

**Propriedades Eléctricas e Fotoeléctricas de Nanofitas de SnO<sub>2</sub>.**

Emilson Ribeiro Viana Junior

Fevereiro de 2014

EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR

**Propriedades Elétricas e Fotoelétricas de  
Nanofitas de SnO<sub>2</sub>.**

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS  
GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de  
DOUTOR EM FÍSICA.

Área de concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez (UFMG)

Coorientadores: Prof. Dr. Geraldo Mathias Ribeiro (UFMG)

Prof. Dr. Alfredo Gontijo de Oliveira (UFMG)

Departamento de Física - ICEX - UFMG

Fevereiro de 2014



Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Caixa Postal 702  
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3409 5637  
(xx) (31) 3409 5633  
Fax (xx) (31) 3409 5688  
(xx) (31) 3409 5600  
e-mail [pgfisica@fisica.ufmg.br](mailto:pgfisica@fisica.ufmg.br)

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 260ª TESE DE DOUTORADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR Emilson Ribeiro Viana Junior**, orientado pelo professor Juan Carlos González Perez e co-orientado pelos Professores Alfredo Gontijo de Oliveira e Geraldo Mathias Ribeiro, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**. Às 9:00 horas do dezessete de fevereiro de dois mil e quatorze, na sala 4128 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Juan Carlos González Perez** (Departamento de Física/UFMG), **Alfredo Gontijo de Oliveira** (Departamento de Física/UFMG), **Geraldo Mathias Ribeiro** (Departamento de Física/UFMG), **Simone Silva Alexandre** (Departamento de Física/UFMG), **Franklin Massami Matinaga** (Departamento de Física/UFMG), **Ihosvany Camps Rodriguez** (Departamento de Física/UNIFAL), **Marcelo Ornaghi Orlandi** (Instituto de Química/UNESP) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **Emilson Ribeiro Viana Junior** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Propriedades Elétricas e Fotoelétricas em Nanofitas de SnO<sub>2</sub>**". Às 14:30 horas do mesmo dia, o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos, seguida de arguição pela Comissão Examinadora. A seguir a Comissão Examinadora se reuniu reservadamente e, após discussão, elaborou o parecer final que conclui pela aprovação da tese.

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2014.

Prof. Juan Carlos González Perez  
Departamento de Física – UFMG  
Orientador

Prof. Simone Silva Alexandre  
Departamento de Física - UFMG

Prof. Franklin Massami Matinaga  
Departamento de Física - UFMG

Prof. Ihosvany Camps Rodriguez  
Departamento de Física - UNIFAL

Prof. Alfredo Gontijo de Oliveira  
Departamento de Física – UFMG  
Co-orientador

Prof. Geraldo Mathias Ribeiro  
Departamento de Física – UFMG  
Co-orientador

Prof. Marcelo Ornaghi Orlandi  
Instituto de Química - UNESP

Candidato

# Índice

|   |        |
|---|--------|
| <b>i. Ata de Defesa da Tese</b> .....   | pág.03 |
| <b>ii. Agradecimentos</b> .....   | pág.06 |
| <b>1. Resumo</b> .....  | pág.08 |
| <b>2. Abstract</b> .....  | pág.09 |
| <b>3. Introdução</b> .....  | pág.11 |
| 3.1. Motivação e o principal problema a ser tratado.....                          | pág.11 |
| 3.2. Óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ).....                                     | pág.12 |
| 3.3. Estrutura cristalina do óxido de estanho.....                                | pág.13 |
| 3.4. Estrutura eletrônica do óxido de estanho.....                                | pág.14 |
| <b>4. Condução Elétrica em materiais semicondutores</b> .....                     | pág.15 |
| 4.1. Modelo de Drude para metais.....   | pág.15 |
| 4.2. Condução elétrica DC.....  | pág.16 |
| 4.3. Materiais semicondutores: <i>tipo-n, tipo-p</i> .....                        | pág.18 |
| 4.3.1. Estrutura de bandas.....   | pág.18 |
| 4.3.2. Concentração de portadores e o nível de Fermi.....                         | pág.21 |
| 4.3.3. Impurezas doadoras e aceitadoras.....                                      | pág.23 |
| <b>5. Transistor de Efeito de Campo</b> .....                                     | pág.24 |
| 5.1. Introdução.....  | pág.24 |
| 5.2. Transistor de efeito de campo de nanofitas isoladas.....                     | pág.26 |
| 5.3. Cálculo da capacitância de um transistor.....                                | pág.28 |
| 5.3.1. Capacitância de cilindros dielétricos ideais.....                          | pág.28 |
| 5.3.2. Capacitância de cilindros dielétricos não-ideais.....                      | pág.29 |
| 5.4. Cálculo da densidade de portadores e da mobilidade.....                      | pág.32 |
| <b>6. Métodos Experimentais</b> .....   | pág.33 |
| 6.1. Crescimento das nanofitas.....   | pág.33 |
| 6.2. Caracterização estrutural e morfológica das nanofitas.....                   | pág.37 |
| 6.2.1. Medidas de difração de raio-X.....   | pág.37 |
| 6.2.2. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão.....                      | pág.38 |
| 6.2.3. Medidas de microscopia eletrônica de varredura.....                        | pág.40 |
| 6.2.4. Medidas de microscopia de força atômica.....                               | pág.41 |
| 6.3. Preparação de dispositivos FET de nanofitas isoladas de $\text{SnO}_2$ ..... | pág.43 |
| 6.3.1. Preparação de amostras em ambiente de sala limpa.....                      | pág.43 |
| 6.3.2. Litografia ótica.....  | pág.44 |
| 6.3.3. Preparação dos dispositivos FET.....                                       | pág.45 |

|  |        |
|--|--------|
| <b>7. Caracterização elétrica dos dispositivos FET de SnO<sub>2</sub></b> .....            | pág.47 |
| 7.1. Montagem Experimental.....  | pág.47 |
| 7.2. Medidas $I_{ds}(V_{ds})$ em função da temperatura e da tensão de <i>gate</i> ....     | pág.47 |
| 7.3. Medidas $I_{ds}(V_g)$ em função da temperatura.....                                   | pág.49 |
| 7.4. Medidas da resistividade em função da temperatura.....                                | pág.50 |
| <b>8. Modelos de transporte elétrico</b> .....   | pág.51 |
| 8.1. Condução elétrica termicamente ativada.....   | pág.51 |
| 8.2. <i>Hopping</i> de primeiros vizinhos.....   | pág.52 |
| 8.3. <i>Hopping</i> de alcance variável de Mott.....                                       | pág.53 |
| 8.4. <i>Hopping</i> de alcance variável de Efros-Shklovskii.....                           | pág.54 |
| 8.5. Resultados experimentais e análises.....  | pág.55 |
| <b>9. Transição Metal-Isolante</b> .....   | pág.59 |
| 9.1. Introdução a transição metal-isolante.....  | pág.59 |
| 9.2. Resultados experimentais e análises.....  | pág.60 |
| <b>10. Transporte Elétrico Quantizado</b> .....  | pág.65 |
| 10.1. Condução quantizada.....   | pág.66 |
| 10.2. Modelo teórico de um <i>quantum well wire</i> .....                                  | pág.67 |
| 10.3. Resultados experimentais e análises.....   | pág.68 |
| <b>11. Fotocondutividade e Espectroscopia de fotoluminescência</b> .....                   | pág.72 |
| 11.1. Medidas experimentais da fotoluminescência.....                                      | pág.73 |
| 11.2. Fotocondutividade Persistente.....   | pág.76 |
| 11.3. Adsorção e Dessorção de oxigênio no SnO <sub>2</sub> .....                           | pág.76 |
| 11.4. Resultados experimentais e análises.....   | pág.77 |
| <b>12. Conclusões</b> .....  | pág.83 |
| <b>13. Perspectivas</b> .....  | pág.85 |
| <b>14. Referências</b> .....   | pág.86 |
| <b>Anexo I: Cálculo dos parâmetros dos mecanismos de condução por <i>hopping</i></b> ..... | pág.91 |
| <b>Anexo II: Litografia Ótica utilizando <i>LaserWriter</i></b> .....                      | pág.93 |
| <b>Anexo III: Produções Científicas</b> .....  | pág.97 |

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, mesmo que agradecer a Ele seja meio incomum na comunidade científica. A Física estuda a Natureza, e até que se prove o contrário, tudo foi criado por Ele.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Leila e Emilsão, pelo amor e apoio incondicional, pelas alegrias, pelas brigas, pelos ensinamentos, por sempre me mostrar qual é o caminho certo, mas deixando que eu escolhesse qual seguir. Se hoje realizo um sonho, de ser Doutor em Física, é graças à dedicação e disponibilidade de vocês. Vocês são TUDO para mim, Te Amo!

Um Te Amo gigante para minha futura esposa, Ísis (xuxuzinha). Além de linda, educada, inteligente ainda é paciente para me agüentar há mais de 7 anos. Num futuro próximo (2015) estaremos casados e quem sabe em breve com filhinhos... Aproveitando o momento, gostaria de agradecer a minha sogra, meu sogro, cunhada e cunhado por sempre me acolherem como um filho.

Gostaria de agradecer as minhas irmãs: Vanessa, Mary, Vivi e Lavínia, quatro das mulheres mais chatas do planeta, mas que no fundo morrem de amor e ciúmes por mim (a recíproca é verdadeira)! Um beijão para minha sobrinha linda, Duda, e um abraço pro meu cunhado, Daniel. E para minha família em geral: tios, tias, primos, primas, agregados e agregadas... É muito bom ter vocês na minha vida!

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez, Prof. Dr. Geraldo Mathias Ribeiro e Prof. Dr. Alfredo Gontijo de Oliveira. Agradeço por me ensinarem a como ser um pesquisador, por confiarem no meu trabalho, por estarem presentes diariamente na minha formação e por acreditarem nesse projeto. Ao longo desses quatro anos, estivemos juntos em todos os momentos, desde a preparação das amostras até a redação dos artigos. Sempre fui instruído da melhor forma possível e sempre tive respostas rápidas para as inúmeras dúvidas que tive. Além disso, agradeço formalmente o Prof. Juan por ceder (compulsóriamente, kkk) o seu gabinete durante esse último ano, a esse estudante que outrora fora “expulso” da sala dos alunos por “falar alto demais”.

Gostaria de agradecer a comissão examinadora, os professores: Prof. Dr. Franklin Massami Matinaga e a Prof. Dr. Simone Silva Alexandre (DF-UFMG), Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez (DF-UNIFAL), e Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi (Instituto de Química-UNESP), pelos bons questionamentos, por uma defesa rígida porém justa, e pelas sugestões para esse trabalho.

Um salve para galera do “Cerveja Infinita”: Igor, Chicão, Lucão, Dudu, Danilão, Pedol, Ronan (Aaronan), Marculino, Minhoca, Brunão, Paizão, Vitin, Trow, Brenin, Kleiton, Magrelo, Thales, Daniel TelexFree, Edivardo, The Lion, Rogerin, Rodrigo Nicolas Careca, Valadox, Vadin, Arthurzin, Diego Exterminator, Carol, Cacá, Paty, Patrícia, Kênia, Luiza, Marianinha, Luana, Mandinha, Ju, Luciana, Pri, Ana Paula, Paloma e agregados. Principalmente pelas festinhas no Sítio do Aaronan e pelas idas ao Mano’s. Parceria é Mato!

Gostaria de agradecer ao meu professor Prof. Nataniel Barbosa e aos amigos do Taekwondo. Com esses treinos tento manter uma forma, menos redonda possível, só que na verdade os treinos mantêm principalmente a minha mente sã e equilibrada.

Gostaria de agradecer a todos os amigos da Física principalmente: Diogão, Rabelo, Wendell, Gui, Samuca, Babi, Dudu, Breno, Markin, Diego, Pri, Kaká, Lidinha, Regi, Lígia, Mangos, Massote, Grasiano, Baiano, Camila, Ivete, Jaque, Rosinha, Livinha, Mariana, Ana Paula Barboza, Bretas, Lôra, Gustavo, Guga, Felipe, Alex, Ananias, Ingrid, Tauanne, Bruno, Thiago, Viçosa, Dudu Nery, Carlitos, Pablito, Samir, Érico, Tutu, Davi, Júlia, Márioooo, Costela, Alana, Mederão, Diego Piauí, Rogerin Maluco, Arturo, Henrique, Gaúcho, Angélica, Lobão, Bárbara’s, Eliel, Ferrari, Dani, Gláucia, Mandinha, Monsieur, Helena, Bruna ... Um agradecimento especial pro Wendell, Diogão, Romero, Lôra, Dudu Nery, Campô e Stephan por assistir as prévias do meu seminário e fazer comentários mais do que pertinentes.

Gostaria de agradecer também aos professores responsáveis por manter a Sala Limpa, e principalmente aos amigos Pádua e Alex, por toda a ajuda nesse projeto e pelo treinamento em Litografia Ótica em ambiente Sala Limpa.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## 1. Resumo

Essa tese trata do estudo das propriedades elétricas e fotoelétricas de nanofitas isoladas de óxido de estanho,  $\text{SnO}_2$ . Para a realização desse trabalho, nanofitas de  $\text{SnO}_2$  foram crescidas pelo método vapor-líquido-sólido. Utilizando-se técnicas de litografia ótica foram fabricados transistores de efeito de campo de nanofitas isoladas com a finalidade de estudar seu transporte elétrico em diversas condições de temperatura, iluminação e atmosferas.

Inicialmente estudamos a morfologia e estrutura cristalina das nanofitas utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia de Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raios-X. Após essa caracterização básica foram fabricados os dispositivos.

O transporte elétrico das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  foi estudado através de medidas, no escuro, da resistividade em função da temperatura. Diferentes modelos de condução foram utilizados para analisar os dados experimentais em várias faixas de temperatura: transporte termicamente ativado nas bandas de condução e valência, transporte por saltos entre primeiros vizinhos em bandas de defeitos e finalmente transporte por saltos de alcance variável em bandas de defeito. Através desses estudos mostramos que ainda que as nanofitas apresentem dimensões nanométricas da seção transversal, o que poderia sugerir que o transporte é unidimensional, em termos da condução por saltos nas bandas de defeitos as nanofitas de  $\text{SnO}_2$  se comportam como um sistema tridimensional.

A condutividade das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  foi também medida sob iluminação ultravioleta, variando-se a temperatura da amostra de 400 K até 4 K. Calculamos que a densidade de cargas foto-induzidas na nanofita pela luz UV é tão alta, acima de 150 K, que ultrapassa a densidade crítica de Mott e a nanofita transita do estado isolante ou semicondutor para o estado metálico. Experimentalmente observamos a transição metal-isolante a 240 K. A observação dessa transição nessas nanoestruturas mostra o potencial delas para aplicações em novos tipos de dispositivos eletrônicos. Esse fenômeno é resultado do elevado grau de desordem nas nanofitas.

O efeito da quantização da condutividade na banda de condução foi observado nas nanofitas de  $\text{SnO}_2$  através de oscilações na curva característica da corrente de dreno em função da tensão de porta do transistor, a baixas

temperaturas. O confinamento quântico dos elétrons criou sub-bandas de energia, que são sucessivamente preenchidas quando variamos o nível de Fermi no material através do aumento ou diminuição a tensão da porta. A separação energética máxima entre as sub-bandas observadas foi estimada em 5,5 meV, o que está de acordo com resultados experimentais e a dependência térmica das oscilações que desaparecem para temperaturas acima de 50 K.

A fotocondutividade nas nanofitas de SnO<sub>2</sub> foi estudada em função da temperatura e para diferentes atmosferas: ar, hélio e vácuo. As nanofitas apresentam um grande e rápido aumento da condutividade elétrica quando submetidas à iluminação ultravioleta. Esse efeito cresce quando diminuimos a temperatura ou a concentração de oxigênio no ambiente. Porém, quando a luz UV é desligada, a fotocorrente decai lentamente com tempos característicos da ordem de horas, o que caracteriza o efeito da Fotocondutividade Persistente. Esse feito foi explicado através dos fenômenos de absorção e dessorção de oxigênio molecular na superfície da fita. A dependência térmica da Fotocondutividade Persistente foi explicada através da ativação térmica de um buraco de um nível aceitador  $E_A$  para a banda de valência, com uma energia de ativação de 230 meV.

## 2. Abstract

A study of the electrical and photoelectrical properties of isolated SnO<sub>2</sub> nanobelts is presented in this theses. The nanobelts were grown by the vapor-liquid-solid method and, by using optical lithography, were fabricated field-effect-transistors in order to study the nanobelt's electrical transport in different temperatures and atmospheric conditions.

At first, the morphology and crystal structure of the nanobelts were studied by Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy, Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction. Then, devices of isolated nanobelts were fabricated.

The electrical transport of individual nanobelts was measured in darkness by measuring the resistivity as a function of temperature. Several models were used to analyze the experimental data in different temperature regions: thermally activated conduction in the conduction band, nearest-neighbor

hopping conduction in a defect band and variable range hopping conduction in a defect band. Through these studies it was possible to show that despite to the expected 1D transport in this thin nanostructures, the nanobelts behave as a three-dimensional system from the hopping conduction point of view.

The conductivity of the nanobelts was also measured as a function of temperature under ultra-violet illumination. Calculations of the photo-induced charge density is so high that for temperatures higher than 150 K it exceed the Mott critical density and the nanobelt transit from the insulating or semiconducting state to the metallic state. This metal-insulator transition was experimentally observed at 240 K. The observation of this transition demonstrate the potential of these nanostructures for applications in new kind of electronic devices. This phenomena was attributed to the large degree of disorder in the nanobelts.

The effect of the quantization of the conduction in the conduction band of was observed in the nanobelts trough oscillations in the source current vs. gate voltage curve of the transistors, at low temperatures. The quantum confinement of electrons creates energy sub-bands that are filled by changing the Fermi level in the material with the gate voltage. A maximum energy separation of 5.5 meV was estimated between the sub-bands, in agreement with the flattening of the current oscillations for temperatures above 50 K.

The photoconductivity of SnO<sub>2</sub> nanobelts was measured as a function of temperature and in different atmospheres: air, helium, vacuum. Under ultraviolet illumination it was observed a fast and strong enhancement of the photoconductivity. This effect is enhanced at low temperature and low oxygen concentrations in the atmosphere. When the light is turned off the induced photocurrent slowly decays with lifetimes up to several hours, characterizing the Persistent Photoconductivity effect. This effect was explained in terms of the adsorption and desorption of molecular oxygen at the surface of the nanobelts. The temperature dependence of the persistent photoconductivity was explained in terms of the thermal activation of holes from a shallow acceptor to the valence band of the material, with activation energy of 230 meV.

### 3. Introdução

#### 3.1. Motivação e o principal problema a ser abordado

Fenômenos físicos novos e aplicações interessantes, essencialmente de natureza quântica, aparecem quando se reduz as dimensões dos dispositivos a escalas nanométricas. Durante a década passada, rupturas tecnológicas ocorreram ao lidarmos com esse tipo de sistemas. Dentre os temas prioritários, sistemas unidimensionais (1D), na forma de nanofios e de nanofitas (fios e fitas de dimensões nanométricas) foram estudados em diversos materiais. Nesse conjunto, nanofios e nanofitas de óxidos metálicos têm destaque significativo. Relevantes resultados foram obtidos em estudos científicos e tecnológicos, de confinamento quântico, aplicações em nanoeletrônica e optoeletrônica, transistores de efeito de campo, sensores de gases e outros. Apesar de existirem alguns trabalhos já publicados, as propriedades fundamentais dos mecanismos de condução elétrica dos nanofios e nanofitas, ainda não são suficientemente claras. Foi com o objetivo de contribuir nessa área que nos propusemos trabalhar com as nanofitas de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ).

Nesse trabalho estudamos as propriedades elétricas e fotoelétricas de nanofitas semicondutoras de  $\text{SnO}_2$  crescidas pelo método vapor-líquido-sólido (VLS), utilizando transistores de efeito de campo elétrico (*Fiel Effect Transistor*, FET) de uma única nanofita fabricados por litografia ótica.

Estamos interessados em correlacionar os resultados de medidas experimentais de transporte elétrico e óticas com as características das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  para:

- determinar os tipos de defeitos formados no processo de crescimento, suas energias de ativação e concentrações;
- aumentar o conhecimento sobre a estrutura eletrônica do material;
- determinar os mecanismos de condução dominantes para os regimes de altas e baixas temperaturas, e as temperaturas de transição entre eles;
- determinar as mudanças na mobilidade e na condutividade elétrica dos portadores sob efeito de iluminação com luz ultravioleta, para diversos ambientes (vácuo, ar e hélio).

As propriedades fundamentais, relacionadas aos mecanismos de condução elétrica nesses materiais não são completamente entendidas, talvez por

dificuldades intrínsecas de trabalharmos com materiais na escala nanométrica, tais como:

- obtenção de bons contatos elétricos ôhmicos;
- produção de transistores de efeito de campo (FET) robustos;
- deteriorização dos dispositivos devido ao contato com a atmosfera;
- reprodutibilidade de resultados.

### 3.2. Óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>)

O SnO<sub>2</sub> é denominado um óxido metálico semiconductor de banda larga com uma energia da banda proibida (*gap*) de  $E_g = 3,60$  eV a temperatura ambiente [Agekyan,1977] [Robertson,1984], o que o tornaria praticamente um isolante elétrico, na ausência de defeitos intrínsecos. Porém, o SnO<sub>2</sub> apresenta naturalmente, uma dopagem não-intencional do *tipo-n*, que geralmente é associada a defeitos causados por vacâncias de oxigênio [Agekyan,1977]. A massa efetiva dos elétrons é de  $m^* \approx 0,30m_0$  [Button,1971], sendo  $m_0 = 9,31 \times 10^{-31}$  kg a massa do elétron em repouso.

Na forma nanoestruturada trata-se de um semiconductor importante para aplicações tecnológicas por causa das suas propriedades eletrônicas e ópticas peculiares, induzidas pela baixa dimensionalidade e conseqüentemente, por sua alta relação superfície/volume.

Na forma de nanofios, nanofitas e nanobastões, SnO<sub>2</sub> apresenta inúmeras aplicações tecnológicas, tais como: sensores de gás de CO [Kolmakov,2003], NO<sub>2</sub> [Cominni,2005], O<sub>2</sub> [Ramirez,2007]; de etanol [Chen,2005] [Cominni,2005] e de umidade [Ramirez,2007]. Todos se baseiam nas mudanças da condutividade da nanoestrutura quando uma molécula oxidante ou redutora é adsorvida na superfície. De tal forma que as mudanças na estrutura eletrônica causadas pela adsorção desta molécula podem ser detectadas através de medidas do transporte elétrico.

Na forma de filmes finos os óxidos metálicos SnO<sub>2</sub>, ZnO e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram estudados recentemente para servirem como eletrodos transparentes em telas de alta resolução, por suas características como óxidos transparentes condutores [Minami,2005]. Compósitos de óxidos de estanho têm sido

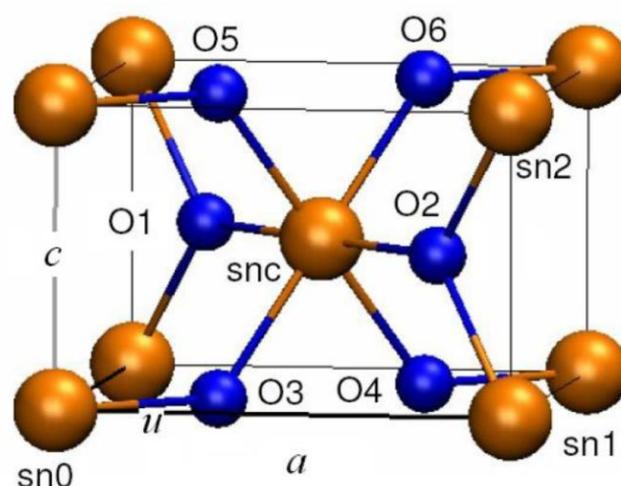
utilizados em baterias de íons de lítio de alta capacidade, em substituição dos compostos de carbono intercalados com o lítio que são utilizados como eletrodos negativos (ânodos) [Idota,1997].

Na forma mineral o óxido de estanho é chamado cassiterita, e atualmente é a principal fonte de estanho metálico. A maior parte da produção mundial concentra-se na Malásia, Tailândia, Indonésia e Rússia, com demanda elevada, visto que novos materiais para soldas utilizam uma quantidade cada vez maior de estanho em substituição do chumbo.

### 3.3. Estrutura cristalina do óxido de estanho

O  $\text{SnO}_2$  cristaliza principalmente na estrutura cristalina do rutilo, como apresentado na Figura 3.1. A célula unitária do cristal é tetragonal contendo dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio. Cada átomo de oxigênio se liga a três átomos de estanho e cada átomo de estanho a seis de oxigênio, arranjados octaedricamente.

Os vetores da rede da célula unitária são:  $(a,0,0)$ ;  $(0,b,0)$  e  $(0,0,c)$ ; com parâmetros de rede  $a = b = 0,473$  nm e  $c = 0,318$  nm determinado experimentalmente por difração de raio (*X-Ray Diffraction, XRD*) [Yamanaka, 2000] ou  $a = b = 0,483$  nm e  $c = 0,324$  nm, calculados teoricamente pelo método da Teoria do Funcional Densidade (*Density Functional Theory, DFT*) [Borges,2011].



**Figura 3.1** Célula unitária do  $\text{SnO}_2$ , sendo “a” e “c” os parâmetros da rede tetragonal e “u” o parâmetro interno [Borges,2011].

### 3.4. Estrutura eletrônica do óxido de estanho

Para o SnO<sub>2</sub> volumétrico, Robertson *et. al.* [Robertson,1979] fez o cálculo da estrutura de bandas utilizando o método (DFT) da combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO) como apresentado na Figura 3.2. Nesse cálculo Robertson construiu os orbitais atômicos através da superposição linear dos orbitais do tipo-s e do tipo-p de átomos individuais de estanho Sn e de oxigênio O.

Dos cálculos DFT foram obtidos os seguintes resultados:

- A banda de valência é composta basicamente por orbitais do tipo O<sub>2p</sub>;
- A banda de condução é composta por orbitais do tipo Sn<sub>5s</sub> e Sn<sub>5p</sub>;
- O topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução são localizados no ponto gama  $\Gamma$ , ou seja, o SnO<sub>2</sub> é um semiconductor de *gap* direto (que não necessita do auxílio de fônons na transição banda-banda);
- A energia de *gap* é de  $E_{\text{gap}} = 3,60$  eV.

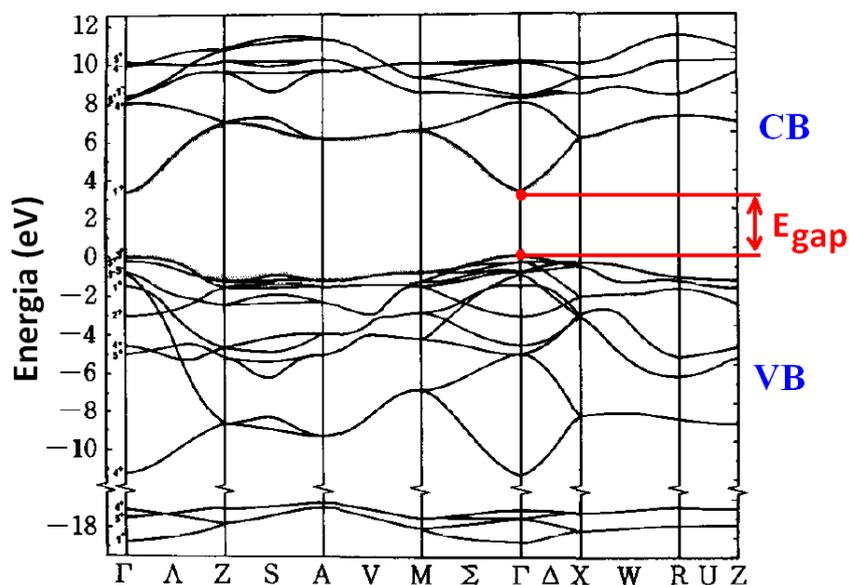


Figura 3.2 Estrutura de bandas para o SnO<sub>2</sub> calculado pelo método LCAO. [adaptada de Robertson,1979].

O resultado obtido teoricamente para a energia do *gap* está em bom acordo com os resultados experimentais de absorção de luz realizados a 4 K e que mostram um  $E_{\text{gap}}$  de 3,60 eV para esse material [Agekyan,1972], [Agekyan,1977].

## 4. Condução elétrica em materiais semicondutores

### 4.1. Modelo de Drude para metais

A teoria de Drude foi criada, aproximadamente no ano de 1900, para explicar a condução elétrica e térmica em metais. Nessa teoria os elétrons livres de um metal podem ser considerados como um gás de elétrons, e assim podemos utilizar aspectos essenciais da teoria cinética de gases, tais como energia térmica média e velocidade térmica, para desenvolver um modelo de condução difusivo, que com algumas modificações pode ser utilizado também em materiais semicondutores.

Desta forma, o modelo considera que os átomos são formados pelo núcleo massivo e imóvel formado por cargas positivas ( $Z$ , sendo  $Z$  o número atômico), ao redor do qual estão  $Z_c$  elétrons de caroço. À medida que os átomos se aproximam para formar o metal, os  $Z_c$  elétrons de caroço permanecem fortemente ligados ao núcleo, enquanto os elétrons de valência ( $Z_v = Z - Z_c$ ) estão desacoplados, são livres para se mover ao longo do material, sendo denominados elétrons de condução. As hipóteses básicas do modelo de Drude podem ser simplificadas por:

**1ª.** Aproximação de elétrons livres e independentes: na ausência de campo eletromagnético externo, os elétrons se movem em movimento retilíneo uniforme (MRU) no espaço entre colisões. Entre colisões, as interações elétron-elétron e elétron-fônon podem ser desprezadas.

**2ª.** As colisões são eventos instantâneos e mudam abruptamente a velocidade dos elétrons. As colisões ocorrem entre os elétrons de condução e os íons impenetráveis.

**3ª.** O elétron experimenta uma colisão com probabilidade por unidade de tempo inversamente proporcional ao tempo ( $1/\tau$ ). Isso significa que em média, o elétron viaja um tempo  $\tau$  antes de colidir, conhecido também como tempo de relaxação, tempo de colisão ou tempo de livre-caminho-médio. Desta forma, a probabilidade de um elétron sofrer uma colisão em um intervalo de tempo ( $dt$ ) é dada por  $(dt/\tau)$ .

**4ª.** Os elétrons alcançam o equilíbrio térmico com a vizinhança somente através das colisões.

## 4.2. Condução elétrica DC

Imaginemos o condutor elétrico da Figura 4.1. A Lei de Ohm pode ser escrita microscopicamente como:

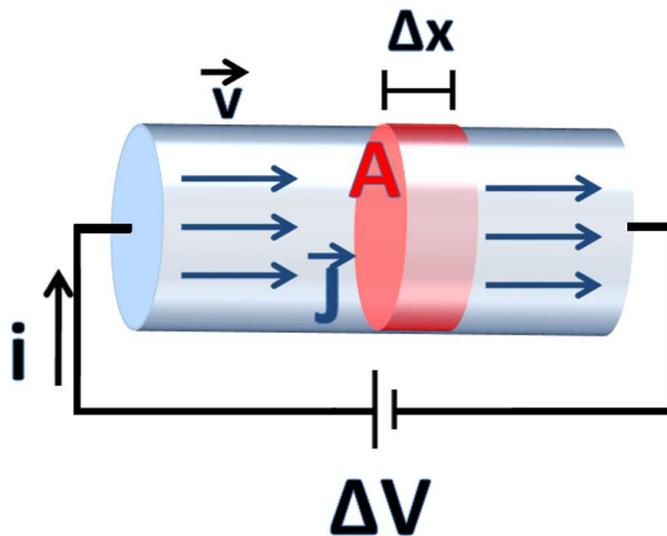
$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{eq.4.1})$$

$$V = R.i \quad (\text{eq.4.2})$$

onde  $|\vec{J}| = (i/A)$  é a densidade de corrente  $|\vec{E}| = (V/L)$  é o campo elétrico na amostra,  $V$  é a tensão aplicada na amostra,  $L$  é o comprimento da amostra,  $A$  é área da seção transversal,  $i$  é a corrente que passa pela amostra e  $R$  a resistência da amostra. A constante de proporcionalidade entre o campo elétrico e a densidade de corrente,  $\sigma$ , é a condutividade elétrica do material.

Seja agora um dado elétron de carga  $(-e)$  e massa  $m$  no tempo  $t = 0$  s. Consideremos que ele tenha uma velocidade  $(v_0)$  imediatamente após a uma colisão. Após um tempo  $t$  sob a ação de um campo  $\vec{E}$ , podemos escrever que a aceleração adquirida pelo elétron é dada por:

$$\vec{F} = (-e)\vec{E} \rightarrow \vec{a} = \frac{(-e)\vec{E}}{m} \quad (\text{eq.4.3})$$



**Figura 4.1** Transporte elétrico difusivo DC em um cilindro com seção transversal  $A$  e comprimento  $L$ , sujeito a uma diferença de potencial  $\Delta V$  por onde passa uma corrente  $i$ .

Dessa forma, a velocidade de um elétron após uma colisão e sob a ação de um campo será dada por:

$$\vec{v} = \vec{v}_o + \left( \frac{(-e)\vec{E}}{m} \right) t \quad (\text{eq.4.4})$$

Tomando-se a média da velocidade dos elétrons após uma colisão tem-se que ela se anula,  $\langle \vec{v}_o \rangle = 0$ , uma vez que estas velocidades são completamente aleatórias. Portanto, a velocidade média entre colisões pode ser escrita como:

$$\langle \vec{v} \rangle = \left( \frac{(-e)\vec{E}}{m} \right) \tau \quad (\text{eq.4.5})$$

Considerando que os elétrons em movimento apresentam uma velocidade  $\langle \vec{v} \rangle$  no material, como apresentado na Figura 4.1, podemos escrever:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\Delta \vec{x}}{\Delta t} \rightarrow \Delta \vec{x} = \langle \vec{v} \rangle \tau \quad (\text{eq.4.6})$$

Sendo  $i$  a corrente que passa por um material que apresentam uma densidade volumétrica de carga  $n$ , temos:

$$i = \frac{dq}{dt} \rightarrow i = \frac{d((-e)(n)(Ax))}{dt} = (-e)nA \left( \frac{dx}{dt} \right) = (-e)nA \left| \langle \vec{v} \rangle \right| \quad (\text{eq.4.7})$$

$$|\vec{J}| = \left( \frac{i}{A} \right) = ne \left| \langle \vec{v} \rangle \right| \rightarrow \vec{J} = \left( \frac{ne^2 \tau}{m} \right) \vec{E} \quad (\text{eq.4.8})$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}, \quad \mu = \frac{e\tau}{m}, \quad \sigma = n\mu e \quad (\text{eq.4.9})$$

Apesar do modelo de Drude relacionar inúmeras propriedades de condução, tais como, a mobilidade  $\mu$ , condutância  $\sigma$ , velocidade de condução  $\langle \vec{v} \rangle$ , ele possui deficiências importantes. Uma delas é a previsão de um livre caminho médio  $\lambda_{\text{livre}}$  da ordem da distância interatômica, consistente com a hipótese de que os elétrons se chocam com os íons imóveis. Mais tarde descobriu-se que este valor era subdimensionado e que os elétrons são capazes de viajar distâncias muito maiores no cristal, pois não se chocam com os íons da rede, sendo espalhados na realidade por impurezas e defeitos.

A partir do modelo de Drude podemos estudar o processo difusivo da condução elétrica em um material semicondutor tomando por base as equações desenvolvidas nessa seção, eq.4.9, considerando que temos um tempo característico  $\tau$  ou livre-caminho médio efetivo  $\lambda$ , para cada processo de espalhamento: por impurezas, fônons, íons ... através de uma equação do tipo  $(\tau_{total}^{-1}) = (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} + \dots + \tau_N^{-1})$  que leva a uma mobilidade combinada (total)  $(\mu_{total}^{-1}) = (\mu_1^{-1} + \mu_2^{-1} + \dots + \mu_N^{-1})$ .

### 4.3. Materiais semicondutores *tipo-n* e *tipo-p*

#### 4.3.1 Estrutura de bandas

Em termos de condução elétrica podemos classificar os materiais basicamente em três tipos: condutores, isolantes e semicondutores.

Um exemplo típico de materiais condutores são os metais. No caso dos metais temos que as bandas de condução e a de valência se tocam, ou seja, a princípio necessitamos de energia nula para ativar um elétron da banda de valência para a banda de condução, o que infere o conceito de elétrons livres em metais, que fora apresentado na seção 4.1.

No caso dos materiais semicondutores, temos uma região de energia proibida entre a banda de valência e a banda de condução, a chamada energia de *gap*,  $E_{gap}$ . Ou seja, é necessária uma energia  $E$  maior que a energia de  $E_{gap}$  para que seja possível ativar um elétron para a banda de condução. Geralmente semicondutores apresentam energias de *gap* na faixa desde 1 meV até 1 eV. Por exemplo, a 300 K o *gap* do InAs  $E_{gap} = 0,36$  eV, do Si  $E_{gap} = 1,11$  eV (300 K) e do GaAs  $E_{gap} = 1,43$  eV.

No caso dos materiais isolantes, as bandas de valência e de condução são tão separadas entre si, que a ativação de um elétron para a banda de condução torna-se extremamente difícil. Geralmente isolantes apresentam energias de *gap* na faixa de vários elétron-volts (eV), como por exemplo o óxido de silício  $\text{SiO}_2$  que apresenta *gap* na faixa de 9,0 eV [Robertson,1984]. Um diagrama esquemático da estrutura de bandas dos metais, semicondutores e isolantes é apresentado na Figura 4.2.

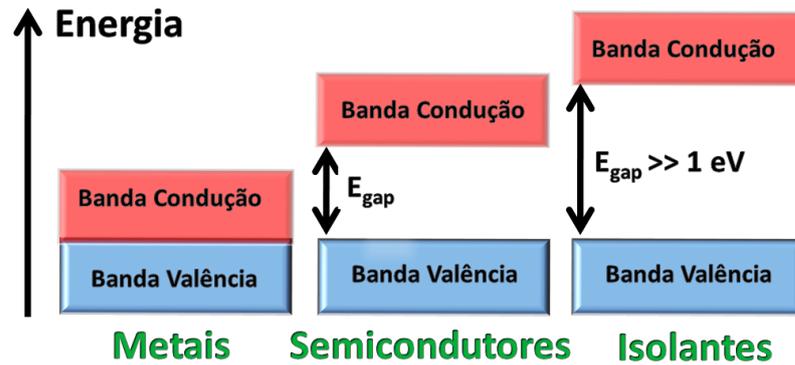


Figura 4.2 Estrutura de bandas de metais, semicondutores e isolantes.

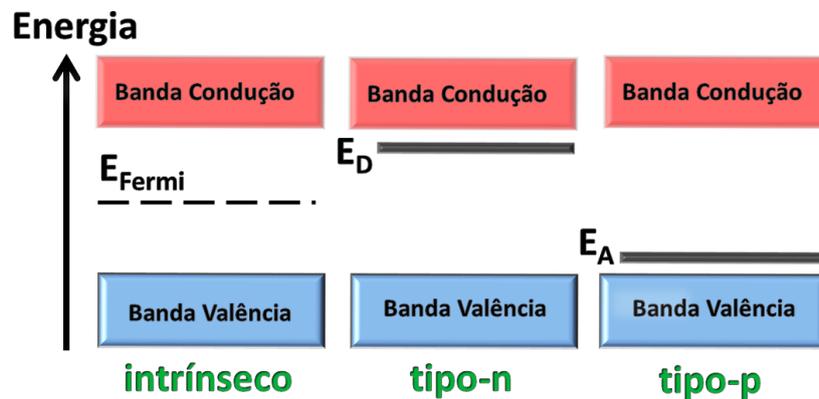


Figura 4.3 Estrutura de bandas de um semicondutor intrínseco, *tipo-p* e *tipo-n*.

As propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores podem ser drasticamente alteradas devido à inclusão (intencional ou não-intencional) de impurezas, também chamadas de dopantes, em sua estrutura. Impurezas introduzem níveis de energia dentro do gap do material, que modificam a condutividade elétrica. Dessa forma podemos dividir os materiais semicondutores em três subclasses: semicondutores intrínsecos (sem dopagem), semicondutores do *tipo-n* (dopados) e semicondutores do *tipo-p* (dopados).

Uma impureza é chamada doadora rasa, quando seu nível fundamental de energia está próximo ao fundo da banda de condução do semicondutor, como apresentado na Figura 4.3. A impureza pode ser termicamente ionizada tendo um elétron excitado para a banda de condução, e ficando positivamente carregada. Os semicondutores cujas propriedades de transporte eletrônico são definidas por elétrons é chamado de semicondutor do *tipo-n*, que tem um excesso de cargas livres negativas.

Por outro lado, quando a impureza é aceitadora rasa ela é capaz de receber um elétron termicamente ativado da banda de valência do semiconductor, tornando-se um centro negativamente carregado e gerando assim um buraco na banda de valência. Aceitadores têm o nível fundamental de energias próximas ao topo da banda de valência, como apresentado na Figura 4.3. Semicondutores cujas características de transporte eletrônico são definidas por buracos são conhecidos como semicondutores *tipo-p*, que tem um excesso de cargas livres positivas.

Uma proposta para estimarmos os níveis de energias  $E_n$  das impurezas dentro do *gap* do semiconductor é resolver a equação de Schrödinger, independente do tempo, para o elétron extra da impureza doadora,  $[H_0\psi + V\psi]=E_n[\psi]$ , sendo  $H_0$  o hamiltoniano da rede (sem as impurezas),  $V$  o potencial da impureza,  $E_n$  as auto-energias do sistema e  $\psi$  a função de onda da impureza. Porém esse cálculo depende do potencial  $V$  causado por essa impureza, que a princípio é desconhecido.

Uma forma de contornar esse problema é considerar que a impureza seria blindada pela constante dielétrica do material, de tal forma que potencial  $V$  dessa impureza seja um potencial do tipo coulombiano (dependência  $1/r$ ). Dessa forma, podemos fazer a aproximação que o efeito do potencial cristalino sobre o elétron doador seria mudar a massa desse elétron para um valor efetivo  $m^*$  (massa efetiva dos elétrons na banda de condução), de tal forma que a equação de Schrödinger passa ser a de um átomo de hidrogênio com massa  $m^*$  e constante dielétrica  $\epsilon$ , que têm as soluções bem definidas por:

$$\Delta E_{impureza} = \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right) \cdot \left( \frac{m^*}{m_0} \right) \cdot \left( \frac{13,6eV}{n^2} \right) \quad (\text{eq.4.10})$$

sendo  $[(13,6 \text{ eV})/n^2]$  as auto-energias solução do átomo de hidrogênio, e  $n$  o número quântico. Essas energias são medidas com respeito à borda da banda de condução e chamadas de energia de ionização da impureza. Para uma impureza aceitadora podemos resolver o problema analogamente, mas considerando a massa efetiva dos buracos na banda de valência.

No caso do  $\text{SnO}_2$ , temos que a constante dielétrica relativa é  $(\epsilon/\epsilon_0) = 13,5$  [Cheng,2012],[Summitt,1968], a massa efetiva dos elétrons é  $m_{\text{elétrons}}^* = 0,30 m_0$  [Robertson,1964], e dos buracos é  $m_{\text{buracos}}^* = 0,99 m_0$  [Sanon,1991]. Utilizando a

eq.4.10 podemos estimar a energia de ativação para doadores rasos de  $\Delta E_D \approx 22$  meV, e aceitoras-rasos  $\Delta E_A \approx 74$  meV para os SnO<sub>2</sub>.

### 4.3.2. Concentração de portadores e o nível de Fermi

No caso de semicondutores intrínsecos, sem impurezas adicionadas à estrutura cristalina, temos que a quantidade de elétrons ocupando níveis na banda de condução (BC) é dada pela densidade de estados,  $N(E)$ , multiplicada pela densidade de ocupação desses estados,  $F(E)$ , integrado na região da BC, tal que:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E)F(E)dE \quad (\text{eq.4.11})$$

A densidade de estados tridimensional  $N(E)$  pode ser aproximada pela densidade de estados próxima ao fundo da banda de condução, utilizando a aproximação de massa efetiva por:

$$N(E) = \sqrt{2}(m^*)^{3/2} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{\hbar} \quad (\text{eq.4.12})$$

A densidade de ocupação dos estados  $F(E)$  é representada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F) / k_B T} \quad (\text{eq.4.13})$$

onde  $E_c$  é a energia do fundo da banda de condução,  $m^*$  é a massa efetiva dos elétrons,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $E_F$  é a energia de Fermi.

Resolvendo a integral da eq.4.11 teremos:

$$n = N_C \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot F_{1/2} \left( \frac{E_F - E_C}{k_B T} \right) \quad (\text{eq.4.14})$$

De tal forma que:

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m^*}{h^2} \right) (k_B T)^{3/2} \quad (\text{eq.4.15})$$

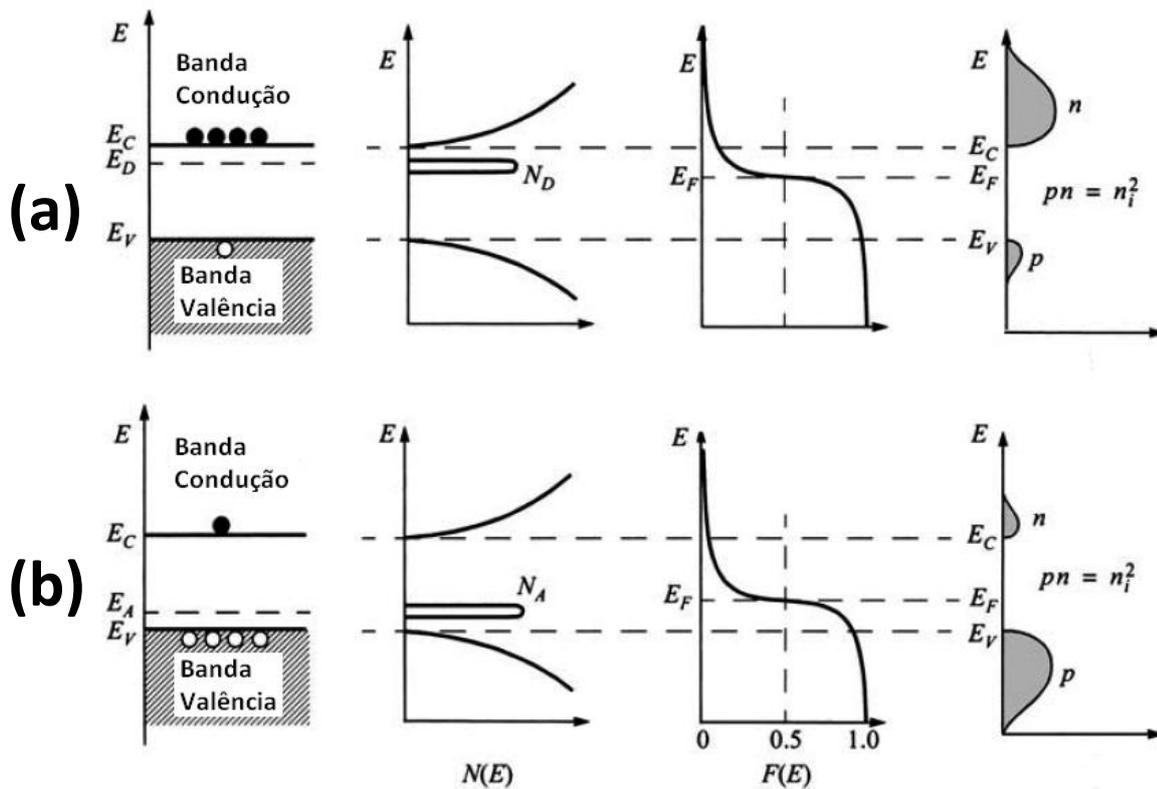
$$F_{1/2} \left( \frac{E_F - E_c}{k_B T} \right) = \int_{E_c}^{\infty} \frac{[(E - E_C) / k_B T]^{1/2}}{(1 + \exp[(E - E_F) / k_B T]) k_B T} dE \quad (\text{eq.4.16})$$

No caso de semicondutores intrínsecos temos que o nível de Fermi é bem próximo do meio do *gap*,  $E_F \approx (E_C - E_V)/2$ . Porém para o caso dos semicondutores do *tipo-n* e *tipo-p* pode ser que nem todas as impurezas, doadoras  $N_D$  ou aceitadoras  $N_A$ , adicionadas estejam ionizadas. De tal forma que temos uma densidade das impurezas doadoras  $N_D^*$  ou aceitadoras  $N_A^-$  ionizadas também regulada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$N_D^* = \frac{N_D}{[1 + 2\exp[(E_F - E_D) / k_B T]} \quad (\text{eq.4.17})$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{[1 + 4\exp[(E_A - E_F) / k_B T]} \quad (\text{eq.4.18})$$

Sabendo-se a densidade de impurezas doadoras, neutras  $N_D$  ou ionizadas  $N_D^*$ , assim como a de aceitadoras, neutras  $N_A$  e ionizadas  $N_A^-$ , é possível então determinar o nível de Fermi  $E_F$  para uma temperatura  $T$ .



**Figura 4.4** Diagrama de bandas esquemático, densidade de estados  $N(E)$  e distribuição de Fermi-Dirac  $F(E)$  e distribuição de portadores para semicondutor: *tipo-n* e *tipo-p*, em (a) e (b), respectivamente [Sze,2006]

Resolvendo-se as equações para semicondutores do *tipo-n* temos que  $N_D > N_A$ , logo:

$$n \approx \left( \frac{N_D - N_A}{2N_A} \right) \cdot \left( \frac{4\pi m^*}{h^2} \right) (k_B T)^{3/2} \cdot \exp\left( -\frac{(E_C - E_D)}{k_B T} \right) \quad (\text{eq.4.19})$$

A densidade de portadores no processo de ionização térmica de defeitos rasos é então controlada por uma exponencial do tipo  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  e por um termo  $T^{3/2}$ . Porém, devemos ressaltar que essas aproximações são válidas apenas para semicondutores pouco dopados e não-degenerados. Voltaremos a comentar sobre a dependência da condução elétrica com a temperatura, na seção 8.1, condução elétrica termicamente ativada.

### 4.3.3. Impurezas doadoras e aceitadoras

Há na literatura inúmeros trabalhos onde óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), na forma de filmes-finos, fitas, nanofios, dopados extrinsecamente por impurezas:

- **$\text{SnO}_2$  dopado *tipo-n*** por **Nióbio (Nb)** [Leite,2000], **Flúor (F)** [Elangovan,2005], **Zircônio (Zr)** [Wang,2010], **Paládio (Pd)** [Zhang,2010], **Zinco (Zn)** [Huang,2012]...
- **$\text{SnO}_2$  dopado *tipo-p*** por **Lítio (Li)** [Bagheri,2004], **Alumínio (Al)** [Mehdi,2004], **Índio (In)** [Ji,2006], **Índio-Gálio (In-Ga)** [Mao,2010], **Nitrogênio (N)** [Pan,2012], **Antimônio (Sb)** [Yu,2013]...
- **$\text{SnO}_2$  dopado *tipo-n* ou *tipo-p*** por **Gálio (Ga)** [Yang,2010], [Anwar,2013] e **Cádmio (Cd)** [Zhang,1999]. A dopagem *tipo-n* ou *tipo-p* nesse caso depende da concentração do dopante na rede.
- **Formação de uma junção p-n: Cobalto (Co)** [Liu,2010], **Níquel (Ni)** [Liu,2011]...

O  $\text{SnO}_2$  também pode ser dopado intrinsecamente por vacâncias de oxigênio ou por estanho intersticial. Ambos os defeitos causam uma dopagem *tipo-n* no  $\text{SnO}_2$  de acordo com os cálculos de Robertson *et. al.* [Robertson,1984].

Ainda que diversos autores confirmem a produção de SnO<sub>2</sub> dopado *tipo-p*, em um trabalho teórico recentemente publicado por Scanlon *et. al.* [Scanlon,2012] os autores afirmam não ser possível uma dopagem *tipo-p* eficiente no SnO<sub>2</sub>. Neste trabalho todos os possíveis defeitos *tipo-p* que poderiam ser criados foram testados através de cálculos DFT. Os autores afirmam que ainda que sejam criados portadores *tipo-p* no SnO<sub>2</sub> estes serviriam apenas para aniquilar qualquer portador de carga negativa no sistema, produzindo no máximo, SnO<sub>2</sub> de alta resistividade.

Muitos dos trabalhos de dopagem no SnO<sub>2</sub> têm por finalidade aumentar o efeito de sensibilidade em suas propriedades de condução através da adsorção de gases ou de moléculas na superfície do SnO<sub>2</sub>. Por exemplo, SnO<sub>2</sub> dopado com Cádmiu (Cd) [Zhang,1999] ou com Paládio (Pd) [Zhang,2010] têm um aumento significativo da sensibilidade para a detecção do gás de H<sub>2</sub>.

Já SnO<sub>2</sub> dopado com Nióbio (Nb) [Leite,2000], Zircônio (Zr) [Wang,2010], Zinco (Zn) [Huang,2012], Níquel (Ni) [Liu,2011] ou com Antimônio (Sb) [Yu, 2013] têm um aumento na sensibilidade de detecção de etanol, metanol e alcoóis em geral. Sensores de alcoóis têm aplicações diretas no nosso dia-a-dia já que estamos expostos a adulteração de combustível, que poderiam ser facilmente contornada.

Contudo nesse trabalho estamos interessados estudar o óxido de estanho na forma de nanofitas isoladas, não-dopadas intencionalmente, a fim de estudar as propriedades fundamentais de condução do SnO<sub>2</sub>, e não aquelas que advêm da dopagem intencional nesse material.

## 5. Transistor de efeito de campo

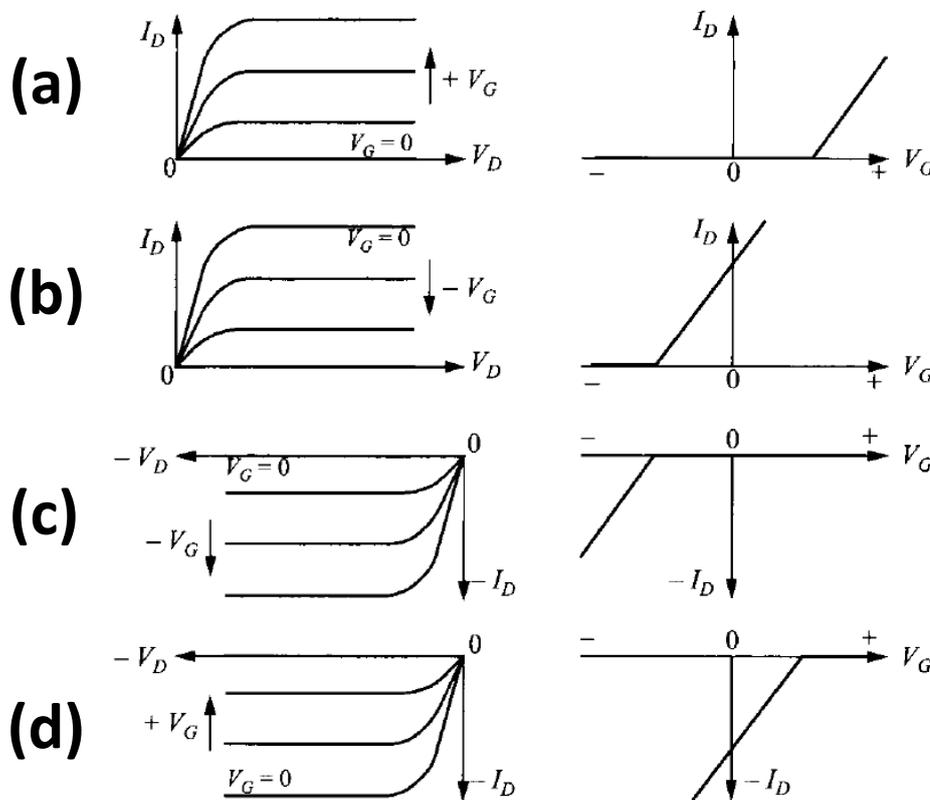
### 5.1. Introdução

Transistores de efeito de campo (*field effect transistor*, FET), são atualmente dispositivos muito importantes presentes em circuitos integrados. Por exemplo, os chips utilizados em videogames (*Xbox One e PS4*, ano 2013) e microcomputadores de alta potência (*Xeon Phi 62-core*, ano 2013) têm entre 4 e 5 bilhões de transistores distribuídos em uma área de 400 a 500 mm<sup>2</sup>.

A idéia principal de funcionamento desses dispositivos de três terminais fonte (*source*, S), dreno (*drain*, D) e porta (*gate*, G) é que a resistência do canal de condução entre os terminais S e D seja controlada pelo terminal G. Ao

aplicarmos uma diferença de potencial entre os terminais S e D,  $V_{ds}$ , aparece uma corrente  $I_{ds}$  no canal de condução S-D. No FET o canal de condução S-D é controlado através da aplicação de um campo elétrico perpendicular ao canal de condução, gerado pelo efeito da capacitância do dispositivo FET aplicando-se uma tensão elétrica no terminal G.

Transistores de efeito-de-campo FET's podem ser classificados pelo tipo de canal de condução de portadores; podem ser canais do *tipo-n* onde os portadores majoritários são elétrons, ou podem ser canais do *tipo-p* tal que os portadores são buracos. Para os FET's *tipo-n* temos um aumento na condução quando aplicamos  $V_g > 0$  (Figura 5.1.(a) e 5.1.(b)), já para FET's *tipo-p* temos um aumento na condução para  $V_g < 0$  (Figura 5.1.(c) e 5.1.(d)).



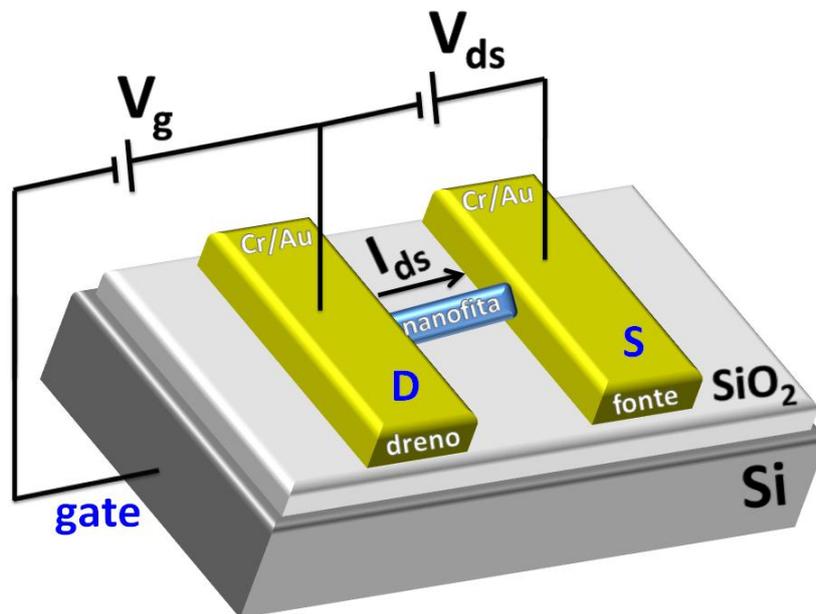
**Figura 5.1.** Curvas características para os diferentes tipos de transistores de efeito de campo. (a) FET tipo-n, modo-OFF. (b) FET tipo-n, modo-ON (modo-depleção). (c) FET tipo-p, modo-OFF. (d) FET tipo-p, modo-ON. [Sze,2006]

Além da classificação *tipo-n* e *tipo-p*, podemos classificar os transistores em termos da sua condução quando  $V_g = 0$  V. Temos FET do *modo-OFF*, tal que para  $V_g = 0$  a condução é praticamente nula, e o FET está em modo-aumento (Figura 5.1.(a) e 5.1.(c)). Já o FET do *modo-ON* apresenta uma condução não-nula,

mesmo para  $V_g = 0$  V, e o FET estaria no modo-depleção. Nesse caso, é necessário aplicar uma tensão  $V_g \neq 0$  V para que o dispositivo mude para o modo-OFF (sem condução) (Figura 5.1.(b) e 5.1.(d)).

## 5.2. Transistor de efeito de campo de nanofitas isoladas

Uma estrutura do tipo FET como a apresentada na Figura 5.2 é construída com dois contatos S e D nas extremidades de uma única nanofita de  $\text{SnO}_2$ . O *gate* é geralmente fabricado depositando-se a fita sobre uma fina camada dielétrica (usualmente de óxido de silício  $\text{SiO}_2$ ) que recobre um substrato altamente dopado (usualmente Si) e que para fins práticos funciona com um metal.



**Figura 5.2.** Esquema de um FET de uma nanofita isolada de  $\text{SnO}_2$ .

O substrato  $\text{Si}:\text{SiO}_2$  é largamente utilizado em microeletrônica, pois o silício pode ser altamente dopado ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) atingindo valores muito baixos de resistividade ( $10^{-2} \Omega\text{m}$ ), já o óxido de Silício  $\text{SiO}_2$  (camada entre 100 e 300 nm) apresenta energia de *gap* e constante dielétrica muito elevadas, cerca de 9,0 eV e  $9,9 \epsilon_0$ , respectivamente, o que o torna um excelente material dielétrico.

A partir dessa estrutura FET é possível estudar como  $V_g$  modifica a corrente fonte-dreno  $I_{ds}$  em função da temperatura, das condições de iluminação e da atmosfera a que o FET é exposto. Dessa forma podemos estudar diferentes propriedades do transporte elétrico e da estrutura eletrônica das nanofitas.

Da curva  $I_{ds}$  em função de  $V_g$  é possível determinar a voltagem de gatilho (*threshold*,  $V_{th}$ ) do dispositivo, que é a tensão de *gate* a partir da qual se tem condução na nanofita, e que, por sua vez nos permite determinar a concentração de portadores  $n$  no canal de condução, para uma dada temperatura através da equação:

$$n = \left( \frac{C}{L} \right) \left( \frac{V_{th} - V_g}{A} \right) \quad (\text{eq.5.1})$$

onde  $C$  é a capacitância do dispositivo,  $A$  área da seção transversal e  $L$  o comprimento do canal de condução.

Por outro lado, a partir das curvas  $I_{ds}(V_g)$  podemos extrair a transcondutância  $g_m = (dI_{DS}/dV_g)$  para tensões  $V_g > V_{th}$  na região linear da curva  $I_{ds}(V_g)$  e a partir dela determinar a mobilidade de campo dos portadores,  $\mu$ , no canal de condução por meio da equação:

$$\mu = \left( \frac{dI_{DS}}{dV_g} \right) \cdot \left( \frac{L^2}{C \cdot V_{th}} \right) \quad (\text{eq.5.2})$$

A tensão  $V_g$  controla diretamente o tamanho do canal de condução de um dispositivo FET *tipo-n, modo-depleção*, da seguinte forma:

- para  $V_g < 0 < V_{th}$ , não há condução no canal, pois o campo elétrico perpendicular a nanofita é tão alto que o canal de condução é suprimido. Esse efeito é conhecido como estrangulamento eletrostático (*electrostatic squeezing*) [Wahran,1989]. A corrente  $I_{ds}$  que passa pelo fio tende à zero, o que caracteriza o modo-depleção.
- para  $V_g > V_{th}$ , temos que o campo elétrico alarga o canal de condução aumentando assim a corrente  $I_{ds}$ . Nesse regime, temos uma curva  $I_{ds}(V_g)$  linear para uma certa faixa de valores de  $V_g$ , que definirá a mobilidade  $\mu$  pela eq.5.2.
- para  $V_g \gg V_{th}$  o campo elétrico não modifica mais a condução, pois o canal de condução ocupa toda a seção transversal da nanofita, ou seja, temos uma saturação na curva  $I_{ds}(V_g)$ .

Para o cálculo da densidade de portadores, eq.5.1, e da mobilidade, eq.5.2, é necessário conhecer a capacitância por comprimento (C/L) do FET. Na seção 5.3 iremos calcular a capacitância C através de propriedades eletrostáticas, resolvendo a equação de Poisson.

### 5.3. Cálculo da capacitância de um transistor

#### 5.3.1. Capacitância de cilindros dielétricos ideais

Iniciaremos o cálculo da capacitância de um dispositivo FET, calculando qual seria a capacitância de nanofios dielétricos cilíndricos infinitos de raio R, que apresentam uma densidade linear de carga  $\lambda$  constante, e uma constante dielétrica relativa  $\epsilon_{in}$ . Para o cálculo do campo Elétrico  $\vec{E}$  gerado no cilindro usaremos uma superfície Gaussiana cilíndrica concêntrica de raio  $R_o$ , tal que  $R_o \gg R$ , Figura 5.3.

Da Lei de Gauss temos:

$$\epsilon_{in}\epsilon_o \oint \vec{E}.d\vec{A} = q_{env} = Q \quad (\text{eq.5.3})$$

$$\epsilon_{in}\epsilon_o |\vec{E}| \oint |d\vec{A}| = Q \quad (\text{eq.5.4})$$

$$\epsilon_{in}\epsilon_o |\vec{E}| (2\pi rL) = Q \quad (\text{eq.5.5})$$

$$|\vec{E}| = \frac{(Q/L)}{(2\pi\epsilon_{in}\epsilon_o r)} \quad (\text{eq.5.6})$$

Calculando a diferença de potencial  $\Delta V$  utilizando o campo elétrico  $\vec{E}$  temos:

$$\Delta V = -\oint |\vec{E}.d\vec{s}| = \int_R^{R_o} \frac{(Q/L)}{(2\pi\epsilon_{in}\epsilon_o r)} dr = \frac{(Q/L)}{(2\pi\epsilon_{in}\epsilon_o)} \int_R^{R_o} \frac{dr}{r} \quad (\text{eq.5.7})$$

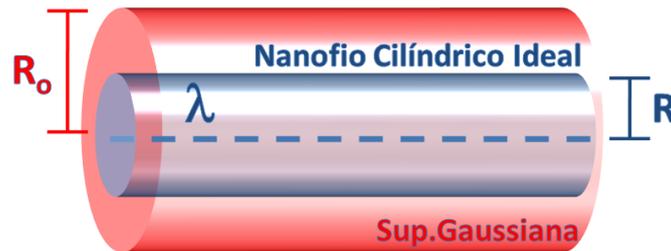
$$\Delta V = \frac{(Q/L)}{(2\pi\epsilon_{in}\epsilon_o)} \ln(R_o/R) \quad (\text{eq.5.8})$$

Para um capacitor temos:

$$Q = C.\Delta V \rightarrow (Q/L) = (C/L).\Delta V \rightarrow (C/L) = \frac{\delta\lambda}{\delta V} \quad (\text{eq.5.9})$$

$$\left(\frac{C}{L}\right) = \frac{2\pi\epsilon_{in}\epsilon_o}{\ln(R_o/R)} \quad (\text{eq.5.10})$$

Para cilindros dielétricos ideais temos que a diferença de potencial elétrico entre superfícies concêntricas  $\Delta V$  é constante dentro do cilíndrico, para cilindros dielétricos não-ideais temos que o campo elétrico  $\vec{E}(r)$  penetra no interior do cilindro, logo a diferença de potencial não é constante ao longo do raio do cilindro  $\Delta V(r)$ . Em geral os nanofios e nanofitas são dielétricos não-ideais já que apresentam certa densidade de portadores livres.



**Figura 5.3.** Esquema usado para o cálculo da capacitância de um cilindro infinito de raio  $R$ , densidade linear de carga  $\lambda$ , com superfície Gaussiana cilíndrica concêntrica de raio  $R_0$ .

### 5.3.2. Capacitância de cilindros dielétricos não-ideais

No trabalho de Krcmar e colaboradores [Krcmar,2003] a capacitância de cilindros dielétricos não-ideais, de seção transversal circular sobre um substrato de  $\text{SiO}_2:\text{Si}$ , foi calculada utilizando um modelo semiclássico de distribuição de carga dentro do cilindro. Como apresentado nesse trabalho, desde que a camada do dielétrico  $\text{SiO}_2$  seja muito maior que as dimensões laterais do cilindro podemos aproximar que a capacitância de um cilindro é independente da forma da seção transversal (quadrática, circular ou triangular), sendo assim, utilizaremos esse modelo para calcular a capacitância das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  de seção transversal retangular, visto que até momento não há na literatura uma solução analítica para esse geometria.

Para um cilindro dielétrico não-ideal, uma generalização da eq.5.9 é feita utilizando-se o potencial eletroquímico  $\Psi$ :

$$\left(\frac{C}{L}\right) = -e \cdot \frac{\delta\lambda}{\delta\Psi} \quad (\text{eq.5.11})$$

$$\Psi = \mu - e\phi \quad (\text{eq.5.12})$$

onde  $\mu$  é o potencial químico e  $\phi$  é o potencial eletrostático.

Quando adicionamos um pequeno excesso de cargas  $\delta n$  ao cilindro, um desvio uniforme no potencial eletroquímico  $\delta\Psi$  ocorre:

$$\delta\psi = \delta\mu - e\delta\phi \rightarrow \delta\mu = \delta\psi + e\delta\phi \quad (\text{eq.5.13})$$

$$\delta n = \frac{\delta n}{\delta\mu} \delta\mu = \frac{\delta n}{\delta\mu} (\delta\psi + e\delta\phi) \quad (\text{eq.5.14})$$

Resolvendo o problema do potencial dentro e fora do cilindro temos pela equação de Poisson:

$$\nabla^2 \phi_{\text{int}} = -\frac{1}{\epsilon_{\text{in}} \cdot \epsilon_o} \rho_{\text{free}} \rightarrow \nabla^2 \phi_{\text{int}} = \frac{e}{\epsilon_{\text{in}} \cdot \epsilon_o} \delta n \quad (\text{eq.5.15})$$

$$\nabla^2 \phi_{\text{int}} = \frac{e}{\epsilon_{\text{in}} \cdot \epsilon_o} \left( \frac{\delta n}{\delta\mu} (\delta\psi + e\delta\phi) \right) \quad (\text{eq.5.16})$$

Resolvendo a eq.5.16 obtemos:

$$\phi_{\text{int}} = AI_o(k_b \rho) - \delta\psi \quad (\text{eq.5.17})$$

$$k_b = \left( \frac{\epsilon_{\text{in}} \epsilon_o}{e^2} \cdot \frac{\delta\mu}{\delta n} \right)^{-1/2} \rightarrow k_b = \left( \frac{\epsilon_{\text{in}} \epsilon_o}{e^2} \cdot \frac{k_B T}{(n)} \right)^{-1/2} \quad (\text{eq.5.18})$$

onde  $\ell = (k_b)^{-1}$  é o comprimento de blindagem volumétrico (*bulk screening length*). Esse efeito aparece quando a carga elétrica de um defeito é blindada resultando em uma redistribuição das cargas livres que resultaria em interações coulombianas entre os centros de carga [Laubsch,2009].

Para o potencial exterior ao cilindro,  $\phi_{\text{out}}$  temos a equação:

$$\phi_{\text{out}} = \frac{\delta\lambda}{(2\pi\epsilon_{\text{in}}\epsilon_o)} \ln(R_o/R) \quad (\text{eq.5.19})$$

Através das condições de contorno:

$$\phi_{\text{int}}(R) = \phi_{\text{out}}(R) , \quad \epsilon_{\text{in}} \cdot \frac{\partial \phi_{\text{int}}(R)}{\partial \rho} = \frac{\partial \phi_{\text{out}}(R)}{\partial \rho} \quad (\text{eq.5.20})$$

Obtemos:

$$\left(\frac{C}{L}\right) = 2\pi\epsilon_o \left[ \ln\left(\frac{R_o}{R}\right) + \frac{1}{\epsilon_{in}k_b R} \left( \frac{I_o(k_b R)}{I_1(k_b R)} \right) \right]^{-1} \quad (\text{eq.5.21})$$

onde  $I_n(x)$  são as funções modificadas de Bessel de ordem-n.

No trabalho de Vashaee e colaboradores [Vashaee,2006] o objetivo era calcular a capacitância de um FET com um nanofio de GaN de seção-transversal triangular de lado  $t$ , comprimento  $L$  e constante dielétrica relativa  $\epsilon$ , Figura 5.4.(a), o potencial de equilíbrio  $\phi$  e a densidade de carga ( $Q/L$ ) foram calculadas resolvendo numericamente a equação de Poisson no sistema de coordenadas cartesianas.

Através de contas similares as realizadas por Krcmar [Krcmar,2003], Vashaee e colaboradores no artigo [Vashaee,2006] obtiveram uma expressão para a capacitância por unidade de comprimento ( $C/L$ ) para um nanofio cilíndrico com diâmetro ( $a$ ) e comprimento ( $L$ ), apresentado na Figura 5.4.(b), dada por:

$$\left(\frac{C}{L}\right) = 2\pi\epsilon_r^{avg} \epsilon_o \left[ \ln\left(\frac{4h+a}{a}\right) + \frac{2}{\epsilon^{in}k_b a} \left( \frac{4h+2a}{4h+a} \right) \left( \frac{I_o(k_b a/2)}{I_1(k_b a/2)} \right) \right]^{-1} \quad (\text{eq.5.22})$$

onde  $\epsilon_r^{avg} = 0,5\epsilon_r^{SiO_2}$ , ( $h$ ) é a espessura da camada de  $SiO_2$ ,  $\epsilon_{in}$  é constante dielétrica do material do nanofio.

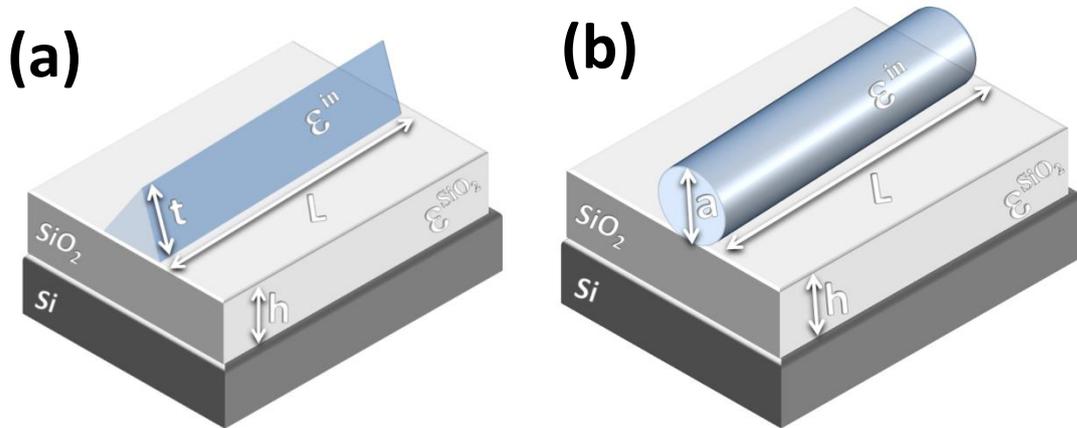
A diferença entra a eq.5.21 obtida por Krcmar e colaboradores [Krcmar,2003] e a eq.5.22 obtida por Vashaee e colaboradores [Vashaee,2006] é devido à consideração do potencial elétrico da densidade linear de cargas induzidas fora do cilindro, que modifica o potencial exterior ao cilindro  $\phi_{out}$  para:

$$\phi_{out} = \frac{\delta\lambda}{(2\pi\epsilon_r^{out}\epsilon_o)} \ln\left(\frac{2h+a-\rho}{\rho}\right) \quad (\text{eq.5.23})$$

Sendo  $a$  o diâmetro do cilindro,  $h$  tamanho da camada dielétrica e  $\rho=(a/2)$  aplicando as condições de contorno da eq.5.20.

Comparando os resultados experimentais obtidos para a capacitância do nanofio de seção transversal triangular (Figura 5.4.(a)) com os resultados teóricos obtidos considerando que esses nanofios tivessem uma seção circular

(Figura 5.4.(b)) utilizando a equação dos cilindros não-ideais (eq.5.21), há diferenças entre os dois resultados apenas quando a concentração de portadores é muito baixa (abaixo de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) ou quando as dimensões do cilindro (diâmetro ( $a$ ) do cilindro, ou lado ( $t$ ) do triângulo) são grandes se comparadas com a espessura da camada de óxido  $h$ .



**Figura 5.4** (a) Nanofio cilíndrico de seção transversal triangular. Triângulo equilátero de lado  $t$ , comprimento  $L$  e constante dielétrica relativa  $\epsilon_{in}$ . (b) Nanofio cilíndrico de seção transversal circular, de diâmetro  $a$ , comprimento  $L$  e constante dielétrica relativa  $\epsilon_{in}$ .

Para calcularmos a capacitância por comprimento dos nanofitas de  $\text{SnO}_2$  de seção transversal retangular utilizaremos a equação dos cilindros não-ideais proposta por Vashaee, (eq.5.22), já que o tamanho efetivo da seção transversal ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) é pequeno se comparável com o tamanho da camada de óxido ( $\sim 300 \text{ nm}$ ). Dessa forma também poderemos usar um modelo com geometria simples, mas que leva em consideração que a capacitância ( $C/L$ ) do dispositivo depende da densidade de portadores no canal de condução, eq.5.18 e eq.5.22.

As outras tentativas foram realizadas por nós para o cálculo de  $(C/L)$  dos nanofitas de  $\text{SnO}_2$  utilizando capacitores de placas paralelas e cilindros ideais, porém acreditamos que os resultados obtidos não representaram bem a física das nossas nanofitas.

## 5.4. Cálculo da densidade de portadores e da mobilidade

Da eq.5.1 temos que  $n$  depende basicamente de  $C$  e de  $V_{th}$ . Já na eq.5.2 temos que  $\mu$  depende de  $g_m$ ,  $C$  e  $V_{th}$ . Tanto  $V_{th}$  como  $g_m$  podem ser obtidos

experimentalmente das curvas  $I_{ds}(V_g)$ , e  $C$  pode ser calculada utilizando a eq.5.22.

Tendo posse de todas as equações, eq.5.1, eq.5.2, eq.5.18 e eq.5.22, podemos verificar que estamos lidando com um sistema de equações acopladas, onde o parâmetro de controle é a temperatura  $T$ .

Tomando uma curva  $I_{ds}(V_g)$  (com  $V_{ds}$  constante) para cada temperatura  $T$ , teremos então um conjunto de valores  $g_m(T)$  e  $V_{th}(T)$ , medindo a condutividade da nanofita em função da temperatura teremos um conjunto de valores  $\sigma(T)$ .

Utilizando o Modelo de Drude, eq.4.9, podemos acoplar as equações eq.5.2, eq.5.18 e eq.5.21, obtendo:

$$\left(\frac{\sigma}{ne}\right) = \left(\frac{g_m L}{V_{th}}\right) \left(\frac{C}{L}\right)^{-1} \rightarrow \left[ g_m neL - \left(\sigma \left(\frac{C}{L}\right) V_{th}\right) \right] = 0 \quad (\text{eq.5.24})$$

Com os valores  $g_m(T)$ ,  $V_{th}(T)$  e  $\sigma(T)$  resolveremos o sistema de equações obtendo os zeros da eq.5.24 pra cada temperatura medida, assim determinamos as dependências térmicas da densidade de portadores  $n(T)$  no canal de condução, ou seja, na fita. Os resultados desses cálculos serão apresentados e discutidos no capítulo 9.

## 6. Métodos Experimentais

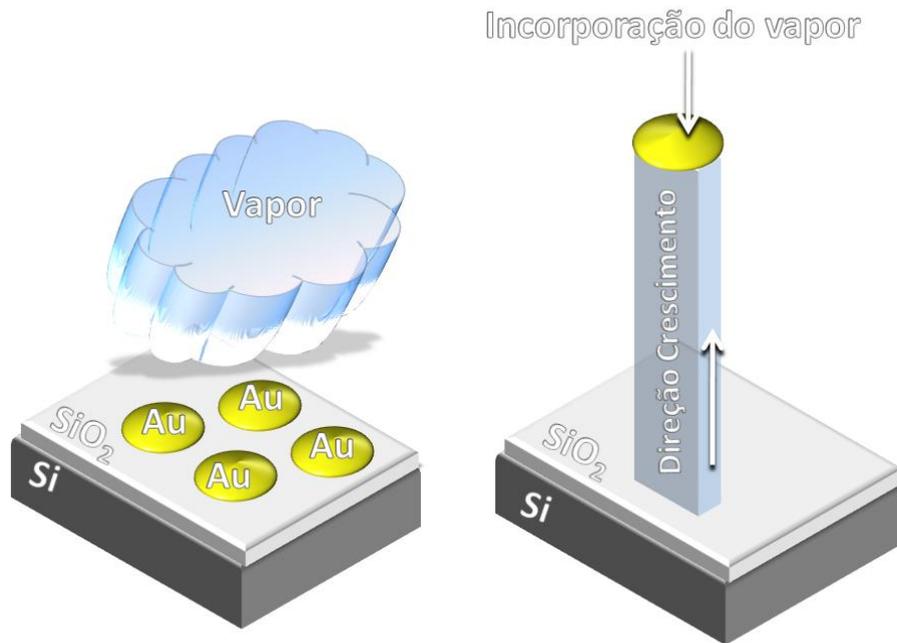
### 6.1. Crescimento das nanofitas

Na literatura existem vários métodos de crescimentos de nanofios e nanofitas de óxido de estanho tais como: deposição química na fase vapor [Calestani,2005], evaporação térmica [Pan,2011] e hidrotérmica [Lupan,2009], ablação a laser [Liu,2003], solvotérmico [Cheng,2007], redução carbotérmica [Wang,2004], método vapor-líquido-sólido (VLS) [Wagner,1964], e outros.

A menos da evaporação hidrotérmica, que ocorre a cerca de 98°C, todos os outros métodos empregados necessitam de altas temperaturas, aproximadamente 900°C, pois a essas temperaturas já é possível obter vapor de estanho para o crescimento dos nanofios.

Nesse trabalho utilizamos o método de crescimento vapor-líquido-sólido (VLS) tendo ouro como catalisador do processo. No crescimento VLS temos tanto a fase sólida composta do estanho Sn metálico; fase líquida composta de

uma solução de ouro-estanho Au-Sn; e a fase vapor composta pelo vapor de estanho e o gás de arraste que contém oxigênio.



**Figura 6.1.** Representação do método vapor-líquido-sólido, tendo ouro como agente catalisador, de crescimento de nanofios ou nanofitas sobre um substrato Si:SiO<sub>2</sub>.

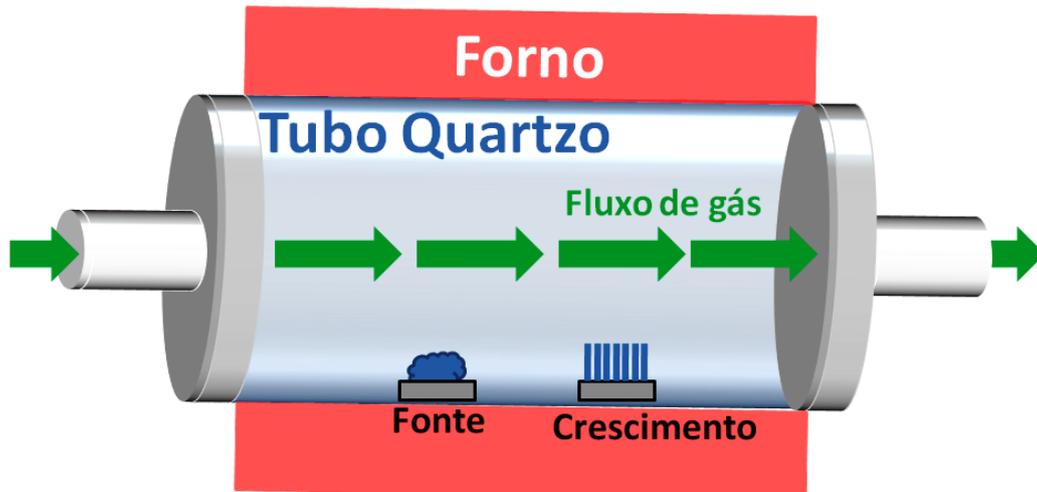
No processo VLS, gotas de ouro atuam como sítio preferencial para a adsorção do vapor de estanho que está em contato com o gás do ambiente. A incorporação do vapor de estanho permite a supersaturação da gota, que é seguida pela formação de núcleos de Sn na solução que aumentam de tamanho. O oxigênio presente no gás de arraste também é adsorvido na gota e leva à oxidação dos núcleos de Sn formando SnO<sub>2</sub>. Os núcleos são formados preferencialmente na interface líquido-sólido entre a gota e o substrato sobre o qual foi depositado inicialmente o Au. Dessa forma os núcleos crescem formando um cilindro com diâmetro limitado pelo tamanho lateral da gota e mantendo a gota na sua extremidade como mostrado na Figura 6.1. [Wagner,1964] [Givargizov,1975]

O controle dos parâmetros termodinâmicos, temperatura de crescimento, e cinéticos como o fluxo de gás, é fundamental. São estes os parâmetros que irão definir a morfologia da amostra, ou seja, se essa irá gerar nanofios, nanofitas ou outras estruturas, qual será a estrutura cristalina e qual a direção preferencial de crescimento dos nanofios.

Um bom indicativo de que o crescimento dos nanofios e nanofitas é pelo método VLS seria a presença de partículas de ouro em uma das extremidades. Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas, porém não foi possível verificar a presença das nanopartículas de Au.

No caso das amostras de nanofitas de SnO<sub>2</sub> estudadas na tese o processo de crescimento é o seguinte:

- Cerca de 1 g de estanho (Sn) em pó com pureza 3N (99,9%) é colocado sobre substratos de 5x5 mm<sup>2</sup> de Si:SiO<sub>2</sub> que são colocados em cima de uma barquinha cerâmica de alumina. A barquinha é colocada no centro de um forno tubular definindo assim a fonte de Sn.
- Uma segunda barquinha de alumina é colocada em uma região um pouco afastada do centro do forno com substratos de Si:SiO<sub>2</sub> previamente recobertos com uma camada fina de ouro (Au), aproximadamente de 5nm, que irá atuar como o agente catalisador. Definindo o substrato para o crescimento das nanofitas.
- Em seguida um fluxo de gás com traços de oxigênio, flui através do tubo de quartzo a temperatura ambiente durante cerca de 60 minutos. Na ponta do tubo de quartzo é colocada uma mangueira que é mergulhada em glicerina, formando um chamado tubo aberto. Esse procedimento é feito para que não entre ar do ambiente na atmosfera do forno.
- O forno é então aquecido a uma taxa de 20°C/min até atingir uma temperatura de 850°C. A temperatura é mantida nesse valor entre 2 h a 3 h. O vapor de Sn é arrastado da fonte pelo fluxo de gás até entrar em contato com o Au no substrato onde acontece o crescimento, que apresenta uma temperatura cerca de 20°C menor que a da fonte por causa do gradiente de temperatura ao longo do forno. A temperatura do forno é suficientemente alta para formar gotas de Au-Sn sobre o substrato, que atuam como sítios preferenciais para o crescimento das nanofitas.
- A amostra de SnO<sub>2</sub> é visualmente crescida na forma de um algodão sobre o substrato. O forno é desligado, com um resfriamento lento de aproximadamente 60 minutos até chegar à temperatura ambiente.



**Figura 6.2.** Método de Crescimento vapor-líquido-sólido (VLS) utilizando um forno com tubo de Quartzo.

As nanofitas podem então ser isoladas por meio de sonificação em um banho de álcool isopropílico ou água destilada e depositadas sobre outro substrato limpo de Si:SiO<sub>2</sub>.

Diversos gases foram testados durante o crescimento das nanofitas de SnO<sub>2</sub>:

- Argônio (99,9%), fluxos 100, 300 e 500 sccm, 1 atm;
- Nitrogênio N<sub>2</sub> (99,9%), fluxo 100, 300 e 500 sccm, 1 atm.

\*Sendo 1 sccm = 1 cm<sup>3</sup>/min e sendo 1 atm a pressão atmosférica.

Dentre os gases que foram testados, o crescimento das nanofitas utilizando gás argônio com fluxo de 300 sccm foi o que apresentou os melhores resultados: maior concentração de nanofitas crescidas, nanofitas mais finas, mais compridas e apresentando uma melhor morfologia e estrutura cristalina.

Fluxos de O<sub>2</sub> e gás verde (mistura de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) também foram testados, porém o crescimento não resultou em nanofitas de SnO<sub>2</sub>. O fluxo de O<sub>2</sub> resultou no crescimento de nanoestruturas planares, porém em baixa concentração. Já o crescimento com fluxo de gás verde apresentou alta reatividade com as nanofitas de SnO<sub>2</sub>, de tal forma que acreditamos que as nanofitas foram crescidas e simultaneamente consumidas pela reação com o gás verde.

Utilizando basicamente os mesmos procedimentos e o mesmo aparato experimental, somos capazes de produzir outros nanofios e nanofitas de óxidos

metálicos, tais como óxido de cádmio CdO, óxido de telúrio TeO<sub>2</sub>, óxido de chumbo PbO e óxido de zinco ZnO, variando a fonte, a atmosfera, o fluxo de gás, a pressão e temperatura no forno. Porém o estudo dessas nanoestruturas não será apresentado nesse trabalho.

## 6.2. Caracterização estrutural e morfológica das nanofitas

As amostras de nanofitas de SnO<sub>2</sub> preparadas utilizando o método VLS foram caracterizadas estrutural e morfológicamente utilizando as seguintes técnicas: difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED).

### 6.2.1 Medidas de difração de raio-X

A fim de estudarmos a estrutura cristalina das nanofitas de SnO<sub>2</sub> medidas de difração de raio-X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, utilizando-se um difratômetro para policristais Rigaku Geigerflex 2037 na geometria theta-2theta.

As condições utilizadas nas medidas XRD foram:

- Amostra parada;
- Tubo selado com radiação (Cu-K $\alpha$ ):  $\lambda = 1,5418740 \text{ \AA}$ ;
- Alimentação: 40 kV e 30 mA;
- Intervalo angular medido ( $2\theta$ ): 20° a 120°;
- Passo (intervalo angular entre cada ponto da medida): 0,05°;
- Tempo de amostragem (tempo de integração em cada ponto da medida): 1 segundo.

Os resultados das medidas XRD apresentados na Figura 6.3 confirmam que as nanofitas crescidas apresentam estrutura cristalina tetragonal do tipo do Rutilo e boa concordância com os resultados de medidas XRD reportados por Yamanaka e colaboradores em [Yamanaka,2000].

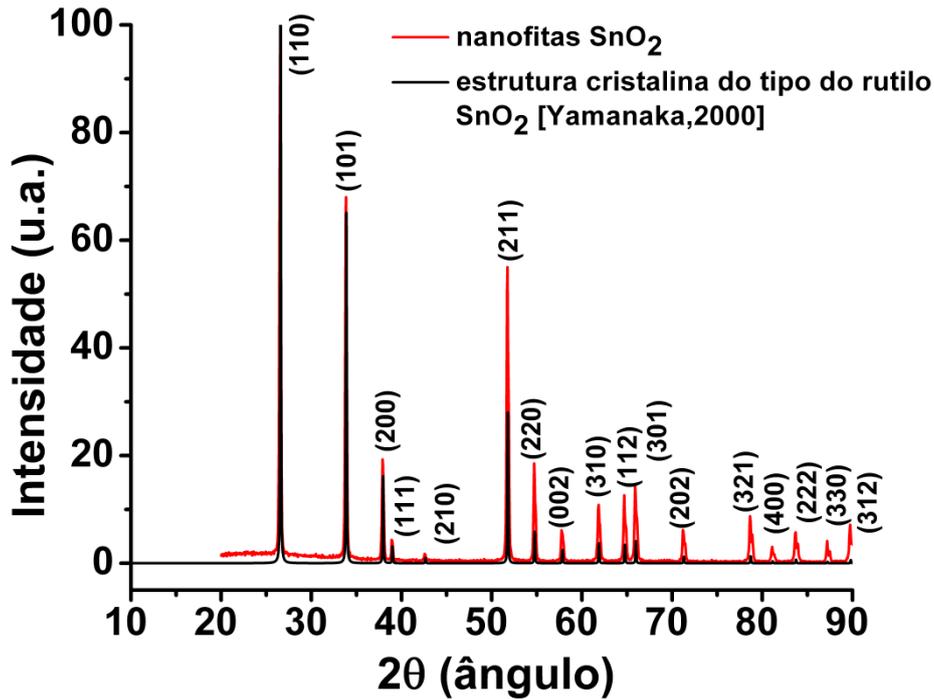


Figura 6.3. Difratoograma de XRD das nanofitas de SnO<sub>2</sub>.

## 6.2.2 Medidas de microscopia eletrônica de transmissão

A fim de se obter novas informações das nanofitas crescidas, imagens de TEM foram realizadas em nanofitas isoladas no Centro de Microscopia da UFMG utilizando microscópio eletrônico de transmissão TECNAI G2-20. Para isso as nanofitas isoladas de SnO<sub>2</sub> foram depositadas sobre uma grade de TEM recoberta por um filme de carbono amorfo com furos (*lacey*). Na Figura 6.4 são mostradas várias imagens de TEM de nanofitas de SnO<sub>2</sub>. Essas imagens mostram nanofitas de alta qualidade cristalina com seção transversal retangular e recoberta com material amorfo.

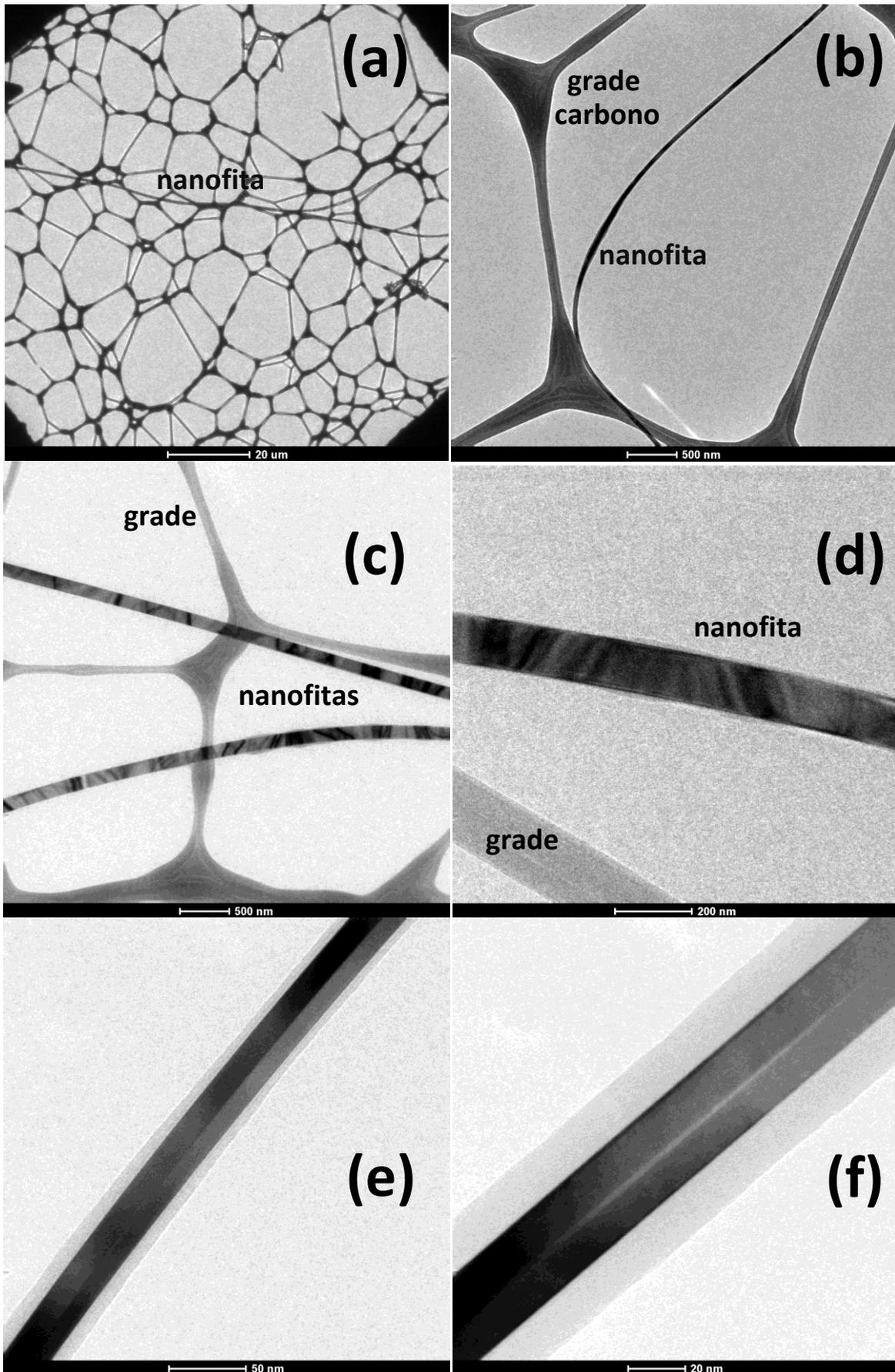
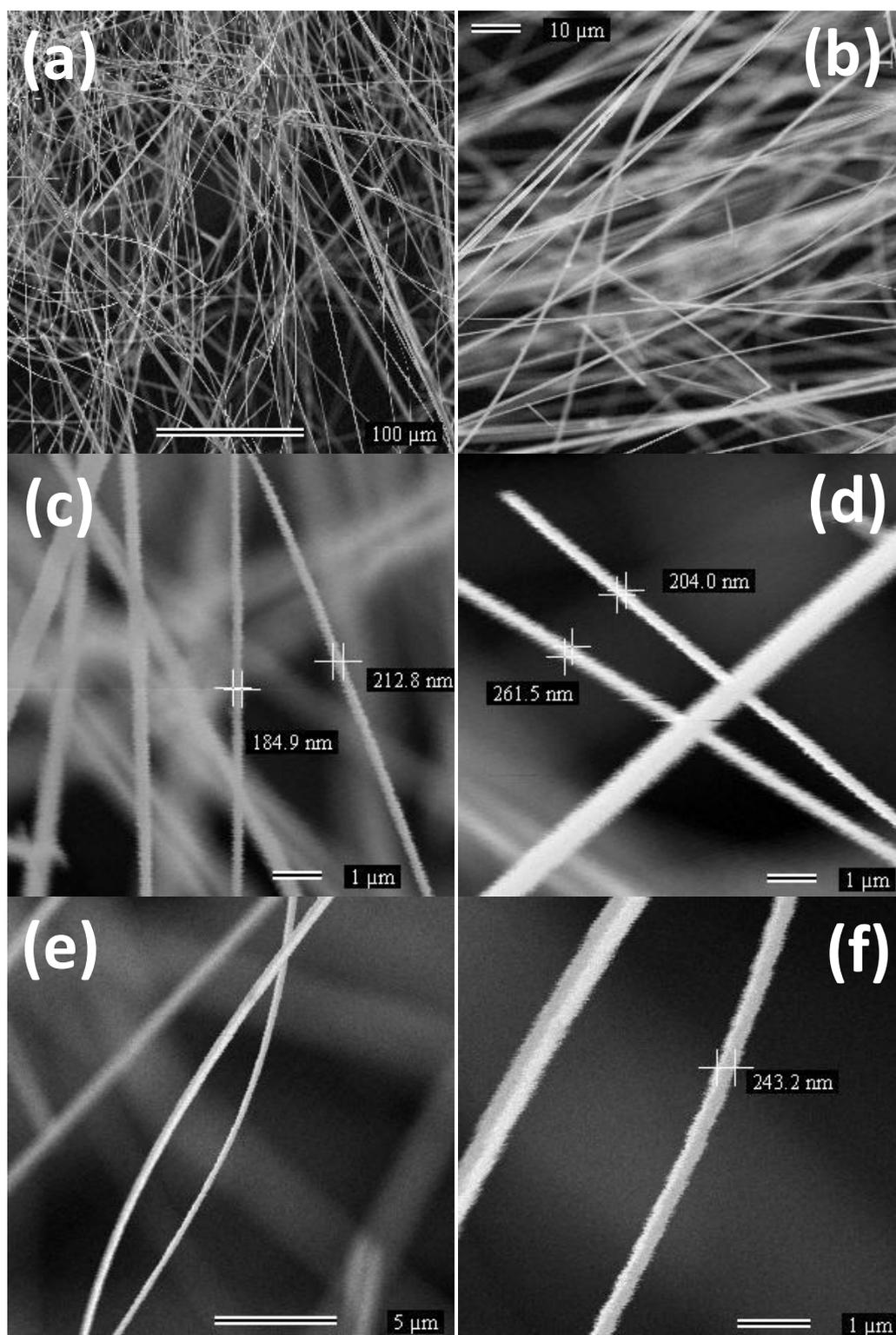


Figura 6.4. Imagens de TEM das nanofitas de SnO<sub>2</sub>.

### 6.2.3 Medidas de microscopia eletrônica de varredura



**Figura 6.5.** Imagens SEM das nanofitas de SnO<sub>2</sub>. **(a)-(b)** aglomerado de nanofitas de SnO<sub>2</sub> com comprimentos de centenas de microns. **(c)-(f)** Imagens com maior magnificação mostrando a largura das nanofitas.

Imagens de SEM também foram realizadas em aglomerados de nanofitas e em nanofitas isoladas de SnO<sub>2</sub>. Essas foram depositadas sobre um substrato de silício condutor e as imagens SEM foram realizadas no Laboratório de Microanálises da UFMG, utilizando-se o microscópio eletrônico JEOL modelo JSM840A.

Na Figura 6.5.(a)-(b) apresentamos um aglomerado de nanofitas de SnO<sub>2</sub> logo após o crescimento, com comprimentos de várias centenas de microns. A morfologia serrilhada das nanofitas é causada pela presença de ruído eletromagnético durante as medidas de SEM e não é real. Nas Fig.6.5.(c)-(f) imagens com maior magnificação também são apresentadas para ilustrar a largura das nanofitas de aproximadamente 200 nm. Contudo através de imagens de SEM não foi possível determinar a espessura das nanofitas.

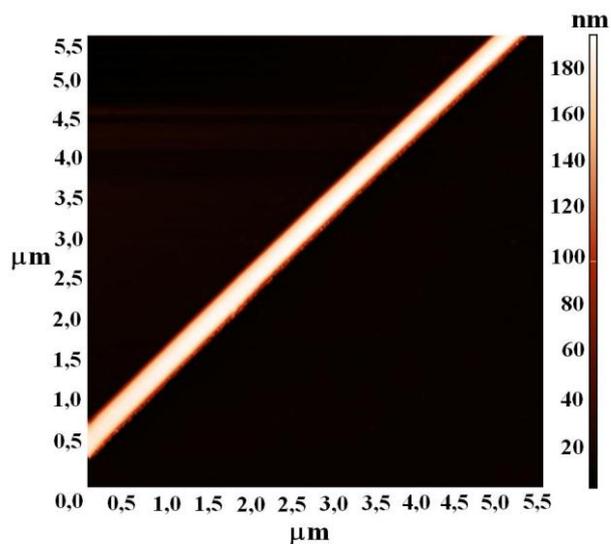
#### **6.2.4 Medidas de microscopia de força atômica**

Medidas de AFM também foram realizadas em nanofitas isoladas de SnO<sub>2</sub> depositadas sobre um substrato de silício para determinar a forma e dimensões aproximadas da seção transversal das nanofitas, que logo serão usadas na análise dos dados de transporte elétrico, apresentados nos próximos capítulos.

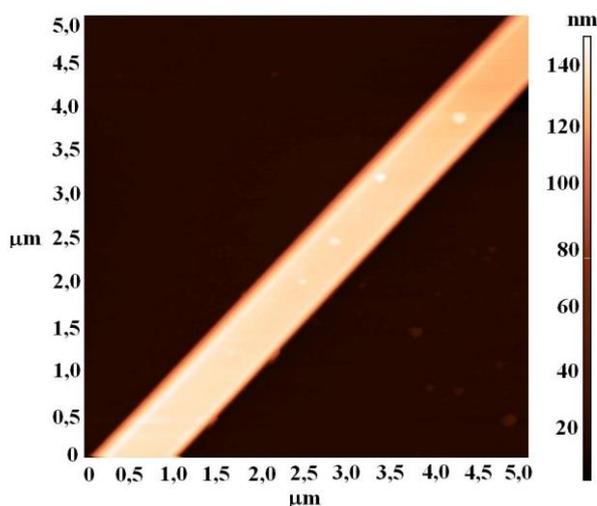
As imagens AFM foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia da UFMG, utilizando o microscópio SolverPro da NT-MDT, no modo contato intermitente (*tapping*).

Na Figura 6.6 e 6.7 apresentamos a imagem de duas nanofitas de SnO<sub>2</sub> com seção transversal retangular de dimensões 310 nm x 130 nm e 650 nm x 140 nm (largura x espessura), respectivamente. Na Figura 6.8 apresentamos a imagem AFM da topografia de outra nanofita isolada de SnO<sub>2</sub>, com seção transversal de 25 nm x 160 nm.

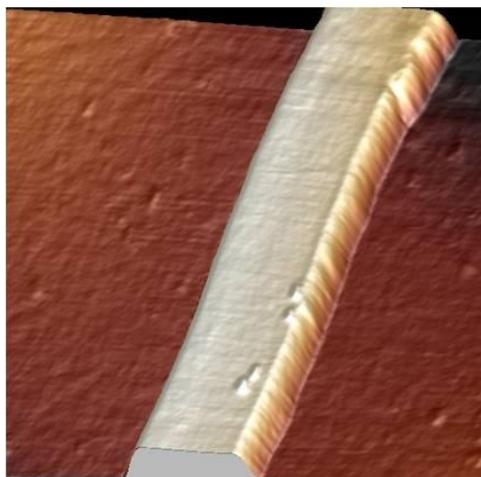
Tanto as imagens de TEM, SEM com as de AFM mostram que as nanofitas apresentam uma seção transversal retangular com uma grande dispersão de tamanhos. A superfície das nanofitas aparenta ser lisa, mas rodeada por uma camada de material amorfo.



**Figura 6.6** Imagem AFM de uma nanofita de  $\text{SnO}_2$ , com seção transversal retangular 310 nm x 130 nm.



**Figura 6.7** Imagem AFM de uma nanofita de  $\text{SnO}_2$ , com seção transversal retangular 650 nm x 140 nm.



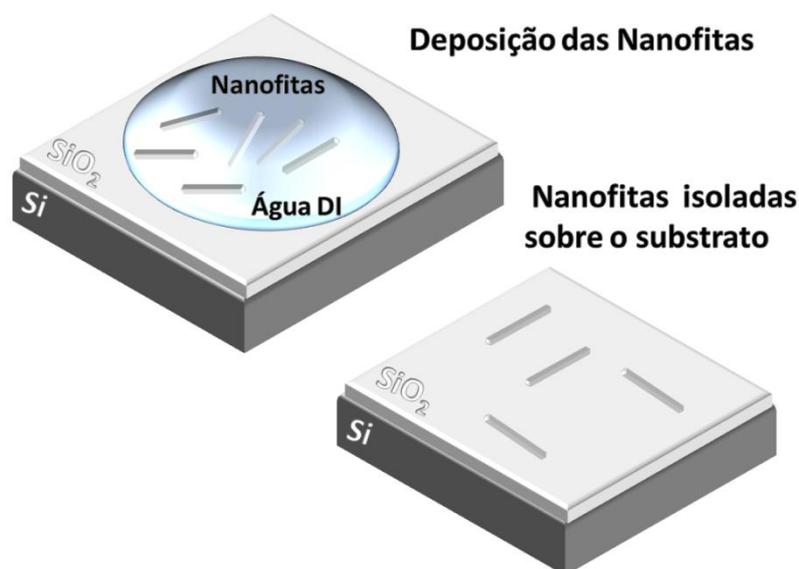
**Figura 6.8** Imagem AFM da topografia de uma nanofita de  $\text{SnO}_2$  com seção transversal retangular, de dimensões 25 nm x 160 nm.

## 6.3. Preparação de dispositivos FET de fitas isoladas de SnO<sub>2</sub>

### 6.3.1 Preparação de amostras em ambiente de sala limpa

Para a preparação dos dispositivos usamos um substrato (Si:SiO<sub>2</sub>) limpo de silício altamente dopado recoberto por uma camada de óxido de silício de 300nm de espessura de alta resistividade elétrica. Sobre o substrato são pingadas gotas de uma solução diluída de água deionizada (DI) com as nanofitas de SnO<sub>2</sub>, como apresentado na Figura 6.9. As gotas são colocadas separadas entre si, cobrindo o substrato Si:SiO<sub>2</sub> utilizando-se uma seringa descartável de calibre entre 0,25 e 0,50 mm. Evitamos colocar gotas próximas a borda do substrato para que as nanofitas fiquem mais centralizadas no substrato evitando assim que os contatos que serão produzidos fiquem muito próximo as laterais do substrato.

Após a evaporação da água, realiza-se uma limpeza rápida dos substratos (tricloroetileno, acetona e álcool isopropílico) a fim de retirarmos possíveis vestígios de água e contaminação orgânica. Utilizando um microscópio ótico é realizada uma varredura no substrato à procura de nanofitas finas, longas e isoladas, para, enfim, selecionarmos amostras candidatas a litografia ótica. Uma vez selecionadas as nanofitas isoladas, uma seqüência de procedimentos, que serão apresentados na seção 6.3.2 são realizados sobre a amostra para produzirmos os contatos elétricos de Cr/Au sobre essas nanoestruturas, produzindo-se os dispositivos FET.



**Figura 6.9** Deposição das nanofitas de SnO<sub>2</sub> sobre o substrato de Si:SiO<sub>2</sub>.

### 6.3.2. Litografia ótica

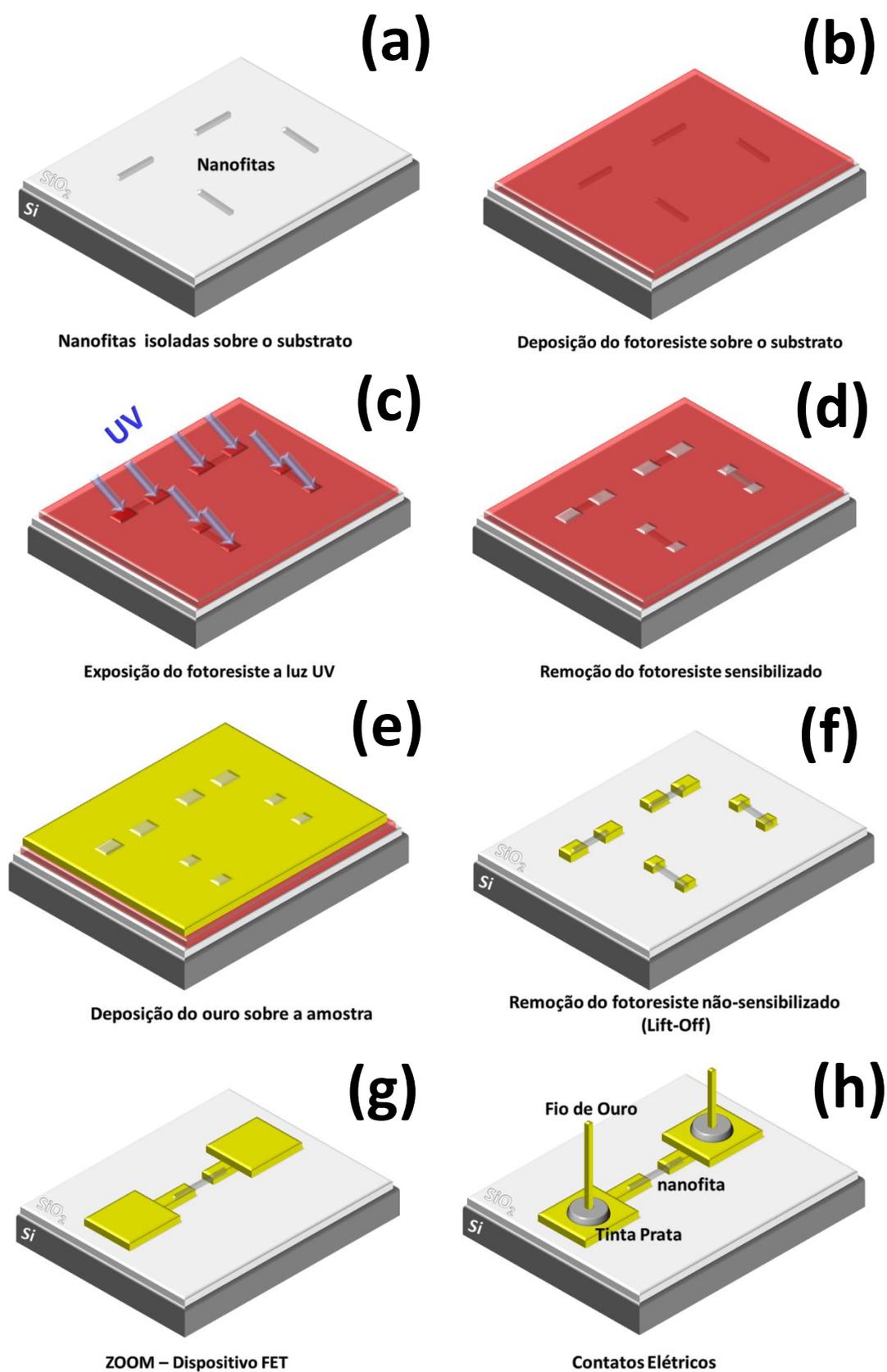


Figura 6.10 Procedimentos para a realização da Litografia Ótica utilizando *LaserWriter*.

Sobre o substrato com nanofitas isoladas já selecionados, Figura 6.10.(a), se dispersa um filme fino e homogêneo de um polímero sensível a luz, o fotoresiste Figura 6.10.(b). Para o controle da espessura da camada de fotoresiste, utiliza-se uma mesa giratória com velocidade controlada (*Spinner*). Posteriormente o solvente do fotoresiste é evaporado colocando o substrato sobre uma placa aquecida com temperatura controlada (*Hotplate*). O substrato recoberto pelo fotoresiste é colocado em um porta-amostra (*Chuck*) que irá para o equipamento onde será realizada a litografia ótica, a *LaserWriter* (LW).

### 6.3.3. Preparação de dispositivos FET

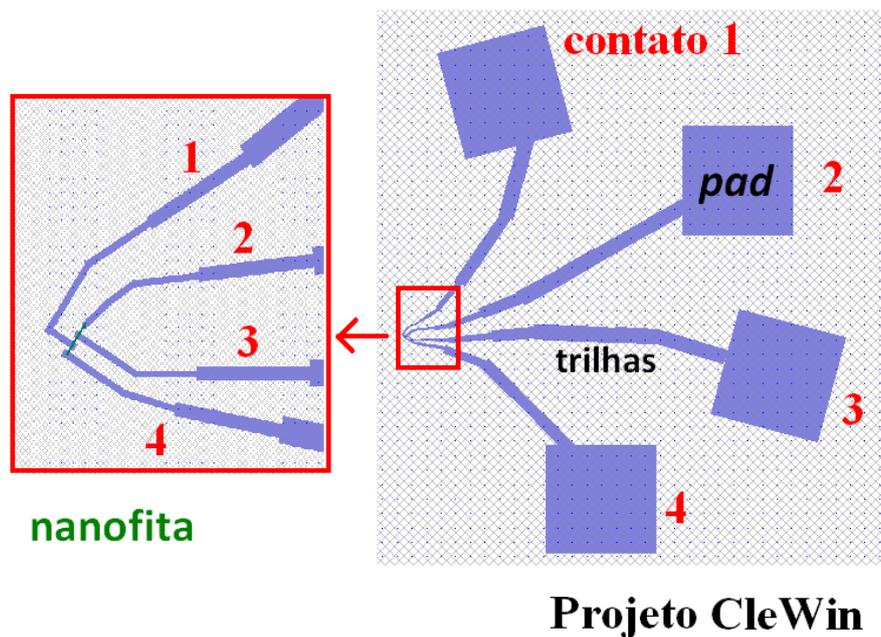
A LW é composta, basicamente, por um microscópio ótico, um Laser UV ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ) e uma mesa motorizada XYZ, controlada na escala micrométrica, para a determinação precisa da posição das nanofitas no substrato e dos locais onde será aplicado o laser UV que sensibilizará o fotoresiste. Após definida na LW as posições XY das bordas do substrato, são realizadas buscas manuais pelas melhores nanofitas, obtendo a posição XY de suas extremidades e o seu respectivo tamanho. Definida uma quantidade suficiente de nanofitas (geralmente entre quatro e seis por substrato) passa-se, então, para o editor de *layout*, *CleWin*<sup>®</sup>, onde desenha-se as bordas do substrato, os fios isolados e os locais onde deseja-se colocar os contatos elétricos, Figura 6.11. Posteriormente as regiões são desenhadas são expostas ao laser UV, sensibilizado o fotoresiste nos locais desejados.

Após a exposição do filme ao laser, Figura 6.10.(c), passamos para o processo de remoção do fotoresiste sensibilizado, processo também chamado revelação, Figura 6.10.(d), utilizando um solvente (positivo) apropriado. Após essa etapa é feita uma verificação no microscópio por vestígios de fotoresiste em locais indesejados, pois se deseja que todas as regiões do substrato onde o fotoresiste foi sensibilizado estejam descobertas.

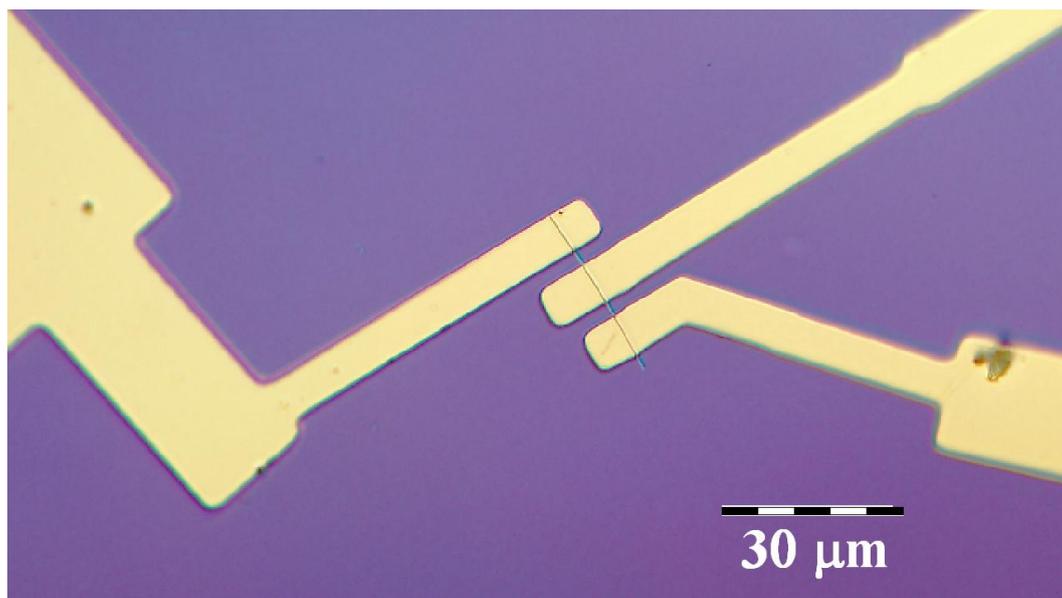
Sobre todo o substrato é evaporada uma camada fina Cr de 10 nm, seguida por uma de Au: 200 nm espessa o suficiente pra recobrir a superfície da nanofita, Figura 6.10.(e). O Cr é utilizado para melhorar a aderência do contato elétrico sobre o substrato, a fim de obtermos contatos mais robustos. Após a evaporação dos metais é feito o processo de remoção do metal indesejado (*lift-off*) com um solvente para o fotoresiste não-sensibilizado Figura 6.10.(f). Logo, a camada de Cr/Au ficará nos locais pré-determinados do projeto do FET, os

contatos sobre os fios, as trilhas e as áreas metalizadas no substrato (*pads*) Figura 6.10.(g) e Figura 6.11. Os contatos elétricos entre os *pads* e o porta amostra podem ser realizados utilizando tinta condutora à base de prata e fios de ouro Figura 6.10.(h). Nas Figuras 6.12 e 6.13 apresentamos imagens óticas de um dispositivo FET de três contatos de uma única nanofita de SnO<sub>2</sub>.

No apêndice II apresentamos os detalhes de todo o procedimento utilizado para a realização da litografia ótica utilizando a *LaserWriter*.



**Figura 6.11** Projeto de dispositivo FET de 4 contatos sobre uma nanofita isolada.



**Figura 6.12** Imagem ótica de dispositivo FET de 3 contatos produzido sobre uma única nanofita de SnO<sub>2</sub>.

## 7. Caracterização elétrica dos dispositivos FET de SnO<sub>2</sub>

### 7.1. Montagem experimental

Para realização dos experimentos, que envolvem medidas de amostras geralmente de alta resistividade, sofisticados equipamentos e montagens se fazem necessários. Dispomos dos seguintes equipamentos em nosso laboratório:

- multímetros (*Keithley 196*) e picoamperímetros (*Keithley 485*);
- fontes de corrente (*Keithley 220*) e de tensão (*Keithley 230*), fonte corrente/tensão (*Keithley 237*);
- eletroímã com fontes de corrente automatizadas (*KEPCO BOP20/20*);
- sistema de medidas Hall automático (*Keithley 7001*) e (*Keithley 7065*);
- criostato com controlador de temperatura (*Oxford ITC503*);
- cabos com conexões triaxiais, especiais para medidas elétricas de alta resistividade e baixo ruído;
- microcomputadores com softwares próprios para aquisição e tratamento de dados em ambiente *LabVIEW*.



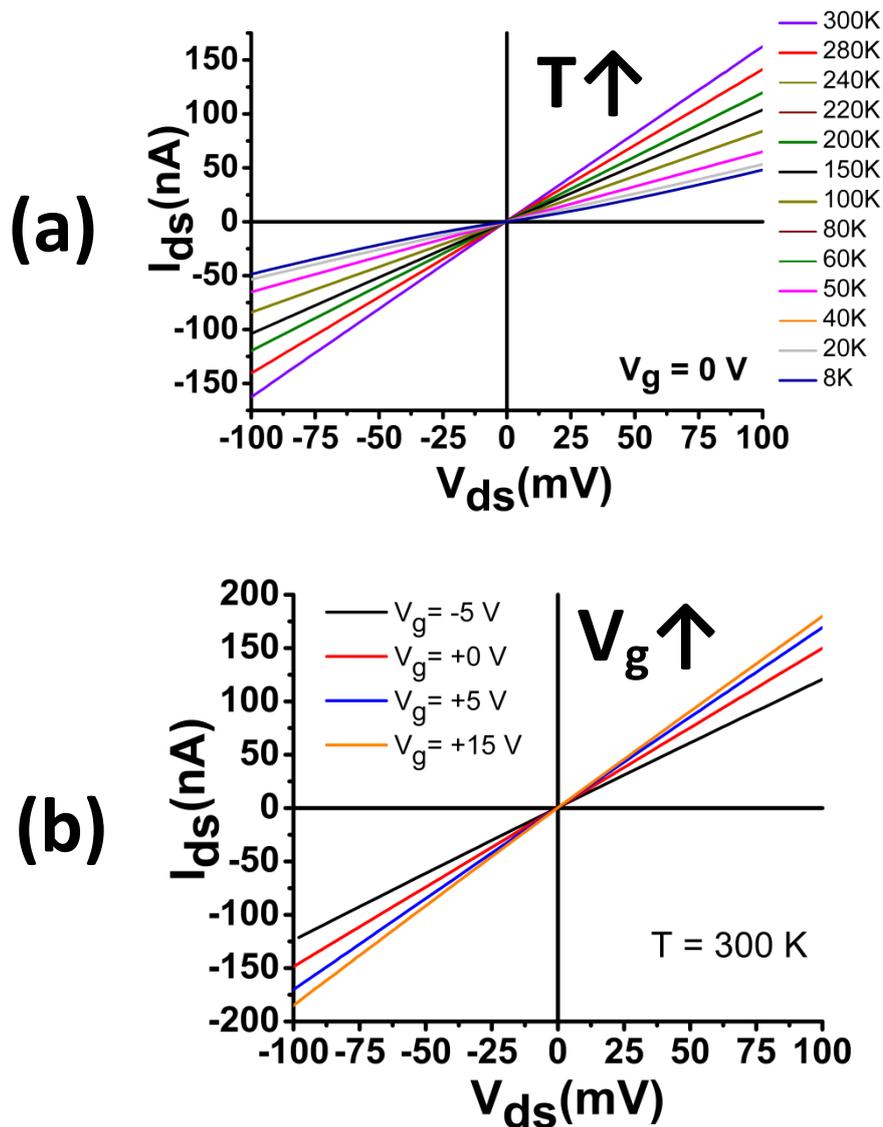
Figura 7.1 Infraestrutura do Laboratório de Transporte do Dep. Física da UFMG.

### 7.2. Medidas $I_{ds}(V_{ds})$ em função da temperatura e da tensão $V_g$

Em geral, após o crescimento, as nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> apresentam o comportamento de semicondutores dopados *tipo-n*. Esta característica da condução elétrica do SnO<sub>2</sub> (nominalmente não-dopado) têm sua origem em

defeitos nativos, tais como, imperfeições estruturais e vacâncias de oxigênio, que funcionam como doadores rasos [Robertson,1984].

Esses defeitos nativos exercem um papel importante nos mecanismos de condução elétrica e nas propriedades ópticas. A presença de níveis próximos a banda de condução faz com que seja possível medirmos a condução elétrica de um material de *gap* elevado como o SnO<sub>2</sub> (3,60 eV) mesmo a temperatura ambiente. Medidas da corrente  $I_{ds}$  em função da tensão  $V_{ds}$  foram feitas nos dispositivos FET, variando-se a temperatura  $T$  e a tensão de *gate*  $V_g$  aplicada.



**Figura 7.2.** (a) Medidas  $I_{ds}(V_{ds})$  para  $V_g = 0$  V em função da temperatura 8 - 300 K. (b) Medidas  $I_{ds}(V_{ds})$  em função da tensão de *gate*  $V_g$  de -5 V a +15 V, para a temperatura de 300 K.

A Figura 7.2.(a) mostra as curvas  $I_{ds}(V_{ds})$  para um FET com  $V_g = 0$  V na faixa de temperaturas entre 8 K e 300 K, variando  $V_{ds}$  entre -100 mV e +100 mV.

As curvas  $I_{ds}(V_{ds})$  apresentam um caráter linear para toda faixa de temperatura e tensão medida, o que indica que os contatos elétricos são ôhmicos, garantindo assim que o transporte elétrico se dá pelo canal de condução da nanofita de  $\text{SnO}_2$ . Como era esperado, o dispositivo apresentou características de um material semiconductor, já que a resistividade aumentou com a diminuição da temperatura.

A Figura 7.2.(b) mostra as curvas  $I_{ds}(V_{ds})$  para uma temperatura fixa de 300 K, variando  $V_g$  entre -5 V e +15 V. As curvas apresentam também um caráter linear para todas as tensões  $V_g$  aplicadas. O dispositivo apresentou características de transistor de efeito de campo, já que a condutividade do dispositivo mudou quando variamos a tensão  $V_g$ .

A resistência de contato para esse dispositivo FET também foi calculada, utilizando o método de 4-contatos. Para baixas temperaturas (8 K) o valor obtido pra essa resistência foi de aproximadamente 20 k $\Omega$ , que representa menos de 0,1% do valor total da resistência do dispositivo 20 M $\Omega$ .

### 7.3. Medidas $I_{ds}(V_g)$ em função da temperatura

Medidas da corrente  $I_{ds}$  em função de  $V_g$  foram feitas variando-se a temperatura da amostra. A Figura 7.3 mostra as curvas  $I_{ds}(V_g)$  medidas para temperaturas entre 5 K e 100 K, e  $V_g$  entre -15 V e +5 V.

As curvas  $I_{ds}(V_g)$  da Figura 7.3 apresentam características de um dispositivo FET do *tipo-n* já que para  $V_g < 0$  V temos uma supressão quase total da corrente que passa pelo canal de condução. Para tensões próximas a  $V_g = -10$  V começamos novamente a ter condução, definindo  $V_{th}$ . Após  $V_{th}$  a corrente aumenta linearmente conforme a tensão  $V_g$  aumenta. Para tensões  $V_g > +5$  V teremos uma saturação da curva  $I_{ds}(V_g)$ , quando o canal de condução ocupa toda a seção transversal da nanofita.

A partir dessas análises podemos afirmar que de fato  $V_g$  atua no controle da corrente do dispositivo, ou seja, passamos de estado OFF ( $V_g < -10$  V) para o estado ON ( $V_g > -10$  V) do dispositivo, que faz jus ao nome transistor de efeito de campo.

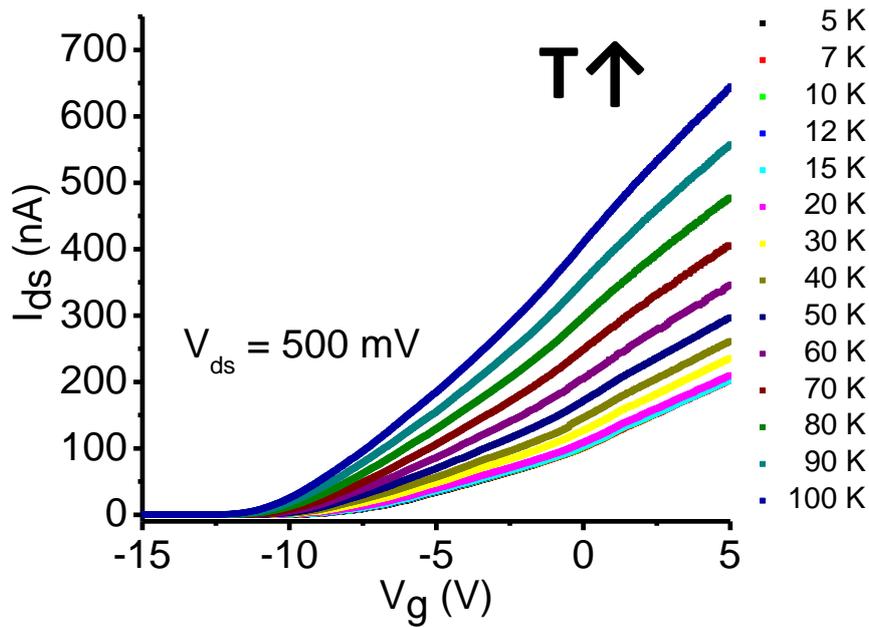


Figura 7.3. Curvas  $I_{ds}(V_g)$  para  $V_{ds}= 500$  mV em função da temperatura 5 – 100 K.

#### 7.4. Medidas da resistividade em função da temperatura

Medidas da resistividade  $\rho$  das nanofitas em função da temperatura  $T$  foram feitas para o dispositivo FET feito com uma nanofita isolada de  $\text{SnO}_2$  com as seguintes dimensões: largura 160 nm, espessura da nanofita 25 nm e distância entre os contatos, que equivale ao comprimento da nanofita de  $2,30 \mu\text{m}$ .

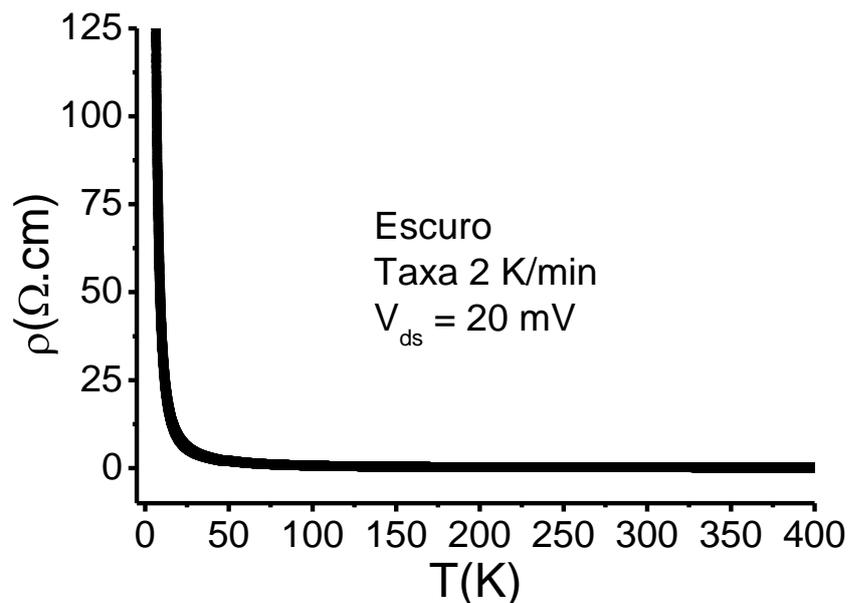


Figura 7.4 Curva de  $\rho(T)$  para uma nanofita de  $\text{SnO}_2$ , medida no escuro, variando-se a temperatura de 400 K até 5 K a uma taxa de 2 K/minuto, com  $V_{ds}= 20$  mV.

A Figura 7.4 mostra a curva  $\rho(T)$  da nanofita medida, aplicando-se uma tensão  $V_{ds}$  constante de 20 mV, variando-se a temperaturas entre 400 K e 5 K. Medindo simultaneamente a tensão  $V_{ds}$  e a corrente  $I_{ds}$  no FET, podemos determinar a variação da resistência  $R = (V_{ds}/I_{ds})$  do dispositivo com a temperatura  $T$ . Sabendo-se as dimensões dessa nanofita podemos determinar então a resistividade  $\rho(T)$ .

A curva  $\rho(T)$  é característica de um dispositivo semiconductor, de tal forma que a resistividade aumenta significativamente para baixas temperaturas, como é possível observar na curva da Figura 7.4.

A partir de medidas de  $\rho(T)$  podemos obter importantes informações sobre a condução elétrica nas nanofitas. Na seção 8 analisaremos os diversos modelos de condução elétrica que foram utilizados para analisar a curva apresenta na Figura 7.4, tais como modelo de condução termicamente ativado (TAC), modelo de *hopping* de primeiros vizinhos (NNH) e os modelos de *hopping* de alcance variável de Mott (VRH-Mott) e de Efros-Shklovskii (VRH-ES).

## 8. Modelos de transporte elétrico

Os dois mecanismos de transporte elétrico mais importantes em materiais semicondutores são por ativação térmica dos portadores de banda de defeitos rasos para as bandas de condução e de valência, e o processo chamado condução por saltos (*hopping*) que ocorre na banda de defeitos.

### 8.1. Condução elétrica termicamente ativada

Para altas temperaturas a condução nos materiais semicondutores é dominada pela ativação térmica de defeitos rasos. A excitação dos portadores para a banda de condução, por exemplo, é feita pela elevação da energia térmica do sistema ( $k_B T$ ) que faz com que a função distribuição dos portadores seja alargada. Nessas condições  $\rho(T)$  pode ser aproximada pela expressão [Efros-Shklovskii,1984]:

$$\rho(T) = \rho_{TAC} \cdot \exp\left(\frac{E_{TAC}}{k_B T}\right) \quad (\text{eq.8.1})$$

onde assumimos que a dependência com a temperatura da mobilidade dos portadores de carga e da densidade efetiva de estados na banda de condução ou de valência com a temperatura é muito menor do que a do termo exponencial da eq.8.1. Nessa equação  $\rho_{TAC}$  é a resistividade residual,  $E_{TAC}$  é a energia de ativação da condutividade (ou resistividade) elétrica e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

Uma medida da resistividade em função da temperatura  $\rho(T)$ , tal que o gráfico  $\ln(\rho)$  vs.  $(1/T)$  apresente uma dependência linear, na região de altas temperaturas, nos permitirá determinar o valor da energia de ativação  $E_{at}$ .

## 8.2. Hopping de primeiros vizinhos

Quando energia térmica é insuficiente para fazer a ativação térmica diretamente dos níveis de defeitos rasos para a banda de condução ou valência, temos que considerar outro mecanismo de condução, que é chamado condução por saltos (*hopping*). Nesse mecanismo a condutância é controlada por saltos dos portadores de cargas entre estados de defeitos localizados, próximos ao nível de Fermi. A sobreposição das funções de onda localizadas dos portadores de cargas é que irá propiciar os saltos entre os estados quânticos.

Quando a condução por *hopping* for a mais provável entre níveis de impurezas vizinhas, os elétrons podem pular entre esses níveis emitindo ou absorvendo fônons. Nesse caso temos o modelo de *hopping* de primeiros vizinhos (*Nearest-Neighbor hopping, NNH*) [Mott,1993], que tem uma dependência com a temperatura similar ao modelo de ativação térmica:

$$\rho(T) = \rho_{NNH} \cdot \exp\left(\frac{E_{NNH}}{k_B T}\right) \quad (\text{eq.8.2})$$

$$E_{NNH} = \frac{0.99e^2 N_d^{1/3}}{4\pi\epsilon} \quad (\text{eq.8.3})$$

onde novamente consideramos que a dependência térmica da resistividade residual  $\rho_{NNH}$  é pequena frente ao termo exponencial. O parâmetro  $E_{NNH}$  corresponde à magnitude da flutuação do potencial dos níveis doadores ou aceitadores.

A partir da energia  $E_{NNH}$  é possível determinar o valor aproximado da densidade de defeitos  $N_d$  na banda onde acontece a condução, utilizando a eq.8.3, sendo  $\varepsilon$  a constante dielétrica do material. A energia  $E_{NNH}$  deve ser pequena e necessariamente menor do que  $E_{at}$ .

### 8.3. Hopping de alcance variável de Mott

Pensemos no caso de apenas um doador. Sua proximidade com o fundo da banda de condução nos permite considerar que seu último elétron está fracamente ligado ao centro doador e, portanto, longe dele. Por causa da blindagem eletrostática podemos considerar a impureza como uma carga pontual, caracterizando um potencial central do tipo Coulomb, que têm dependência  $r^{-1}$  com a distância do elétron ao centro da impureza.

Para baixas temperaturas, quando a interação coulombiana entre os portadores pode ser considerada desprezível, o elétron poderia saltar entre estados próximos do nível de Fermi e não apenas entre primeiros vizinhos como no caso do NNH. Teremos então um novo modelo de condução, o de saltos de alcance variável (*Variable Range hopping, VRH*).

No trabalho de Mott [Mott,1993] considerou-se que para baixas temperaturas, o salto do elétron poderia ocorrer entre estados próximos ao nível de Fermi, com uma densidade de estados constante e diferente de zero. Para esse modelo VRH-Mott temos que a resistividade é dada por:

$$\rho_M(T) = \rho_{0,M} \cdot \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1+n} \quad (\text{eq.8.4})$$

$$T_M = (\beta_M / (N(E_F)k_B\xi^3)) \quad (\text{eq.8.5})$$

Onde consideramos que a resistividade de Mott  $\rho_{0,M}$  depende fracamente da temperatura.  $T_M$  é a chamada temperatura crítica de Mott, que depende de uma constante  $\beta_M = 18,1$  [Castner,1990] do raio de localização da função de onda  $\xi$ , e da densidade de estados próximo ao nível de Fermi,  $N(E_F)$ .

O parâmetro  $n$ , na eq.8.4 determina a dimensionalidade do transporte elétrico no sistema se 1D, 2D ou 3D. Ou seja, uma medida da resistividade que

apresenta uma dependência  $T^{-1/n+1}$  nos limites de baixos-valores de temperatura, nos permitiria determinar a dimensionalidade  $n$  do transporte elétrico do sistema.

#### 8.4. Hopping de alcance variável de Efros-Shklovskii

Já no trabalho de Efros e Shklovskii (ES) [Efros-Shklovskii,1984] considerou-se que para temperaturas ainda mais baixas que as do regime de Mott, a interação coulombiana entre elétrons de diferentes estados localizados não pode mais ser desprezada frente à energia térmica. Logo, é considerada uma densidade de estados constante, mas que se anula apenas em um ponto, no nível de Fermi, formando um *gap* coulombiano suave. Para esse modelo, VRH-ES temos que a resistividade é dada por:

$$\rho_{ES}(T) = \rho_{0,ES} \cdot \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{3/3+n} \quad (\text{eq.8.6})$$

$$T_{ES} = (\beta_{ES} e^2 / \varepsilon k_B \xi) \quad (\text{eq.8.7})$$

onde  $\rho_{0,ES}$  é a resistividade de ES varia lentamente com a temperatura,  $T_{ES}$  é a chamada temperatura crítica de ES, que depende de uma constante  $\beta_{ES} = 2,8$  [Efros-Shklovskii,1984], do raio de localização da função de onda  $\xi$ , e da constante dielétrica  $\varepsilon$ . Assim uma medida da resistividade em função da temperatura que apresenta agora a dependência  $T^{-3/3+n}$  nos limites de valores ainda mais baixos de temperatura (que os do limite de Mott), nos permite determinar o fator  $T_{ES}$  e a dimensionalidade  $n$  do sistema.

Medindo-se as amostras desde altas temperaturas, onde é válido o modelo de condução TAC, até baixas temperaturas, onde é válido o modelo VRH, podemos estudar os mecanismos de condução elétrica nas nanofitas. A dependência dos modelos de condução com a dimensionalidade é apresentada na tabela 8.1.

**Tabela 8.1.** Dependências térmica dos modelos TAC, NNH, VRH-Mott e VRH-ES.

|           | $n$ | TAC      | NNH      | VRH-Mott   | VRH-ES     | Seqüência em $\rho(T)$                       |
|-----------|-----|----------|----------|------------|------------|--|
| <b>1D</b> | 1   | $T^{-1}$ | $T^{-1}$ | $T^{-1/2}$ | $T^{-3/4}$ | $(-1) \rightarrow (-1/2) \rightarrow (-3/4)$ |
| <b>2D</b> | 2   | $T^{-1}$ | $T^{-1}$ | $T^{-1/3}$ | $T^{-3/5}$ | $(-1) \rightarrow (-1/3) \rightarrow (-3/5)$ |
| <b>3D</b> | 3   | $T^{-1}$ | $T^{-1}$ | $T^{-1/4}$ | $T^{-1/2}$ | $(-1) \rightarrow (-1/4) \rightarrow (-1/2)$ |

A temperatura de transição entre os regimes de VRH-Mott e de VRH-ES pode ser determinada [Rosenbaun,1991], teoricamente, através dos valores das temperaturas críticas  $T_M$  e  $T_{ES}$  por:

$$T_C = \frac{16T_{ES}^2}{T_M} \quad (\text{eq.8.8})$$

## 8.5. Resultados experimentais e análises

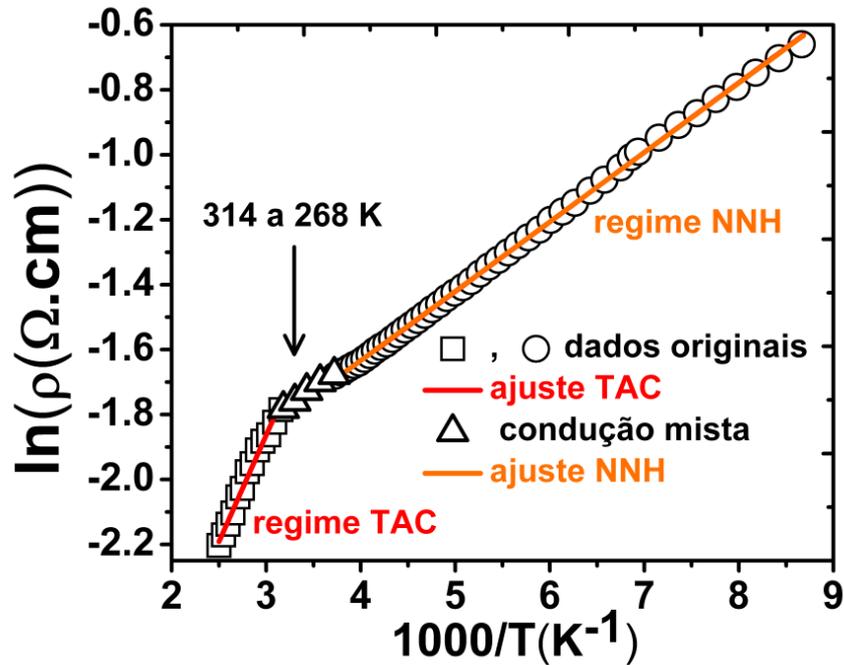
Nessa seção apresentaremos os resultados experimentais e análises das curvas de resistividade  $\rho(T)$  para as nanofitas de  $\text{SnO}_2$ . A resistividade  $\rho(T)$  para uma fita isolada foi determinada medindo-se  $I_{ds}$  em função de  $T$ , desde 400 K até 5 K, para um  $V_{ds}$  constante de 20 mV.

Os quatro modelos de condução TAC, NNH, VRH-Mott e VRH-ES descrito anteriormente foram observados nessa curva em diferentes faixas de temperatura:

- **TAC:** de 400 K a 314 K.
- **NNH:** de 268 K a 115 K.
- **VRH-Mott:** de 58 K a 16 K.
- **VRH-ES:** de 16 K a 5K.

Na Figura 8.1 apresentamos os resultados dos ajustes da curva  $\ln(\rho(T))$  vs.  $(1/T)$  para temperaturas entre 400 K e 115 K onde os mecanismos TAC e NNH são dominantes. Do ajuste da curva pelo modelo TAC, apresentado em vermelho, obtivemos que a energia de ativação da condutividade elétrica  $E_{TAC} = (61,8 \pm 0,1)$  meV. Esse valor é consistente com os valores reportados para a energia de ativação das vacâncias de oxigênio para o  $\text{SnO}_2$  por outros autores [Robertson,1984],[Fonstad,1971].

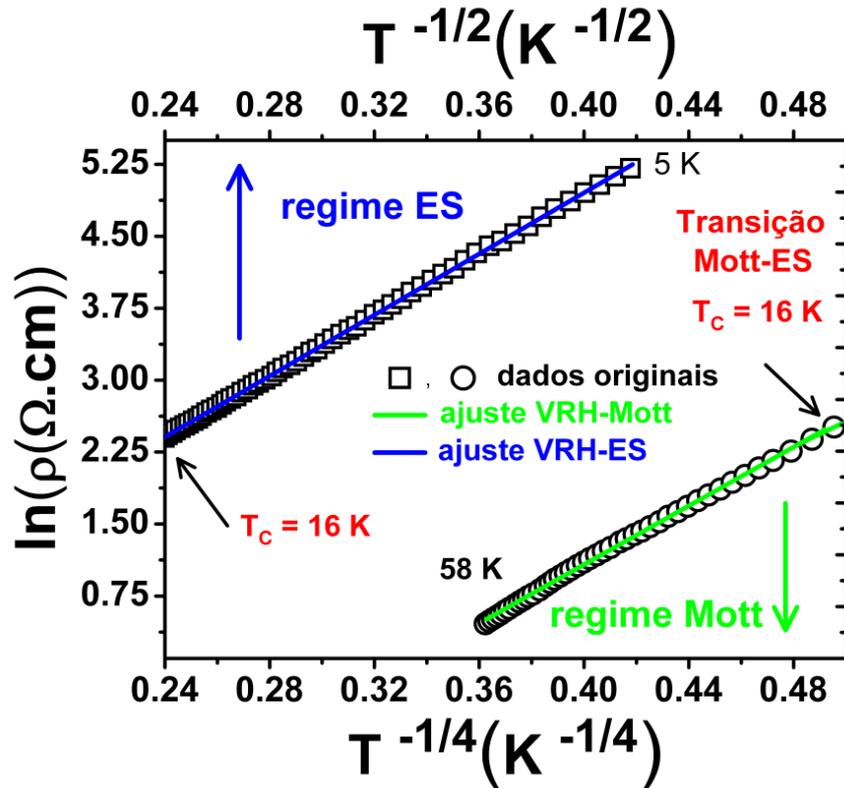
Do ajuste da curva pelo modelo NNH, em laranja obtivemos  $E_{NNH} = (18,1 \pm 0,1)$  meV e  $\rho_{0,NNH} = (85 \pm 1) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . O valor obtido para  $E_{NNH}$  é, como esperado, menor que o obtido para  $E_{TAC}$ , e está em concordância com os resultados obtidos em filmes finos de  $\text{SnO}_2$  [Serin,2011]. A partir da eq.8.3 determinamos um valor de  $N_d = 5,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  que confirma a alta concentração de defeitos na nanofita.



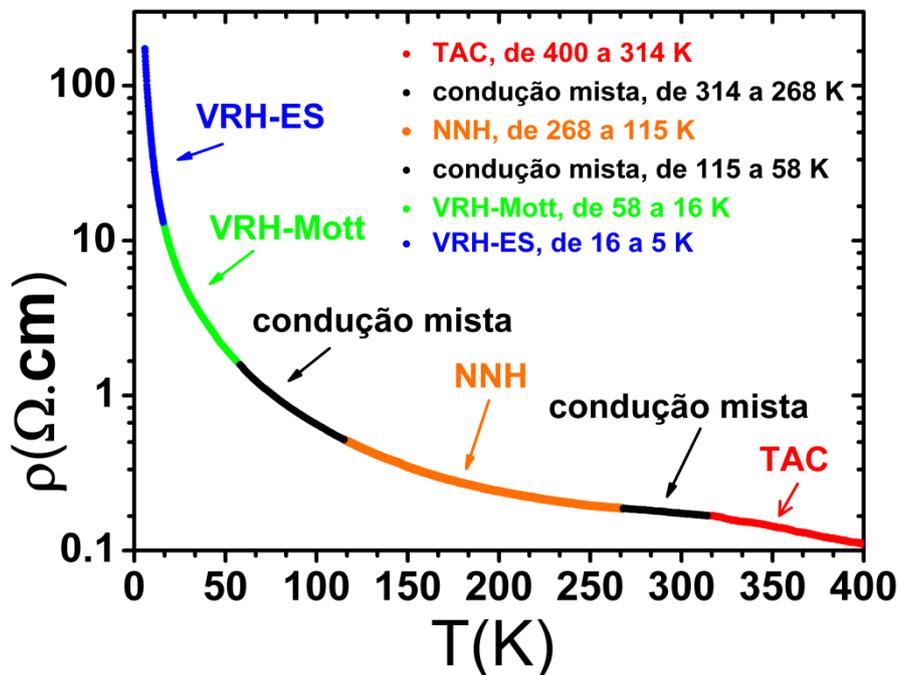
**Figura 8.1.** Curva  $\rho$  em função de  $T^{-1}$  e mecanismos de condução na região entre 400 K e 115 K. Em vermelho o ajuste da curva pelo modelo TAC, em laranja o ajuste pelo modelo NNH.

Na Figura 8.2, apresentamos os resultados dos ajustes da curva  $\ln(\rho(T))$  pelos modelos VRH-Mott ( $T^{-1/4}$ ) e VRH-ES ( $T^{-1/2}$ ) para o regime de baixas temperaturas. Do ajuste da curva pelo modelo VRH-Mott, indicado em verde obtivemos  $T_M = (642 \pm 3) \times 10^2$  K e  $\rho_{0,M} = (4,8 \pm 0,1) \times 10^{-3}$   $\Omega.cm$ . Do ajuste da curva pelo modelo VRH-ES, indicado em azul, obtivemos  $T_{ES} = (253 \pm 5)$  K e  $\rho_{0,ES} = (243 \pm 1) \times 10^{-3}$   $\Omega.cm$ .

Do limite inferior de validade do modelo VRH-Mott é possível determinar experimentalmente a temperatura de transição entre os dois regimes VRH. A temperatura de transição obtida foi  $T_{C,exp} = 16$  K. Porém, é conhecido na literatura que essa temperatura de transição pode ser obtida teoricamente através das temperaturas críticas  $T_M$  e  $T_{ES}$  pela eq.8.8, o valor obtido foi de  $T_{C,teo} = 15,9$  K a partir dos nossos dados. O critério teórico que está em ótima concordância com o valor determinado experimentalmente.



**Figura 8.2.** Curva  $\rho$  em função de  $T^{-1/4}$  e  $T^{-1/2}$  e mecanismos de condução na região entre 58 K e 5 K. Em verde, escala  $T^{-1/4}$ , o ajuste pelo modelo VRH-Mott. Em azul, escala  $T^{-1/2}$ , o ajuste pelo modelo VRH-ES. A temperatura de transição entre VRH-Mott e VRH-ES é em  $T_c = 16$  K.



**Figura 8.3.** Medida da resistividade  $\rho$  em função da temperatura. A curva experimental foi ajustada utilizando-se 4 modelos de condução: TAC, NNH, VRH-Mott e VRH-ES, um para cada faixa de temperatura.

Os ajustes do VRH foram feitos utilizando-se as dependências térmicas  $T^{-1/4}$  e  $T^{-1/2}$  para o VRH-Mott e VRH-ES, ou seja utilizando  $n = 3$  nas eq.8.4 e eq.8.6. Foram testados outros ajustes para  $n \neq 3$ , porém não foram obtidas regiões lineares. Ou seja, do ponto de vista dos elétrons que participam da condução por *hopping* a nanofita é um sistema tridimensional (3D), mesmo que as suas dimensões reduzidas da seção transversal pudessem sugerir que o transporte fosse unidimensional (1D).

Na Figura 8.3 apresentamos a curva experimental de  $\rho(T)$  da fita isolada SnO<sub>2</sub> analisada ajustada com os quatro modelos de condução TAC, NNH, VRH-Mott e VRH-ES, um para cada faixa de temperatura.

Na tabela 8.2 apresentamos os valores encontrados para os parâmetros de ajuste dos mecanismos de condução TAC, NNH, VRH-Mott e VRH-ES para o SnO<sub>2</sub>.

**Tabela 8.2.** Parâmetros dos mecanismos de condução obtidos dos ajustes de  $\rho(T)$  para uma nanofita de SnO<sub>2</sub>.

| Parâmetros   | TAC                        | NNH                        | VRH-Mott                    | VRH-ES        |
|--|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------|
| Intervalo T  | 400 K - 314 K              | 268 K - 115 K              | 58 K - 16 K                 | 16 K - 5 K... |
| $\rho_0$ ( $\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | (184 $\pm$ 1)              | (85 $\pm$ 1)               | (4,8 $\pm$ 0,1)             | (243 $\pm$ 1) |
| $T_{\text{crítica}}$ (K)                             | (71 $\pm$ 1) $\times 10^1$ | (21 $\pm$ 1) $\times 10^1$ | (642 $\pm$ 3) $\times 10^2$ | (253 $\pm$ 5) |
| Energias (meV)                                       | (61,8 $\pm$ 0,1)           | (18,1 $\pm$ 0,1)           | -                           | -             |

No Anexo I serão apresentadas as equações utilizadas para o cálculo de cada um dos parâmetros dos mecanismos de condução por *hopping*, assim como os valores encontrados para esses parâmetros.

Os resultados apresentados até o momento nesse capítulo foram publicados no artigo:

*“3D hopping conduction in SnO<sub>2</sub> nanobelts”* por  
**E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro and A. G. de Oliveira.**  
[\*Physica Status Solidi - Rapid Research Letters\* \*\*6\*\*, 262–264 \(2012\).](#)

## 9. Transição Metal-Isolante

Recentemente a família dos óxidos de Vanádio ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  ...  $\text{V}_x\text{O}_y$ ) têm sido largamente estudada devido à transição metal-isolante (MIT) ultra-rápida que esses materiais apresentam próximo a temperatura ambiente [Yang,2011]. Apesar da transição metal-isolante ser tópico de longo-interesse há quase 50 anos, investigações de cunho teórico-experimental continuam sendo realizadas para possíveis aplicações tecnológicas em novos tipos de dispositivos chaves de efeito de campo (*Field Effect Switches*), memristores (*Memristive Devices*) e osciladores eletrônicos (*Electronic Oscillators*), e na spintrônica (*Spintronics*) [Yang,2011].

Nesse capítulo apresentaremos alguns resultados obtidos para o efeito da transição metal-isolante (*metal to insulator transition*, MIT) nas nanofitas de  $\text{SnO}_2$ . A transição MIT foi observada ao realizarmos a medida de  $\sigma(T)$  desde 350 K até 8 K, sendo a amostra iluminada com luz ultravioleta (UV) durante toda a medida. De 350 K até 240 K o material apresenta um comportamento metálico já que a condutividade aumenta com a diminuição da temperatura. Porém para temperaturas entre 240 K e 8 K o comportamento é semicondutor, já que a condutividade cai com a temperatura.

### 9.1. Introdução a transição metal-isolante

O fenômeno da MIT tem como característica principal uma mudança da condução elétrica de um comportamento metálico para um comportamento semicondutor ou de isolante. Geralmente a transição MIT é associada a materiais que apresentem desordem criada por centros espalhadores ou impurezas, e que manifestam condução por *hopping*.

A MIT pode ser ativada e controlada nesses materiais basicamente de três formas [Yang,2011]:

- **Controle da largura de banda (*bandwidth control*):** aplicando pressão ou tensão mecânica no material.
- **Controle por temperatura (*temperature control*):** aquecendo ou esfriando o material.
- **Controle por preenchimento de banda (*band-filling control*):** dopando com aceitadores ou doadores o material.

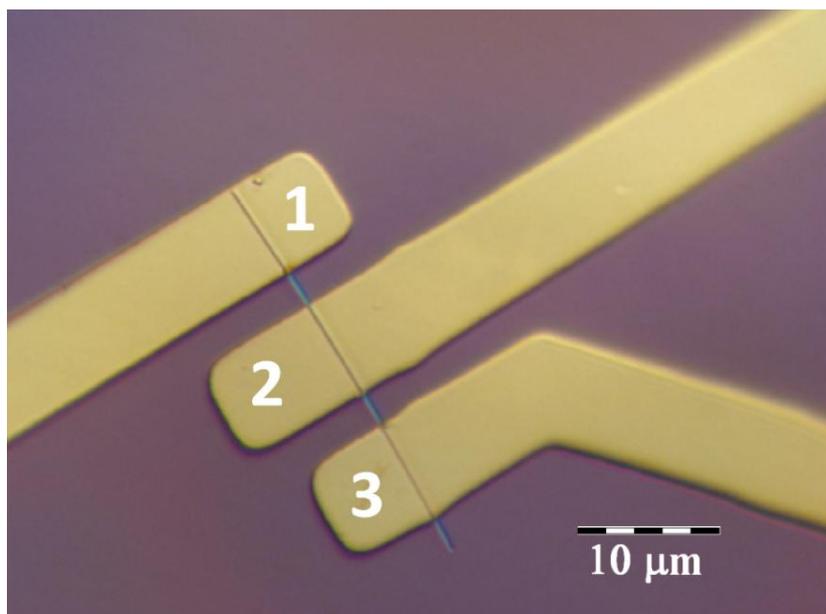
A MIT pode ser explicada por três modelos:

- **Transição de Anderson** [Anderson,1958] que se baseia no forte espalhamento que ocorre devido a impurezas em materiais altamente desordenados.
- **Transição de Pierls** [Pierls,1964] que se baseia em mudanças na estrutura cristalina e na interação elétron-fônon.
- **Transição de Mott** [Mott,1968] o efeito se baseia em uma forte interação elétron-elétron, correlação eletrônica.

## 9.2. Resultados Experimentais e Análises

Recentemente foi reportado [Liu,2012] que ao aplicarmos uma tensão mecânica e uma tensão elétrica apropriada, a condutância de um microbastão (*microrod*) de  $\text{SnO}_2$  pode ser ajustada de um estado semiconductor para um estado isolante, que se refere a uma transição do tipo *bandwidth control*. Até o momento esse trabalho seria o único na literatura que apresentaria transição MIT para o  $\text{SnO}_2$ .

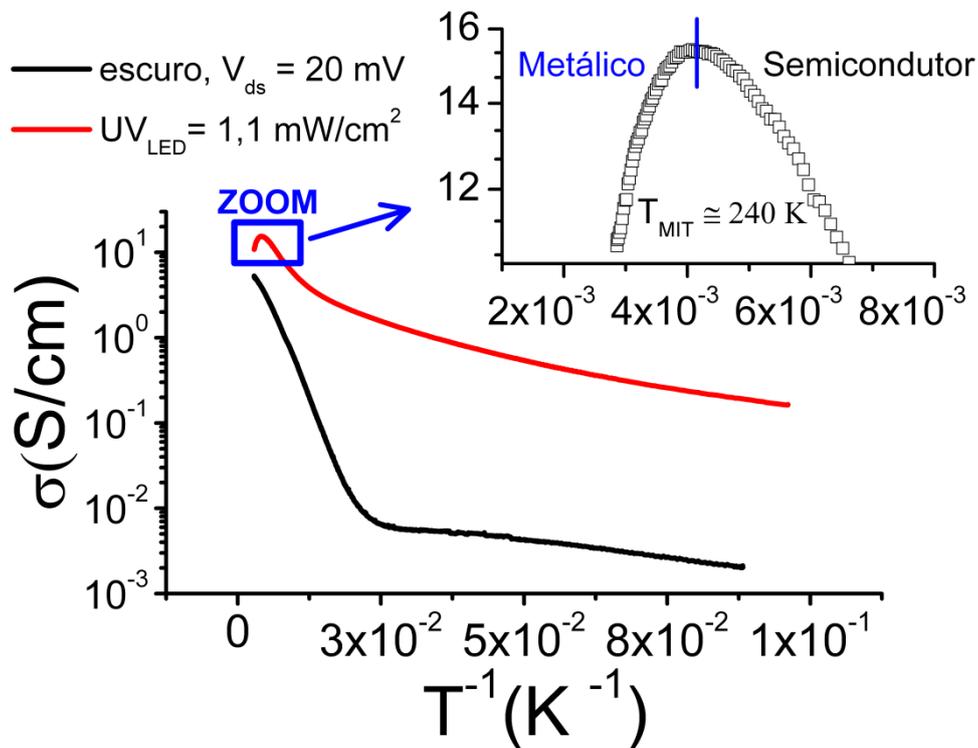
Nesse trabalho estamos interessados em estudar a MIT utilizando temperatura e dopagem como parâmetros de controle. Para isso estudamos a condutividade elétrica em função da temperatura e da iluminação UV de um dispositivo FET com três contatos elétricos sobre uma única nanofita de  $\text{SnO}_2$ , Figura 9.1.



**Figura 9.1.** Imagem ótica do dispositivo FET com três contatos elétricos em uma única nanofita de  $\text{SnO}_2$ .

Apesar do dispositivo FET da Figura 9.1 apresentar três contatos elétricos, contatos-(1), (2) e (3), as medidas  $\sigma(T)$  foram realizadas apenas entre os contatos (2)-(3), por terem a menor resistência. Apesar disso, foi possível obter a resistência de contato  $R_c = 20 \text{ k}\Omega$ , na temperatura de 8 K, utilizando os três contatos. Esse valor representa menos de 0,1% do valor total da resistência do dispositivo,  $R_{\text{total}} = 20 \text{ M}\Omega$ . Podemos ainda ressaltar que os contatos (2)-(3) são ôhmicos para toda a faixa de temperaturas medida.

A condutividade da nanofita foi primeiramente medida no escuro com  $V_{ds} = 20 \text{ mV}$  entre 350 K e 10 K. Na etapa seguinte a medida é repetida, mas com o dispositivo iluminado por um LED UV de comprimento de onda  $\lambda = (403 \pm 12) \text{ nm}$  e densidade de potência  $1,1 \text{ mW/cm}^2$ .



**Figura 9.2.** Curva de  $\sigma(T)$  vs.  $(1/T)$ , no escuro e sob iluminação entre 350 K até 5 K, obtidas com  $V_{ds}=20 \text{ mV}$ . No *inset* a MIT é vista a uma temperatura  $T_{MIT} = 240 \text{ K}$ .

É possível observar que no escuro, curva em preto da Figura 9.2,  $\sigma(T)$  apresenta comportamento semicondutor para toda faixa de temperaturas medida, já que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Já na curva iluminada, curva em vermelho da Figura 9.2,  $\sigma(T)$  apresenta um comportamento diferente da curva no escuro. Para temperaturas entre 350 K e 240 K a condutividade aumenta quando aumentamos a temperatura que é característico do comportamento metálico.

Já para temperaturas entre 240 K e 10 K, a condutividade diminui quando diminuimos a temperatura, voltando para o comportamento semicondutor ou isolante. Ou seja, de certa forma a luz UV induziu uma transição metal-isolante no material em torno de  $T_{MIT} = 240$  K.

Como apresentado no capítulo 8, as nanofitas de  $\text{SnO}_2$  apresentam para temperaturas  $T < 268$  K, condução por NNH que se torna em VRH-Mott a 155 K e transita para VRH-ES em 16 K. Ou seja, o transporte elétrico para temperaturas próximas de  $T_{MIT}$  é causado pela desordem no material. Logo, a MIT observada na Figura 9.2 era esperada para esse material.

Ao incidirmos luz UV na nanofita de  $\text{SnO}_2$ , haverá criação de portadores fotoativados aumentando a densidade de portadores livres. Se a concentração de portadores livres é muito elevada, poderemos atingir uma concentração crítica de portadores no material, fazendo com que as funções de onda, antes localizadas, agora se superpõem, causando um comportamento metálico para a condução desse material. A densidade crítica de portadores  $N_c$  para acontecer esse fenômeno pode ser obtida a partir do raio de Bohr  $r_{Bohr}$  calculado para o material em questão:

$$r_{Bohr} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{m^*e^2} \quad (\text{eq.9.1})$$

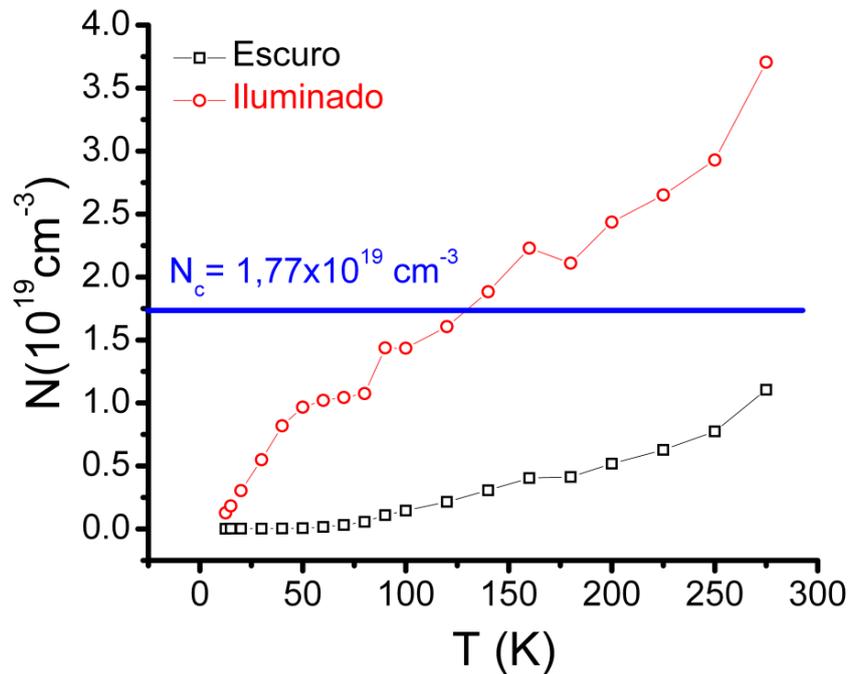
$$N_c = \left( \frac{4\pi}{3} r_{Bohr}^3 \right)^{-1} \quad (\text{eq.9.2})$$

onde  $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$  é a constante dielétrica do material,  $m^*$  é a massa efetiva,  $h$  é a constante de Planck, e  $e^-$  a carga elementar.

Para o  $\text{SnO}_2$  temos  $\epsilon = 13,5\epsilon_0$  [Summitt,1968] e  $m^* = 0,30m_0$  [Robertson,1984], o que nos leva a  $r_{Bohr} = 2,382$  nm utilizando a eq.9.1, e  $N_c = 1,77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , utilizando a eq.9.2. Ou seja, para que a transição MIT possa ser observada nas nanofitas de  $\text{SnO}_2$ , a quantidade de portadores no canal de condução desse ser próxima ou ultrapassar o valor de  $N_c$ . Como a transição MIT foi apenas observada quando a amostra foi iluminada, é de se esperar que ao calcularmos a densidade de portadores no escuro  $N_{escuro}$  o valor encontrado não pode ultrapassar o valor crítico  $N_c$  para toda faixa de temperatura medida.

Para calcularmos a densidade de portadores no escuro,  $N_{escuro}$  e iluminado  $N_{iluminado}$ , utilizaremos os procedimentos descritos no capítulo 5, calculando a capacitância utilizando o modelo de cilindros dielétricos não-ideais

eq.5.22, e utilizando as equações do dispositivo FET, eq.5.1 e eq.5.2, e levando em consideração as equações para o transporte difusivo, eq.4.9.

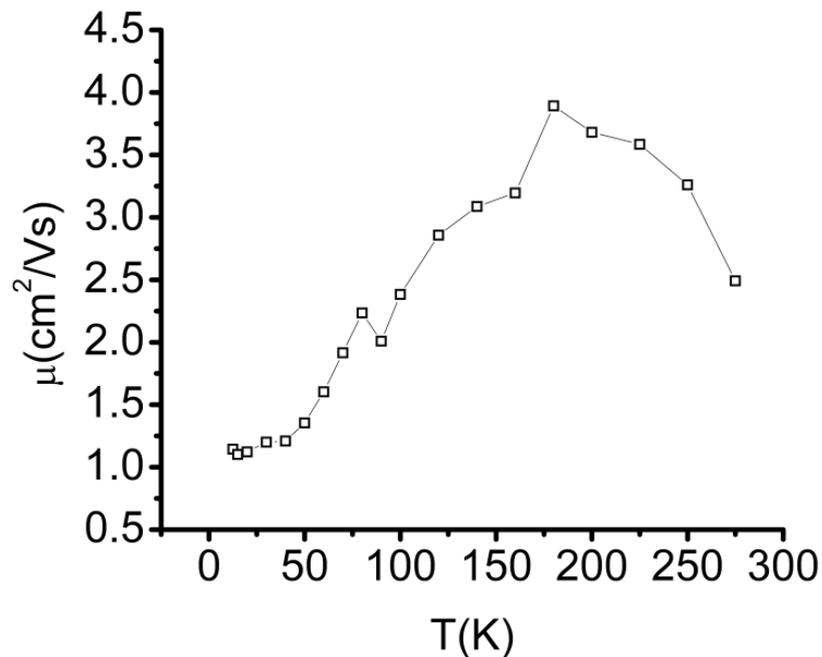


**Figura 9.3.** Densidade de portadores no canal de condução do FET de SnO<sub>2</sub> calculada em função da temperatura para os casos no escuro,  $N_{\text{escuro}}$ , e iluminado,  $N_{\text{iluminado}}$ .

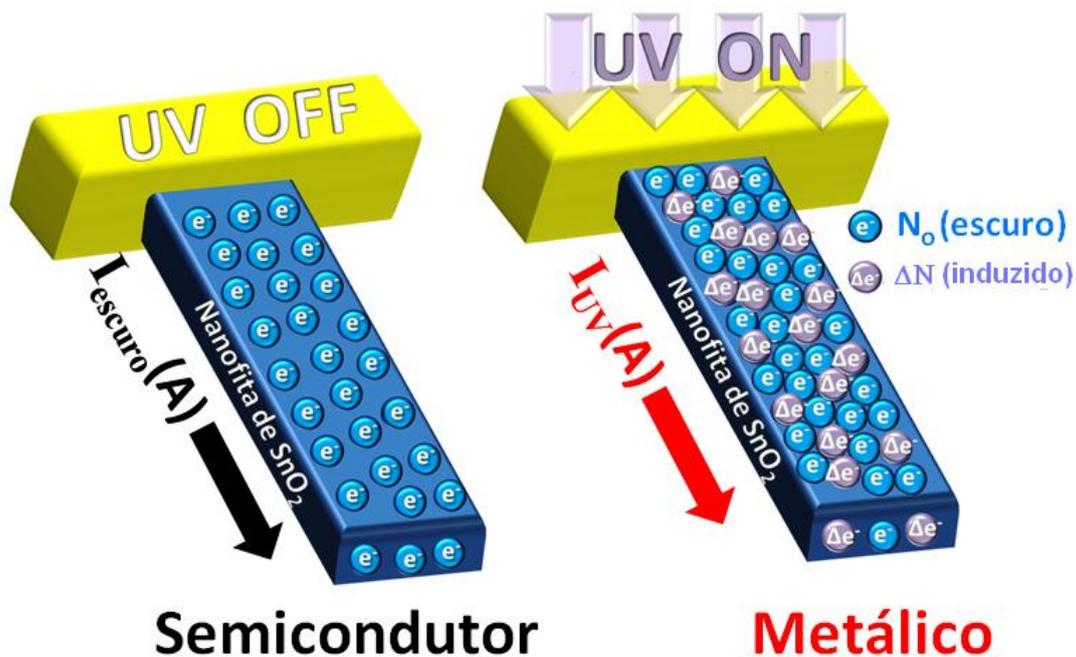
Tomando as curvas  $I_{ds}(V_g)$  (com  $V_{ds}$  constante) para cada temperatura  $T$ , temos um conjunto de valores da transcondutância  $g_m(T)$  e da tensão  $V_{th}(T)$ . Medindo a condutividade da nanofita em função da temperatura, nos casos escuro e iluminado, teremos um conjunto de valores  $\sigma_{\text{escuro}}(T)$  e  $\sigma_{\text{iluminado}}(T)$ , respectivamente. Com posse desses valores e assumindo que a mobilidade de campo não varia sob iluminação, podemos resolver a eq.5.24, determinando assim a densidade de portadores no caso escuro,  $N_{\text{escuro}}$ , e iluminado  $N_{\text{iluminado}}$ , em função da temperatura.

Na Figura 9.3 apresentamos a curva da densidade de portadores no canal de condução da nanofita de SnO<sub>2</sub>, calculada para as medidas no escuro,  $N_{\text{escuro}}$ , e iluminadas com luz UV,  $N_{\text{iluminada}}$ . É possível observar que a densidade de portadores no escuro têm para toda faixa de temperatura valores inferiores ao valor encontrado para a densidade crítica  $N_c = 1,77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Já no caso Iluminado vemos que a densidade de portadores já ultrapassa o valor de  $N_c$  para temperaturas acima de 150 K. A curva obtida no escuro para a mobilidade de campo  $\mu$  do FET com a nanofita isolada de SnO<sub>2</sub> é mostrada na Figura 9.4. É possível observar que para temperaturas  $T > 200 \text{ K}$  a mobilidade decai com o

aumento da temperatura. Esse resultado está em concordância com a literatura, onde é mostrado que a mobilidade do SnO<sub>2</sub> altamente dopado ( $2,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) cai para temperaturas maiores do que 200 K devido ao espalhamento por fônons [Tsuda,2000].



**Figura 9.4.** Mobilidade de campo calculada em função da temperatura para uma nanofita de SnO<sub>2</sub>. É possível observar que para  $T > 200 \text{ K}$ , a mobilidade cai com o aumento da temperatura.



**Figura 9.5.** Figura esquemática apresentando a foto-indução de cargas na nanofita de SnO<sub>2</sub> na presença de luz UV.

Na Figura 9.5 apresentamos uma figura esquemática da indução de cargas na nanofita de SnO<sub>2</sub> na presença de luz UV. No escuro (UV OFF) uma corrente  $I_{\text{dark}}$  passa na nanofita, que apresenta um comportamento semicondutor para toda faixa de temperatura. Porém ao receber luz UV, uma quantidade de carga  $\Delta N$  é induzida nas nanofitas, até que seja ultrapassada a concentração crítica,  $(N_{\text{escuro}} + \Delta N) > N_c$ , dada pela eq.9.2. Atingida a concentração crítica o material passa a se comportar como um material-metálico.

Nesse capítulo apresentamos um controle da transição metal isolante (MIT) através de dopagem (induzida pela luz UV) *band-filling control*, e pela temperatura, *temperature control* [Yang,2011].

## 10. Transporte elétrico quantizado

O fenômeno de transporte elétrico em sistemas de baixa dimensionalidade (nanofio, nanofitas) pode ser dividido basicamente em duas categorias: transporte balístico para nanofios muito curtos tal que os elétrons conseguem atravessá-lo sem que haja nenhum espalhamento, ou seja, o livre caminho médio é muito maior que a distância percorrida; ou transporte difusivo tal que os elétrons sofrem espalhamentos.

Quando o nanofio apresenta dimensões que sejam comparáveis ao comprimento de onda dos elétrons, a densidade de estados eletrônica é drasticamente alterada, de tal forma que sub-bandas de energia podem ser formadas devido o confinamento quântico dos elétrons dentro desses nanofios [Dresselhaus,2004]. Comumente os nanofios que apresentam esse fenômeno de confinamento quântico são chamados de fios quânticos (*quantum well wires, QWW*).

Nesse o caso, a condução elétrica não pode ser descrita apenas pelo modelo clássico de transporte elétrico de Drude [Mott,1993], capítulo 4, seção 4.1, já que efeitos de natureza quântica apareceriam, com potencial de contribuição para a condução elétrica. Por exemplo, para nanofios de silício de apenas alguns nanômetros de comprimento a formação de sub-bandas devido ao confinamento quântico foi observada através de medidas elétricas [Colinge,2006], [Park,2010] e [Akhavam,2010].

Nesse capítulo apresentaremos resultados de transporte elétrico difusivo em uma nanofita de SnO<sub>2</sub> de alta cristalinidade, com a observação da formação de sub-bandas devido ao confinamento quântico na seção transversal. Esse fenômeno foi observado apenas quando as nanofitas foram medidas a baixas temperaturas e sujeitas a elevados campos elétricos gerados através da estrutura tipo FET, como apresentada anteriormente, seção 5.

## 10.1. Condução quantizada

Consideremos novamente o transporte elétrico em um dispositivo FET de uma única nanofita, isolada e de dimensões laterais reduzidas. Como apresentado na seção 5.2, a tensão de *gate*  $V_g$  controla o tamanho do canal de condução. É de se esperar que efeitos de confinamento quântico possam ser observados nas curvas  $I_{ds}(V_g)$ , visto que a transcondutância  $g_m$  deve mudar devido o nível de Fermi passar por diferentes subbandas de energia criadas pelo confinamento quântico na nanofita. Essas mudanças de  $g_m$  seriam observadas como variações ou oscilações de corrente ao longo das curvas  $I_{ds}(V_{ds})$ .

Porém, vários efeitos podem causar as oscilações, os três possíveis cenários para entendermos as oscilações na curva  $I_{ds}(V_g)$  para o transporte elétrico em uma nanofita são:

- Bloqueio Coulombiano (*Coulomb Blockade*,CB) [Grabert,1991]
- Oscilações de Tunelamento (*Tunneling Oscillations*,TO), [Kuzmin,1994]
- Formação de poço quântico (*Quantum Well Wires*,QWW), [Wees,1988]

No efeito *Coulomb Blockade* teríamos formadas duas junções com uma ilha metálica, representada pelo nanofio, situada entre elas. Devido à força de repulsão de Coulomb o nanofio não apresentaria uma resistência constante, mas sim, um aumento da resistência para baixos valores de tensão  $V_{ds}$ .

No caso, do efeito *Tunelling Oscillations* teríamos uma junção e um contato ôhmico. Nesse caso o dispositivo de uma única junção pode apresentar uma densidade de estados similar a de *Quantum Wires* podendo apresentar oscilações na curva  $I_{ds}(V_g)$ .

Tanto os dispositivos com efeito CB como os com TO não podem apresentar contatos ôhmicos, o que visualmente acarreta que a curva  $I_{ds}(V_{ds})$  não pode ser linear, e picos na derivada segunda da curva fonte-dreno,  $(d^2(I_{ds})/d(V_{ds})^2)$  devem ser observados [Bessire,2001], [Xu,2010]. Essas características não foram observadas nos dispositivos com as nanofitas de SnO<sub>2</sub>.

No efeito de *Quantum Well Wires* temos que devido a dimensões laterais tão reduzidas da nanofita cria-se um confinamento quântico dos portadores de carga em duas dimensões com um conseqüentemente aparecimento de sub-bandas de energia com níveis quantizados.

O efeito do QWW aparece como uma oscilação na curva  $I_{ds}(V_g)$ , toda vez que o nível de Fermi cruzar com uma das sub-bandas de energia formadas pelo confinamento quântico. O nível de Fermi é variado quando tensão  $V_g$  e a temperatura são variadas. No caso da QWW não devemos ver grandes mudanças em  $g_m$  quando variamos  $V_{ds}$ .

Na próxima seção estudaremos os efeitos de confinamento quântico na condução elétrica de uma nanofita de SnO<sub>2</sub>, apresentados através de oscilações nas curvas de  $I_{ds}(V_g)$  a baixas temperaturas.

## 10.2. Modelo teórico de um *quantum well wire*

Considerando a nanofita como um poço quântico bidimensional infinito, onde os elétrons estão confinados na seção reta da nanofita (direção-y e direção-z) e movem-se livremente ao longo da nanofita (direção-x). Podemos então escrever a relação de dispersão das diferentes sub-bandas de energia em relação ao fundo da banda de condução do material volumétrico, através das seguintes equações:

$$E(k) = E_{yz} + E_x = E_{yz} + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 \quad (\text{eq.10.1})$$

$$E_{yz}(n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (\text{eq.10.2})$$

onde  $E_x$  nos dá a relação de dispersão das sub-bandas de energia e  $E_{yz}$  é o fundo dessas sub-bandas [Ehrenreich,1991], [Dresselhaus,2001]. Os números

quânticos  $n_y$  e  $n_z$  representam os índices das sub-bandas formadas pelo confinamento, e são definidos como números positivos inteiros não-nulos. O parâmetro  $m$  corresponde à massa efetiva dos elétrons nesse material, e  $L_y$  e  $L_z$  representam a espessura e a largura das nanofitas, respectivamente.

A separação de energia  $\Delta E_{\text{exp}}$  entre duas sub-bandas pode ser estimada experimentalmente a partir da separação dos valores de  $V_g$  para os quais aparecem as oscilações na curva  $I_{\text{ds}}(V_g)$ , através da equação [Liang,2010]:

$$\Delta E_{\text{exp}} = \frac{(C/A)\Delta V_g \hbar^2}{8\pi e m_{y,z}^*} \quad (\text{eq.10.3})$$

onde  $(C/A)$  representa a capacitância por unidade de área do FET, que nesse caso será aproximada utilizando o modelo de placas paralelas,  $(C/A) = (\epsilon_{\text{SiO}_2} / d)$ ,  $\epsilon_{\text{SiO}_2}$  é a constante dielétrica do  $\text{SiO}_2$  e  $d$  a largura da camada de  $\text{SiO}_2$  do substrato,  $\Delta V_g$  é a separação entre as oscilações e  $m^*$  a massa efetiva. A eq.10.3 advém do fato que a concentração de elétrons obtida da integração da densidade de estados deve ser igual à quantidade de elétrons induzidos pela tensão de *gate* [Minkyu,2000].

### 10.3. Resultados experimentais e análises

Nessa seção iremos apresentar os resultados experimentais das curvas  $I_{\text{ds}}(V_g)$  para uma nanofita de  $\text{SnO}_2$  medida em função de  $T$  e de  $V_{\text{ds}}$ .

Na Figura 10.1.(a) apresentamos curvas experimentais de  $I_{\text{ds}}(V_g)$  em função de  $T$ . As medidas foram feitas medindo a corrente  $I_{\text{ds}}$ , variando  $V_g$  de -21 V até 0 V, para  $T$  entre 6,6 K e 50 K, com  $V_{\text{ds}} = 100$  mV. Podemos observar que as curvas apresentam degraus ou oscilações para certos valores de  $V_g$ , e essas oscilações vão desaparecendo conforme  $T$  aumenta.

Na Figura 10.1.(b) apresentamos novamente curvas experimentais de  $I_{\text{ds}}(V_g)$  agora em função de  $V_{\text{ds}}$ . As medidas foram feitas em  $T = 6,6$  K, variando a tensão  $V_g$  de -20 V até 4 V, em função da tensão  $V_{\text{ds}}$  de 1 mV até 100 mV. Podemos observar novamente que as oscilações vão diminuindo conforme a tensão  $V_{\text{ds}}$  aumenta. Por isso não foram observadas oscilações na curva  $I_{\text{ds}}(V_g)$  da Figura 7.3, já que nessas medidas foi aplicada uma tensão  $V_{\text{ds}}$  de 500 mV.

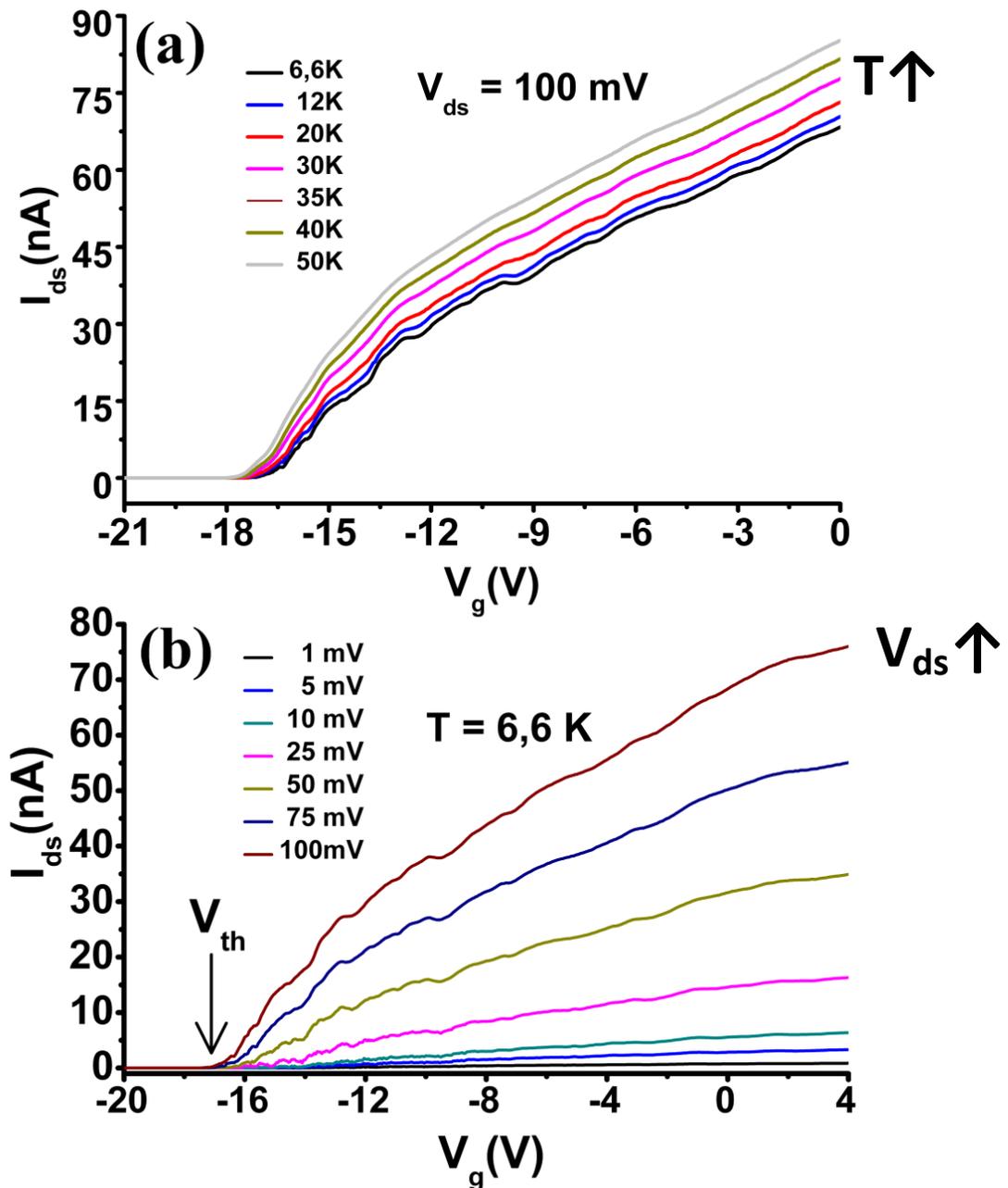


Figura 10.1. (a) Curvas  $I_{ds}(V_g)$  em função de  $T$ . (b) Curvas  $I_{ds}(V_g)$  em função de  $V_{ds}$ .

Para determinar os valores de  $V_g$  que definem o início de cada uma das oscilações, a transcondutância da curva  $I_{ds}(V_g)$  foi calculada utilizando a eq.5.2. Na Figura 10.2 apresentamos os resultados da curva de  $g_m(V_g)$  com  $V_{ds} = 100$  mV e  $T = 6,6$  K. As oscilações foram definidas nos pontos de  $V_g$  onde a curva  $g_m$  apresentou um ponto de inflexão, passando de uma inclinação elevada para uma baixa inclinação mínimos da curva  $g_m(V_g)$  indicados por setas azuis.

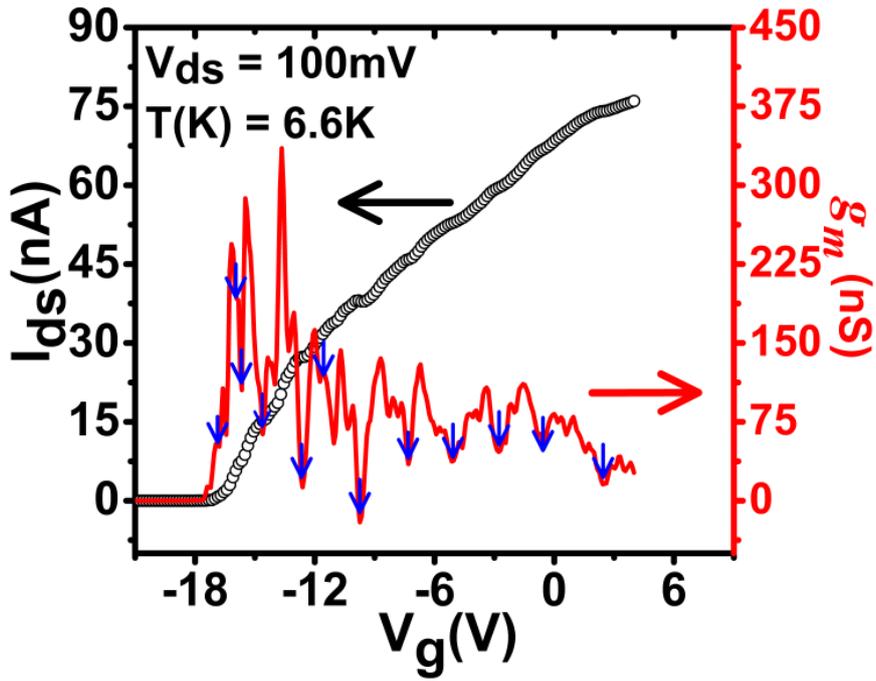


Figura 10.2. Curva  $I_{ds}(V_g)$  e  $g_m(V_g)$  para um FET de  $\text{SnO}_2$ , com  $V_{ds} = 100 \text{ mV}$  e  $T = 6,6 \text{ K}$ .

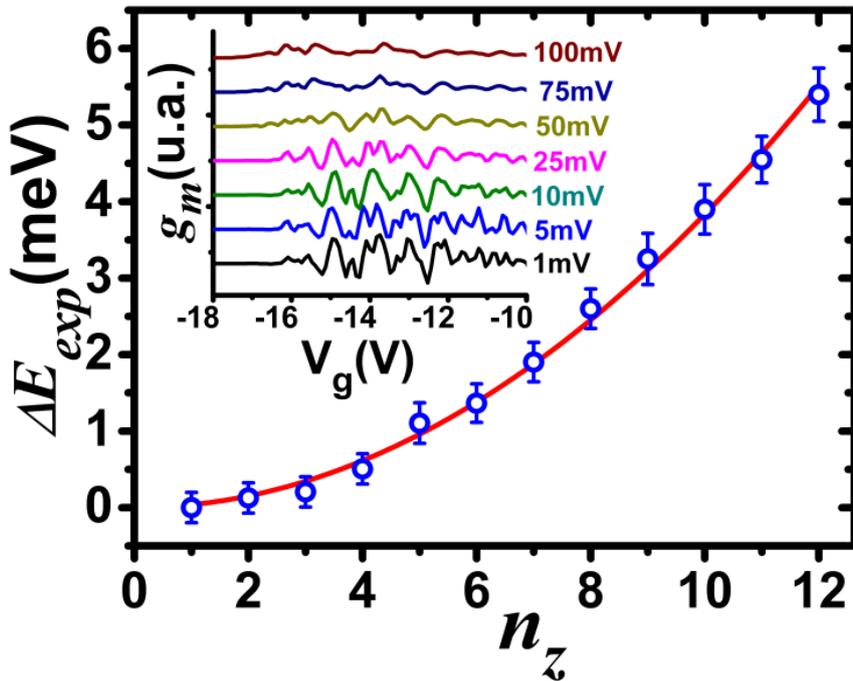


Figura 10.3. Cálculo das diferenças de energia entre as sub-bandas  $\Delta E_{exp}$  em função do número de ocupação  $n_z$ . No *inset*,  $g_m$  (renormalizada) em função  $V_{ds}$  para  $T = 6,6 \text{ K}$ .

A partir dos valores de  $V_g$  definidos na Figura 10.2 e utilizando-se a eq.10.3, podemos determinar experimentalmente a separação entre as sub-bandas de energia  $\Delta E_{exp}$  com respeito ao valor de  $V_g$  para a primeira oscilação observada. Foram observadas doze oscilações na curva  $I_{ds}(V_g)$  da Figura 10.2.

Na Figura 10.3 mostramos os doze valores de  $\Delta E_{exp}$  indexados por  $n_z$ , sucessivamente a partir da primeira oscilação encontrada. O gráfico claramente apresenta um comportamento quadrático de  $\Delta E_{exp}$  com  $n_z$  que sugere que estamos na realidade observando uma manifestação da formação de sub-bandas de energia produto do confinamento quântico na nanofita.

A fim de resolver essa questão calculamos os valores de energia do fundo das primeiras doze sub-bandas de condução num QWW de paredes infinitas de SnO<sub>2</sub> com as dimensões da nanofita utilizada na experiência,  $L_y = 25$  nm e  $L_z = 180$  nm. Essas dimensões foram determinadas a partir de medidas de AFM da nanofita. Esse cálculo mostra que as primeiras doze sub-bandas de energia são para  $n_y = 1$  e  $n_z$  mudando entre 1 e 12, com uma diferença energética entre a 1ª subbanda de energia e a 12ª de 5,52 meV.

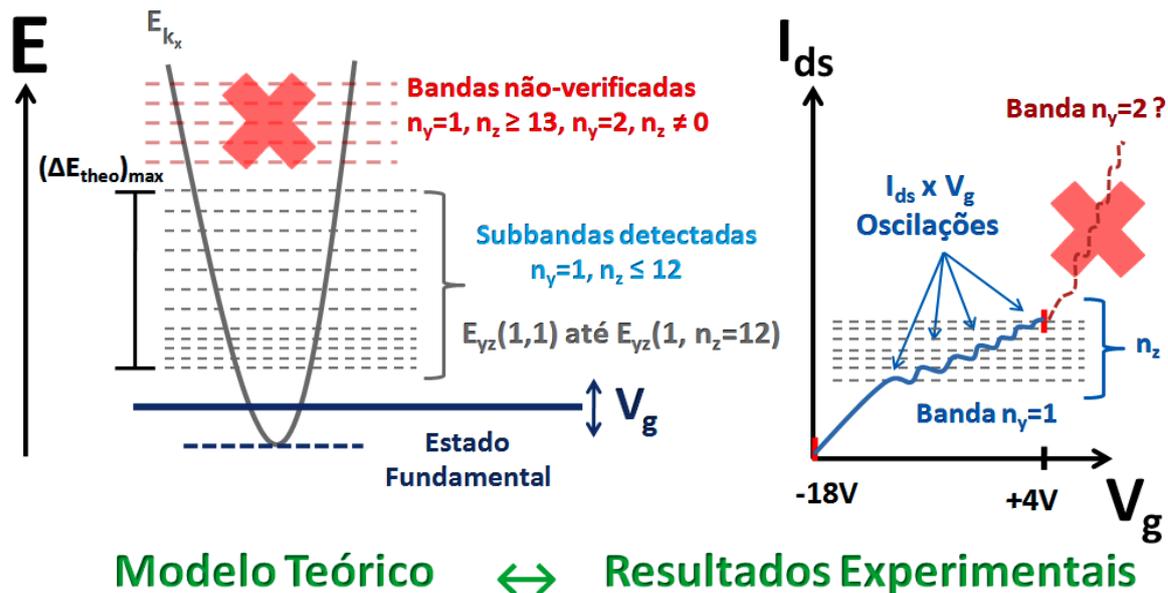
A 13ª subbanda corresponde a  $n_y = 2$  e  $n_z = 1$ , com uma diferença de energia com respeito à 1ª subbanda de energia de 6,02 meV. Isso significa que na medida experimental observaríamos apenas a variação do número quântico  $n_z$  e a separação energética entre as oscilações da curva  $I_{ds}(V_g)$  escalaria de uma forma quadrática simples com o índice da oscilação da seguinte forma:

$$\Delta E_{yz} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \frac{(n_z^2 - 1)}{L_z^2} \quad (\text{eq.10.4})$$

Ajustando-se então os pontos experimentais da Figura 10.3 com a eq.10.4, obtivemos o valor de  $L_z = (180,1 \pm 0,1)$  nm para a largura da nanofita. Esse valor está em excelente concordância com o valor de  $L_z$  obtido a partir das medidas de AFM.

Estes resultados mostram que as oscilações na curva de  $I_{ds}(V_g)$  são causadas pelo confinamento quântico dentro da nanofita. Outra observação importante é que só foi possível observar o efeito da quantização nas nanofitas, na Figura 10.1.(a), quando a temperatura era menor do que 50 K, já que  $k_B \cdot (50 \text{ K}) = 4,3$  meV, ou seja, quando a energia térmica era menor ou comparável a maior separação de energia entre as sub-bandas, de 5,5 meV.

Também, podemos verificar no *inset* da Figura 10.3 que os picos da curva de transcondutância  $g_m$  não se deslocam quando variamos a tensão  $V_{ds}$ . Os picos continuam na mesma posição, variando apenas a amplitude das oscilações quando variamos  $V_{ds}$ .



**Figura 10.4.** Ilustração do modelo teórico utilizado na interpretação das oscilações observadas na curva de  $I_{ds}(V_g)$  de uma nanofita de  $\text{SnO}_2$ .

Os resultados apresentados nesse capítulo estão contidos no artigo:

*“Electrical Observation of sub-band formation in  $\text{SnO}_2$  nanobelts”* por  
**E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro e A. G. de Oliveira.**  
[Nanoscale 5, 6439-6444 \(2013\).](https://doi.org/10.1039/c3nr00000a)

## 11. Fotocondutividade e espectroscopia por fotoluminescência

Materiais nanoestruturados unidimensionais, tais como nanofios e nanofitas, devido a sua elevada razão de área de superfície por volume, apresentam efeitos de superfície interessantes. Em particular nanofios de óxidos metálicos  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  apresentam grande potencial para aplicações como sensores de gases  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}$  [Kolmakov,2003],  $\text{NO}_2$  [Choi,2008], Etanol [Wan,2004],  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  [Schlenker,2008].

Nesse capítulo estamos interessados em explicar efeitos fotoelétricos que ocorrem quando as nanofitas de  $\text{SnO}_2$  são irradiadas com luz ultravioleta (UV), a altas temperaturas e na presença de oxigênio  $\text{O}_2$ . Mediremos a

fotocondutividade (*photoconductivity*, PC) em função da temperatura  $T$  e da concentração de  $O_2$  na atmosfera em torno da nanofita. Além disso, medidas de espectroscopia de fotoluminescência (*photoluminescence*, PL) serão apresentadas, para investigarmos os níveis de energia de diferentes defeitos presentes no  $SnO_2$  e para dar suporte aos resultados experimentais da PC que serão apresentados.

### 11.1. Medidas experimentais da fotoluminescência

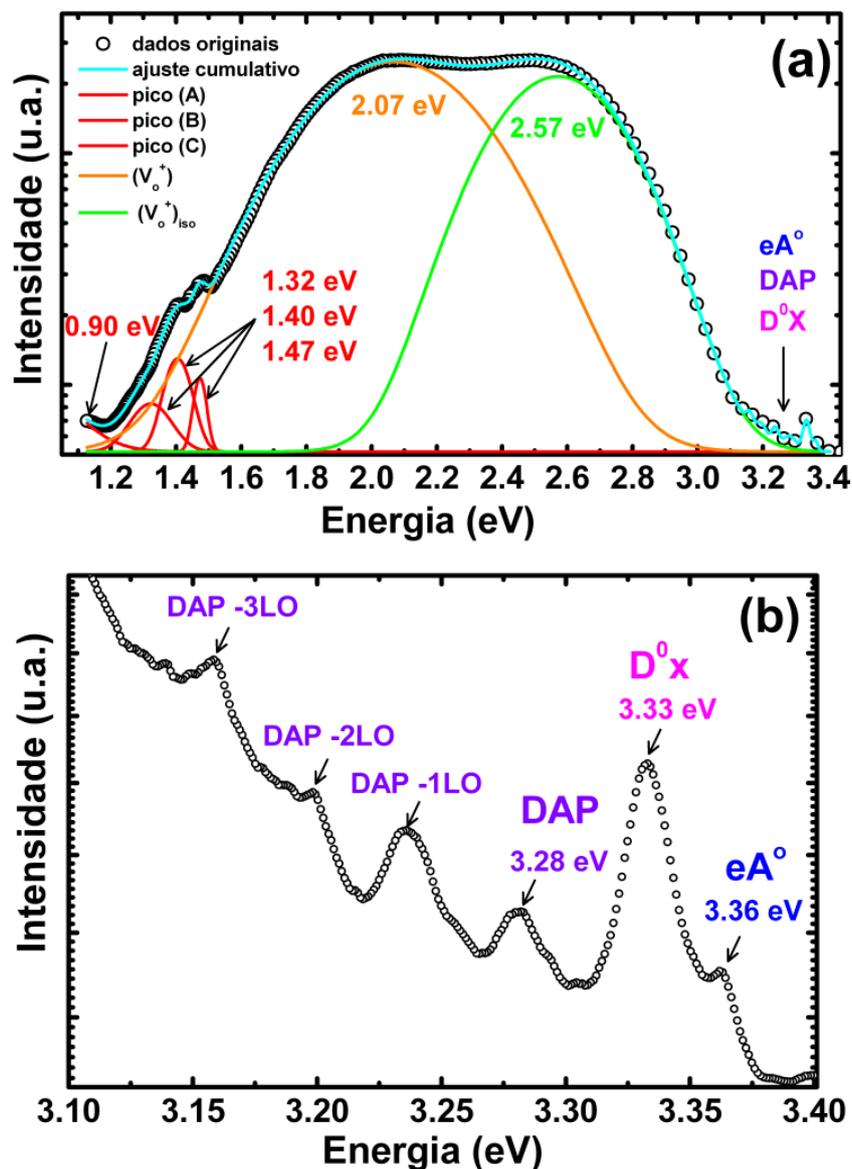
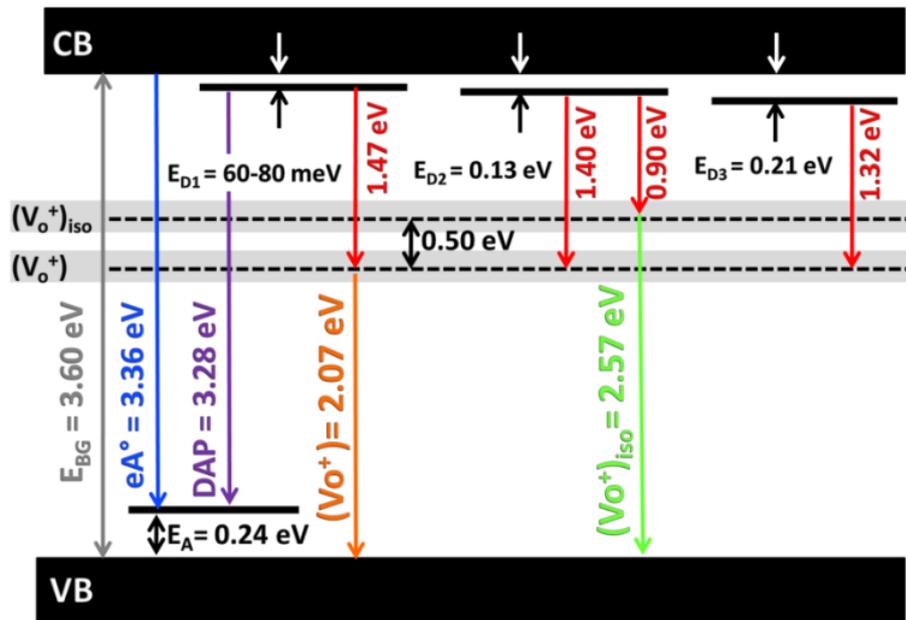


Figura 11.1. (a) Espectro de PL para um aglomerado de nanofitas de  $SnO_2$  medido em  $T = 4$  K. (b) Região UV do Espectro da PL.



**Figura 11.2.** Diagrama simplificado da estrutura eletrônica das nanofitas de SnO<sub>2</sub> contendo níveis de energia doadores rasos ( $E_{D1}$ ,  $E_{D2}$  e  $E_{D3}$ ), aceitador raso ( $E_A$ ), níveis associados a estados de superfície ( $V_o^+$  e  $(V_o^+)_{iso}$ ), e as transições ópticas entre os níveis.

A fim de investigar os níveis de diferentes defeitos presentes nas nanofitas de SnO<sub>2</sub> medidas PL foram realizadas utilizando uma linha de 325 nm de um laser de HeCd e um espectrômetro de 0,5 m de distância focal, equipado com uma grade de 300 linhas/mm e com um detector bidimensional tipo *charge couple device* (CCD) refrigerado a 80 K. As medidas foram realizadas a baixas temperaturas, utilizando-se um criostato com janelas óticas. A densidade de potência do laser utilizada foi de aproximadamente 250 mW/cm<sup>2</sup>.

Na Figura 11.1.(a) apresentamos o espectro de PL a medido a 4 K, entre 1,1 eV até 3,4 eV de um aglomerado de nanofitas. A deconvolução do espectro usando componentes gaussianas mostra região do infravermelho (IR) existem 4 transições radiativas com energias: 1,47 eV, 1,40 eV, 1,32 eV e 0,90 eV. Adicionalmente temos mais duas transições no visível (VIS), em 2,07 eV e 2,57 eV. Na região do UV temos mais três transições em 3,28 eV, 3,33 eV e 3,36 eV. Na Figura 11.1.(b) mostra-se uma ampliação na região do UV do espectro com as transições antes mencionadas e mais algumas réplicas fonônicas.

A partir do conhecimento da energia das transições e de dados da literatura podemos propor o esquema simplificado para a estrutura eletrônica das nanofitas de SnO<sub>2</sub> mostrado na Figura 11.2.

As transições no IR com energia 0,90 eV, 1,32 eV, 1,40 eV e 1,47 eV foram identificadas como transições relativas a defeitos, entre doadores rasos e defeitos no meio do *gap*.

As transições do VIS com energia de 2,07 eV e 2,57 eV estão relacionadas com estados de superfície associados às vacâncias de oxigênio no óxido de estanho e já foram reportadas por outros autores [Kar,2010] e [Kar,2011].

As vacâncias de oxigênio podem se apresentar em três estados de carga: neutro  $V_{\phi}$ , ionizado  $V_o^+$ , e duplamente ionizado  $V_o^{++}$ . Acredita-se que a transição de 2,07 eV esteja associado ao estado  $V_o^+$  e a de 2,57 eV também a estados  $(V_o^+)_{iso}$  porém isolados, que teriam energia maior do que os estados  $(V_o^+)$  padrão [Kar,2011]. Note que a transição encontrada em 0,90 eV a partir da deconvolução do espectro encaixa-se naturalmente nesta descrição dos estados associados às vacâncias de oxigênio.

Na região UV, Figura 11.1.(b) os picos de 3,36 eV e 3,33 eV estão relacionados com uma recombinação entre elétrons da banda de condução e níveis aceitadores ( $eA^0$ ), e éxcitons ligados a doadores neutros ( $D_0X$ ), respectivamente. A transição em 3,28 eV está associada com a recombinação entre estados doadores e aceitadores (DAP). As demais transições em 3,24 eV, 3,20 eV e 3,16 eV, seriam as respectivas réplicas fonônicas (DAP-1 até DAP-3) do pico DAP, visto que a distância entre os picos tem aproximadamente a energia dos fônons ópticos longitudinais (LO) nesse material  $E_{fônons,LO} = 40$  meV [Kar,2009], [Chen,2009] e [Liu,2010].

Considerando o valor conhecido de  $E_g = 3,60$  eV para o *gap* do  $SnO_2$  [Agekyan,1977] [Robertson,1984], determinamos a energia de ionização de um nível aceitador raso que participa da transição  $eA^0$  em  $E_A = 240$  meV. O doador raso que também participa da DAP, tem energia de ionização de  $E_{D1} = 80$  meV. Porém, esse doador raso  $E_{D1}$  também poderia ser definido, a princípio, pelas transições em 1,47 eV e 2,07 eV, obtendo-se um valor de  $E_{D1} = 60$  meV. Logo consideraremos que a energia de  $E_{D1}$  está numa faixa de 60-80 meV. Esse valor é coerente com a energia de ativação da condutividade elétrica  $E_{TAC} = 62$  meV encontrada no estudo do transporte elétrico, cap.8. Das transições entre os estados de superfície  $V_o^+$  determinamos outros dois níveis doadores com energia de ionização de  $E_{D2} = 130$  meV e  $E_{D3} = 210$  meV.

## 11.2. Fotocondutividade persistente (PPC)

Em um dispositivo de dois contatos elétricos (fonte-dreno) contendo uma única nanofita de SnO<sub>2</sub> temos, na ausência de luz, uma corrente de escuro I<sub>escuro</sub> quando uma tensão constante V<sub>ds</sub> é aplicada entre os terminais. Fazendo-se medidas da corrente I<sub>escuro</sub> em função do tempo t, mantendo a temperatura e a atmosfera constantes, a corrente não altera.

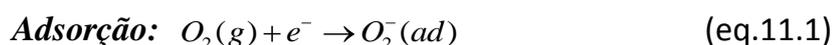
Iluminando a amostra temos um aumento na corrente em função no tempo I(t), pois fótons absorvidos promovem portadores (fotoinduzidos) para banda de condução. Porém, essa corrente fotoinduzida I<sub>ind</sub> não pode aumentar indefinidamente, já que o fluxo de fótons que chega na amostra é finita, e parte dos elétrons fotoinduzidos recombinam rapidamente. Sendo assim, se tivermos uma medida da corrente em função do tempo vemos que essa sofre um aumento abrupto após a luz ser ligada, porém aumenta apenas até um valor de saturação (I<sub>ind,máx</sub>) de um regime estacionário.

Ao retirarmos a luz do sistema o decaimento de I<sub>ind</sub> deveria ser tão abrupto como foi o seu aumento ao iniciarmos a iluminação. Porém em alguns materiais temos um decaimento lento de I<sub>ind</sub>. Esse fenômeno é chamado Fotocondutividade Persistente (*Persistent Photo-Conductivity*, PPC).

## 11.3. Adsorção e dessorção de oxigênio no SnO<sub>2</sub>

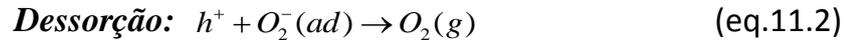
A natureza química e elétrica do oxigênio que pode ser adsorvido em uma superfície depende da temperatura do ambiente [Kar,2011]. Para temperaturas abaixo de 500 K, o oxigênio molecular O<sub>2</sub> pode ser adsorvido na superfície de uma nanofita de SnO<sub>2</sub> basicamente de duas formas: na forma neutra O<sub>2(ads)</sub> ou carregada O<sub>2<sup>-</sup>(ads)</sub>. Porém para temperaturas acima de 500 K, a molécula de O<sub>2</sub> pode se dissociar na forma atômica neutra, O<sub>(ads)</sub>, ou carregada, O<sub>(ads)<sup>-</sup></sub>.

A forma molecular do oxigênio na fase gasosa pode atuar como uma armadilha para elétrons da seguinte forma:



onde O<sub>2</sub>(g) e O<sub>2<sup>-</sup></sub>(ad) indicam, respectivamente, oxigênio molecular livre na forma gasosa e adsorvida.

Já o processo reverso, da dessorção de oxigênio da superfície, requer um buraco  $h^+$ :



## 11.4. Resultados experimentais e análises

Nessa seção o efeito da PPC nas nanofitas de  $\text{SnO}_2$  será explicado utilizando-se conceitos da adsorção e dessorção de oxigênio na superfície das nanofitas. Para as medidas da fotocondutividade um dispositivo FET de dois contatos elétricos, feito com uma única nanofita de  $\text{SnO}_2$ , foi colocado em um criostato. A corrente  $I_{ds}$  que passa pelo dispositivo foi medida em função do tempo, mantendo-se a tensão  $V_{ds}$  e a temperatura  $T$  constantes. Como fonte de luz ultravioleta, foi utilizado um LED ( $\lambda = 403 \text{ nm}$ ,  $3,08 \text{ eV}$ ) colocado dentro do criostato próximo da amostra.

Na Figura 11.3 apresentamos as medidas experimentais da fotocorrente induzida  $I_n$  vs. tempo  $t$ , para as temperaturas 300 K, 350 K e 400 K, aplicando-se  $V_{ds} = 100 \text{ mV}$ . A densidade de potência da luz UV utilizada foi de  $20,6 \text{ mW/cm}^2$ .

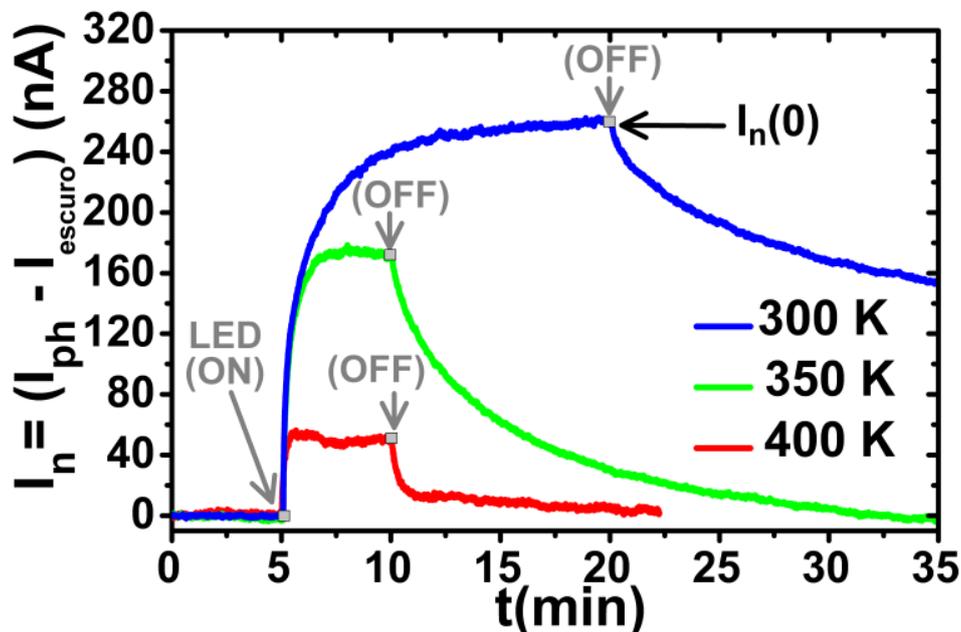
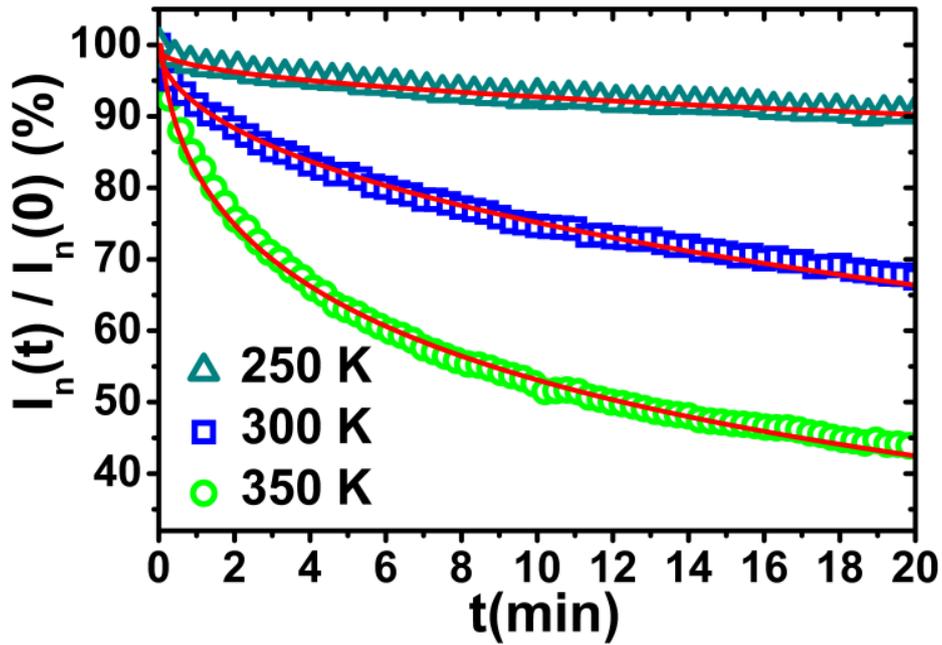


Figura 11.3. Medidas da fotocorrente induzida  $I_n(t)$ , para as temperaturas 400 K, 350 K e 300 K.



**Figura 11.4.** Decaimento normalizado de  $I_n(t)/I_n(0)$ , pra as temperaturas de 350 K, 300 K e 250 K. As linhas sólidas representam o ajuste da curva  $I_n$  utilizando-se a eq.11.3.

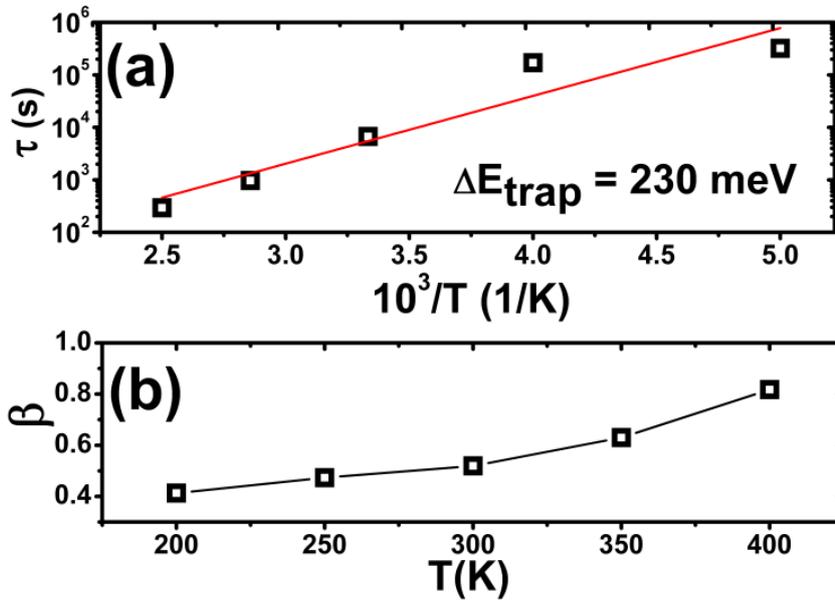
É possível observar na Figura 11.3 um rápido aumento da corrente no instante em que o LED é ligado (ON), porém a taxa de geração da fotocorrente não variou significativamente com a temperatura, apenas o valor máximo obtido  $(I_n)_{\max}$  aumentou conforme a temperatura diminuiu.

Quando o LED é desligado (OFF) é possível observar, nas Figuras 11.3 e 11.4, que a corrente  $I_n$  cai lentamente por horas inclusive para altas temperaturas altas, de 400 K, esse decaimento lento é característico do fenômeno da PPC.

O decaimento da fotocorrente  $I_n$  em função do tempo  $t$  não pode ser descrito por uma exponencial simples. Por isso foi proposta uma exponencial esticada, com dois parâmetros de controle, a chamada *stretched exponential function* [Chang,1995]:

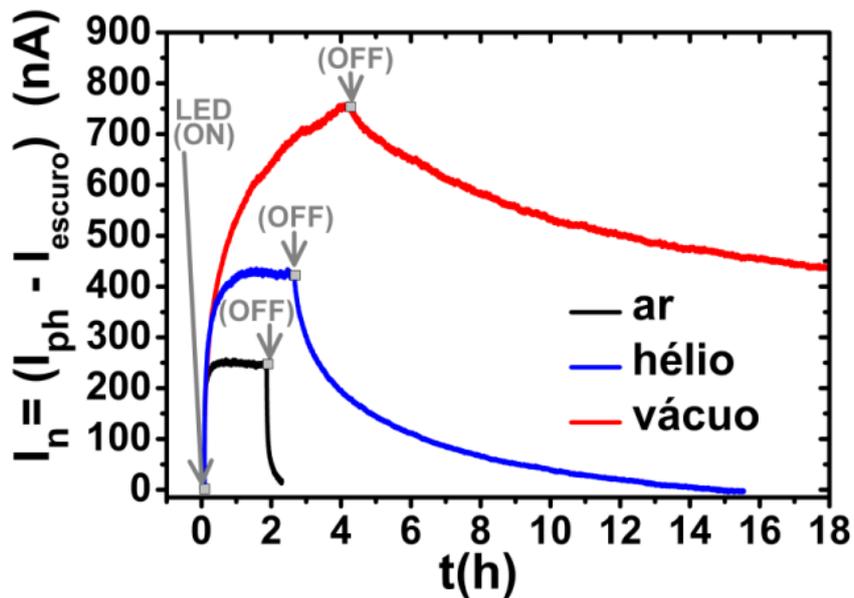
$$I_n(t) = I_n(0) \cdot \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (\text{eq.11.3})$$

onde  $\tau$  representa o tempo de relaxação dos portadores fotoinduzidos e  $\beta$  o expoente do decaimento.



**Figura 11.5.** Dependência térmica de  $\tau$  em (a), e do expoente beta  $\beta$  em (b). A linha sólida em (a) corresponde a um ajuste linear para extrair a energia de ativação do processo.

Utilizando-se a eq.11.3 determinamos para cada uma das curvas experimentais de PPC os valores de  $\tau$  e  $\beta$ . Na Figura 11.5 apresentamos a dependência de  $\tau$  (Fig.11.5.(a)) e de  $\beta$  (Fig.11.5.(b)) com  $T$ . Como pode ser visto na Figura 11.5.(a)  $\tau$  apresenta um comportamento de Arrhenius com uma energia de ativação de  $\Delta E_{\text{trap}} = 230$  meV [Bube,1995].

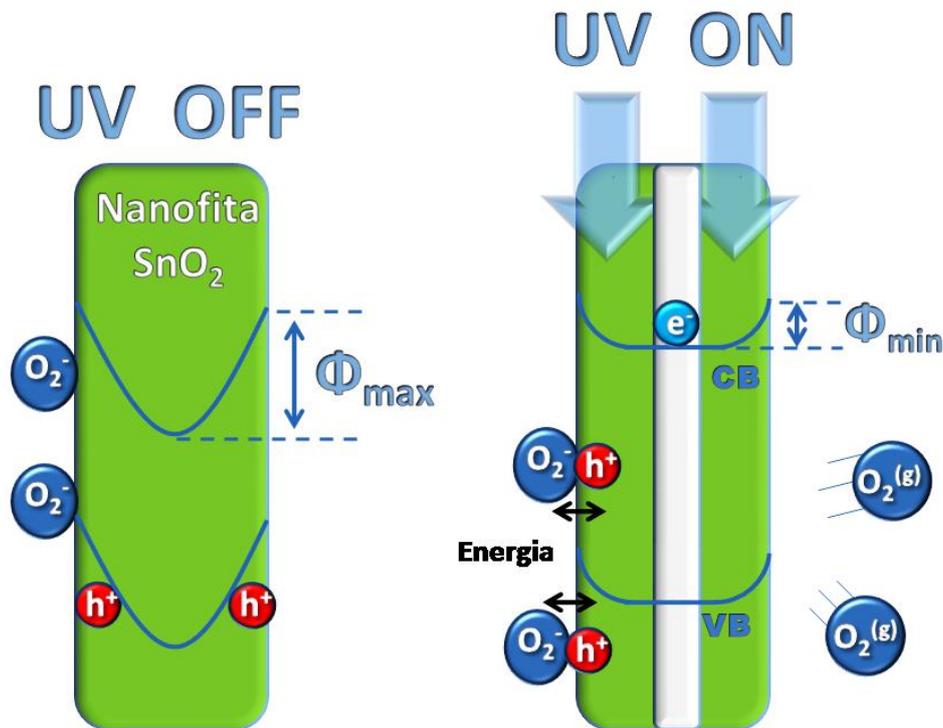


**Figura 11.6.** Medidas de  $I_n(t)$ , a 300 K em função da atmosfera da nanofita: vácuo, hélio, e ar.

A fim de explicar o efeito da PPC em nossas nanofitas de  $\text{SnO}_2$  e o alto valor encontrado para  $\Delta E_{\text{trap}}$ , experimentos foram realizados variando-se a atmosfera na qual as medidas foram feitas. Na Figura 11.6 apresentamos os resultados das medidas da PPC para as atmosferas: ar, hélio e vácuo.

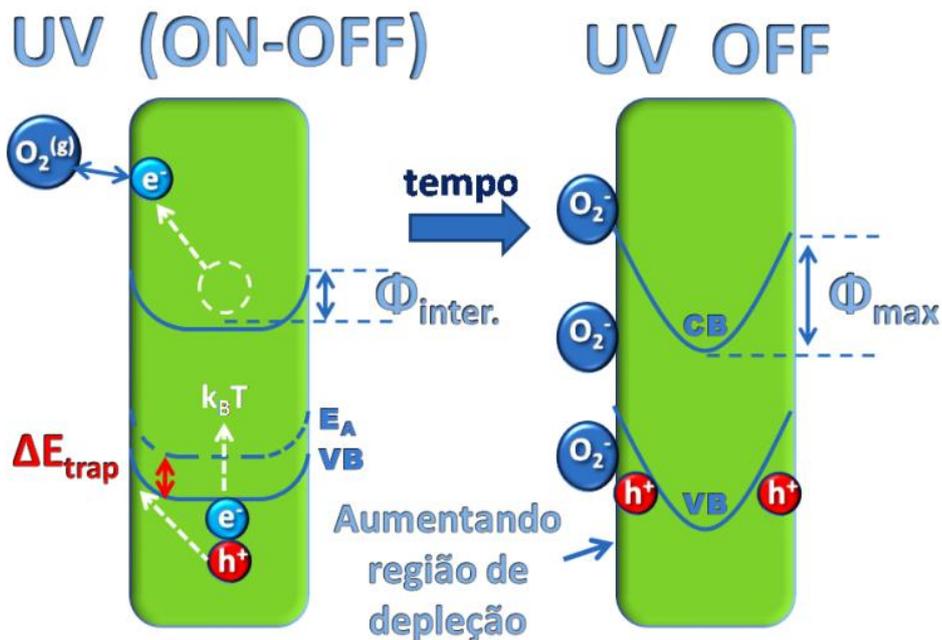
As medidas  $I_n$  vs.  $t$  foram realizadas a uma temperatura fixa de 300 K, utilizando-se a mesma densidade de potência da luz UV de  $20,6 \text{ mW/cm}^2$  e  $V_{\text{ds}} = 100 \text{ mV}$ . O valor obtido para  $(I_n)_{\text{max}}$  é quase duas vezes maior em vácuo (pressão  $10^{-5}$  Torr, baixa concentração  $[\text{O}_2]$ ) do que na atmosfera de hélio (concentração intermediária de  $[\text{O}_2] \sim 1\%$ ), e pelo menos quatro vezes maior do que no ar (grande concentração de  $[\text{O}_2] \sim 20\%$ ).

Além disso, o tempo de decaimento no vácuo ( $\tau_{\text{vácuo}} = 1,20 \times 10^5 \text{ s}$ ) é quase vinte vezes maior do que no hélio ( $\tau_{\text{hélio}} = 7,35 \times 10^3 \text{ s}$ ) e cerca de mil vezes maior que no ar ( $\tau_{\text{ar}} = 1,20 \times 10^2 \text{ s}$ ). Esses resultados indicam que a presença do oxigênio na atmosfera ao redor da nanofita modifica drasticamente a fotocondutividade.



**Figura 11.7.** Os buracos ( $h^+$ ) gerados pela luz UV promovem a dessorção ( $\text{O}_2^{(g)}$ ) dos oxigênios carregados negativamente que estavam adsorvidos na superfície ( $\text{O}_2^-$ )<sub>ad</sub> (eq.11.4), reduzindo o potencial  $\Phi$  na superfície e o tamanho da região de depleção, aumentando assim a fotocorrente.

Inicialmente a nanofita está no escuro e moléculas de  $O_2$  estão adsorvidas na sua superfície. Esse processo de adsorção remove um elétron livre da nanofita e deixa a molécula adsorvida de  $O_2$  carregada negativamente, curvando as bandas de condução e de valência perto da superfície. Nessas condições a curvatura das bandas é máxima atingindo o valor  $\Phi_{\text{máx}}$ . Quando a luz UV, com energia menor do que o gap de  $SnO_2$  é ligada (UV-ON) são produzidos buracos livres que difundem até a superfície das nanofitas por causa da curvatura das bandas. Esse buracos livres reagem com as moléculas de oxigênio naturalmente adsorvidas ( $O_2^-$ )<sub>ad</sub> na superfície das nanofitas e as desorvem ( $O_2^{(g)}$ ) da superfície do fio reduzindo a curvatura das bandas para  $\Phi_{\text{min}}$  e aumentando a concentração de elétrons livres. Logo um aumento abrupto na corrente também é esperado, até atingirmos um regime estacionário, a corrente de saturação ( $I_n$ )<sub>Max</sub>. Esse processo é esquematicamente apresentado na Figura 11.7.



**Figura 11.8.** Processo de adsorção de oxigênio ( $O_2^-$ )<sub>ad</sub> na superfície do fio através do aprisionamento de elétrons ( $e^-$ ) (eq.11.3), aumentando o potencial  $\Phi$  na superfície e o tamanho da região de depleção, diminuindo assim a fotocorrente.

O oxigênio é desorvido da superfície, no ar, vácuo ou hélio, aproximadamente a uma taxa constante, porém o valor máximo para a corrente de saturação ( $I_n$ )<sub>max</sub> é diferente, pois depende da concentração de oxigênio molecular, que é diferente em cada atmosfera, como apresentado nas Figuras 11.3 e 11.6.

Uma vez que a luz UV é desligada (UV-OFF), moléculas de oxigênio são adsorvidas ( $O_2^-$ )<sub>ad</sub> novamente na superfície capturando os elétrons livres, gradualmente aumentando a curvatura das bandas na superfície da nanofita, como apresentado na Figura 11.8. Dessa forma os portadores livres são separados espacialmente, o que resulta numa diminuição da probabilidade de recombinação e conseqüentemente no aumento do tempo de decaimento  $\tau$ .

Para explicar a dependência da PPC com a atmosfera de oxigênio o importante é que a dessorção aumenta a densidade de elétrons livres que no vácuo não vão ser capturados por novos oxigênios (já que há  $O_2$  disponível) ao retirarmos a iluminação. Além disso, os elétrons livres não podem recombinar com buracos livres por causa da pequena curvatura nas bandas que ainda existe ( $\phi_{inter}$ ). No caso do ar, ao se retirar a iluminação, os elétrons livres são capturados pelos oxigênios e por isso a corrente cai rapidamente. No hélio a situação é intermediária por ter uma concentração de  $O_2$  na atmosfera.

Para explicar a dependência da PPC com a temperatura temos que compreender o aumento da temperatura leva a um aumento da densidade de portadores livres devido à ionização térmica de níveis rasos. Em particular o aumento da densidade de buracos livres aumenta a dessorção de oxigênios adsorvidos na superfície da nanofita e reduz a curvatura das bandas na superfície. Isso faz reduzir a separação espacial entre os elétrons e buracos livres e conseqüentemente o tempo de recombinação elétron-buraco quando a luz é desligada. Dessa forma a dependência térmica de  $\tau$  deveria refletir na ionização térmica de elétrons da banda de valência para aceitadores rasos. O valor da energia de ativação da dependência térmica de  $\tau$ ,  $\Delta E_{trap} = 230$  meV, é muito próximo do valor encontrado para a energia de ionização do nível aceitador raso,  $E_A = 240$  meV, nos experimentos de PL, o que corrobora com o nosso modelo para explicar a PPC nas nanofitas de  $SnO_2$ .

Dessa forma, acreditamos que a dependência da PPC com a temperatura é devido à ionização térmica de buracos do nível aceitador raso como apresentado na Figura 11.2. O alto valor encontrado para essa energia explica a presença da PPC mesmo para temperaturas elevadas.

Outros autores propuseram modelos para explicar a PPC em nanofios óxidos metálicos, como o de ZnO [Bao,2011] e [Yin,2012] e o de  $WO_3$  [Huang,2011] tendo como base apenas o processo de adsorção e dessorção de

oxigênio, ou em termos das vacâncias de oxigênio. Porém esses resultados e análises não explicam a dependência da PPC com a temperatura, como apresentado por nós.

Os resultados apresentados nesse capítulo estão no artigo:

*“Photoluminescence and High-Temperature Persistent Photoconductivity Experiments in SnO<sub>2</sub> Nanobelts”* por

**E. R. Viana, J.C. González, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira.**

[\*The Journal of Physical Chemistry C\* \*\*117\*\*, 7844-7849 \(2013\).](#)

## 12. Conclusões

Nesse trabalho sintetizamos nanofitas de SnO<sub>2</sub> pelo método VLS. As propriedades morfológicas e estruturais das nanofitas foram estudadas por SEM, AFM, TEM e XRD. As nanofitas apresentam uma seção transversal retangular com uma razão de aspecto de aproximadamente 10x e um comprimento que alcança as centenas de micrometros. As nanofitas são altamente cristalinas com estrutura cristalina tetragonal do tipo do Rutilo. Porém o principal foco do trabalho foi no estudo das propriedades elétricas e fotoelétricas dessas nanofitas. Para esses estudos foram fabricados FET's de nanofitas isoladas.

Os mecanismos de transporte elétrico nas nanofitas de SnO<sub>2</sub> foi estudado através de medidas de resistividade em função da temperatura. Diferentes modelos de condução foram utilizados para explicar o mecanismos de condução dominante em cada faixa de temperatura. Esse estudo mostrou que na região de altas temperaturas, entre 400 K até 314 K, a condução elétrica é dominada pela ionização térmica de doadores rasos com uma energia de ativação da condução de  $E_{TAC} = (61,8 \pm 0,1)$  meV. Para a faixa de temperaturas entre 268 K e 115 K o mecanismo de condução dominante é o NNH com uma energia de ativação  $E_{NNH} = (18,1 \pm 0,1)$  meV. A partir dessa energia de ativação foi determinada a densidade de portadores que participam da condução por NNH que é de aproximadamente  $N_D = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , demonstrando que as nanofitas são altamente dopadas. Para baixas temperaturas o principal mecanismo de condução é o de VRH, primeiramente tipo Mott entre 58 K e 16 K e

posteriormente o tipo ES para temperaturas menores do que 16 K. A análise do VRH mostrou que do ponto de vista do transporte elétrico a baixas temperaturas as nanofitas de SnO<sub>2</sub> comportam-se como um sistema tridimensional, mesmo devido as suas dimensões reduzidas da seção transversal tivéssemos a expectativa de um sistema 1D.

A desordem no material, a causa do transporte por *hopping* a baixas temperaturas, também manifestou-se na forma da transição metal-isolante numa nanofita de SnO<sub>2</sub>. A transição MIT foi observada ao realizarmos a medida da condutividade elétrica em função da temperatura, de 350 K até 8 K, sendo a amostra iluminada com luz UV durante toda a medida. De 350 K até 240 K o material apresenta um comportamento metálico de condução, com um aumento da condutividade com a diminuição da temperatura. Porém para temperaturas entre 240 K e 8 K é possível observarmos que a condutividade decai com a temperatura, característico do comportamento isolante ou semiconductor. Além disso, fomos capazes de calcular a densidade de portadores  $N_{DD} = 1,77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  próximo a transição metal-isolante.

Curiosamente, o estudo da condução elétrica por portadores na banda de condução mostrou o efeito da Condução Quantizada pelo aparecimento de oscilações na curva característica da corrente de dreno em função da tensão de *gate* a baixas temperaturas. Essas oscilações são uma manifestação da formação de subbandas de energia para os elétrons por causa do confinamento quântico na seção transversal da nanofita. Essas sub-bandas são sucessivamente preenchidas quando se varia o nível de Fermi, aumentando ou diminuindo a tensão de *gate*. Uma oscilação é observada, sempre que o nível de Fermi cruza uma dessas sub-bandas. Foram observadas doze subbandas com separação máxima de aproximadamente 6 meV, o que está de acordo com o desaparecimento das oscilações acima de 50 K. O modelo de um QWW de paredes infinitas com as dimensões da nanofita e os parâmetros do SnO<sub>2</sub> descreveu muito bem os resultados experimentais e confirmou a explicação dada as oscilações observadas. Esses resultados comprovam que ainda que o transporte nas nanofitas de SnO<sub>2</sub> a baixas temperaturas seja 3D, o transporte na banda de condução pode ser 1D e quantizado.

O efeito da Fotocondutividade Persistente (PPC) também foi estudado para as nanofitas de SnO<sub>2</sub>, em função da temperatura e para diferentes atmosferas: ar, hélio e vácuo. As nanofitas apresentam rápido e grande aumento da condutividade elétrica quando sujeitas a iluminação ultravioleta (UV), e esse

efeito aumenta quando aumentamos a temperatura ou diminuimos a concentração de oxigênio do ambiente. Porém, quando a luz UV é desligada a fotocorrente induzida decai com tempos característicos muito lentos (da ordem de horas), o que caracteriza o efeito da PPC. A PPC foi explicada através dos fenômenos de absorção e dessorção de oxigênio na superfície da nanofita. Além disso, a dependência da PPC com a temperatura, com energia de ativação  $E_{\text{trap}} = 230$  meV foi explicada através do processo de ionização térmica de buracos fotoinduzidos do nível aceitador raso para a banda de valência. Medidas da Fotoluminescência realizadas a 4 K em aglomerados de nanofitas de  $\text{SnO}_2$  tiveram um papel importante nas análises da PPC visto que, comprovam a existência de um nível aceitador raso com energia de ionização de 240 meV em concordância com os resultados da PPC.

### 13. Perspectivas

Como perspectivas desse trabalho pretendemos:

- Publicar os resultados apresentados da transição metal-isolante MIT.
- Finalizar o estudo da influência da largura das nanofitas no transporte por *hopping* e na quantização da condução na banda de condução.
- Realizar estudos sistemáticos da fotocondutividade variando-se a intensidade e o comprimento de onda da luz incidente.
- Produzir novos dispositivos FET de  $\text{SnO}_2$  a serem usados como sensores, a partir dos conhecimentos adquiridos durante a realização desse Doutorado.
- Sintetizar nanofios ou nanofitas de outros metais óxidos semicondutores tais como ZnO, CdO, TeO e CuO, produzir dispositivos FET de nanofios/nanofitas isoladas, para o estudo das propriedades de transporte elétrico.

## 14. Referências

- [Agekyan,1972] V.T. Agekyan, Y. A. Stepnov, I. P. Shiryapov. *Fiz. Tverd. Tela* **6**, 1931 (1972).
- [Agekyan,1977] V.T. Agekyan. [Phys. Stat. Sol. \(a\) \*\*43\*\*, 11–42 \(1977\)](#).
- [Akhavam,2010] N. D. Akhavan, A. Afzalian, C.-W. Lee, R. Yan, I. Ferain, P. Razavi, G. Fagas and J.-P. Colinge, [IEEE Trans. Electron Devices](#), **57**, 1102–1109 (2010).
- [Anderson,1958] P. W. Anderson. [Phys. Rev.](#) **109**, 1492-505 (1958).
- [Anwar,2013] M. S. Anwar, F. Ahmed, S.N. Heo, K.Y. Park, B.H. Koo. [Thin Solid Films](#). **547**, 137-140 (2013).
- [Bagheri,2004] Mohammad-Mehdi, Bagheri-Mohagheghi and M. Shokooh-Saremi, [Semicond. Sci. Technol.](#) **19**, 764–769 (2004).
- [Bao,2011] Jiming Bao, Ilan Shalish, Zhihua Su, Ron Gurwitz, Federico Capasso, Xiaowei Wang, Zhifeng Ren. [Nanoscale Res. Lett.](#) **6**, 404 (2011).
- [Batzill,2005] M. Batzill, U. Diebold. [Progress in Surface Science](#) **79**, 47–154 (2005).
- [Bessire,2001] C. D. Bessire, M. T. Bjork, H. Schmid, A. Schenk, K. B. Reuter and H. Riel, [Nano Lett.](#) **11**, 4195–4199 (2011).
- [Bian,2004] J. M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, W. D. Yu and X. D. Gao, [Appl. Phys. Lett.](#) **85**, 4070 (2004).
- [Borges,2011] Pablo Damasceno Borges, Tese de Doutorado em Física, “*Propriedades Físicas do SnO<sub>2</sub>, defeitos, impurezas, ligas e super-redes*”. Universidade de São Paulo. (2011).
- [Bube,1975] Bube R. H. [Annu. Rev. Mater. Sci.](#) **5**, 201 (1975).
- [Bube,1995] Richard H. Bube, “[Photoelectronic Properties of Semiconductors](#)” (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1995).
- [Button,1971] K. J. Button, C. G. Fonstad and W. Dreybrodt. [Phys. Rev. B](#) **4**, 4539-4542 (1971).
- [Calestani,2005] D. Calestani, M. Zha, A. Zappettini, L. Lazzarini, G. Salviati, L. Zanotti, G. Sberveglieri, [Mater. Sci. Eng. C](#) **25**, 625 (2005).
- [Castner,1984] T. G. Castner, “*Hopping transport in solids*”, M. Pollak and B. I. Shklovskii (Elsevier, Holland, 1990).
- [Chang,1995] D.C. Chang and C.Y. Chang, [J. Phys.: Condens. Matter](#) **7**, 4525-4532 (1995).
- [Chen,2003] Y.Q. Chen, X.F. Cui, K. Zhang, D.Y. Pan, S.Y. Zhang, B.Wang, J.G. Hou, [Chem. Phys. Lett.](#) **369**, 16 (2003).
- [Chen,2005] Y. J. Chen, X. Y. Xue, Y. G. Wang and T. H. Wang. [Appl. Phys. Lett.](#) **87**, 233503 (2005).

- [Chen,2009] Rui Chen, G. Z. Xing, J. Gao, Z. Zhang, T. Wu, and H. D. Sun. [Appl. Phys. Lett. 95, 061908 \(2009\).](#)
- [Cheng,2007] G. Cheng, K.Wu, P. Zhao, Y. Cheng, X. He, K. Huang, [J. Cryst. Growth 309, 53 \(2007\).](#)
- [Cheng,2012] Y. Cheng, R. Yang, J-P Zheng, Z. L. Wang, P. Xiong. [Materials Chemistry and Physics 137, 372-380 \(2012\).](#)
- [Choi,2008] Young-Jin Choi, In-Sung Hwang, Jae-Gwan Park, Kyoung Jin Choi, Jae-Hwan Park, and Jong-Heun Lee. [Nanotechnology 19, 095508 \(2008\).](#)
- [Colinge,2006] J.-P. Colinge, A. J. Quinn, L. Floyd, G. Redmond, J. C. Alderman, W. Xiong, C. Rinn Cleavelin, T. Schulz, K. Schroefer, G. Knoblinger and P. Patruno, [IEEE Electron Device Lett. 27, 120–122 \(2006\).](#)
- [Cominni,2005] E. Cominni, G. Faglia, G. Sberveglieri, D. Calestani, L. Zanotti, M. Zha. [Sensors and Actuators B 111–112, 2–6 \(2005\).](#)
- [Dresselhaus,2001] M. S. Dresselhaus. Notas de aula. [“Solid State Physics. Chapter 9. Two Dimensional Electron Gas, Quantum Well& Semiconductor Superlattices.” \(2001\)](#)
- [Dresselhaus,2004] M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black and G. Dresselhaus, “Nanowires” [Springer Handbook of Nanotechnology, 99-145 \(2004\).](#)
- [Efros-Shklovskii,1984] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. [“Electronic Properties of Doped Semiconductors” \(Springer-Verlag, Berlin, 1984\).](#)
- [Ehrenreich,1991] H. Ehrenreich, D. Turnbull. [“Solid State Physics. Semiconductor Heterostructures and Nanostructures. Vol.44.” Academic Press \(1991\).](#)
- [Elangovan,2005] E. Elangovan, K. Ramamurthi. [Appl. Surf. Science 249, 183-196 \(2005\)](#)
- [Fonstad,1971] C. G. Fonstad and R. H. Rediker, [J. Appl. Phys. 42, 2911 \(1971\).](#)
- [Grabert,1991] H. Grabert and M. H. Devoret, [“Single Charge Tunneling”](#), Nato Advanced Studies Institute Series B: Physics, Plenum Press, New York, London (1991).
- [Givargizov,1975] E. I. Givargizov. [J. Cryst. Growth 31, 20-30 \(1975\).](#)
- [Huang,2012] H.T. Huang, S.Q. Tian, J. Xu, Z. Xie, D.W. Zeng, D. Chen, G.Z. Shen. [Nanotechnology 23, 105502–105510 \(2012\).](#)
- [Huang,2011] Kai Huang, Qing Zhang. [Nanoscale Res. Lett. 6, 52 \(2011\).](#)
- [Idota,1997] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka. [Science 30, 1395-1397 \(1997\).](#)
- [Ji,2006] Z. Ji, L. Zhao, Z. He, Q. Zhou and C. Chen, [Mater. Lett. 60, 1387–1389 \(2006\).](#)

- [Kar,2009] Ayan Kar, Michael A. Stroscio, Mitra Dutta, Jyoti Kumari, and M. Meyyappan. [Appl. Phys. Lett. \*\*94\*\*, 101905 \(2009\).](#)
- [Kar,2010] Ayan Kar, Michael A Stroscio, Mitra Dutta, Jyoti Kumari and M Meyyappan. [Semicond. Sci. Technol. \*\*25\*\*, 024012 \(2010\).](#)
- [Kar,2011] Ayan Kar, Michael A Stroscio, M Meyyappan, David J Gosztola , Gary P Wiederrecht and Mitra Dutta. [Nanotechnology \*\*22\*\*, 285709 \(2011\).](#)
- [Kolmakov,2003] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng and M. Moskovits. [Adv.Mater. \*\*15\*\*, 997 \(2003\)](#)
- [Krcmar,2003] M. Krcmar, W. M. Saslow, A. Zangwill. [J. Appl. Phys. \*\*93\*\*, 3495 \(2003\).](#)
- [Kuzmin,1994] L. S. Kuzmin and Y. A. Pashkin, [Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., \*\*1994–1996\*\*, 1713–1714 \(1994\).](#)
- [Laubsch,2009] A. Laubsch, K. Urban, Ph. Ebert. [Phys. Rev. B \*\*80\*\*, 245314 \(2009\).](#)
- [Leite,2000] E. R. Leite, I. T. Weber, E. Longo, J. A. Varela. [Adv. Mater. \*\*12\*\*, 965–968 \(2000\).](#)
- [Liang,2010] Liang Li, Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Meiyong Liao, Ujjal K Gautam, Xingcai Wu, Yasuo Koide, Yoshio Bando and Dmitri Golberg. [Adv. Mat. \*\*22\*\*, 4151-4156 \(2010\).](#)
- [Liu,2003] Z.Q. Liu, D.H. Zhang, S. Han, C. Li, T. Tang,W. Jin, X.L. Liu, B. Lei, C.W. Zhou, [Adv. Mater. \*\*15\*\*, 1754 \(2003\).](#)
- [Liu,2010] B. Liu, C. W. Cheng, R. Chen, Z. X. Shen, H. J. Fan, and H. D. Sun. [J. Phys. Chem. C, \*\*114\*\*, 3407-3410 \(2010\).](#)
- [Liu2,2010] L. Liu, C.C. Guo, S.C. Li, L.Y. Wang, Q.Y. Dong, W. Li. [Sens. Actuators B \*\*150\*\*, 806–810 \(2010\).](#)
- [Liu,2011] L. Liu, S.C. Li, L.Y. Wang, C.C. Guo, Q.Y. Dong, W. Li. [J. Am. Ceram. Soc. \*\*94\*\*, 771–775 \(2011\).](#)
- [Liu,2012] Kewei Liu, Makoto Sakurai, and Masakazu Aono [ACS Nano \*\*6\*\*, 7209-7215 \(2012\).](#)
- [Look,1989] Look D. C. “*Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*” , New York: Wiley (1989).
- [Lupan,2009] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Para, H. Heinrich. [Materials Science and Engineering B \*\*157\*\*, 101–104 \(2009\).](#)
- [Mao,2010] Qinan Mao, Zhenguo Ji, Lina Zhao. [Phys. Status Solidi B \*\*247\*\*, 299-302 \(2010\).](#)
- [Mehdi,2004] Mohammad-Mehdi, Bagheri-Mohagheghi and M. Shokooh-Saremi. [J. Phys. D: Appl. Phys. \*\*37\*\*, 1248–1253 \(2004\)](#)
- [Meyer,1999] Meyer Th., Schmidt M., Engelhardt F., Parisi J. and Rau U. [Eur. Phys. J.: Appl. Phys. \*\*8\*\*, 43 \(1999\).](#)

- [Minami,2005] T. Minami. [Semiconductor Science and Technology](#) **20**, 35-44 (2005).
- [Minkyu,2000] Minkyu Je, Sangyeon Han, Ilgweon Kim, Hyungcheol Shin, [Solid State Electr.](#) **44**, 2207 (2000).
- [Modal,2010] S. P. Mondal, S. K. Ray, J. Ravvichandran, and I. Manna. [Bull. Mater. Sci.](#) **33**, 357–364 (2010).
- [Motayed,2008] Abhishek Motayed, Albert V. Davydov, S. N. Mohammad, John Melngailis. [J. Appl. Phys.](#) **104**, 024302 (2008).
- [Mott,1968] N. F. S. Mott. [Rev. Mod. Phys.](#) **40**, 677 (1968).
- [Mott,1993] N.F.S. Mott. “[Conduction in Non-Crystalline Materials](#)”. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [Nima,2010] Nima Dehdashti Akhavam, Aryan Afzalian, Chi-Woo Lee, Ran Yan, Isabelle Ferain, Pedram Razavi, Giorgos Fagas, and Jean-Pierre Collinge, [IEEE Trans. Electron Devices](#) **57**, 1102 (2010).
- [Pan,2001] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L.Wang, [Science](#) **291**, 1947 (2001).
- [Pan,2012] S.S. Pan, S. Wang, Y.X. Zhang, Y. Y. Luo, F.Y. Kong, S.C. Xu, J.M. Xu, G.H. Li. [Appl. Phys. A](#) **109**, 267-271 (2012).
- [Park,2010] J.-T. Park, J. Y. Kim, C.-W. Lee and J.-P. Colinge, [Appl. Phys. Lett.](#), **97**, 172101 (2010).
- [Peierls,1964] R. E. Peierls. “*Quantum Theory of Solids*”. Oxford-UK: Clarendon. pp. 229 (1964).
- [Ramirez,2007] F. Hernández-Ramírez, A. Tarancón, O. Casals, J. Arbiol, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante. [Sensors and Actuators B](#) **121**, 3–17 (2007).
- [Robertson,1984] J. Robertson, [Phys. Rev. B](#) **30**, 3520 (1984).
- [Sanon,1991] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh. [Phys. Rev. B](#) **44**, 5672-5680 (1991).
- [Scanlon,2012] D. O. Scanlon, G. W. Watson. [J. Mater. Chem.](#) **22**, 25236 (2012)
- [Schlenker,2008] Schlenker, E.; Bakin, A.; Weimann, T.; Hinze, P.; Weber, D. H.; Golzhauser, A.; Wehmann, H-H; Wang, A. [Nanotechnology](#) **19**, 365707 (2008).
- [Serin,2011] N. Serin, A. Yildiz, A. A. Alsaç, and T. Serin, [Thin Solid Films](#) **519**, 2302–2307 (2011).
- [Shklovskii,1972] Shklovskii B.I. *Fiz. Tekh. Poluprov.* **6** 1197 (1972). *Sov. Phys. Semicond.* **6**, 1053 (1973) (Engl.Transl.)
- [Song,2012] P. Song, Q. Wang, Z.X. Yang. [Sens. Actuators B](#) **173**, 839–846 (2012).

- [Summitt,1968] R. Summitt. [J. Appl. Phys. 39, 3762-3767 \(1968\)](#).
- [Sze,2006] S. M. Sze, K. K. Ng. “*Physics of Semiconductor Devices*”. 3ª edição. Editora John Wiley. (2006)
- [Tsuba,1994] N. Tsuba, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori. “*Electronic Conduction in Oxides*”. 2<sup>nd</sup>, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. New York (1994).
- [Vashae,2006] D. Vashae, A. Shakouri, J. Goldberger, T. Kuykendall, P. Pauzauskie, and P. Yang. [J. Appl. Phys. 99, 054310 \(2006\)](#).
- [Wagner,1964] R. S. Wagner, W. C. Ellis. [Appl. Phys. Lett. 4, 89 \(1964\)](#).
- [Wahran,1989] D. A. Wahran, U. Ekenberg, M. Pepper, D. G. Hasko, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. A. Ritchie, D. C. Peacock, and G. A. C. Jones. [Phys. Rev. B. 39, 6283 \(1989\)](#).
- [Wang,2004] J.X. Wang, D.F. Liu, X.Q. Yan, H.J. Yuan, L.J. Ci, Z.P. Zhou, Y. Gao, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G.Wang, S.S. Xie, [Solid State Commun. 130, 89 \(2004\)](#).
- [Wang,2010] Z.J. Wang, Z.Y. Li, L. Liu, X.R. Xu, H.N. Zhang, W. Wang, W. Zheng, C. Wang. [J. Am. Ceram. Soc. 93, 634–637 \(2010\)](#).
- [Wu,2010] Jyh Ming Wu. [Nanotechnology 21, 235501 \(2010\)](#).
- [Wees,1988] B. J. van Wees, et.al., [Phys. Rev. Lett. 60, 848 \(1988\)](#).
- [Wan,2004] Wan, Q.; Li, Q. H.; Chen, Y. J.; Wang, T. H.; He, X. L. [Appl. Phys. Lett. 84, 3654 \(2004\)](#).
- [Xu,2010] X. Xu, A. C. Irvine, Y. Yang, X. Zhang and D. A. Williams, [Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 82, 195309 \(2010\)](#).
- [Yamanaka,2000] T. Yamanaka, R. Kurashima, J. Mimaki. [Z. Kristallogr. 215, 424 \(2000\)](#).
- [Yang,2010] T. Yang, et. al. [Thin Solid Films 518, 5542–5545 \(2010\)](#).
- [Yang,2011] Zheng Yang, Changhyun Ko, and Shriram Ramanathan. [Annu. Rev. Mater. Res. 41, 337-367 \(2011\)](#).
- [Yin,2012] Z. G. Yin, X. W. Zhang, Z. Fu, X. L. Yang, J. L. Wu, G. S. Wu, L. Gong, Paul K. Chu. [Phys. Stat. Solidi RRL 6, 117-119 \(2012\)](#).
- [Yu,2013] Sh. Yu, W.F. Zhang, L.X. Li, D. Xu, H.L. Dong, Y.X. Jin. [Appl. Surf. Scienc. 286, 417-420 \(2013\)](#)
- [Zhang,1999] T.S. Zhang, P. Hing, L. Yang, J.C. Zhang. [Sens. Actuators B 60, 208–215 \(1999\)](#).
- [Zhang,2010] H.N. Zhang, et. al. [Sens. Actuators B 147, 111–115 \(2010\)](#).

## Anexo I: Cálculo dos parâmetros dos mecanismos de condução por *hopping*

Nesse anexo serão apresentaremos os resultados obtidos para os parâmetros de condução por *hopping* calculados para as nanofitas de SnO<sub>2</sub>. Como parâmetros de entrada temos os valores encontrados para  $E_{TAC}$ ,  $\rho_{0,TAC}$ ,  $E_{NNH}$ ,  $\rho_{0,NNH}$ ,  $T_M$ ,  $\rho_{0,M}$ ,  $T_{ES}$  e  $\rho_{0,ES}$ , apresentados na tabela 8.2, obtidos dos ajustes da curva da resistividade  $\rho(T)$  com os modelos de condução TAC, NNH, VRH-Mott e VRH-ES.

Outros parâmetros para o SnO<sub>2</sub> tais como constante dielétrica  $\epsilon_{SnO_2} = 13.5\epsilon_0$  [Summitt,1968] e massa efetiva dos elétrons  $m_{SnO_2}^* = 0.30m_0$  [Robertson,1984] também são importantes para os cálculos, visto que estamos interessados em caracterizar o transporte elétrico nesse material.

Na tabela I, a seguir apresentamos os principais parâmetros de *hopping* calculados para a nanofita de SnO<sub>2</sub> medida. O significado de cada parâmetro de *hopping* qual modelo de condução utilizado, e quais as equações utilizadas para calculá-lo estão apresentadas nas equações a seguir.

**Tabela I.** Parâmetros da condução por *hopping* para as nanofitas de SnO<sub>2</sub>.

| $R_M$ (nm)                           | $R_{ES}$ (nm)                   | $W_M$ (meV)                                      | $W_{ES}$ (meV)            | $T_{C,R}$ (K)     | $\Delta_{CG}$ (meV)  |
|--------------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|-------------------|----------------------|
| 7.114                                | 171.36                          | 2.738  | 2.738                     | 15.952            | 1.243                |
| $\Delta_M$ (meV)                     | $\Delta_{ES}$ (meV)             | $r_{Bohr}$ (nm)                                  | $\xi_M$ (nm)              | $\xi_{ES}$ (nm)   | $r_{D-D}$ (nm)       |
| 1.369                                | 1.272                           | 1.747  | 2.382                     | 172.11            | 5.743                |
| $N_0(E_F)$<br>(cm <sup>-3</sup> /eV) | $N_{D,NNH}$ (cm <sup>-3</sup> ) | $N_{ES}$<br>(cm <sup>-3</sup> /eV <sup>3</sup> ) | $N_C$ (cm <sup>-3</sup> ) | $(R_M / r_{D-D})$ | $(R_{ES} / r_{D-D})$ |
| $2.421 \times 10^{20}$               | $5.04 \times 10^{18}$           | $1.497 \times 10^{26}$                           | $1.767 \times 10^{19}$    | 1.24              | 29.83                |

$$R_M = \text{Distância mais provável de hopping, VRH-Mott} \rightarrow R_M = \frac{3}{8} \xi_M \left( \frac{T_M}{T_C} \right)^{1/4} \quad (\text{eq.I.1})$$

$$R_{ES} = \text{Distância mais provável de hopping, VRH-ES} \rightarrow R_{ES} = \frac{1}{4} \xi_{ES} \left( \frac{T_{ES}}{T_C} \right)^{1/2} \quad (\text{eq.I.2})$$

$$W_M = \text{Energia média por salto, VRH-Mott} \rightarrow W_M = \frac{1}{4} k_B T_C \left( \frac{T_M}{T_C} \right)^{1/4} \quad (\text{eq.I.3})$$

$$W_{ES} = \text{Energia média por salto, VRH-ES} \rightarrow W_{ES} = \frac{1}{2} k_B T_C T_{ES}^{1/2} \quad (\text{eq.I.4})$$

$$T_{C,R} = \text{Temperatura transição VRH-Mott e VRH-ES} \rightarrow T_{C,R} = 16 \left( \frac{T_{ES}^2}{T_M} \right) \quad (\text{eq.I.5})$$

$$\Delta_{CG} = \text{gap coulombiano, VRH-ES} \rightarrow \Delta_{CG} = \left( \frac{e^3 \sqrt{N_0(E_F)}}{\epsilon_{SnO_2}^{3/2}} \right) \quad (\text{eq. I.6})$$

$$T_{CG} = \text{Temperatura do gap coulombiano} \rightarrow T_{CG} = \Delta_{CG} / k_B \quad (\text{eq.I.7})$$

$$\Delta_M = \text{gap coulombiano, ES-Mott} \rightarrow \Delta_M = k_B \sqrt{\frac{T_{ES}^3}{T_M}} \quad (\text{eq.I.8})$$

$$\Delta_{ES} = \text{gap coulombiano, VRH-ES} \rightarrow \Delta_{ES} = \sqrt{\frac{N_0(E_F)}{N_{ES}}} \quad (\text{eq.I.9})$$

$$\xi_M = \text{raio de localização VRH-Mott} \rightarrow \xi_M = \left( \frac{18}{k_B T_M N_0(E_F)} \right)^{1/3} \quad (\text{eq.I.10})$$

$$\xi_{ES} = \text{raio de localização, VRH-ES} \rightarrow \xi_{ES} = \frac{e^2 \beta_{ES}}{\epsilon k_B T_{ES}} \quad (\text{eq.I.11})$$

$N_0(E_F)$  = densidade de estados próximos ao nível de Fermi, VRH-Mott  $\rightarrow$

$$N_0(E_F) = \frac{\beta_M}{k_B T_M} r_{Bohr}^{-3} \quad (\text{eq.I.12})$$

$$N_{D,NNH} = \text{densidade de doadores, NNH} \rightarrow N_{D,NNH} = \left( \frac{4\pi\epsilon_{SnO_2} \Delta_{NNH}}{0.99e^2} \right)^3 \quad (\text{eq.I.13})$$

$$N_{ES} = \text{densidade de estados por energia, VRH-ES} \rightarrow N_{ES} = \left( \frac{3}{\pi} \frac{\epsilon_{SnO_2}^3}{e^6} \right) \quad (\text{eq.I.14})$$

$$N_c = \text{densidade crítica de portadores} \rightarrow N_C = \left( \frac{4}{3} \pi r_{Bohr}^3 \right)^{-1} \quad (\text{eq.I.15})$$

$$r_{D-D} = \text{distância média entre doadores} \rightarrow r_{DD} = \left( \frac{4}{3} \pi N_C \right)^{-1/3} \quad (\text{eq.I.16})$$

$$r_{Bohr} = \text{raio de Bohr para o SnO}_2 \rightarrow r_{Bohr} = \left( \frac{4\pi\epsilon_{SnO_2} h^2}{m^* e^2} \right) \quad (\text{eq.I.17})$$

A densidade de estados próximo ao nível de Fermi,  $N_0(E_F)$ , eq.I.12 foi calculada utilizando o modelo de condução de Mott, e igualando o raio de localização ao raio de Bohr para esse material eq.I.17, e a partir desse parâmetro foi possível calcular outros parâmetros tais como,  $\Delta_{CG}$ ,  $\Delta_{ES}$  e  $\xi_M$ .

Dos resultados contidos na tabela I.1 podemos observar que os valores obtidos dos ajustes VRH-Mott e VRH-ES para a *gap* de Coulomb,  $\Delta_{CG}$ ,  $\Delta_M$  e  $\Delta_{ES}$  são muito próximos ao verificado experimentalmente  $k_B T_{C,R}$ . Os valores obtidos para a densidade de carga na faixa de temperatura do regime NNH,  $N_{D,NNH}$ , é próximo ao valor encontrado para a densidade de cargas utilizando as propriedades de condução do FET como foi apresentado no capítulo 9.

A distância média entre saltos (*hopping*) e a energia média de *hopping* são calculadas próximo a temperatura de transição,  $T_C$ , entre os regimes VRH-Mott e VRH-ES. Na temperatura  $T_C$  temos  $W_M = W_{ES}$ , como era esperado. Além disso, podemos observar que a distância média entre saltos  $W_M$  e  $W_{ES}$  são maiores do que a distância média entre doadores  $r_{D-D}$ , ou seja, há VRH no sistema para baixas temperaturas.

## **Anexo II: Receita para Litografia Óptica utilizando LaserWriter**

Para a produção de dispositivos FET por litografia óptica, utilizando o equipamento *LaserWriter*, uma sequência de procedimentos é realizada como descritos anteriormente na seção 6.3. Nesse apêndice apresentamos os produtos químicos utilizados, os parâmetros utilizados para a deposição do fotoresiste sobre o substrato, bem como os parâmetros utilizados na *LaserWriter*.

- **Substrato Si:SiO<sub>2</sub>** : camada SiO<sub>2</sub> 300 nm, Si altamente dopado.
- **Tamanho padrão dos substratos Si:SiO<sub>2</sub>**: 5 mm x 5 mm, 5 mm x 10 mm.
- **Limpeza do substrato**: Tricloroetileno (5 minutos no ultrassom + limpeza utilizando N<sub>2</sub> seco) + Acetona (5 minutos + N<sub>2</sub>) + Isopropílico (5 minutos + N<sub>2</sub>).
- **Fotoreviste utilizado**: S1805 (*Micro Positive Photoresist*, Rohm and Hass Electronic Materials®) para litografia em pequenas regiões e S1813 para litografia em regiões maiores.
- **Receita de deposição do fotoreviste**: Programação da *Spinner*, recobrir substrato com fotoreviste, secar o fotoreviste colocando a amostra sobre *Hotplate*.
- **Programação da *Spinner***: Rotação em 2 etapas. 1ª etapa para retirar a camada excedente de fotoreviste, 2ª etapa controlar a espessura da camada de fotoreviste. 1º passo: velocidade de rotação 1000 rpm, aceleração 2000 rpm/s, tempo 5 segundos. 2º passo: velocidade 8000 rpm, aceleração 2000 rpm/s, tempo 40 segundos.
- **Programação da *Hotplate***: Retirar da *Spinner* e colocar o mais rápido possível sobre *Hotplate* pré-aquecida a uma temperatura de 100°C, tempo de secagem 90 segundos. Observar contra a luz se a camada de fotoreviste apresenta ondulações ou diferenças visíveis de espessura.

#### Configurações iniciais da *LaserWriter*:

- Colocar a amostra sobre o *chuck*, alinhada as marcações, para que ao plano da amostra fique paralela ao eixo xy da LW. Tomar cuidado para não encostar a amostra ou as mãos nas lentes.
- Para contatos menores (distância entre 3-4 µm) utilizar lente-5, porém litografia fica mais demorada. Para contatos maiores (distância entre 7-10 µm) utilizar lente-4.
- Focalizar a lente sobre o substrato, controlando o step-z da LW, passos de 100-100 µm, aproximando colocar passos de 10-10 µm. Amostra focalizada quando a lateral da imagem fica mais escura sem sombras.
- Determinar a posição (x,y) das bordas do substratos controlando o step-x e step-y de 500-500 µm.
- Realizar o procedimento de calibração do feixe, para que as marcações da LW (pontos (x,y)) coincidam com as marcações reais do laser sobre o substrato.

### **Varredura a procura de nanofitas sobre a superfície do substrato:**

- Para realizar a varredura (x,y) sobre a superfície do substrato vá para uma das bordas do substrato. Faça uma varredura tanto vertical a passos de 100-100  $\mu\text{m}$ , quanto horizontal passos 300-300  $\mu\text{m}$ . Para que a varredura percorra toda a superfície da amostra subdivida o substrato em regiões.
- Localizadas as nanofitas sobre o substrato, anotar as posições (x,y) das extremidades. As nanofitas mais finas, mais longas e que apresentem melhor contraste com o substrato (sem mudanças de tonalidade) serão as nanofitas selecionadas para litografia. Visto que um substrato de 5 mm x 5 mm comporta entre 4-6 amostras escolha as nanofitas mais isoladas entre si.

### **Projetos dos dispositivos FET no *CleWin***

- Já determinadas anteriormente às posições das bordas dos substratos, desenhe no *CleWin* um polígono tal que as bordas desse polígono sejam as bordas do substrato.
- Desenhe retas cujas extremidades sejam as das nanofitas selecionadas.
- Para o desenho do substrato e da nanofitas utilize uma camada (*layer*) diferente da que será utilizada no projeto de cada FET.
- Faça para cada nanofita escolhida um projeto de FET como o apresentado na Figura 6.10, maximizando a quantidade de contatos elétricos por nanofita, minimizando a distância entre os contatos, de tal forma que o tamanho lateral dos contatos elétricos seja de aproximadamente entre 4 e 5  $\mu\text{m}$  e que a distância entre contatos seja aproximadamente entre 2 e 3  $\mu\text{m}$ .
- Evite que tantas as trilhas como os *pads* fiquem muito próximos entre si, isso dificulta o procedimento de revelação e *lift-off*. Mantenha uma distância de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , e distribua os *pads* ao longo de toda amostra, para que fique mais fácil a soldar manualmente os contatos elétricos entre os *pads* e o porta-amostra.
- No projeto *CleWin* separe dois *layers* para cada projeto de FET, um *layer* para os contatos próximos a nanofita (mais finos, mais próximos, necessita melhor resolução) e um *layer* para as trilhas e *pads* (mais largos, mais compridos, menor resolução).

### **Parâmetros para o processo de exposição do filme ao laser (receita de dose).**

- Lente 5, *match* 2160, *stripwidth* 147.92, filtro 3%.
- Para realizar o procedimento de foco-plano salve na memória da LW as seguintes posições: marque a posição central do FET como a posição (0,0); ponto-1 (+600,+600  $\mu\text{m}$ ); ponto-2 (-600,+600  $\mu\text{m}$ ); ponto-3 (-600,-600  $\mu\text{m}$ ).
- Para região próxima a nanofita (para uma maior resolução dos contatos) utilize: Dstep-1, Dose 45, Filtro 3%.
- Para região das trilhas e *pads*, mais afastado da nanofita (para tamanhos maiores) utilize: Dstep-2, Dose 90, Filtro 3%.

### **Revelação**

- Após a exposição do foto resiste com luz UV é necessário fazer a remoção do foto resiste sensibilizado utilizando o Removedor PG (*Remover-PG*, Micro Chem®).
- Processo de Revelação: 30 s no removedor, 30 s em água DI (sempre mexendo), secar em N<sub>2</sub>. Refazer esse procedimento mais uma ou duas vezes, até que esteja nítido o padrão da litografia sobre a amostra.

### **Evaporação**

- Evaporação de cromo (Cr) seguida de ouro (Au), em vácuo. Geralmente foi evaporada uma cada de Cr entre 5 e 20 nm, e de Au entre 100 e 250 nm, para recobrir a superfície da nanofita.

### **Lift-off**

- Processo de Lift-off: retirar a amostra da evaporadora e instantaneamente colocá-la no produto MF321 (*Micro Positive Developer*, Rohm and Hass Electronic Materials®) pré-aquecido a uma temperatura de 110°C. Deixar amostra um tempo suficiente até que a superfície metálica fique enrugada, em seguida colocar rapidamente a amostra em ultrassom durante apenas 1 s.
- Outro procedimento utilizado em contrapartida a esse é colocar a amostra em um béquer com acetona (fechado) deixando a amostra por um período de 12 horas.

- Para substratos ou amostras muito frágeis (poucos contatos, contatos muito finos, ou nanofitas largas) não é indicado o uso de uma seringa para auxiliar o processo de *lift-off*.

Após todos esses procedimentos indica-se que as amostras sejam numeradas e guardadas em porta-amostras, evitando contato com a atmosfera, evitando o manuseio dessas amostras sem luvas ou com instrumentos que não estejam suficientemente limpos. Recomenda-se o manuseio apenas pelas extremidades da amostra utilizando-se pinças, limpas, não-magnéticas e se possível de ponta-carbono para evitar ataques (riscos) na camada  $\text{SiO}_2$  isolante do substrato. Não é recomendada a utilização de pinças plásticas, visto que durante o processo diversos produtos químicos são utilizados, podendo atacar a superfície das pinças, causando uma contaminação das amostras. Tomando todos esses cuidados ao longo da preparação e manuseio da amostra, ainda é necessário sorte para que as amostras não sejam danificadas.

## Anexo III: Produções científicas

### 1. Trabalhos publicados durante o período do Doutorado

- **Nanofitas de  $\text{SnO}_2$**

“3D hopping conduction in  $\text{SnO}_2$  nanobelts”. E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro and A. G. de Oliveira. [Physica Status Solidi Rapid Research Letters 6, 262–264 \(2012\)](#).

“Photoluminescence and High Temperature Persistent Photoconductivity Experiment’s in  $\text{SnO}_2$  nanobelts”. E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro and A. G. de Oliveira. [The Journal of Physical Chemistry C 117, 7844–7849 \(2013\)](#).

“Electrical Observation of sub-band formation in  $\text{SnO}_2$  nanobelts”. E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro and A. G. de Oliveira. [Nanoscale 5, 6439–6444 \(2013\)](#).

- **Filmes Finos de CZTS**

“Influence of the sulphurization time on the morphological, chemical, structural and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  polycrystalline thin films”. J. C. González, P. A.

Fernandes, G. M. Ribeiro, A. Abelenda, **E. R. Viana**, P. M. P. Salomé e A. F. da Cunha. [\*Solar Energy Materials and Solar Cells\* \*\*123\*\*, 58-64 \(2014\).](#)

“Hopping Conduction and Persistent Photoconductivity in  $Cu_2ZnSnS_4$ ” J. C. González, G. M. Ribeiro, **E. R. Viana**, P. A. Fernandes, K. Gutiérrez, A. Abelenda, F. N. Matinaga, J. P. Leitão, e A. F. da Cunha. [\*J. Phys. D: Appl. Phys.\* \*\*46\*\*, 155107 \(2013\).](#)

“The influence of hydrogen in the incorporation of Zn during the growth of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films.” P. M. P. Salomé, J. Malaquias, P. A. Fernandes, M. S. Ferreira, J. P. Leitão, A. F. da Cunha, J. C. González, F. N. Matinaga, G. M. Ribeiro, **E. R. Viana**. [\*Solar Energy Materials and Solar Cells\* \*\*95\*\*, 3482-3489 \(2011\).](#)

- **Magnetoresistência em SI-GaAs**

“Antilocalization effect on photo-generated carriers in semi-insulating GaAs sample”. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, Marcelos L. Peres, R. M. Rubinger, C. P. Lacerda. [\*Materials Research\* \*\*15\*\*, 530-535 \(2012\).](#)

- **Caos e Dinâmica Não-Linear**

“Periodicity detection on the parameter-space of a forced Chua’s circuit”. **E. R. Viana**, R. M. Rubinger, H. A. Albuquerque, F. O. Dias, A. G. de Oliveira, G. M. Ribeiro. [\*Nonlinear Dynamics\* \*\*67\*\*, 385-392 \(2012\).](#)

“Mutual Information Rate and Bounds for It”. M. S. Baptista, R. M. Rubinger, **E. R. Viana**, J. C. Sartorelli, U. Parlitz, C. Grebogi. [\*PlosOne\* \*\*7\*\*, e46745 \(2012\).](#)

“High-resolution parameter space of an experimental chaotic circuit”. **E. R. Viana**, R. M. Rubinger, H. A. Albuquerque, A. G. de Oliveira, G. M. Ribeiro. [\*Chaos\* \*\*20\*\*, 023110 \(2010\).](#)

“Odd periodic window and bifurcations on 2D parameter space of low frequency oscillations”. S. L. da Silva, R. M. Rubinger, A. G. de Oliveira, G. M. Ribeiro, **E. R. Viana**. [\*Physica. D, Nonlinear Phenomena\* \*\*238\*\*, 1951-1956 \(2009\).](#)

## **2. Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais durante o período do Doutorado**

“Metal to Insulator Transition induced by UV illumination in  $SnO_2$  nanobelts”. **E. R. Viana**, J. C. González, G. M. Ribeiro and A. G. de Oliveira. International Materials Research Congress IMRC-2013. Cancun-México (2013). \*Contemplado com prêmio de melhor pôster do Congresso.

*“3D hopping conduction and Field-induced 1D quantum-confinement in the same SnO<sub>2</sub> nanobelt”*. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, J. C. González, A. G. de Oliveira. MRS 2012 - Fall Meeting. Boston-USA (2012).

*“Temperature Dependence of the Persistent PhotoConductivity in SnO<sub>2</sub> nanobelts”*. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, J. C. González, A. G. de Oliveira. International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN2012). Berlin-Alemanha (2012).

*“Three-Dimensional hopping Conduction in One-Dimensional SnO<sub>2</sub> Nanostructures”*. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, J. C. González, A. G. de Oliveira. XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). Florianópolis-Brasil (2012).

*“Transport Mechanisms in SnO<sub>2</sub> nanowires treated by thermal annealing and Ar:O<sub>2</sub> plasma”*. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, J. C. González, A. G. de Oliveira. MRS 2011 - Fall Meeting. Boston-USA (2011).

*“Transport mechanisms in SnO<sub>2</sub> nanowires treated by thermal annealing”*. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, A. Aparecido-Ferreira, J. C. González, A. G. de Oliveira. 13th ICFSI - International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces. Praga-Rep. Tcheca (2011).

*“Persistent Photo-Conduction in a SnO<sub>2</sub> nanowire FET”*. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, J. C. González, A. G. de Oliveira. Encontro de Física 2011. Foz do Iguaçu - Brasil (2011).

*“Transport mechanisms in SnO<sub>2</sub> nanowires ”*. **E. R. Viana**, G. M. Ribeiro, A. Aparecido-Ferreira, J. C. González, A. G. de Oliveira. Graphene Brazil. Belo Horizonte - Brasil (2010).

### Agências Financiadoras:

