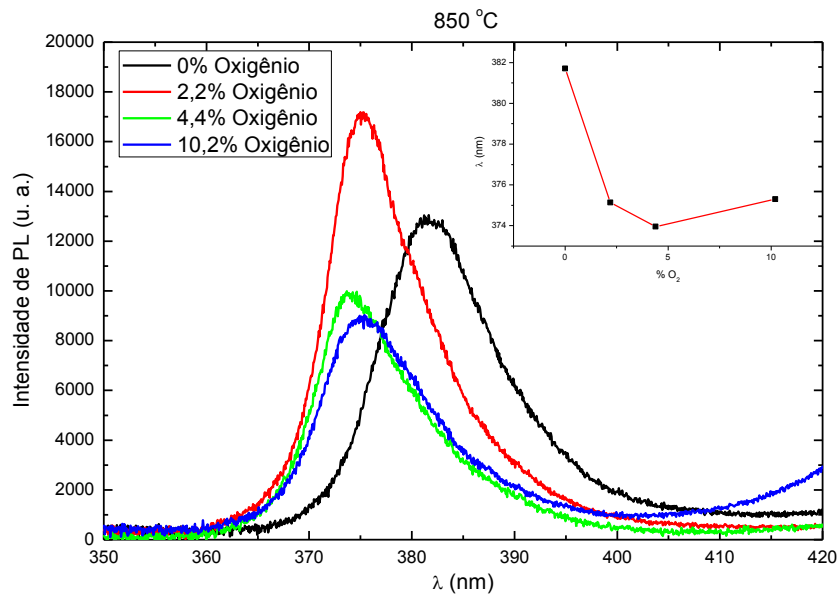


Figura 5.22: Fotoluminescência da região próxima a banda proibida medida a temperatura ambiente mostra um deslocamento do azul com o aumento de oxigênio no crescimento. Amostras crescidas a 850° C sob diferentes concentrações de oxigênio: 0% (preto), 2,2 % (vermelho), 4,4 % (verde) e 10,2 % (azul).

Na Figura 5.23 a seguir, mostramos um espectro de fotoluminescência a temperatura variável na região próxima à banda proibida em detalhe. Processos de recombinações por éxcitons (*bound* e *free* excitons) [14], [59], [75] e pares doadores-aceitadores [76], [77] são os mecanismos mais aceitos responsáveis pela emissão na faixa do UV para óxido de zinco. O éxciton livre (FX) é responsável por transições mesmo a temperatura ambiente em cristais de ZnO devido à sua alta energia de ligação entre as partículas ( $\sim 60$  meV que é mais que o dobro que  $K_B T$  a temperatura ambiente). O éxciton ligado ( $D^0X$ ) está normalmente associado a defeitos (orbitando defeitos) e suas transições são observadas a temperaturas menores do que 70 K. Pares doadores-

aceitadores (DAP) são transições radiativas entre um nível doador (perto da banda de condução) para um nível aceitador (perto da banda de valência).

Aqui, nesta parte do trabalho, não temos como objetivo fazer um comparativo entre as amostras crescidas com mais ou menos oxigênio e sua influência em espectros medidos a baixa temperatura na região NBE, assim como fizemos na seção anterior. Estamos iniciando o estudo sobre a influência de defeitos causados tanto *in situ* como através de irradiações com íons leves, como mencionado anteriormente.

Na figura 5.23 a seguir, podemos observar cerca de 10 picos de transições na região do UV para cristais de ZnO. Podemos ver no gráfico a seguir plotado em semi-log que a intensidade de fotoluminescência reduz rapidamente com o aumento da temperatura, porém a emissão excitônica é mantida mesmo a 300K (não mostramos nesse gráfico para não dificultarmos a compressão dos resultados). Essa redução na emissão é explicada por uma área superficial muito grande em relação ao volume (alta razão de aspecto) que é responsável por capturar portadores na superfície do fio. Como já descrito anteriormente, estruturas de baixa dimensionalidade são muito influenciadas por processos ocorridos em sua superfície e, também, pois a superfície é um local preferencial para a formação de defeitos, ou seja, a curvatura de banda baixa a energia de formação de defeitos e aumenta a concentração de defeitos em cristais de ZnO.

O pico 1 centrado em 3,421 eV ( $FX^{n=2}$ ) na figura 5.23 é devido ao primeiro estado excitado do éxciton livre e o pico 2 em 3,377 eV ( $FX^{n=1}$ ) é relacionado ao estado de mais baixa energia (*ground state*) [60]. Pela diferença energética entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental- picos 1 e 2, respectivamente, podemos calcular a energia de ligação ( $E_b$ ) desse tipo de éxciton, usando que

$$E_b = \frac{4}{3}(hv_2 - hv_1) = \sim 60meV \quad (5.5)$$

O valor de energia de ligação está de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [75], [78].

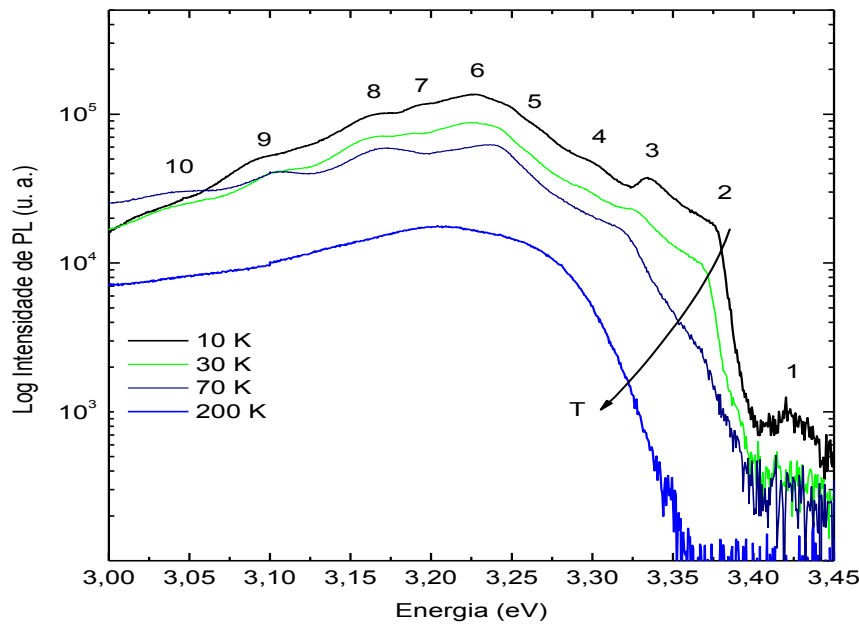


Figura 5.23: Fotoluminescência a temperatura variável na região próxima a banda mostrando de 3 - 3,45 eV. Indicamos 10 transições responsáveis pela emissão no UV em nanofios de ZnO. A linha curva é uma guia para os olhos e representa o deslocamento do excíton livre para energias menores com o aumento da temperatura.

Ainda sobre a figura acima, podemos determinar as outras recombinações responsáveis pelas emissões no UV assistidas por interações com fônon óptico longitudinal (LO- 72 meV[76]) e por fônon óptico transversal (TO- 54 meV [76]). O pico 3 centrado em 3,334 eV pode ser atribuído a excítons ligados a defeitos denominados como neutro-doador ( $D^0X$ - *neutral-donor bound exciton*). Já os picos 5 (3,250 eV) e 7 (3,193 eV) são energias referentes a réplica de fônons ópticos longitudinais (LO) da energia do excíton ligado, ou seja, representam  $D^0X$ -LO e  $D^0X$ -2LO, respectivamente. O pico 4 (3,305 eV) pode ser atribuído a recombinações através de pares doadores-aceitadores (DAP) [77], [79]. Já o pico 6 (3,240 eV) é uma réplica de um processo de recombinação DAP-LO e, os picos 8 (3,169 eV), 9 (3,100 eV) e 10 (3,044 eV) são outras réplicas assistidas por fônons como DAP – 2LO, DAP – 3LO e DAP – 3LO – TO, respectivamente [76], [77].

Ainda na figura 5.23, podemos explicar o desaparecimento do pico 3 (excíton ligado) a partir de 100K devido a transições não radiativas ativadas com o aumento da temperatura através de interações elétron-fônon que são aumentadas em nanoestruturas de alta razão de aspecto [80]. Esse efeito já foi descoberto anteriormente por Shalish *et*

*al.* [49], em que demonstraram que a intensidade de PL aumenta linearmente com o raio do nanofio. Esse resultado indica que menos portadores chegam à superfície e são capturados por estados de superfície em nanofios de um raio maior que o comprimento de difusão dos portadores. Shalish *et al.*[49] ainda demonstraram que em nanofios finos a emissão por defeitos aumenta consideravelmente sendo, portanto, outro forte indicativo que os defeitos pontuais em nanocristais de ZnO se localizam em regiões próximas a superfície. Através desses resultados, então, fazemos um comparativo com o quase desaparecimento do pico 3 da figura 5.23 mencionado acima com o resultado anterior da figura 5.17 em que mostramos que a concentração de oxigênio influencia diretamente na banda de emissão por defeitos. Ou seja, demonstramos que nossos resultados estão de acordo com importantes trabalhos encontrados na literatura [49], [80]. Porém, demonstramos de uma forma diferente, ou seja, concluímos que a concentração de oxigênio participa fortemente na emissão por defeitos e que quando a concentração de defeitos aumenta (com 10 % de oxigênio), temos uma diminuição de processos de recombinação banda a banda, mas uma emissão por defeitos elevada.

### **5.3.3 Fotoluminescência comparativa entre os dois regimes de deposição empregados**

Nesta seção faremos uma comparação entre os dois métodos de crescimento de nanofios (usando o pós-recozimento em argônio e não) e suas respectivas consequências nas características ópticas, medidas por fotoluminescência. No primeiro experimento realizamos a comparação entre os dois regimes usando a lâmpada de Xe como fonte de excitação e, no segundo, usamos o laser 266 nm para uma comparação.

A figura 5.24 mostra os resultados dos dois regimes de deposição medidos usando a lâmpada de Xe com excitação de 275 nm. Na figura 5.24 (a) mostramos os espectros de fotoluminescência de amostras crescidas avariando a concentração de oxigênio para o regime usando o pós-recozimento em argônio durante 3 horas aproximadamente. De outra forma, na figura 5.24 (b) mostramos os espectros referentes ao regime sem o uso do pós-recozimento em argônio. Ambos os experimentos de PL foram realizados a temperatura ambiente e com as mesmas condições de medida como, por exemplo, tempo de integração do sinal de PL, abertura das fendas e comprimento de onda de excitação (275 nm).

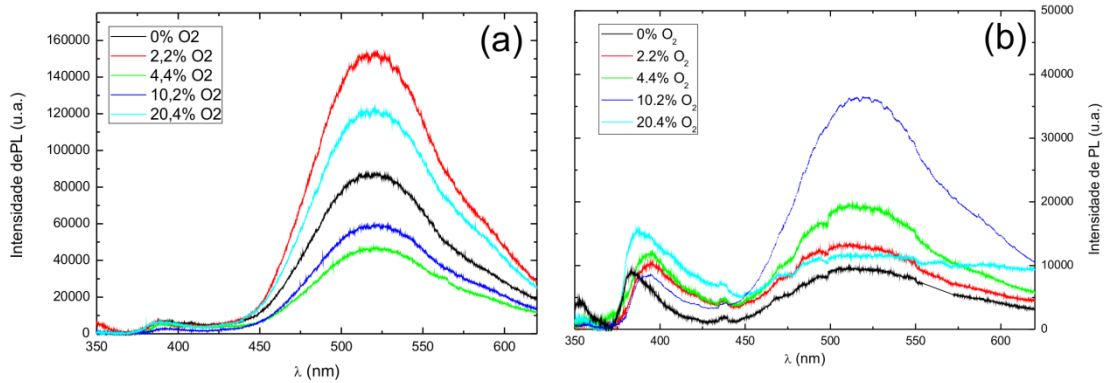


Figura 5.24: Espectros de fotoluminescência obtidos com a lâmpada de xenônio (Xe). Em (a) temos os espectros referentes ao método usando o pós-recozimento de ~ 3 h em Ar e em (b) temos os espectros das amostras como crescidas retiradas imediatamente após decorridos os 30 min de crescimento.

Observamos que o efeito do pós-recozimento em Argônio resulta em diferentes características de espectros de PL em amostras de ZnO como crescidas, conforme mostra a figura 5.24. Em princípio, podemos afirmar que a banda de luminescência é bem mais acentuada em amostras que passaram pelo tratamento térmico em argônio. Isso fica evidente, pois, se compararmos os resultados mostrados na figura 5.24 (a-b), fica claro que em (a) a intensidade de luminescência da banda de defeitos é maior em relação aos espectros mostrados em (b). Ainda, a relação entre o pico no UV e a intensidade da banda de defeitos também é maior em (a). Já em (b), essa relação entre luminescências (banda e pico no UV) pode ser aproximada como sendo da mesma ordem de intensidade. Esse resultado pode nos trazer a tona à hipótese de que, quando as amostras permanecem no forno após o crescimento, provavelmente estamos aumentando a quantidade de defeitos via perda de material.

Na figura 5.25 (a-c) a seguir, mostramos os resultados referentes ao experimento de fotoluminescência usando o laser UV 266 nm. Esse experimento foi realizado para compararmos as amostras de ambos os regimes crescidas sem oxigênio, com 2,2% de oxigênio e com 4,4% de oxigênio. Os espectros em preto representam amostras pelas quais passaram pelo tratamento térmico posterior e as em azul as amostras que foram tiradas do forno após o tempo de crescimento de 30 min. Em geral, através da análise da figura a seguir, podemos afirmar que o pós-tratamento térmico em argônio também proporciona um aumento na banda de defeitos em nanofios de ZnO quando submetidos

a esse tratamento logo após o crescimento, confirmando os resultados anteriores usando a lâmpada de Xe como fonte de excitação.

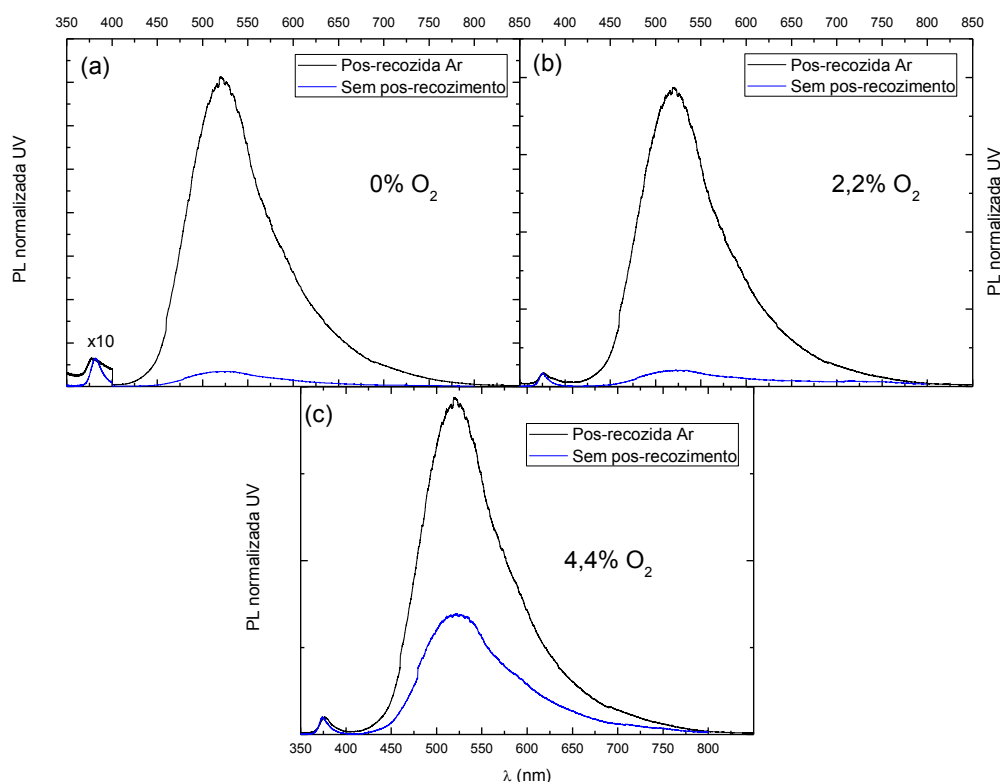


Figura 5.25: Espectros de fotoluminescência obtidos com laser UV 266 nm. Em preto mostramos as amostras que passaram pelo recozimento em Ar e em azul as que foram retiradas imediatamente após o recozimento. As amostras foram crescidas em (a) 0%  $O_2$ , (b) 2,2%  $O_2$ , (c) 4,4%  $O_2$ . Todos os espectros foram normalizados pelo pico no UV com a finalidade de mostrar a luminescência da banda de defeitos. Note que em (a) multiplicamos ambos os picos no UV por 10 para facilitar sua visualização.

Por outro lado, conforme mostrado na seção anterior em que discutimos o tratamento térmico em amostras sem o pós-recozimento em argônio, mostramos um comportamento diferente com o descrito nesta seção. Porém, lembramos que o tratamento térmico utilizado na seção 5.3.1 (1h a 500° C Ar) foi muito diferente do comparado nas figuras 5.24 e 5.25 dessa seção, pois em média o recozimento foi realizado em uma temperatura menor e por menos tempo. Com isso, temos mais alguns indícios que as amostras pelas quais ficaram no reator possuem, qualitativamente, mais defeitos que as amostras que não passaram e, ainda, que a provável causa relacionada a esse efeito foi perda de material ocasionada pelo pós-recozimento prolongado em atmosfera de argônio.

Conforme estudos de Ahn *et al.* [50], tratamentos térmicos em argônio por 550° C durante 2 e 4 horas propiciam a perda de material e a alteração das características elétricas e ópticas dos respectivos nanofios de ZnO tratados. Nossos estudos preliminares também estão indo ao encontro deste resultado, através da análise qualitativa das figuras 5.24 e 5.25.

Outro método importante para a alteração de propriedades ópticas e elétricas de nanofios de ZnO é a implantação ou irradiação iônicas. Podemos utilizá-los de forma complementar aos tratamentos térmicos, buscando o entendimento dos processos criação e cura de defeitos, bem como para o estudo de perda de material via processos de evaporação ou *sputtering*. As técnicas de irradiação e implantação podem introduzir uma gama de defeitos, assim como fornecer energia para migração dos mesmos. Além disso, efeitos de perda de material e modificação morfológica também podem ser estudados. Tais alterações também podem ser úteis na modulação de sensibilidade de sensores utilizando fios tratados (irradiação/implantação iônicas) [81], [82]. Neste sentido, o presente trabalho apresenta estudos preliminares envolvendo implantações de Au a 30 keV em fluências de  $\Phi_1 = 1 \times 10^{15} \text{ Au.cm}^{-2}$  e  $\Phi_2 = 1 \times 10^{16} \text{ Au.cm}^{-2}$ . Foram analisadas amostras de fios pós-recozidas em Ar e não recozidas. Embora os resultados ainda sejam preliminares, pode-se observar efeitos de modificação de rugosidade após o processo de implantação, possivelmente devido a altas taxas de *sputtering* do material durante a implantação por íon pesado (Au) [82].

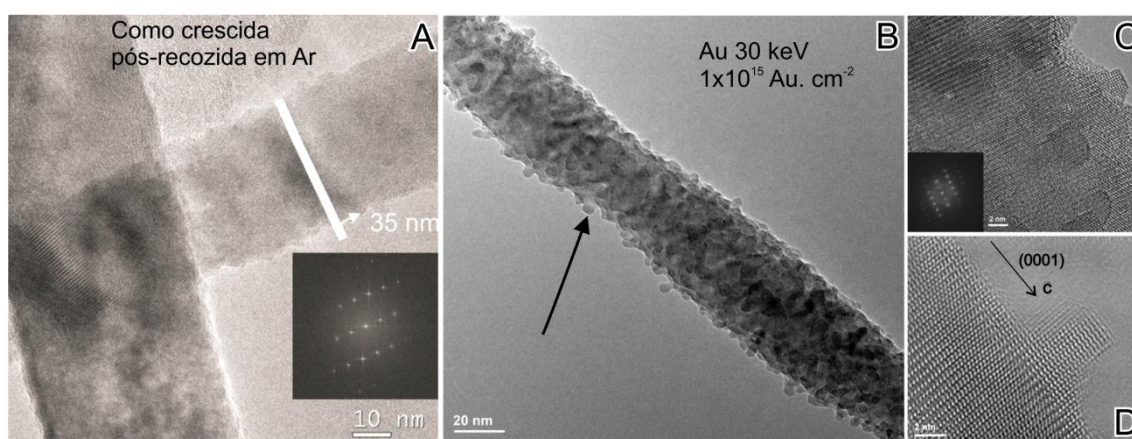


Figura 5.26: TEM mostrando o efeito de implantações de Au nas amostras como-crescidas de nanofios de ZnO. Em (A) mostramos a amostra como crescida e pós-recozida em argônio, (B) baixa magnificação da amostra como-implantada evidenciado grãos por toda a superfície da amostra, (C) e (D) HRTEM da amostra como-implantada mostrando a orientação de crescimento e a orientação cristalina.

A figura 5.26 apresenta imagens de HRTEM da amostra como crescida usando o regime de pós-recozimento. Observa-se (5.26 (B)) que os fios de ZnO ficaram com a



superfície recoberta de nanocristais de ZnO indicando uma provável perda de material proveniente da interação do íon com o semicondutor e uma provável taxa de *sputtering* alta de Zn e O. Ainda em (B), temos uma região de uma provável perda maior de material indicada por uma seta preta. Em (C) e (D) observa-se que a estrutura cristalográfica dos fios continua inalterada e que as protuberâncias apresentam cristalinidade.

Por outro lado, resultados preliminares (não mostrados) para a amostra que não passou pelo tratamento térmico apresentam um menor efeito no que diz respeito a perda de material e formação de protuberâncias. Este resultado pode ser um indicativo de que o pós-recozimento em Ar realmente propicia um aumento no número de sítios defeitos, bem como a maior evaporação do material, corroborando com os resultados já descritos de PL.

#### **5.4 Medidas elétricas IxV e Ixt**

Nessa seção, iremos tratar de medidas elétricas de resistência a temperatura variável e fotocondutividade para um tipo de amostra (nanoparedes de ZnO), bem como de medidas de resistência e fotocondutividade para outro tipo de amostra (nanofios de ZnO). Em toda essa seção, nos preocupamos apenas em mostrar os resultados referentes a amostras que passaram pelo pós-recozimento em argônio, pois entendemos que poderiam dar resultados mais interessantes, visto que amostras com maiores concentrações de defeitos seriam mais interessantes para aplicações deste tipo como medidas de resistividade em ambientes controlados e medidas de fotocondutividade. Como largamente difundido pela literatura, defeitos localizados na superfície de nanoestruturas de ZnO auxiliam em mecanismos de adsorção e desorção de moléculas, com isso nanofios de ZnO tem sido aplicados a sensores ópticos [44], [83], gasosos [50], [84] e químicos [23].

Na figura 5.27 (A), mostramos que a resistência de uma amostra contendo nanoparedes de ZnO- imagem de microscopia na figura 5.27 (D)- varia exponencialmente conforme a temperatura diminui. No item B da mesma figura, mostramos as curvas IxV utilizadas na obtenção dos valores de resistência (note-se o comportamento praticamente ôhmico obtido). Conforme demonstrado pelo ajuste exponencial na figura 5.27 (A), a resistência aumenta exponencialmente com a diminuição da temperatura.

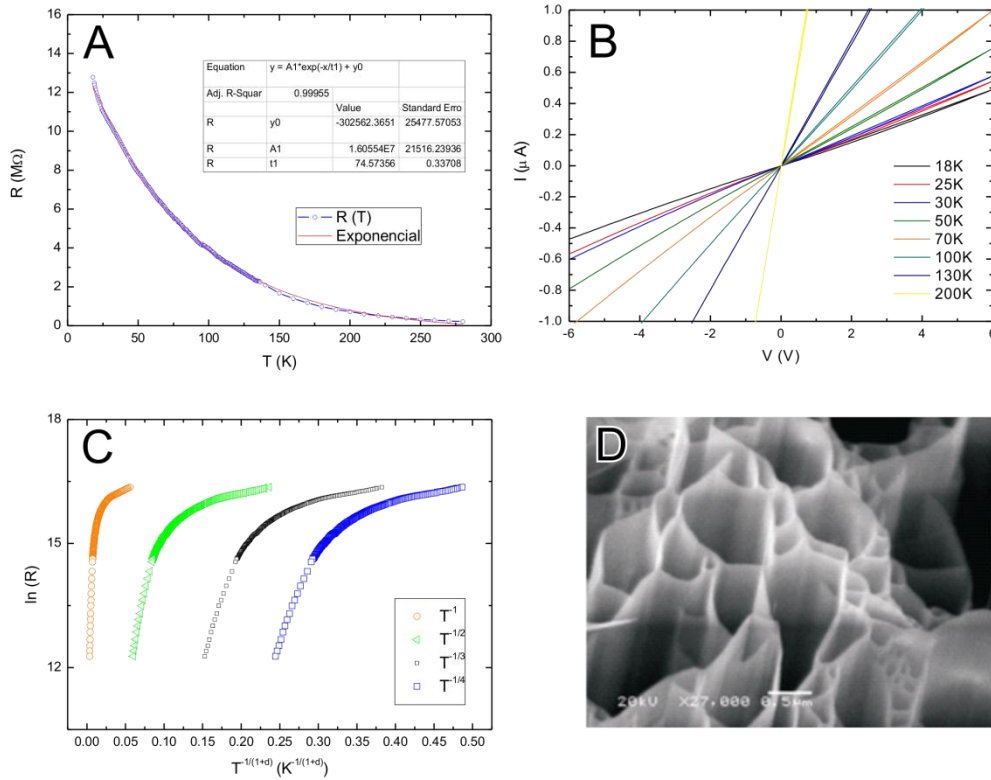


Figura 5.27: Medidas de resistência a baixa temperatura de uma amostra de nanoparedes de ZnO. Em (A) medida de resistência em função da temperatura; (B) curvas  $I \times V$  respectivas mostrando um comportamento ôhmico até temperaturas na faixa de 18 K; (C) gráfico de  $\ln(R) \times T^{-1/(1+d)}$ , mostrando em laranja ( $T^{-1}$ ) o modo para extrair a energia de ativação e as demais cores são uma tentativa de ajuste por *hopping* e (D) micrografia da amostra estudada de nanoparedes.

Especulamos, inicialmente, que poderíamos supor que haveria condução por *hopping* entre níveis localizados em amostras e ZnO. Sabemos que condução através desse mecanismo obedece a uma lei exponencial, já demonstrada para nanofios de ZnO por Ma *et al.*[85] que é descrita pela equação (5.6),

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[\frac{T_0}{T}\right]^{\frac{1}{(1+d)}} \quad (5.6)$$

em que  $\rho_0$  e  $T_0$  são constantes do material e não dependem diretamente da temperatura e  $d$  depende da dimensionalidade (1 para unidimensional, 2 para bidimensional e 3 para tridimensional).  $T_0$  é determinado pela densidade de estados localizados  $N(E)$  próximo ao nível de Fermi  $E_F$ . De acordo com a equação (5.6), condução por *hopping* é

satisfeita quando o comportamento do gráfico  $\ln(\rho(T)) \times T^{\frac{-1}{(1+d)}}$  é linear para um valor de “d” dependente da dimensionalidade esperada. Na figura 5.27 (C), plotamos tal gráfico para diferentes valores de “d”. Entendemos que nenhuma das curvas obtidas a partir dos dados experimentais em A se mostra linear. Portanto, não podemos inferir esse mecanismo de condução por *hopping* para a amostra de nanoparedes.

Ainda sobre a figura 5.27 (C), fizemos outra tentativa com o objetivo de obter informação sobre algum nível doador de elétrons próximo à banda de condução. A resistividade  $\rho$  em um semicondutor tipo n é dependente da mobilidade  $\mu(T)$ , dos portares livres n (que também dependem da temperatura) e da carga do elétron, segundo a expressão [72],

$$\rho = \frac{1}{e \mu_n n} \quad (5.7)$$

Desprezando a variação da mobilidade com a temperatura frente à variação na concentração de portadores livres por ativação térmica, podemos usar tentativamente uma relação de *Arrhenius* para a resistividade na região de baixas temperaturas. Com isso, tentamos obter a energia referente ao nível raso de doador de elétrons em um regime de *freezeout* (a temperaturas suficientemente baixas, a maioria dos portadores ficam retidos nos seus respectivos níveis; quando a temperatura vai subindo, eles começam a ser liberados para a condução, o que causa um aumento exponencial em n). Neste caso, teríamos:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[\Delta E / K_B T] \quad (5.8)$$

em que  $\Delta E$  é a energia de ativação de um nível doador e  $K_B$  é a constante de Boltzmann. Essa equação pode ser linearizada a fim de encontrarmos a energia de ativação através do coeficiente angular da reta ( $\Delta E / K_B$ ). Calculamos a energia de ativação através do gráfico da figura 5.27 (C), em laranja (dependentes de  $T^{-1}$ ), mas não foi possível obter nenhum aproximado publicado na literatura para um nível zinco intersticial (30-50 meV) [19]. Uma possível explicação é o modo em que estamos realizando a medida elétrica, conforme esquemático mostrado no capítulo 4.1 de medidas experimentais. Outra provável explicação é que no procedimento realizado não levamos em conta a dependência da mobilidade com a temperatura (note que a equação

5.8 é apenas uma aproximação para a resistividade). Sobre a explicação referente ao tipo de amostra medida (como-crescida em substrato de safira), estamos trabalhando na linha de micro e nanofabricação com o objetivo de medir fios individuais ou um conjunto de fios dispersos em um substrato isolante. Isso de fato é vital para que se possam obter medidas mais precisas para esse tipo de amostra. Na configuração da amostra como-crescida medida não temos um controle de qual tipo de estrutura de ZnO estamos medindo (note que na seção referente aos resultados de crescimento mostramos que antes dos fios cresce um filme fino *buffer* de ZnO). Ou seja, não temos uma estrutura definida na qual estamos fazendo a medida, sendo um eventual erro associado à medida elétrica.

Na figura 5.28 a seguir, mostramos o efeito fotocondutivo quando submetemos a amostra de nanoparedes a “uma luz próxima ao UV”. Tal medida demonstra que a resistência diminui em torno de 27% conforme demonstra a figura abaixo. Veremos que a fotocorrente gerada em nanofios de ZnO pode nos dar algumas informações quanto aos defeitos envolvidos nos processos de transporte através do tipo de decaimento (exponencial dupla ou simples).

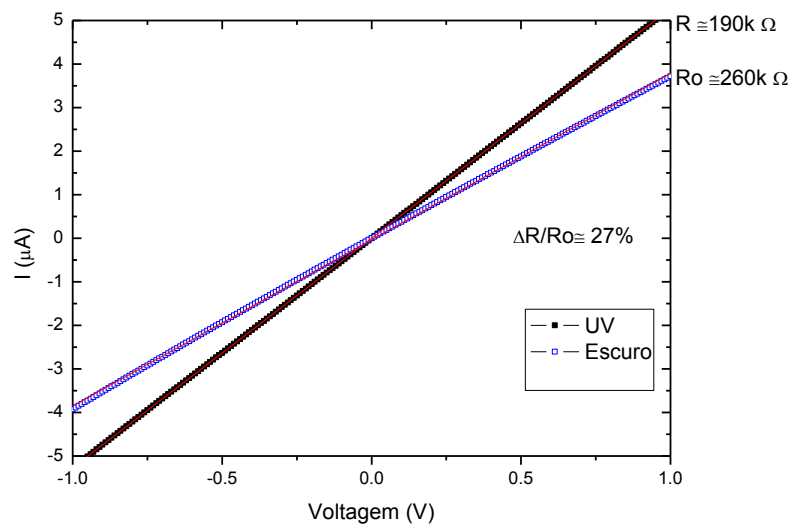


Figura 5.28: Medidas de fotocorrente de uma amostra de nanoparedes de ZnO. Utilizamos luz próxima ao UV e a uma pressão de 1 atm a temperatura ambiente ( $K_B T \sim 26$  meV). A resistência diminui em aproximadamente 27% após a incidência de luz por um período suficientemente longo para que ocorra a saturação.

Os resultados de fotocondutividade em nanofios de ZnO crescidos em safira, que serão mostrados a seguir, foram realizados conforme mostramos no capítulo 5.1.2 (amostras pós-recozidas em Ar). Aqui, usamos um laser de 405 nm (3,06 eV) a 1mW de potência como fonte responsável por criarmos fotoportadores em toda a banda do visível, ou seja, os portadores serão em sua maioria gerados a partir de defeitos e não por geração de elétrons da banda de valência, já que a energia do laser é ligeiramente menor do que a energia de banda ( $\sim 0,3$  eV menor). Na verdade o efeito predominante será diminuir a curvatura de banda devido ao aprisionamento de cargas positivas (lacunas) nos níveis de superfície [44]. A seguir, mostramos como o efeito fotocondutivo funciona em materiais com alta razão de aspecto demonstrado na figura 5.29.

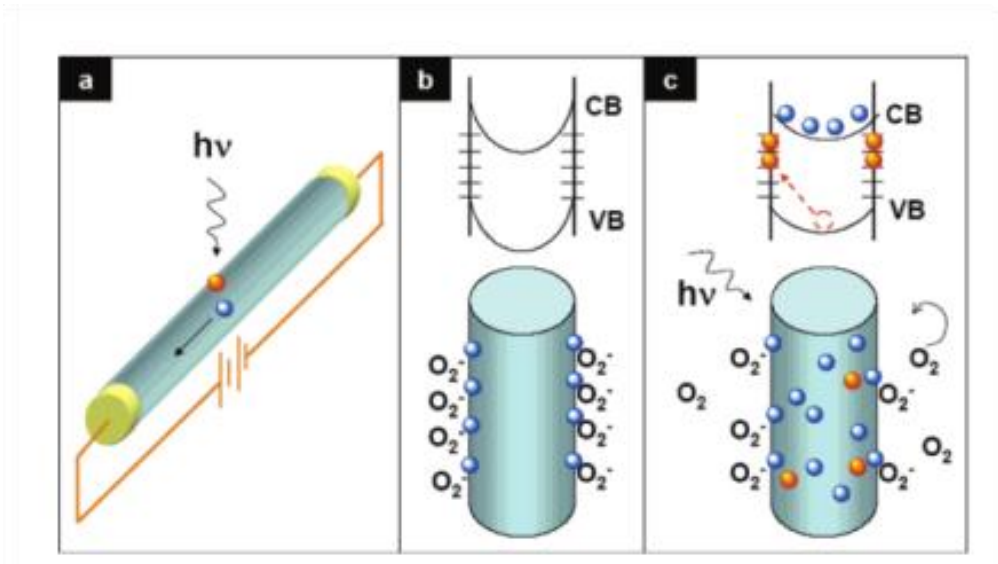


Figura 5.29: (a) Efeito fotocondutivo em nanofios de ZnO através da incidência de uma fonte de luz próxima a energia de separação de bandas. Geração de pares elétron-lacuna, aprisionamento de lacunas na superfície do semiconductor e corrente de deriva de elétrons após a aplicação de um potencial. (b) Em cima, esquemático de bandas de energia do nanofio no escuro, indicando curvatura de bandas e uma consequente depleção na superfície do semiconductor. Em baixo, esquemático do fio representando adsorção de oxigênio na superfície do mesmo e a consequente região de depleção devido às cargas negativas. (c) Sob iluminação, lacunas são geradas e armadilhadas na superfície fazendo a zona de depleção diminuir. Retirada de [44].

Efeitos fotocondutivos em nanocristais de ZnO podem dar significativas informações quanto aos defeitos envolvidos em aprisionar portadores, bem como na relação de aspecto de nanoestruturas (superfície/volume). Conforme explicado por Bera *et al.* [86], o efeito fotocondutivo em nanocristais de ZnO é dividido em pelo menos

dois tempos de decaimentos a pressão atmosférica: um rápido, associado ao efeito de adsorção de oxigênio do ambiente e, outro lento, associado a armadilhas de portadores relacionadas a defeitos localizados na banda proibida. Ou seja, estamos atribuindo o decaimento a pelo menos dois tipos de processos físicos, desta forma, o decaimento pode ser modelado com dois termos exponenciais segundo a equação (5.10) abaixo:

$$I = I_0 + A \exp[-t / \tau_1] + B \exp[-t / \tau_2] \quad (5.9)$$

onde  $\tau_1$  e  $\tau_2$  representam as constantes de tempo rápida e lenta, respectivamente, envolvidas no decaimento.

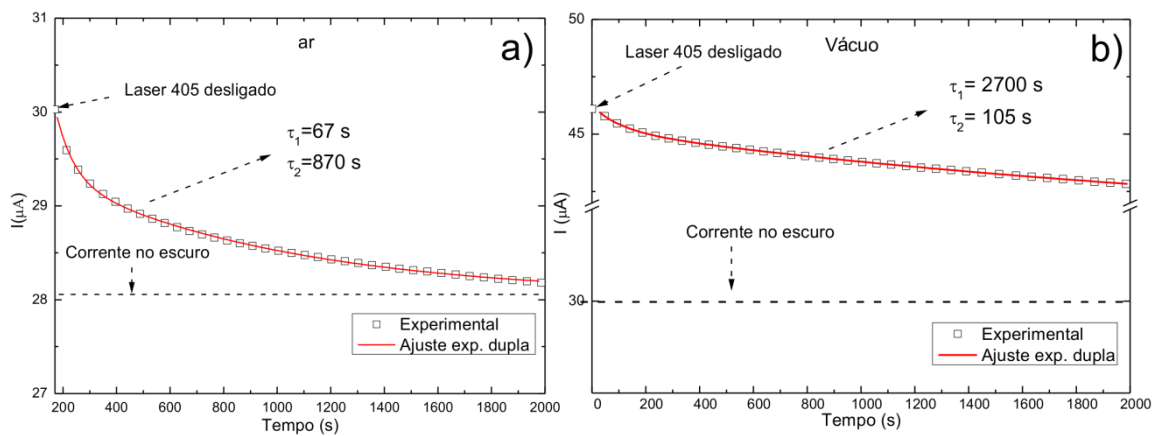


Figura 5.30: Medidas de fotocorrente de uma amostra de nanofios de ZnO. Em (A) mostramos os resultados realizados em pressão atmosférica (1 atm) e em (B) mostramos os resultados de fotocorrente a baixa pressão ( $<10^{-4}$  mbar). Em vácuo, o tempo de recuperação da corrente é muito maior do que aquele obtido para a amostra em pressão atmosférica conforme revelam os ajustes por dupla exponencial.

Conforme nossa análise de fotocondutividade demonstrada pela figura 5.30 acima, realizada a 1 atm e a pressão baixa ( $< 10^{-4}$  mbar), percebemos que o comportamento observado segue a análise por exponencial dupla descrita acima. Usando uma exponencial simples não é possível ajustar os dados da figura 5.30. Os tempos de decaimento seguem na tabela abaixo:

Tabela 5.5: Tempos de decaimentos extraídos com exponencial dupla dos resultados dos gráficos da figura 5.30.

A (1 atm)	B ( $<10^{-4}$ )
$\tau_1=67$ s	$\tau_1=2700$ s
$\tau_2=870$ s	$\tau_2=105$ s

O decaimento  $\tau_1$  atribuído em A tende a ser mais rápido do que o em B, o que pode ser entendido pela falta de oxigênio, devido à baixa pressão em B, responsável por capturar elétrons do fio e, conseqüentemente, criar uma zona de depleção próxima a superfície. Esse resultado está de acordo com outros da literatura [86]. Porém,  $\tau_2$  diminui de 870 s para 105 s quando medido em baixa pressão. Uma explicação pode ser que como não há praticamente oxigênio no ambiente para capturar elétrons dos fios, então, é possível que favorecemos o decaimento via defeitos, já que quando temos um ambiente rico em oxigênio, este é responsável pelo decaimento rápido da corrente gerada. Ou seja, aparentemente, invertemos o transiente rápido e lento nos dois modos de pressão estudados. Segundo Blood e Orton [87] o tempo característico de captura de portadores por níveis profundos desocupados em um semiconductor, depende basicamente da seção de choque ( $\sigma$ ), da velocidade térmica média ( $\langle v_{th} \rangle$ ) e da concentração de portadores livres, segundo a equação (5.10),

$$\tau = \frac{1}{\sigma \langle v_{th} \rangle n} \quad (5.10)$$

Em nossa análise de tempo de decaimento, conforme resumido na tabela 5.5, atribuímos a diferença no tempo de decaimento  $\tau_2$  à mudança na concentração de portadores livres ( $n$ ), já que a velocidade térmica e a seção de choque dos defeitos são as mesmas para ambos os casos estudados. No primeiro caso, em pressão ambiente, o tempo característico de captura pelos níveis profundos é mais alto devido a uma menor concentração de portadores livres (inclusive pelo efeito rápido da adsorção do oxigênio). No segundo caso, quando temos pressão baixa na câmara, a concentração de portadores é maior, ou seja, o tempo característico de captura diminui. Outro ponto fundamental é que a corrente de saturação no caso 2 (baixa pressão) é bem maior que no caso 1, indicando uma maior concentração de portadores livres, já que há pouco oxigênio no ambiente responsável pela captura de elétrons.

Na figura 5.31 a seguir, medimos a fotocorrente na mesma amostra de nanofios e verificamos uma diferença de aproximadamente 7% entre a corrente no escuro a pressão atmosférica (em preto) e a corrente no escuro a uma pressão  $<10^{-4}$  mbar (em vermelho). Esse resultado se mostra consistente, pois diminuindo a quantidade de oxigênio no ambiente, iremos diminuir a curvatura de bandas, bem como a região de depleção em

nanofios de ZnO. Ainda, mostramos que a corrente de saturação com o laser ligado em baixa pressão (quadrados vermelhos) é maior com menor pressão atmosférica, sendo consistente com a literatura [44].

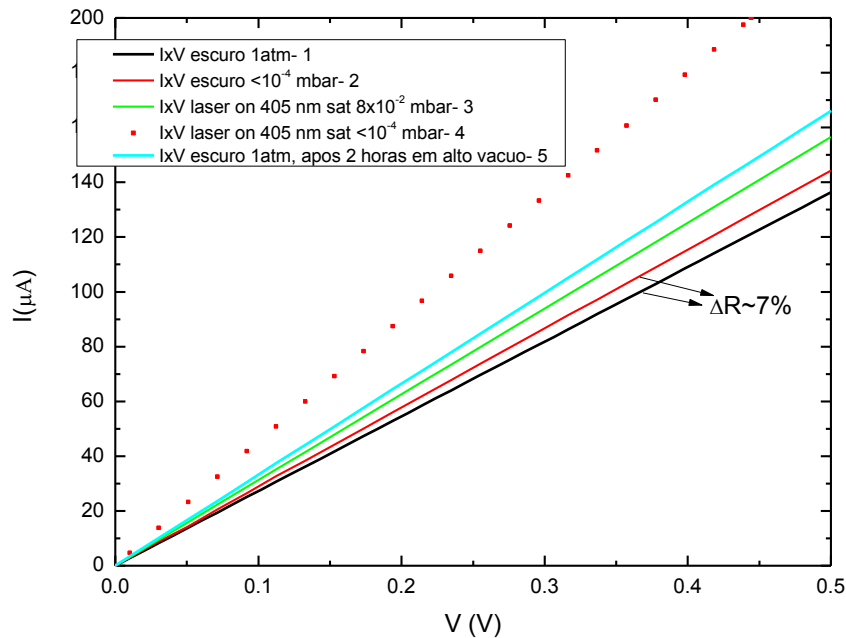


Figura 5.31: Curvas IxV de fotocorrente em diferentes pressões de uma amostra de nanofios de ZnO. Em preto (1) a 1 atm, linha vermelha (2) a  $10^{-4}$  mbar, em verde (3) laser ligado até atingir uma corrente de saturação em  $8 \times 10^{-2}$  mbar, quadrado vermelho (4) até atingir saturação em  $10^{-4}$  mbar e azul claro (5) condutividade no escuro após 2 horas em alto vácuo (retomando a condição de corrente no escuro na linha preta- 1).

Na figura 5.32 abaixo, sugerimos a partir de resultados de resistividade e de PL (que já foram mostrados na seção 5.3.2) que a concentração de oxigênio durante o crescimento de ZnO pode alterar níveis doadores (aumentando ou diminuindo). Dessa forma, o nível de Fermi se localiza em uma posição mais perto da banda de condução (mais dopado ou até mesmo entrando na banda de condução- semiconductor degenerado) que faz com que a banda óptica sofra um deslocamento para azul (maiores energias). Com isso, podemos encontrar um deslocamento no pico de emissão NBE por medida de PL mostrado novamente na figura 5.32 (C), bem como nas medidas IxV de amostras crescidas a diferentes temperaturas mostradas na figura 5.32 (A-B). Ou seja, as medidas de resistividade mostradas na figura 5.32 (A-B) sugerem um aumento na condutividade com o aumento da concentração de oxigênio, ainda que na figura 5.32 (A) a resistência medida para a amostra de 10% de  $O_2$  seja ligeiramente maior. Resultados encontrados



na literatura indicam que a mudança no pico NBE para mais altas energias pode ser atribuído ao efeito *Burstein-Moss* (efeito em que é responsável pela alta injeção em semicondutores, ou seja, o aumento do nível de Fermi até passar do mínimo da banda de condução- semicondutores degenerados) [43], [62].

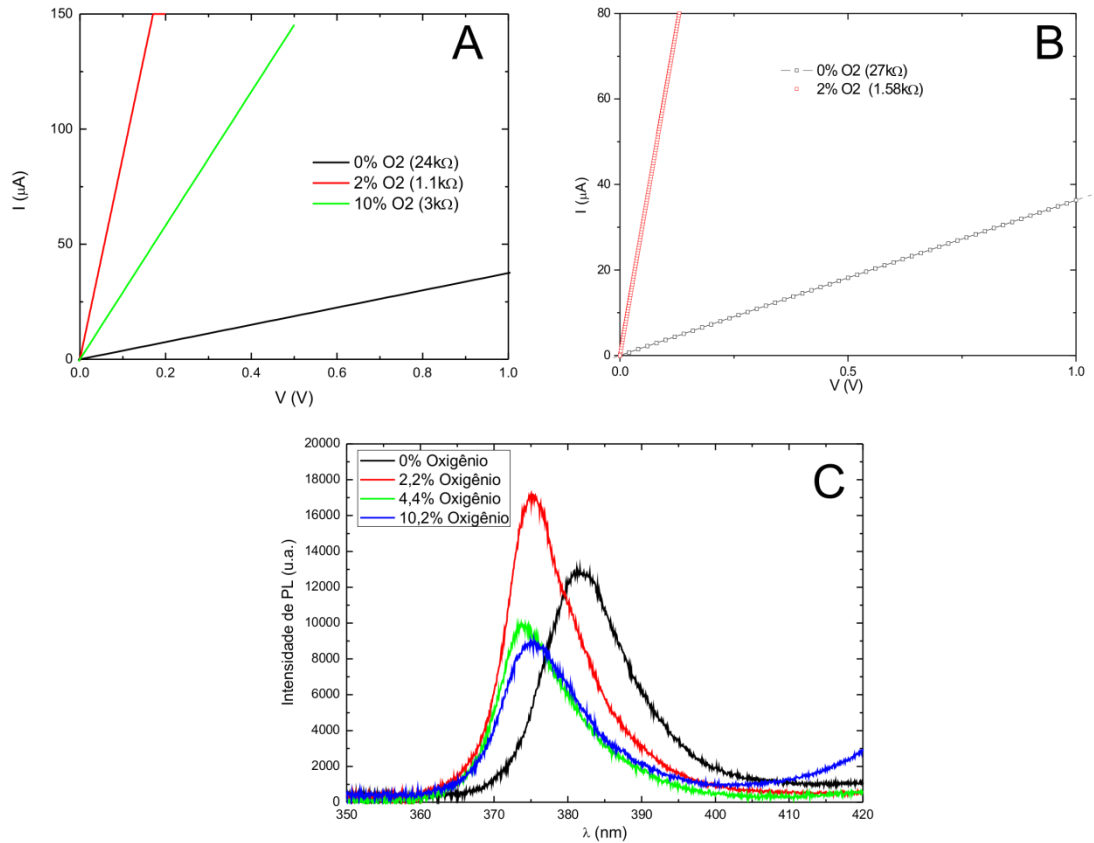


Figura 5.32: Possível correlação entre a resistividade e o deslocamento do pico NBE em nanofios de ZnO. Em (A,B) mostramos medidas  $I \times V$  de amostras crescidas a 0% O<sub>2</sub> (preto), 2% O<sub>2</sub> (vermelho) e 10% O<sub>2</sub> (verde). Em (C) espectros de PL mostrando em detalhe a região NBE. Ambas as medidas mostram estar de acordo entre condutividade e deslocamento do pico no UV.

Por último, mostramos o efeito da humidade e da concentração de oxigênio para uma possível aplicação a sensores. Para isso, usamos uma amostra crescida a 0% de oxigênio ( $\sim 30$  k $\Omega$ ) e aplicamos uma tensão DC de 1 V como mostramos no gráfico da figura 5.33 abaixo.

Quando iniciamos o bombeamento do sistema (bomba mecânica), observamos uma diminuição da corrente medida em aproximadamente 1,5% provavelmente devido a humidade presente no ambiente. O efeito da humidade já foi reportado por vários

autores, sugerindo que as moléculas de água funcionam como doadoras de elétrons para os fios de ZnO, ou seja, funcionam diminuindo a região de depleção [88], [89].

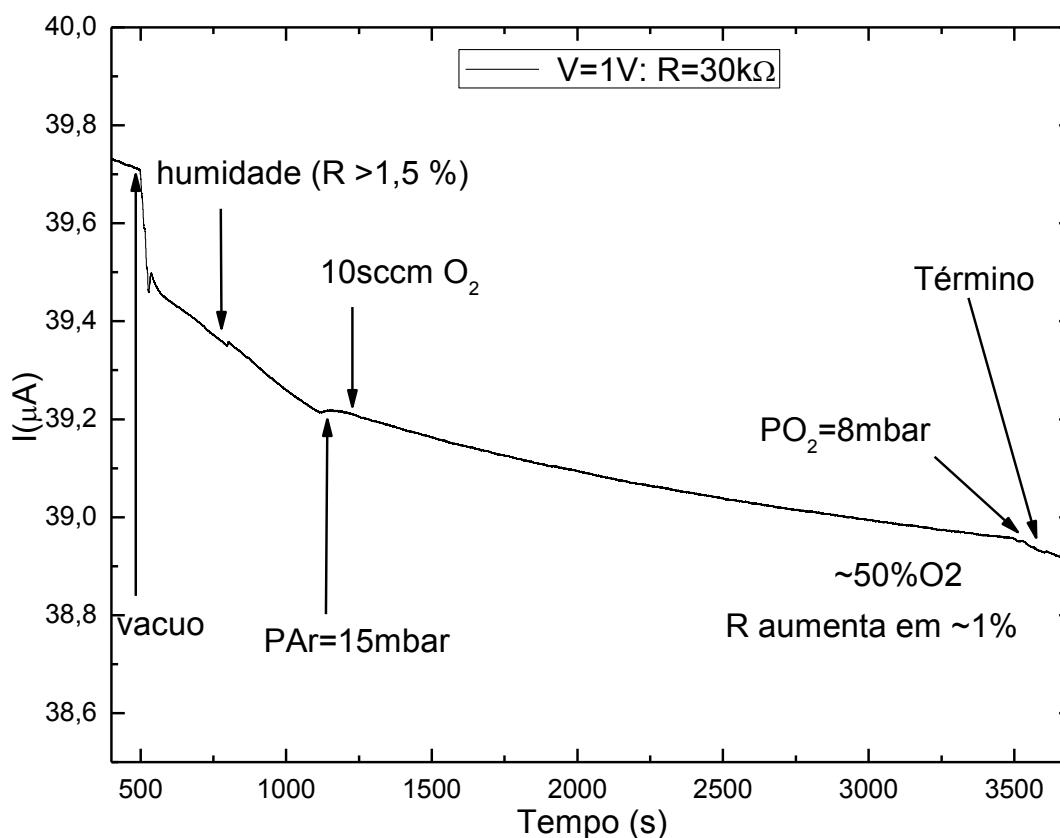


Figura 5.33: Medidas de corrente a tensão fixa em atmosfera controlada de uma amostra de nanofios de ZnO.

Ainda na figura 5.33 acima, aumentamos a pressão da câmara com argônio em  $t \sim 1100$  s até uma pressão de 15 mbar. Esse procedimento é mais eficaz para detectarmos quantidades de oxigênio que iremos introduzir posteriormente na câmara ( $t \sim 1200$  s), pois quanto menor a pressão mais difícil será para o nosso dispositivo detectar quantidades gasosas introduzidas. Portanto em  $t \sim 1200$  s, introduzimos 10 sccm de oxigênio como mostra o gráfico a seguir. Observamos que a corrente medida está decaindo gradativamente até  $\sim 39 \mu\text{A}$  em  $t \sim 3500$  s. O efeito observado é considerado pequeno (em torno de 1% para uma atmosfera com pressão total de  $\sim 23$  mbar), mas ainda assim o efeito existe. Se tivéssemos a possibilidade de simular um ambiente em torno de 1 atm, provavelmente conseguiríamos um efeito mais pronunciado, pois em 23 mbar a quantidade de moléculas ainda é pequena na câmara.

Por outro lado, mostramos anteriormente, na figura 5.31, em que diferenças de pressões altas (1atm e  $10^{-4}$  mbar) resultaram em apenas 7% de variação da condutividade em nosso sensor. Isso é um indicativo que devemos melhorar a fabricação de dispositivos sensores usando técnicas mais avançadas de nanofabricação que venham a permitir medidas mais individualizadas de nanofios de ZnO.

## 5.5 Processo de Microfabricação

A etapa de microfabricação, desenvolvida junto aos Laboratórios de Microeletrônica e Implantação Iônica tem como meta a fabricação de dispositivo sensor à base de nanofios de ZnO. O ponto crucial dessa etapa foi o desenvolvimento e otimização da técnica de litografia por micro-feixe iônico, através do uso de máscaras de PMMA sobre substratos de Si com camada superficial isolante de SiO<sub>2</sub>.

De modo geral, o trabalho apresentado propõe o desenvolvimento do sensor a partir do estudo de todas as etapas envolvidas, desde a síntese controlada de nanofios, passando pelo processo de preparação do substrato do sensor, contemplando a fabricação via litografia por micro-feixe iônico, bem como a disposição dos fios sobre os contatos elétricos e a medida em si da resistividade elétrica do sensor em ambientes gasosos controlados. A seguir, as principais etapas do processo de microfabricação do sensor são apresentadas:

### a. Preparação substrato Si <100> para o nanosensor

Esta etapa consiste basicamente em 3 partes: limpeza dos substratos, crescimento de um óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e deposição de um polímero, que será sensibilizado por feixe de íons no processo de litografia.

Apesar de usarmos o substrato apenas como base para o nosso nanosensor, a etapa de limpeza é de fundamental importância para retirar contaminantes e outras substâncias que venham a prejudicar a camada de SiO<sub>2</sub> que será crescida em seguida. Usaremos a limpeza padrão RCA e a solução 1 (4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1H<sub>2</sub>O<sub>DI</sub> : 1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Após a limpeza, oxidamos termicamente de forma controlada o substrato de silício. A oxidação utilizada foi assistida por H<sub>2</sub>O, a fim de acelerar o processo. Para finalizar a preparação de amostras, depositamos em cima do SiO<sub>2</sub> um filme polimérico de polimetil-metacrilato (PMMA), com peso molecular de 950k u.m.a. e uma espessura

de 80 nm. Nesta etapa utiliza-se o processo conhecido como *spin coating* a 4500 rpm, durante 45 s.

#### **b. Litografia por micro-feixe de íons (H<sup>+</sup>)**

Usando um padrão desenhado em um software gráfico, podemos fazer com que o e (uma das linhas do Implantador Iônico Tandetrom do Laboratório de Implantação da UFRGS) incida na amostra e sensibilize (altere o peso molecular do PMMA) as regiões do polímero definidas no desenho (fig. 5.34). As dimensões do feixe de prótons utilizadas podem ser variadas. Neste trabalho utilizou-se um feixe de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  e uma dose de irradiação, ou seja, acúmulo de cargas por área dado de  $0,1\text{pC}/\mu\text{m}^2$ , sendo a dose mais indicada para irradiar o PMMA.

#### **c. *Lift off* 1- revelação da etapa de litografia**

Após o micro-feixe incidir na amostra, precisamos certificar-nos se a etapa anterior foi bem sucedida. Para isto, mergulhamos a amostra em um solvente (água e álcool isopropílico) com a finalidade de remover a parte do polímero que foi exposta ao feixe. O revelador irá dissolver as regiões com menor peso molecular, as regiões danificadas pelo feixe incidente de prótons. Conseguimos visualizar esta etapa em um microscópio óptico (fig. 5.35).

Para evitar problemas futuros na retirada da máscara (polímero), é importante realizarmos um ataque químico usando ácido fluorídrico (HF) 1%. Isso ocasiona um *overcut* no óxido de silício, fazendo com que haja um espaço entre a máscara e o SiO<sub>2</sub> que, futuramente, será importante para a sua retirada com acetona, através do processo conhecido como *lift off*.

#### **d. *Lift off* 2- evaporação térmica de Ouro**

Esta etapa do processo usa uma evaporadora térmica do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS para depositar os contatos de ouro. O processo ocorre em alto vácuo de  $\sim 10^{-6}$  Torr em uma câmara, dentro da qual aplica-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos conectados a um cadinho de Molibdênio. O ouro dentro do cadinho é, então, aquecido e sublimado sobre a amostra. Nesta etapa, deposita-se uma camada de aproximadamente 40 nm de Au, suficiente para obtermos contato ôhmico.

### ***e. Lift off 3– retirada da máscara polimérica***

O processo de *lift-off* é responsável por retirar a máscara polimérica e, conseqüentemente, retirar o ouro depositado acima da máscara, que é indesejado para o nosso objetivo de fabricar o nanosensor. Tal processo é realizado em banho de acetona, podendo ser assistido por banho em ultrassom. Após essa etapa, o que resta, portanto, é somente o metal acima do óxido de silício nas regiões expostas pela litografia (figura 5.35 e figura 5.36).

### **f. Deposição dos nanofios de ZnO**

Para finalizar, os nanofios crescidos são removidos mecanicamente do substrato e dispersos em álcool isopropílico com assistência de ultrassom. Após, os fios são dispersos em cima da superfície do sensor, elaborado através das etapas descritas anteriormente.

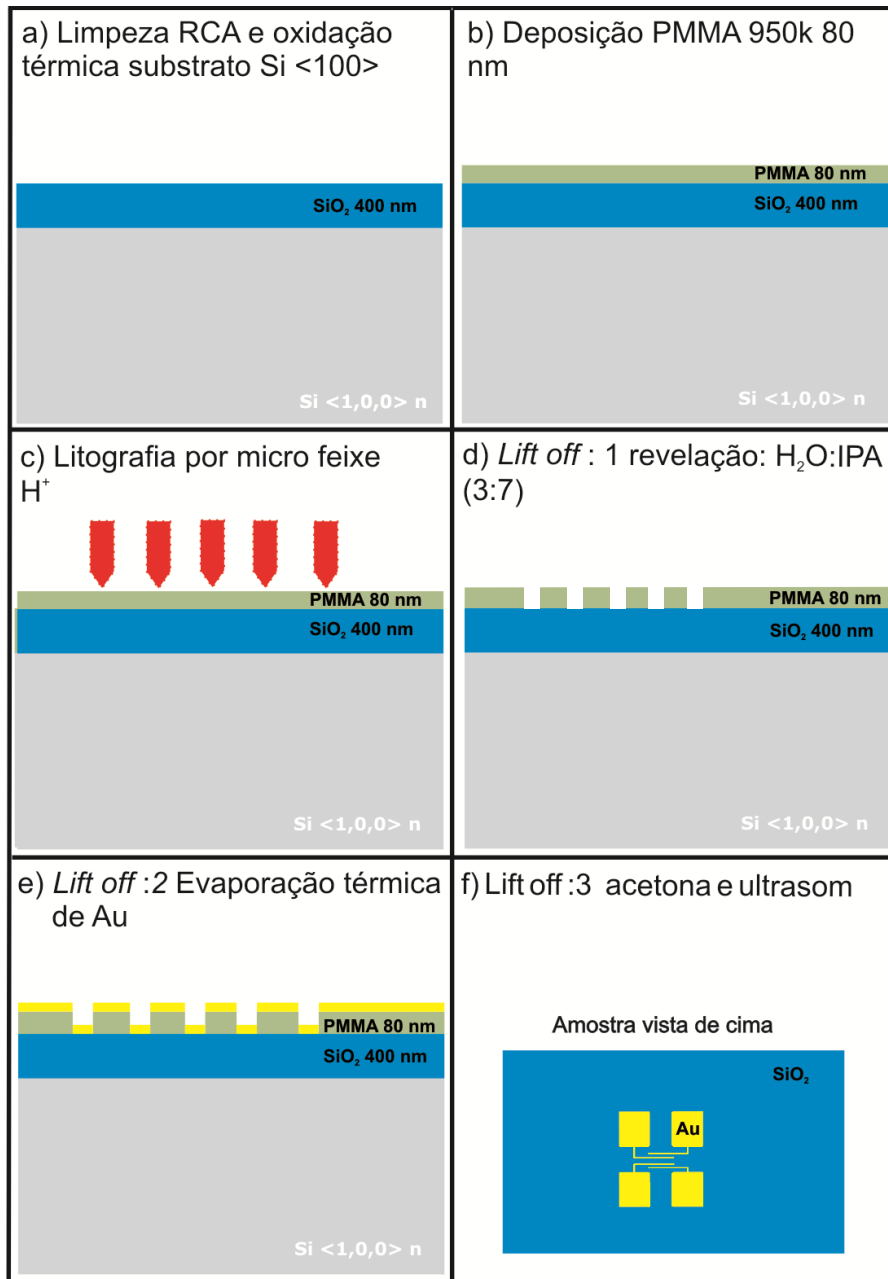


Figura 5.34: Esquema do processo de Microfabricação realizado pelo grupo adaptado da literatura. Passos de (a) até (f) foram realizados no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS, menos a etapa (c) que foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS e agora está sendo desenvolvida no LABNANO (CBPF, Rio de Janeiro).

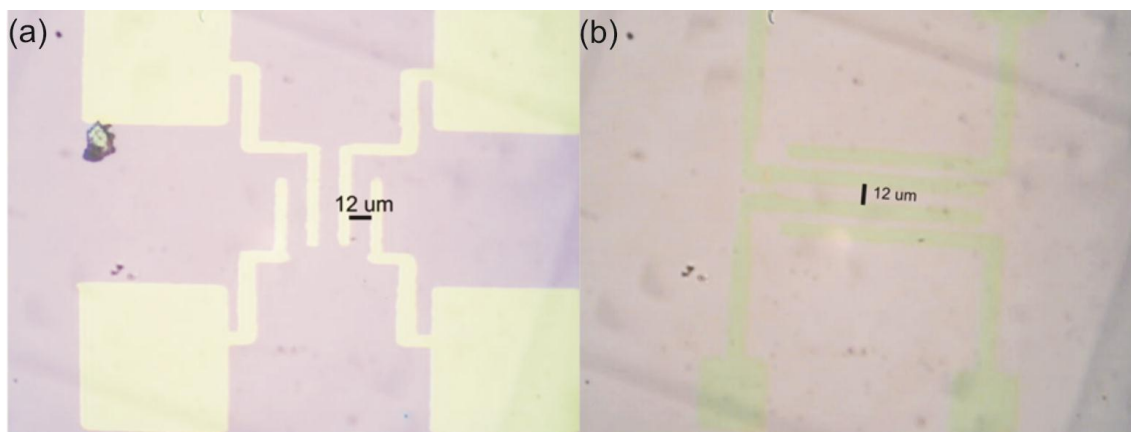


Figura 5.35: *Lift off* (a) resultado da exposição da amostra ao feixe de prótons seguida de revelação e (b) resultado da evaporação térmica de Au e retirada da máscara ficando apenas os contatos de Au.

Por último, apresentamos alguns resultados preliminares usando o sistema de nanolitografia em colaboração com o LABNANO do CBPF. Na figura 5.36 (A) mostramos uma micrografia de um contato após o processo de revelação (as dimensões de linha estão indicadas, bem como o perfil de intensidade obtido). Na figura 5.36 (B) é mesma amostra, porém, depois do processo de deposição de metal (Au) e do *lift off*. Observamos que nem todo o Au depositado foi retirado com a máscara polimérica (PMMA). O processo de litografia e fabricação de contatos ainda está sendo desenvolvido em colaboração com o CBPF com o objetivo de melhorarmos as medidas elétricas futuras.

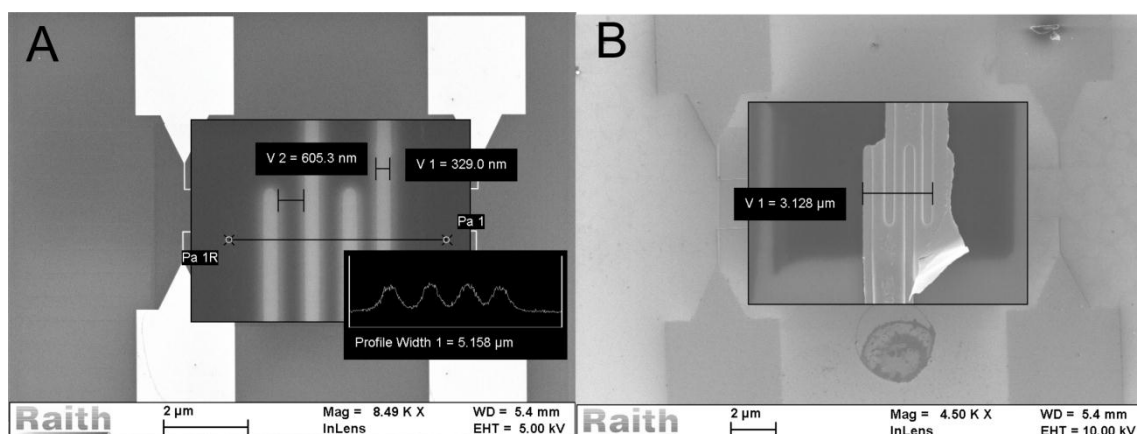


Figura 5.36: Litografias por feixe de elétrons usando o sistema *e-line* da Raith (A) resultado da exposição da amostra ao feixe de elétrons a 10 keV seguida de revelação em PMMA 950 k u.m.a. (B) Metalização com ouro após a etapa de revelação seguido de *lift off* em acetona. Note que ainda restou ouro após a retirada da máscara polimérica.

## 6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Em relação à epitaxia de cristais de óxido de zinco, mostramos que foram sintetizadas quatro principais tipos de nanoestruturas: paredes, folhas, fios e espaguete. Conseguimos obter um regime ideal de crescimento de nanofios, mostrando que são altamente cristalinos (parâmetros de rede conferem com os teóricos) através da análise de HRTEM e SAED (*Selected Area Electron Diffraction*). Mostramos ainda que a concentração de oxigênio na mistura Ar:O<sub>2</sub> influencia nos parâmetros de crescimento, ou melhor, na cinética da reação carbotérmica para dissociação de Zn e na posterior formação do cristal de ZnO. Ainda, a temperatura da zona central do reator térmico é um parâmetro importante que foi responsável por regular a quantidade de vapor de Zn metálico para o futuro crescimento. A pressão de deposição também foi otimizada para 2 mbar com o objetivo de obter nanofios menores para uma de nossas aplicações (sensores, conforme mostrado nas medidas elétricas e de fotoluminescência).

Com relação ao metal catalisador de Au utilizado no crescimento, observamos que o mesmo não se encontra na extremidade do fio de ZnO, conforme esperado em um processo de transporte VLS usual encontrado na literatura. Entendemos que precisamos estudar ainda mais os nossos resultados para termos uma conclusão mais definitiva. Entretanto, resultados de HRTEM e EDS indicam que o catalisador metálico está localizado na interface entre o substrato usado para a epitaxia e o ZnO. Através da análise do diagrama de fases Zn/Au, bem como de HRTEM preliminares, podemos supor que nem todo o catalisador metálico está sendo consumido pelo vapor de Zn no crescimento. Dessa forma, apenas uma pequena fração do filme metálico de Au muda para a fase líquida com a difusão de Zn no ambiente. Ou seja, pensamos que a maior parte do catalisador de Au nem participa no processo de crescimento e se mantém em fase sólida, uma vez que apenas uma pequena parcela participa efetivamente na epitaxia. Entendemos que essa explicação ainda está na fase de uma hipótese discutida pelo grupo na qual necessita de uma investigação mais complexa.



Destacamos também que o método de crescimento utilizado é simples e de baixo custo, quando comparado com métodos tais como MBE, PLD e MOCVD, cujos são bem difundidos na área de crescimento de cristais. Equipamentos de MBE e MOCVD custam na faixa de U\$ 1-2 milhões de dólares e, além disso, utilizam de gases venenosos, tornando-os desfavoráveis quando comparado a síntese de cristais de ZnO de alta cristalinidade obtida através do reator construído pelo grupo. Entretanto, técnicas como MBE e MOCVD oferecem um controle melhor ao crescimento de cristais, já que operam em pressões de deposições menores e oferecem um melhor controle dos gases precursores ao crescimento de nanocristais.

A caracterização por fotoluminescência mostrou uma relação entre o oxigênio usado no crescimento e sua influência nas características de emissão por defeitos profundos (emissão no visível). Mostramos que com 10% de oxigênio usado no crescimento, temos um máximo na banda de emissão no verde (2,4 eV). Com isso, a concentração de defeitos (C) aumenta para essas condições experimentais estudadas. Ainda, mostramos alguns resultados preliminares referentes ao recozimento em argônio a 500° C durante 1 h. Os resultados observados indicam que os defeitos responsáveis pela banda no visível diminuem, conforme análise por fotoluminescência. Porém, quando o tratamento térmico foi realizado em ambiente oxidante a amostra crescida com 10% de oxigênio continuou aumentando a banda de luminescência no visível e, as demais amostras (0% de oxigênio), diminuíram a banda de luminescência. Através de estudos teóricos propostos por Janotti *et al.* [14] foi proposto que mobilidade de vacâncias de zinco tanto em recozimentos posteriores quanto durante ao crescimento é alta mesmo em temperaturas baixas. Ainda, a energia de formação de vacâncias de zinco é baixa em atmosferas ricas em oxigênio. Portanto, nossos resultados estão de acordo com a literatura em que o principal pico de luminescência é devido a defeitos pontuais do tipo vacâncias de zinco.

A fotoluminescência a temperaturas criogênicas mostrou uma banda centrada em aproximadamente 1,7 eV aparecendo a partir de 150 K. Possivelmente, esse efeito é proveniente de um nível profundo doador que, inicialmente estava ocupado, e com a diminuição do nível de Fermi com relação ao fundo da banda de condução fica ativo para transições ópticas. Através de sua posição, próximo ao meio da banda proibida, sugerimos que é um nível tipo vacâncias de oxigênio.

Nas medidas de resistência a baixa temperatura em uma amostra particular não foi possível obter alguma informação quanto a um nível doador próximo a banda de condução via expressão de *Arrhenius*. Também não foi possível obter alguma conclusão sobre mecanismo de condução por *hopping* entre estados localizados na banda proibida. Porém, as medidas de fotocorrente demonstraram que o tempo característico de captura de portadores por níveis profundos altera segundo a pressão em que a amostra foi submetida.

As etapas de microfabricação, através do uso de litografia por micro-feixe iônico não se mostraram bem sucedidas. Observamos que o feixe incidente na amostra tem uma geometria elíptica, causando problemas nas etapas de litografia. Esses problemas relacionados à geometria do micro-feixe determinam padrões não uniformes na escrita direta no PMMA, causando problemas futuros para o *lift off* do metal. Todavia, conseguimos obter duas amostras com exposições bem sucedidas devido a condições de alinhamento melhores. Porém, entendemos que o alinhamento do micro-feixe não se mostrou repetitivo durante às inúmeras exposições realizadas. Já o processo de fabricação via feixe de elétrons (equipamento *e-line* Raith do CBPF, Rio de Janeiro) teve resultados preliminares bem mais interessantes e ainda estamos trabalhando para melhorar o processo. Essa etapa será muito importante para a caracterização elétrica futura dos nanofios produzidos pelo grupo.

Por fim, estudos envolvendo a dopagem tipo p dos nanofios de ZnO podem representar avanços importantes na utilização desses em diversas aplicações como sua aplicação na fabricação de junções p-n para eventuais dispositivos. Neste sentido, a dopagem ainda representa uma grande motivação atual pelo fato da dificuldade em ativar os sítios dopantes aceitadores. Uma iminente integração poderia ser realizada usando nanofios de ZnO crescidos em GaN, já que ambos materiais possuem um parâmetro de rede muito similar (1,8 % de casamento de rede) e energia de banda proibida muito próximas. Ainda, pretendemos estudar mais a síntese de ZnO em outros substratos tais como SiC e GaN, bem como outros tipos de nanofios como Si, Ge, GaN, etc.

Além disso, temos como perspectiva futura a análise da interface das nanoestruturas (folhas, espaguete, etc) crescidas através da técnica de HRTEM com o objetivo de entender os tipos de defeitos estruturais responsáveis pela mudança

morfológica. Isso será importante para entendermos os defeitos estruturais existentes no processo de crescimento, bem como obtermos um maior controle do mesmo como, por exemplo, entendendo a formação de centros de nucleações secundários que podem ser responsáveis pelo crescimento de outros tipos de nanoestruturas.

Estudos através de irradiações e implantações de íons estão sendo realizados no trabalho de Doutorado da colega Caroline Lisevski a fim de entender mais sobre a dinâmica de defeitos medido por fotoluminescência a temperatura variável. Estudos mais detalhados sobre o recozimento em diferentes atmosferas também estão sendo realizados. Ainda associado ao estudo de feixe de íons, podemos estender uma análise por MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*) em nanofios dispersos em substratos de Si com o objetivo de detectar diferenças de estequiometria na superfície do ZnO. Essa diferença de estequiometria é o que indica a presença de defeitos pontuais na superfície de cristais quase unidimensionais de ZnO. Lembramos que no IF- UFRGS, o grupo liderado pelo Professor Dr. Pedro Luís Grande têm grande experiência em análise de materiais por MEIS, podendo se tornar um atrativo para análises futuras.

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Jagadish and S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, 1st ed. Oxford, UK: Elsevier, 2006, pp. 1-589.
- [2] Sematech, “International Technology Roadmap For Semiconductors,” Austin, 2010.
- [3] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, “Large-band-gap SIC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 3, pp. 1363-1398, 1994.
- [4] Z. H. Chen, J. S. Jie, L. B. Luo, H. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee, “Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 34, p. 345502, Aug. 2007.
- [5] Q. Wan et al., “Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 18, pp. 3654-3656, 2004.
- [6] J.-in Hahm and C. M. Lieber, “Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 51-54, Jan. 2004.
- [7] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, “Detection of CO and O<sub>2</sub> Using Tin Oxide Nanowire Sensors,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 12, pp. 997-1000, 2003.
- [8] Y. W. Heo et al., “ZnO nanowire growth and devices,” *Materials Science and Engineering R*, vol. 47, pp. 1-47, 2004.
- [9] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim, DE: WILEY-VCH, 2009, p. 477.
- [10] P. Voguel, D., Krüger, P., “Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials,” *J. Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 14319-14319, 1995.
- [11] K. F. Brennan, *The Physics of Semiconductors: With Applications to Optoelectronic Devices*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

- [12] J. I. Pankove, *Optical Processes In Semiconductors*. New York: Dover Publications, Inc., 1971, pp. 1- 422.
- [13] C. Kittel, *Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 2005.
- [14] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, pp. 1-22, Oct. 2007.
- [15] L. Schmidt-mende and J. L. Macmanus-Driscoll, "ZnO – nanostructures, defects, and devices," *Materials Today Review*, vol. 10, no. 5, pp. 40-48, 2007.
- [16] A. J. Å and C. G. V. D. Walle, "New insights into the role of native point defects in ZnO," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, pp. 58-65, 2006.
- [17] K. H. Tam et al., "Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, no. 42, pp. 20865-71, Oct. 2006.
- [18] A. R. Hutson, "Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals," *Physical Review*, vol. 108, no. 2, pp. 222-230, 1957.
- [19] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, "Residual Native Shallow Donor in ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 2552-2555, 2000.
- [20] C. G. Van de Walle, "First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 8, pp. 3851-3879, 2004.
- [21] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. Van de Walle, "First-principles study of native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 61, no. 22, pp. 15019-15027, Jun. 2000.
- [22] J. G. Lu, P. Chang, and Z. Fan, "Quasi-one-dimensional metal oxide materials— Synthesis, properties and applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 52, no. 1-3, pp. 49-91, May 2006.
- [23] A. Kolmakov and M. Moskovits, "Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures," *Annual Review of Materials Research*, vol. 34, pp. 151-180, 2004.
- [24] C. Li, D. H. Zhang, and X. L. Liu, "In 2 O 3 nanowires as chemical sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 10, pp. 1613-1615, 2003.
- [25] W. I. Park, G.-chul Yi, M. Kim, and S. J. Pennycook, "Quantum Confinement Observed in ZnO/ZnMgO Nanorod Heterostructures," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 6, pp. 526-529, 2003.
- [26] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors," *Journal of Electroceramics*, vol. 7, pp. 143-167, 2001.

- [27] S. H. Dalal, D. L. Baptista, K. B. K. Teo, R. G. Lacerda, D. A. Jefferson, and W. I. Milne, "Controllable growth of vertically aligned zinc oxide nanowires using vapour deposition," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 4811-4818, 2006.
- [28] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth," *Applied Physics Letters*, vol. 4, no. 5, pp. 89-90, 1964.
- [29] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*. London, UK: Imperail College Press, 2004.
- [30] Y. H. Yang, Y. Feng, and G. W. Yang, "Experimental evidence and physical understanding of ZnO vapor-liquid-solid nanowire growth," *Applied Physics A*, vol. 102, no. 2, pp. 319-323, Jul. 2010.
- [31] B. Nikoobakht, S. Eustis, and A. Herzing, "Strain-Driven Growth of Zinc Oxide Nanowires on Sapphire: Transition from Horizontal to Standing Growth," *Journal Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 7031-7037, 2009.
- [32] Y. Wu and P. Yang, "Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 13, pp. 3165-3166, 2001.
- [33] U. S. Sias, "Estudo da Influência da Temperatura de Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais de Silício," Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2006.
- [34] G. Sombrio, "Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não Estequiométrico Depositado por Sputtering Reativo," Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2012.
- [35] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Liffshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. London: , 1981.
- [36] "Java Applet:," 2009. [Online]. Disponível: [http://www.matter.org.uk/tem/electron\\_scattering.htm](http://www.matter.org.uk/tem/electron_scattering.htm). [Acessado: 02-Out-2009].
- [37] A. M. B. Gonçalves, "Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos. Dissertação (Mestrado em Física)," UFMG, 2008.
- [38] A. M. Maliska, "Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.," Florianópolis, SC.
- [39] E. A. Costner, M. W. Lin, W.-lun Jen, and C. G. Willson, "Nanoimprint Lithography Materials Development for Semiconductor Device Fabrication," *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, pp. 155-180, 2009.

- [40] Raith, "Equipamento e-line nanolitografia.," 2012. [Online]. Disponível: [http://www.raith.com/?xml=solutions%7CLithography+%26+nanoengineering%7Ce\\_LiNE+plus](http://www.raith.com/?xml=solutions%7CLithography+%26+nanoengineering%7Ce_LiNE+plus). [Acessado: Dez-2012].
- [41] K. H. Park, S. Lee, K. H. Koh, R. Lacerda, K. B. K. Teo, and W. I. Milne, "Advanced nanosphere lithography for the areal-density variation of periodic arrays of vertically aligned carbon nanofibers," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 2, p. 024311, 2005.
- [42] P. Yang et al., "Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 12, no. 5, p. 323, May 2002.
- [43] M.-T. Chen et al., "Near UV LEDs made with in situ doped p-n homojunction ZnO nanowire arrays.," *Nano letters*, vol. 10, no. 11, pp. 4387-93, Nov. 2010.
- [44] C. Soci et al., "ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1003-1009, 2007.
- [45] H. T. Ng et al., "Growth of epitaxial nanowires at the junctions of nanowalls.," *Science*, vol. 300, no. 5623, p. 1249, May 2003.
- [46] C. Xu, M. Kim, S. Chung, and D.-eon Kim, "The growth and optical properties of ZnO nanowires at the junctions of nanowalls," *Solid State Communications*, vol. 132, pp. 837-840, 2004.
- [47] J. Y. Lao et al., "ZnO nanowalls," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 78, no. 4, pp. 539-542, Mar. 2004.
- [48] L. Liao et al., "Size dependence of gas sensitivity of ZnO nanorods, J," *Journal Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 1900-1903, 2007.
- [49] I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti, "Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires," *Physical Review B*, vol. 69, no. 24, p. 245401, Jun. 2004.
- [50] M.-W. Ahn et al., "Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 26, p. 263103, 2008.
- [51] A. B. Djurišić et al., "Defect emissions in ZnO nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 9, p. 095702, Mar. 2007.
- [52] B. Ha, H. Ham, and C. J. Lee, "Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O<sub>2</sub> and Ar annealing," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2453-2456, Oct. 2008.
- [53] C. Jin, H. Kim, K. Baek, and C. Lee, "Effects of coating and thermal annealing on the photoluminescence properties of ZnS/ZnO one-dimensional radial heterostructures," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 170, no. 1-3, pp. 143-148, Jun. 2010.

- [54] K. Subannajui et al., "ZnO Nanowire Growth : A Deeper Understanding Based on Simulations and Controlled Oxygen Experiments," *Crystal Growth & Design*, vol. 10, pp. 2-6, 2010.
- [55] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, and L. Zhang, "Zinc oxide nanostructures: morphology derivation and evolution.," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 42, pp. 19758-65, Oct. 2005.
- [56] M. Biswas, E. McGlynn, M. O. Henry, M. McCann, and A. Rafferty, "Carbothermal reduction vapor phase transport growth of ZnO nanostructures: Effects of various carbon sources," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 9, p. 094306, 2009.
- [57] A. B. Djurisić and Y. H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures.," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944-61, Aug. 2006.
- [58] H. Mh et al., "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers," *Science*, vol. 292, no. 5523, pp. 1897-1899doi101126/science1060367, 2001.
- [59] W. I. Park, Y. H. Jun, S. W. Jung, and G.-chul Yi, "Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 6, pp. 964-966, 2003.
- [60] U. Özgür et al., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [61] Z.-min Liao, H.-zhou Zhang, Y.-bo Zhou, J. Xu, and J.-min Zhang, "Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires," *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 4505-4509, 2008.
- [62] N. R. Yogamalar and A. Chandra Bose, "Burstein–Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide," *Applied Physics A*, vol. 103, no. 1, pp. 33-42, Feb. 2011.
- [63] C. Chandrinou, N. Boukos, C. Stogios, and a Travlos, "PL study of oxygen defect formation in ZnO nanorods," *Microelectronics Journal*, vol. 40, no. 2, pp. 296-298, Feb. 2009.
- [64] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 7, pp. 943-945, 2001.
- [65] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, and X. Y. Chen, "ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 34, no. 4, pp. 191-259, Jul. 2010.
- [66] W.-ki Hong et al., "Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors by surface passivation," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 313-314, pp. 378-382, Feb. 2008.



- [67] D. J. Gargas, H. Gao, H. Wang, and P. Yang, "High Quantum Efficiency of Band-Edge Emission from ZnO Nanowires," *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 3792-3796, Aug. 2011.
- [68] A. Janotti and C. Vandewalle, "New insights into the role of native point defects in ZnO," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, no. 1, pp. 58-65, Jan. 2006.
- [69] R. B. M. Cross, M. M. D. Souza, and E. M. Sankara Narayanan, "A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires.," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2188-92, Oct. 2005.
- [70] L. Quang, S. Chua, K. Pingloh, and E. Fitzgerald, "The effect of post-annealing treatment on photoluminescence of ZnO nanorods prepared by hydrothermal synthesis," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, no. 1, pp. 157-161, Jan. 2006.
- [71] X. Yang et al., "Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by metal-organic chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 252, no. 1-3, pp. 275-278, May 2003.
- [72] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. New York: John Wiley & Sons, 1971.
- [73] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. a. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10, p. 7983, 1996.
- [74] L. E. Greene et al., "Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 42, no. 26, pp. 3031-4, Jul. 2003.
- [75] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, "Exciton Spectrum of ZnO," *Physical Review*, vol. 143, no. 512-519, 1966.
- [76] B. K. Meyer et al., "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 241, no. 2, pp. 231-260, Feb. 2004.
- [77] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, and N. Usami, "Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 8, p. 1635, 2003.
- [78] D. Reynolds, D. Look, B. Jogai, C. Litton, G. Cantwell, and W. Harsch, "Valence-band ordering in ZnO," *Physical Review B*, vol. 60, no. 4, pp. 2340-2344, Jul. 1999.
- [79] V. V. Ursaki et al., "Photoluminescence of ZnO layers grown on opals by chemical deposition from zinc nitrate solution," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 19, no. 7, pp. 851-854, Jul. 2004.

- [80] J. Grabowska et al., "Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems: Limiting effects on device potential," *Physical Review B*, vol. 71, no. 11, pp. 1-7, Mar. 2005.
- [81] F. Tuomisto, K. Saarinen, and G. C. Farlow, "Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO," *Physical Review B*, vol. 72, pp. 1-11, 2005.
- [82] C. Ronning, C. Borschel, S. Geburt, and R. Niepelt, "Ion beam doping of semiconductor nanowires," *Materials Science & Engineering R*, vol. 70, no. 3-6, pp. 30-43, 2010.
- [83] A. Bera and D. Basak, "Pd-nanoparticle-decorated ZnO nanowires: ultraviolet photosensitivity and photoluminescence properties.," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 26, p. 265501, Jul. 2011.
- [84] Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, and T. H. Wang, "Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 26, pp. 6389-6391, 2004.
- [85] Y.-J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, and C. Gu, "Hopping conduction in single ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, pp. 746-749, Jun. 2005.
- [86] A. Bera and D. Basak, "Role of defects in the anomalous photoconductivity in ZnO nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 16, p. 163119, 2009.
- [87] P. Blood and J. W. Orton, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*. Academic Press, London, 1992. London, UK: Academic Press, 1992.
- [88] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, and L. Luo, "Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor," *Applied Surface Science*, vol. 242, no. 1-2, pp. 212-217, Mar. 2005.
- [89] S.-po Chang, S.-jinn Chang, C.-yuan Lu, and M.-ju Li, "A ZnO nanowire-based humidity sensor," *Superlattices and Microstructures*, vol. 47, no. 6, pp. 772-778, 2010.