

**Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação,
estrutura e propriedades de transporte (opto)eletrônico.**

Leonardo Cristiano Campos

Abril de 2010

Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte (opto)eletrônico.

Leonardo Cristiano Campos

Orientador: Prof. Rodrigo Gribel Lacerda

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção de grau de doutor em Física

Abril de 2010

“O campo da derrota não está povoado de fracassos,
mas de homens que tombaram antes de vencer.”

Abraham Lincoln

Dedico essa tese à minha família, pais, esposa, irmão e afilhada Luiza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente meus avós e meus tios Nico e Mariquita, pela criação familiar e apoio.

À minha mãe, pelo amor incondicional, orações e dedicação à família.

Ao meu pai, pelo exemplo de luta e compreensão.

A meu irmão pelo suporte nos momentos difíceis e pelo exemplo de dedicação, força, coragem e iniciativa.

À minha esposa Cinthia, pelo apoio, compreensão e paciente.

Aos meus tios, tias e familiares que sempre me ajudaram a beber uma cervejinha e me proporcionaram momentos sempre felizes.

A todos os meus padrinhos de casamento, por serem especiais e fazerem parte da minha vida!

À minha tia sinhá, pelo exemplo de vida, força, dedicação, honestidade e simplicidade.

Aos meus primos, Sócrates, André, Hudson e amigo Geraldinho, que são primos de sangue e irmão de vida.

Ao prof. José F. Sampaio, pela amizade, pela sábia orientação, exemplo de conduta, honestidade e alegria.

Ao prof. Rodrigo Gribel (orientador), pela honestidade, respeito à propriedade intelectual e exemplo de dedicação e trabalho. É sem dúvida um excelente orientador e o maior motivador que já conheci.

À Ive pela amizade e ajuda nas revisões deste trabalho (_cuide bem do meu chefe!!!).

Ao prof. Pablo Jarillo-Herrero (MIT), por receber-me como estudante e ajudar-me em tudo que precisei.

Aos amigos Marcelo Hilário, Paulo Antônio e Xubaca pelos anos de luta e séculos de sorrisos.

Aos professores Luiz Orlando Ladeira, André Ferlauto, Rogério M. Paniago pela grande ajuda e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sérgio e todos os amigos e companheiros do grupo de nanomateriais. Ao Além-mar pelo empenho e trapalhadas Deby-loydicas, ao Daniel Bretas pelo companheirismo, a Ingrid por me ajudar em fabricação de amostras e esvaziamento de copos.

Ao prof. Mario Sérgio pela dedicação ao trabalho, respeito aos estudantes, exemplo de seriedade com a profissão, pela amizade sincera, e dedicação conjunta ao Cruzeiro esporte clube.

Aos meu amigos Fabrício Vivas pelo apoio e motivação incondicional.

À turma de amigos ex-estudantes do CEFET-MG, pela amizade e listas infinitas de email.

Aos meus amigos e irmãos Flaviano Andrade, Clívia da Consolação, Daniel Miranda(Fofão) e Daniele, Bruno Henrique, Raoni Rezende, Renata Maria, Silvio e Dna Elza por serem os melhores amigos que uma pessoa pode ter! (Flaviano e Fofão, já é hora de vocês pagarem o churrasco. O galo já está quase largando a profissão de flanelinha e se tornando um Hello Kitty!)

À minha madrinha Sônia, meu Tio Hélio, Tatiane e Vinicius pela amizade e apoio acima de tudo.

Ao Leo e a Yolanda, por além de serem um exemplo de vida e amor, me dão o prazer de suas amizades!

Ao Lúcio e a Terezinha, por serem os melhores sogros que eu poderia conseguir.

À amiga Luciana pelo apoio nos dias difíceis de Estados Unidos.

Aos amigos Vitor M., Javier S., Joel, Thiti, e Britt B. pela ajuda no MIT, amizade e seriedade no trabalho.

À todos os amigos, estudantes e funcionários do departamento de física da UFMG por fazerem desse departamento de física uma grande família.

CONTEÚDO

RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 INTRODUÇÃO DA TESE	2
2 REVISÃO DA FÍSICA DE SEMICONDUTORES	6
2.1 INTRODUÇÃO	7
2.2 SEMICONDUTORES	7
2.3 DOPAGEM DE SEMICONDUTORES	8
2.4 SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS	9
2.4.1 NÍVEL DE FERMI EM SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS	12
2.5 SEMICONDUTORES NÃO DEGENERADOS TIPO-P E TIPO-N	15
2.6 REGIMES DE EXCITAÇÃO DE CARGAS EM SEMICONDUTORES PELA TEMPERATURA	18
2.7 JUNÇÕES P-N	19
2.8 CAPACITOR MIS	22
2.9 TRANSPORTE ELÉTRICO NO NANOFIO SOBRE EFEITO DE CAMPO	24
3 CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ZNO VIA EPITAXIA COM NANOPARTÍCULAS SÓLIDAS	28
3.1 INTRODUÇÃO	29
3.1.1 INTRODUÇÃO AO ZNO	29
3.1.2 INTRODUÇÃO AO CRESCIMENTO DE NANOFIOS	31
3.1.3 MODELO VAPOR-SÓLIDO (VS) OU DE DESLOCAÇÕES	32
3.1.4 MODELO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO (VLS)	32
3.1.5 O CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ZNO	34
3.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	37
3.2.1 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO	37
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS NANOFIOS E NANOPARTÍCULAS	37
3.2.3 INVESTIGAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS CATALISADORAS	40

3.2.4	OBSERVAÇÃO DE EPITAXIA ENTRE AS NANOPARTÍCULAS CATALISADORAS E OS NANOFIOS DE ZNO	42
3.3	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	44
3.3.1	FUNÇÃO DO CATALISADOR PARA A INCORPORAÇÃO DE VAPOR DE ZN	44
3.3.2	O CRESCIMENTO E A LIGA γ -AUZN	45
3.4	CONCLUSÃO	46
4	TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO E FOTO-DETECTOR CONTROLAVEL DE NANOFIOS DE ZNO	49
4.1	INTRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS DE ZNO	50
4.2	TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO DE NANOFIO DE ZNO (ZNO-FET)	51
4.2.1	FABRICAÇÃO DO TRANSISTOR	51
4.2.1.1	CRESCIMENTO DOS NANOFIOS POR OXIDAÇÃO TÉRMICA	51
4.2.1.2	DISPERSÃO DOS NANOFIOS NO SUBSTRATO DE SI	52
4.2.2	RESULTADOS DE MEDIDAS ELÉTRICAS DE ZNO-FET	52
4.2.2.1	VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO NANOFIO PELA APLICAÇÃO DA TENSÃO DE GATE	52
4.2.2.2	CÁLCULO DA MOBILIDADE E DENSIDADE DE PORTADORES DO NANOFIO DE ZNO	54
4.2.2.3	DEPENDÊNCIA DA CORRENTE NO ZNO-FET COM A TEMPERATURA	54
4.2.3	DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	55
4.3	FOTO-DETECTOR DE NANOFIO DE ZNO	56
4.3.1	INTRODUÇÃO À TEORIA DE FOTO-CONDUTIVIDADE EM SEMICONDUTORES	56
4.3.1.1	VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE RELATIVA DEVIDO À ABSORÇÃO ÓPTICA	56
4.3.1.2	SEMICONDUTOR DE GAP DIRETO E INDIRETO	59
4.3.1.3	VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE RELATIVA EM PRESENÇA DE ACEITADORES RASOS	61
4.3.2	DOPANTES DE SUPERFÍCIE E FOTO-CORRENTES EM NANOFIOS DE ZNO	62
4.3.3	RESULTADOS EM MEDIDAS DE FOTO-DETECÇÃO DO ZNO-FET	63
4.3.4	RELAÇÃO DA INTENSIDADE DAS FOTO-CORRENTES COM A PRESSÃO AMBIENTE	65

4.3.5	RELAÇÃO DA TENSÃO DE GATE LIMIAR E A FOTO-DETECÇÃO DO ZNO-FET	68
	4.3.5.1 RELAÇÃO DA TENSÃO DE GATE COM FATOR DE QUALIDADE E GANHO DO FOTO-DETECTOR	71
4.3.6	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.4	CONCLUSÃO	75
5	CORTES ANISOTRÓPICOS E FABRICAÇÃO DE NANOFITAS CRISTALOGRAFICAMENTE ORIENTADAS EM GRAFENO	77
5.1	INTRODUÇÃO	78
5.2	ESTRUTURA ELETRÔNICA	79
5.3	LENTE DE VESELAGO	82
5.4	PARADOXO DE KLEIN	83
5.5	O GRAFENO APLICÁVEL À INDÚSTRIA DE SEMICONDUTORES	84
5.6	NANOFITAS DE GRAFENO	84
5.7	RESULTADOS DE CORTES ANISOTRÓPICOS EM GRAFENO	87
	5.7.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O CORTE	88
	5.7.2 ILHAS DE NI E SUA IMPORTÂNCIA PARA A CORROSÃO DE GRAFENO	90
	5.7.3 ANÁLISE E DISCUSSÃO SOBRE CORTES ANISOTRÓPICOS EM GRAFENO E GRAFITE	93
	5.7.4 QUALIDADE DOS GRAFENOS APÓS OS CORTES	97
5.8	CONCLUSÃO	99

Resumo

Com o avanço das técnicas de microscopia e manipulação de materiais em escala nanométrica, surgiram os primeiros estudos experimentais em crescimento e medidas elétricas em nanomateriais. Esses estudos são extremamente interessantes do ponto de vista físico, pois permitem que verifiquemos propriedades diferenciadas como efeitos de superfície e fenômenos quânticos como condutância quantizada. Além disso, em muitos casos esses materiais apresentam propriedades físicas com interesse tecnológico.

Dentre a grande variedade de materiais, o óxido de zinco e o grafeno se destacam por suas propriedades físicas peculiares, que podem ser empregadas em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e sensores. O óxido de zinco, quando em forma nanoestruturada de filmes finos ou nanofios apresenta atividade óptica no UV, com geração de foto-correntes e ótimas propriedades sensoriais. Já o grafeno possui uma das mais altas mobilidades de cargas, é um condutor transparente e caso seja transformado em nanofitas com larguras menores que 10nm e bordas cristalográficas, possibilitaria o desenvolvimento de transistores balísticos. Essas fitas teoricamente apresentam propriedades magnéticas e poderiam ser usadas para a fabricação de válvulas de spin. Entretanto, todas essas aplicações fascinantes dependem da fabricação controlada de nanofios e um método eficiente de produzir nanofitas cristalográficas.

Esta tese irá apresentar estudos do mecanismo de crescimento de nanofios de ZnO em baixas temperaturas, resultados em dispositivos eletrônicos fabricados com um único nanofio de ZnO e uma técnica de fabricação de nanofitas de grafeno com bordas cristalograficamente orientadas. Mostraremos como a resistividade do nanofio é modificada através da aplicação de efeito de campo e que esse mesmo efeito de campo propicia o controle de propriedades optoeletrônicas do ZnO como ganho e o fator de qualidade. Finalmente, em grafeno, mostraremos como é possível fabricar cortes anisotrópicos através de nanopartículas da reação de hidrogenação catalítica facilitada por nanopartículas de níquel.

ABSTRACT

Nanomaterials such as zinc oxide nanostructures and graphene are among the most fascinating materials for device and electronic applications. Zinc oxide has proven to be an interesting material for industrial application with properties like high optical activity in the UV energies and powerful gas sensitivity. These properties can be explored as soon we know how to produce reproducibly and in a controlled way these nanowires and their devices and to have a comprehensive understanding of how to engineer its precious properties. Graphene also holds a variety of interesting properties ranging from novel physical phenomena and various electronic applications, which can only be realized by the fabrication of nanoribbon and geometrical nanostructures. For example, ballistic room-temperature transistors, and carbon-based spintronic devices are two tantalizing possibilities which could one day be realized in a graphene nanodevices. First though, a reliable method must be found to controllably produce graphene nanostructures with specific sizes, geometries, and crystallographic edges. This thesis will present studies about the growth of ZnO nanowires at low temperature describing a novel epitaxially induced mechanism for their growth. Futhermore, we performed a field effect transistor with a single ZnO nanowire and use, the first time, the field effect physics to produce a controllable optical device. We will show a photodetector that gating voltage controls the optical current generation and its sensitivity. Thus, just by using the gate voltage, we demonstrate that it is possible to enhance the gain of the photodetector as well as tuning its quality factor.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO DA TESE

A história humana é repleta de pontos críticos e, ou, instantes em que descobertas mudaram seu rumo. A criatividade, sonhos e invenções são, dentre tantas, as principais fontes dessas transformações. Não é preciso ir longe para concluirmos que nossas vidas seriam completamente diferentes se não fossem algumas descobertas ou ferramentas tecnológicas. Desde a segunda revolução industrial, onde a máquina a vapor transformou a humanidade, o homem alterou sua forma de locomover, produzir, comunicar e se relacionar. Gradativamente a força bruta foi deixando espaço para a criatividade, inteligência e relações interpessoais.

Mais recentemente, a inclusão digital e a internet destruíram completamente as divisas culturais e revolucionaram novamente, alterando hábitos e costumes. Todas as transformações e avanços estão diretamente ligados à criação de novas ferramentas tecnológicas e produtos. Pois é aí onde a engenharia e a ciência interagem com a vida das pessoas. A mecânica quântica, embora apresente resultados não intuitivos e impossíveis do ponto de vista clássico, é largamente aplicada e tem fortes influências nos rumos que a ciência toma. Temos que agradecer a Planck, Schrödinger, Dirac, Einstein, entre outros, pela evolução da mecânica quântica que nos permitiu desenvolver transistores, diodos, celulares, computadores etc. Somente com a mecânica quântica pudemos entender a estabilidade dos átomos, bem como explicar e manipular os semicondutores¹, hoje matéria prima usada pela indústria eletrônica. E tudo indica que os próximos avanços na área ocorrerão graças ao estudo de novos materiais e propriedades quânticas associadas.

Essa tese pode ser incluída na área conhecida como nanociência, que trata que se dedica a estudar os fenômenos que ocorrem em escala nanométrica. A razão pela qual podemos separar os materiais nanométricos dos demais é que eles comportam-se diferentemente dos mesmos elementos em escalas maiores. Fios em escala nanométricas (nanofios) ou nanotubos possuem propriedades sensoriais e eletrônicas peculiares². Tanto esses materiais, que são classificados como materiais quase-1D (por terem uma dimensão longa e outras duas confinadas), quanto os 0D chamados pontos quânticos (com as três direções confinadas), têm propriedades físicas distintas. Os materiais quase-1D têm geralmente gap de energia entre suas bandas, o que determina suas propriedades ópticas e eletrônicas. Os quase-0D, em função do confinamento quântico das três direções, comportam-se como “quase-átomos” apresentando níveis eletrônicos discretos. Recentemente esses materiais foram usados para a manipulação de correntes elétricas por um único elétron³⁻⁸ e acredita-se que possam ser usados

para a aplicação da computação quântica, uma nova forma de processar dados que seria mais rápida e segura que a computação atual. Nesse trabalho abordaremos a produção, caracterização e aplicação de nanomateriais semicondutores quase 1D e 2D.

A ordem com que os trabalhos serão apresentados é a mesma em que foram desenvolvidos. Primeiramente (2006) estudamos o crescimento de nanofios de ZnO, seguidamente desenvolvemos dispositivos eletrônicos usando nanofios e, mais recentemente (2007), decidimos pesquisar o grafeno. A seguir, no capítulo 2, será dada uma revisão de física de semicondutores. Essa revisão tratará de alguns pontos da física básica de semicondutores que serão abordados ou importantes para o entendimento da tese. Nos capítulos 3 e 4 o material ZnO será discutido e o capítulo 5 tratará do material grafeno. No capítulo 3 serão discutidas as principais características do ZnO, abordando o crescimento de nanofios de ZnO em baixas temperaturas e discutido como ocorre o crescimento de nanofios de ZnO, assistido por uma relação de epitaxia com uma partícula catalisadora sólida. Posteriormente, no capítulo 4, serão apresentados dispositivos eletrônicos produzidos com esses nanofios. Abordaremos um transistor de efeito de campo, onde a resistividade do nanofio de ZnO é controlada pela aplicação de campo elétrico, e um fotodetector de nanofio de ZnO na configuração de transistor de efeito de campo. Será mostrado que o efeito de campo pode ser usado para controlar a seletividade e o ganho do fotodetector. Serão discutidas as relações entre o ganho do fotodetector e o potencial externo, bem como será mostrado que sua seletividade pode ser modificada consideravelmente. Isso significa que, com a aplicação de tensão externa, a janela de detecção do fotodetector é modificada de forma que é possível torná-lo mais ou menos seletivo. Enfim, será mostrado que esse trabalho (ainda não publicado) tornou possível a detecção de luz ultra-violeta praticamente monocromática apenas através da aplicação de potencial externo no gate do dispositivo fotodetector.

Finalmente, o capítulo 5, se dedicará a tratar do material grafeno. Inicialmente será dada uma introdução geral discutindo suas principais propriedades físicas. Esse material, estudado em substrato isolante de SiO₂ desde 2004, tem recebido significativa importância dos centros de pesquisa de física da matéria condensada por causa de sua possível importância tecnológica⁹. O grafeno é interessante fisicamente por possuir uma estrutura de bandas de energia linear onde a velocidade das cargas independe da energia e a baixa densidade de defeitos permite a condução balística de cargas por alguns micrômetros de distância. Entretanto vários problemas como ausência de gap de energia o limitam na aplicação em transistores de efeito de campo. Ainda nesse capítulo será mostrado um trabalho em que desenvolvemos uma forma de produzir nanofitas de grafeno com bordas cristalograficamente

orientadas. Embora medidas elétricas não tenham sido realizadas nessas nanofitas, elas provavelmente podem apresentar características peculiares como propriedades magnéticas¹⁰, transporte balístico e gap direto¹¹.

REFERÊNCIAS:

- ¹ D. Griffiths, *J, Introduction to quantum mechanics*, (1942).
- ² D. K. Ferry and S. Goodnick, *Transport in Nanostructures* (Cambridge University Press, New York, 1997).
- ³ D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, et al., *Nature* **391**, 156 (1998).
- ⁴ D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, et al., *Nature* **389**, 699 (1997).
- ⁵ M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, et al., *Science* **275**, 1922 (1997).
- ⁶ A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, et al., *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- ⁷ S. J. Tans, M. H. Devoret, H. J. Dai, et al., *Nature* **386**, 474 (1997).
- ⁸ J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, et al., *Nature* **417**, 722 (2002).
- ⁹ A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- ¹⁰ Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **444**, 347 (2006).
- ¹¹ M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, et al., *Physical Review Letters* **98**, 206805 (2007).

Capítulo 2

REVISÃO DE FÍSICA DE SEMICONDUCTORES

2.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo, faremos uma revisão da física básica de semicondutores, incluindo a definição dopagem e suas consequências nas concentrações e tipos de portadores livres. Mostraremos como a ação de campos elétricos externos influencia na concentração desses portadores e no transporte elétrico dos semicondutores. Apresentaremos o capacitor MIS, (do inglês, “metal insulator semiconductor”), com junções entre metal, isolante e semicondutor, descrevendo como usar o campo elétrico externo para fabricar transistores de efeito de campo (FET). Esses conceitos serão fundamentais para o entendimento dos mecanismos de transporte elétrico que apresentaremos no capítulo 4.

2.2 SEMICONDUTORES

Os sólidos dividem-se em três grandes grupos quanto aos seus mecanismos de transporte elétrico: os isolantes, metais e semicondutores. Definem-se os isolantes como os elementos com altas resistividades elétricas, geralmente maiores que $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{1,2}$, sendo eles cerâmicas, polímeros, e vidros, entre outros. Já os metais podem ser descritos simploriamente como elementos que possuem baixas resistividades elétricas, comumente inferiores a $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^1$ e são usados largamente como condutores de eletricidade. O terceiro grupo é o semicondutor. Os semicondutores não podem ser definidos somente em termos de suas resistividades. O seu entendimento depende da magnitude de sua região de energia proibida “gap” e de sua dopagem. Eles merecem tratamento diferenciado porque podem ser manipulados para conduzirem eletricidade ou não. A fabricação de junções entre semicondutores são usadas para a produção de diodos, “leds”, transistores e memórias. Estes elementos permitem a fabricação de “hardwares” e processadores que são hoje o coração da indústria eletrônica. Para entendermos como ocorre o transporte elétrico em semicondutores, vamos ligeiramente falar da dopagem, banda eletrônica e dos mecanismos de transporte elétrico envolvidos. Finalmente, também veremos como a concentração de cargas depende da temperatura e como o campo elétrico influencia na densidade de carga média dos semicondutores.

2.3 DOPAGEM DE SEMICONDUTORES

Mostraremos a seguir a dopagem em monocristais, porque são eles o maior grupo aplicável de semicondutores na indústria. Historicamente, os avanços nas técnicas de purificação e dopagem de semicondutores fizeram com que a indústria de semicondutores crescesse baseada em cristais de silício e germânio. Entretanto, existem outros grupos de semicondutores como líquidos iônicos, polímeros e materiais amorfos que possuem grande interesse da indústria e são utilizados em diversas aplicações, como por exemplo, células solares e LEDs³.

Iniciaremos este capítulo falando sobre a dopagem de cristais semicondutores, suas bandas de energia e a relação da concentração dos dopantes com o nível de Fermi. Não serão discutidas em detalhes as técnicas de cálculos de estruturas de banda, mas sim como relacionar a concentração de dopantes à concentração de portadores livres e à posição do nível de Fermi nos semicondutores.

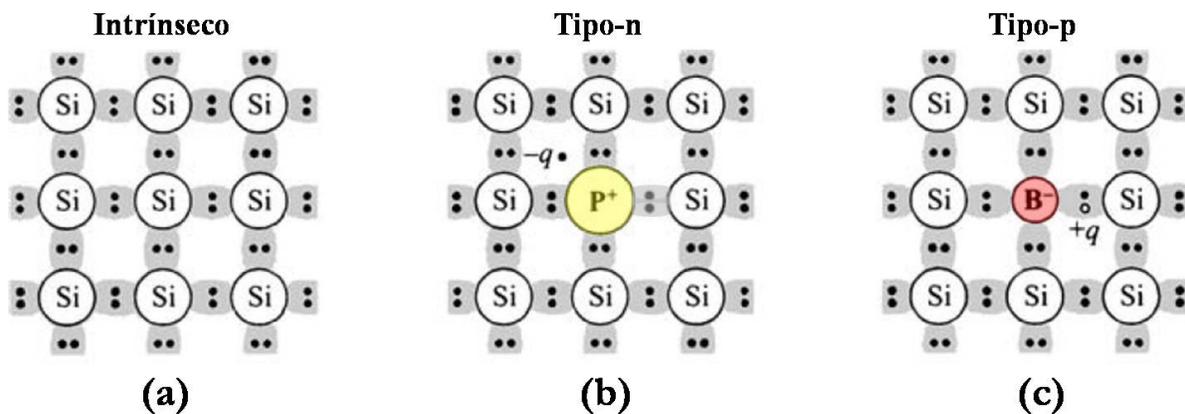


Figura 2. 1 - Três tipos básicos de dopagem em um semicondutor. (a) Silício não dopado. (b) Silício dopado tipo-n com doador de elétrons (fósforo). (c) Silício dopado tipo-p com aceitador de elétrons⁴(boro).

A figura 2.1 exemplifica como é realizada a dopagem em semicondutores. O silício possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (mesma estrutura do diamante com dois átomos na base), onde cada átomo possui 4 vizinhos [figura 2.1(a)]. Cada átomo de Si têm 4 elétrons de valência sendo compartilhados entre todos os vizinhos por ligações covalentes que se repetem formando o cristal. Serão desconsideradas vacâncias, defeitos ou impurezas de modo que o cristal aqui será tratado como um cristal intrínseco perfeito.

Em cristais intrínsecos o nível de Fermi localiza-se aproximadamente no centro da banda proibida de energia (gap), como será discutido a seguir (figura 2.3). Uma das formas conhecidas de modificar a concentração de portadores e conseqüentemente a posição do nível de Fermi é a dopagem. Na técnica de dopagem por introdução de impurezas, átomos de outros elementos químicos ocupam de forma substitucional alguns átomos da base cristalina do semiconductor, mas possuem valência diferente dos átomos originais. Na figura 2.1(b) átomos de fósforo (P) com cinco elétrons de valência são introduzidos no cristal, onde quatro dos cinco elétrons fazem ligações covalentes com o silício deixando um dos elétrons do P disponível para a condução. Os átomos de P no silício são denominados doadores rasos de elétrons, denominação que se refere ao fato de que o quinto elétron do P ocupa um estado da impureza, dentro do gap, com baixa energia de ativação. Em temperaturas baixas, como 4K, este elétron permanece no estado da impureza com energia da ordem de 40meV abaixo da banda de condução, porém, em temperaturas da ordem de 330K (T ambiente), a energia térmica é forte o suficiente para excitar os elétrons das impurezas que são excitados para a banda de condução do Si comportando se como elétrons livres no material⁵.

O último caso, mostrado na figura 2.1(c), representa a dopagem tipo-p em um semiconductor, onde são adicionados, por exemplo, átomos de boro (B) no cristal de silício. O boro pertence à coluna 3A da tabela periódica e possui três elétrons de valência. Os três elétrons fazem ligações covalentes com outros três elétrons do silício, mas falta um elétron para completar as quatro ligações covalentes do cristal. A ausência desse elétron cria um estado próximo à banda de valência. Assim, um elétron desta banda pode ser excitado termicamente e ocupar este estado, deixando um buraco na banda de valência. Por essas razões, denominamos o boro como aceitador de elétrons. Neste caso, o nível de Fermi localiza-se próximo à banda de valência e a condução ocorre através de buracos na banda de valência [figura 2.4(b)]. Na sequência veremos a relação entre a posição do nível de Fermi e a concentração de dopantes. Iniciaremos a abordagem apenas escrevendo o nível de Fermi em semicondutores intrínsecos e a seguir veremos mais rigorosamente a ação dos dopantes.

2.4 SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS

Semiconductor intrínseco é o semiconductor cujo cristal é perfeito e não existem impurezas na sua estrutura. A principal característica dos semicondutores intrínsecos é de que ($n = p$): a concentração de elétrons livres na banda de condução é a mesma da de buracos na banda de valência.

Nas demonstrações a seguir, será suposto que as bandas de condução e valência possuem formas parabólicas. Como o mecanismo de transporte elétrico acontece principalmente no topo (fundo) das bandas, podemos aproximar a curva de dispersão de energia pela relação entre momento e energia ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$) do elétron livre, onde: E é energia, \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , \vec{k} é o momento cristalino do elétron cuja função de onda é do tipo função de Bloch e m^* é a massa efetiva do elétron. Note que, mesmo os estados eletrônicos sendo discretos, podemos supor que estes constituem um contínuo de estados. Tal suposição é fisicamente aceitável porque o número de estados encontrados dentro da primeira zona de Brillouin é da ordem do número de células unitárias no cristal. Isso é consequência da aplicação de condições de contorno como, por exemplo, a condição de contorno de Born-Von Karman^{6,7}. Essa condição de contorno considera que a função de onda dos elétrons se repete com periodicidade igual ao tamanho do cristal, que é em torno de 10^{22} vezes o tamanho da célula unitária⁶.

A densidade de elétrons na banda de condução (n), ou seja, o número de elétrons livres por unidade de volume, é determinada por^{4,6}:

$$(1) \quad n = \int_{E_C}^{\infty} N(E)F(E)dE$$

Onde realizamos uma integração da densidade de estados por unidade de volume ($N(E)$) em uma faixa de energia ($d\epsilon$), multiplicado pela probabilidade de ocupação dos estados determinada pela distribuição estatística de Fermi ($F(E)$). Os valores de $N(E)$ dependem da dimensionalidade do sistema em estudo, e aqui vamos considerar um cristal semiconductor 3D, onde $N(E)d\epsilon$ que está esboçado na figura 2.3(b) é dado por^{4,6}:

$$(2) \quad N(E)d\epsilon = \frac{\sqrt{2} m^{*3/2} (E-E_C)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} d\epsilon$$

A distribuição de Fermi-Dirac $F(E)$ é a probabilidade de ocupação de estados com energia E , que é dada por:

$$(3) \quad F(E) = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{(E-\mu)}{k_B T} \right]}$$

Onde k é a constante de Boltzmann e μ é o potencial químico.

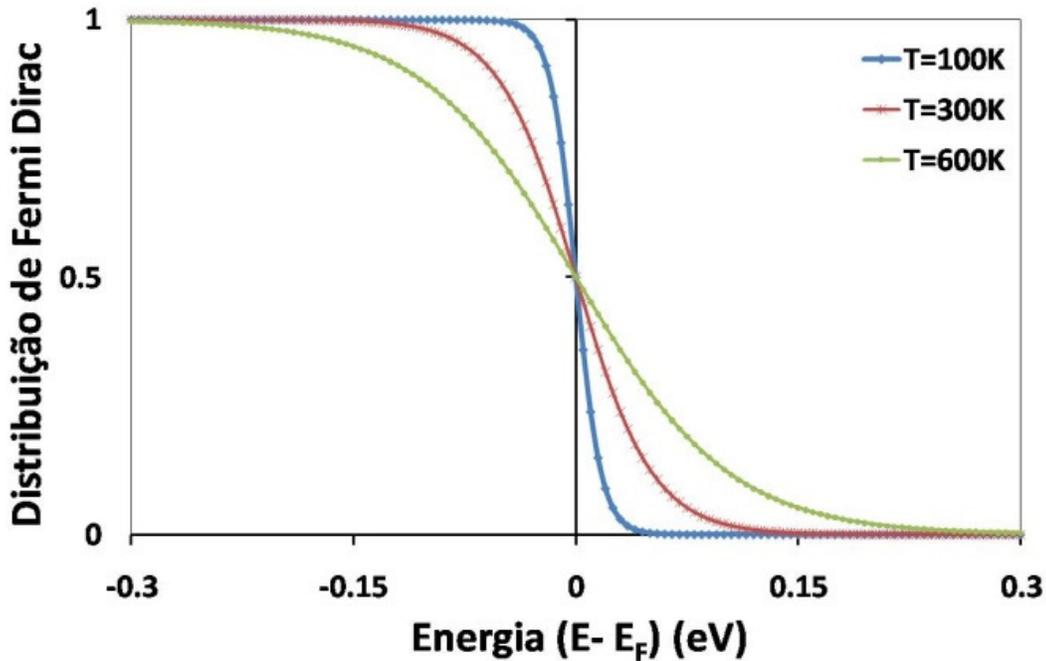


Figura 2. 2 - Distribuição estatística de Fermi-Dirac para temperaturas de 100K até 600K.

Para $T=0K$ tem-se que $F(E)$ é uma função degrau que vale 1 até a energia de Fermi (μ), e é nulo para energias maiores. Para temperaturas maiores que zero (figura 2.2), a distribuição de Fermi Dirac varia continuamente entre 1 (energias bem menores que a energia de fermi) e zero (energias superiores), assumindo sempre $\frac{1}{2}$ para a energia igual ao potencial químico. A promoção de elétrons de valência para a banda de condução aumenta gradativamente com a temperatura onde o calculo da densidade de elétrons na banda de condução continua sendo efetuado a partir da equação 1, como mostrado a seguir⁴.

$$n = \frac{m^{*3/2}\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{1 + \exp\left[\frac{(E - E_F)}{k_B T}\right]} dE$$

que podemos simplificar para

$$(4) \quad n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F'\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right)$$

Nesse caso " N_c " foi definido apenas por motivos de simplificação sendo igual a:

$$(5) \quad N_c \equiv 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

e

$$(6) \quad F'(\eta_F) = \int_0^\infty \frac{\eta^{1/2}}{1 + \exp(\eta - \eta_F / k_B T)} d\eta$$

sendo $(\eta = E - E_C)$ e $(\eta_F = E_F - E_C)$. A variável “ Nc ” (equação 4) atua como a densidade efetiva de portadores na banda de condução e $F'(\eta_F)$ é o resultado da integral acima. Até este momento esse resultado é geral, porém a solução é não analítica e alguns recursos devem ser usados para determinar “ n ”. São esses recursos simulações computacionais⁸ ou aplicação de simplificações adequadas e que permitam o cálculo analítico de $F'(\eta_F)$. A seguir, serão usadas algumas aproximações para mostrar como a dopagem se relaciona com o nível de Fermi do semiconductor e a densidade de cargas livres.

2.4.1 O NÍVEL DE FERMI EM SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS

Não somente para semicondutores intrínsecos, mas também para os semicondutores não degenerados (onde a densidade de dopantes é baixa o suficiente para termos uma separação de energia de alguns $k_B T$'s entre as bandas e a posição do nível de Fermi), pode-se substituir a estatística de Fermi pela distribuição de Boltzmann, facilitando as contas na expressão 4. Mais precisamente, isso é válido para concentrações de dopantes menores que Nc^4 .

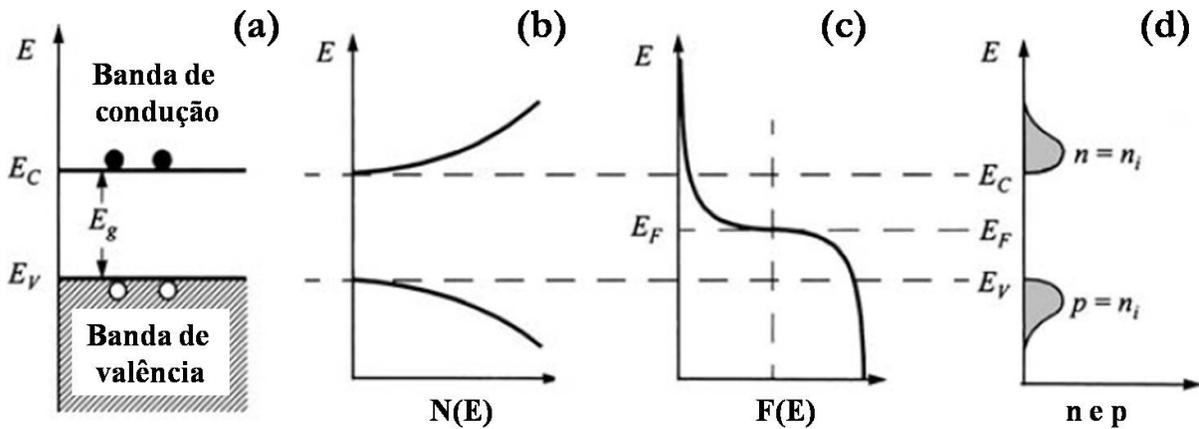


Figura 2.3 - Diagrama de bandas para semicondutores não degenerados intrínsecos⁴. (a) Gap de energia entre a banda de condução e valência. (b) Densidade de estados permitidos nas bandas de valência e condução. (c) Distribuição estatística de Fermi-dirac e localização do nível de Fermi. (d) Densidade de elétrons nas bandas de condução e valência.

Com essa aproximação podemos escrever:

$$(7) \quad F'\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)$$

A concentração de elétrons na banda de condução fica diretamente dependente da excitação térmica de elétrons pela estatística de Boltzman e da densidade efetiva de estados na banda de condução (N_c).

$$(8) \quad n = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)$$

De forma totalmente análoga, determina-se a concentração de buracos na banda de valência. A expressão é exatamente a mesma, exceto pelo fato de que agora aplica-se a densidade efetiva de buracos na banda de valência N_v .

$$(9) \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

Na expressão acima supomos que a banda de valência possui forma parabólica e apenas um valor de massa efetiva (m^*), essa expressão não é, portanto, válida para casos em que o material tenha buracos leves e pesados com duas bandas de valência com curvaturas distintas. A expressão análoga para a quantidade de buracos na banda de valência é:

$$(10) \quad p = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)$$

Como trata-se de semicondutores intrínsecos, os elétrons que são excitados para a banda de condução saem de estados ligados da banda de valência [figura 2.3(a)]. Usando que ($n = p$), igualamos as expressões (8) e (10) para determinar a posição do nível de Fermi:

$$N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)$$

Assim,

$$\frac{N_c}{N_v} = \exp[(E_c + E_v - 2E_F)/k_B T]$$

e finalmente,

$$(11) \quad \boxed{E_F = \left(\frac{E_c + E_v}{2}\right) + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)}$$

Em um semicondutor intrínseco (não dopados) todos os elétrons livres na banda de condução originam-se de excitações térmicas de estados da banda de valência, entre outras palavras, $n=p$ e consequentemente o nível de Fermi localiza-se praticamente no meio do gap de energia [figura 2.3(c)].

A posição do nível de Fermi pode ser estimada precisamente através da expressão acima, onde o seu segundo termo é normalmente muito pequeno em consequência dos valores de N_c não diferirem consideravelmente dos valores N_v . A posição em energia do nível de Fermi nos semicondutores intrínsecos é normalmente conhecida como E_i , a densidade de estados das bandas de valência e condução, como estão mostradas na figura 2.3(b), seguem uma relação de raiz quadrada da energia (equação (2)), não existindo estados permitidos dentro do gap. A figura 2.3(d) esboça a concentração de cargas livres nas bandas. A concentração desses portadores intrínsecos pode ser obtida a partir da lei das massas, multiplicando-se os valores de “ n ” e “ p ”.

$$(12) \quad np = n_i^2 = N_c N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{k_B T}\right) \quad (\text{Lei de ação das massas})$$

Sendo n_i a concentração intrínseca de portadores, ou:

$$(13) \quad n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2k_B T}\right)$$

É possível mostrar que a expressão (12) é válida para todos os semicondutores não degenerados. A lei de ação das massas mostra que o produto de “ n ” e “ p ” depende apenas de parâmetros como temperatura, gap de energia do material, tornando-se assim, independente do nível de dopagem e consequentemente da posição do nível de Fermi⁹:

$$(14) \quad np = CT^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$$

sendo “ E_g ” a energia do gap.

Em algumas situações é também conveniente tratar as densidades de cargas livres das equações (8) e (10) em função do nível de energia intrínseco. Primeiramente, no semicondutor intrínseco tem-se que $n=p$. Assim obtém-se que:

$$(15) \quad n_i = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)$$

Usando essa expressão pode-se reescrever as equações de “ n ” e “ p ” para o semicondutor intrínseco.

$$(16) \quad n = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right)$$

e

$$(17) \quad p = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right)$$

2.5 SEMICONDUTORES NÃO DEGENERADOS TIPO-P E TIPO-N

Agora veremos o que acontece quando introduzimos dopantes no semicondutor. Em especial, as próximas demonstrações são de importantes para o entendimento do fotodetector de ZnO, que será apresentado no capítulo 4.

Quando o semicondutor é dopado com algum tipo de impureza, essas impurezas criam estados dentro do gap. Dependendo das impurezas, esses estados podem localizar-se próximos à banda de condução, dopando o material tipo-n [veja a figura 2.4(a)], ou podem localizar-se próximos à banda de valência, dopando o semicondutor como tipo-p [veja a figura 2.4(b)].

O elétron desemparelhado da impureza, para o caso de dopagem tipo-n, ocupará um nível de energia próximo da banda de condução e poderá ser excitado com uma probabilidade maior que a dos elétrons intrínsecos do material. Isso pode ser visto no esboço da figura 2.4(a), onde temos mais elétrons na banda de condução que buracos na de valência. O número das cargas livres do material pode ser estimado a partir da concentração dos dopantes, pela equação de neutralidade abaixo:

$$(18) \quad n + N_A^- = p + N_D^+$$

onde, N_A^- é o número de dopantes aceitadores de elétrons e N_D^+ o respectivo número de doadores de elétrons ativados termicamente. A equação de neutralidade acima é válida para semicondutores não degenerados. O nível de Fermi depende também da concentração de dopantes do material. Quando o semicondutor é dopado tipo-n ele localiza-se próximo à banda de condução [figura 2.4(a)] e quando dopado tipo-p, próximo da banda de valência [figura 2.4(b)]. Das equações (12) e (18) obtemos a concentração de cargas nos semicondutores dopados.

$$(19) \quad n = \frac{1}{2} \left[(N_D^+ - N_A^-) + \sqrt{(N_D^+ - N_A^-)^2 + 4n_i^2} \right]$$

e

$$(20) \quad p = \frac{1}{2} \left[(N_A^- - N_D^+) + \sqrt{(N_A^- - N_D^+)^2 + 4n_i^2} \right]$$

onde: n_{no} e p_{po} são respectivamente as concentrações de cargas negativas e positivas nos semicondutores tipo n e p. Caso o semiconductor for dopado tipo-n, o valor de doadores será muito maior que de aceptores ($N_D^+ \gg N_A^-$) e $|N_D^+ - N_A^-| \gg n_i$, portanto a equação 19 pode ser simplificada para:

$$(21) \quad n \approx N_D^+$$

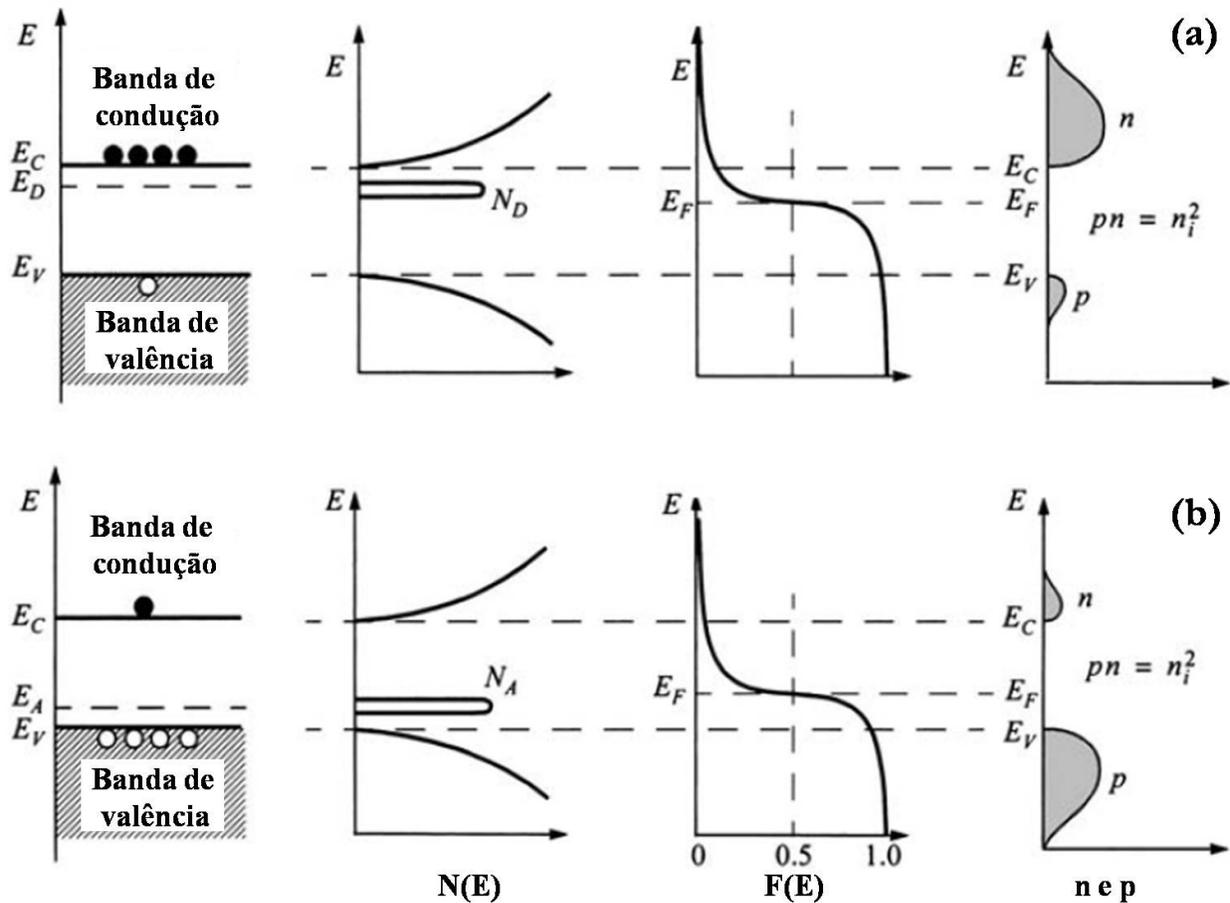


Figura 2. 4 – Diagrama de bandas para semicondutores dopados tipo-n e tipo-p não degenerados. Da esquerda para direita temos: Gap de energia e esboço da concentração de cargas livres nas bandas de energia, densidade de estados permitidos nas bandas de valência e condução, distribuição estatística de Fermi-dirac em torno do nível de Fermi, e concentração de cargas nas bandas de condução e valência para: (a) Semicondutor tipo-n. (b) Semicondutor tipo-p⁴.

e pela lei da ação das massas,

$$p = \frac{n_i^2}{n} \quad \text{ou} \quad p \approx \frac{n_i^2}{N_D^+}$$

De forma totalmente análoga, se o semiconductor for tipo-p,

$$(22) \quad p \approx N_A^-$$

e

$$n = \frac{n_i^2}{p} \quad \text{ou} \quad n \approx \frac{n_i^2}{N_A^-}$$

Em caso de semiconductor tipo n (p) obtemos o nível de Fermi através da combinação das equações 8 e 21 (10 e 22). Se for tipo-n tem se:

$$(23) \quad N_D^+ = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad \text{portanto} \quad E_F = E_c + k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_D^+}{N_c}\right)$$

Como para os semicondutores não degenerados a concentração de dopantes é menor que a densidade de estados na banda de condução ($D_D^+ < N_c$), o valor do "ln" da equação (23) é negativo e consequentemente a energia do nível de Fermi fica abaixo da banda de condução [figura 2.4.(a)]. Usando a equação 15, uma outra expressão pode ser escrita para relacionar o nível de Fermi à concentração de portadores intrínsecos.

$$(24) \quad n = n_i \exp\left(-\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right)$$

onde E_i é a posição do nível de Fermi para o semiconductor intrínseco. Em caso de dopagem tipo-p usamos as equações (10) e (19) e obtemos:

$$(25) \quad N_A^- = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right) \quad \text{portanto} \quad E_F = E_v - k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_A^-}{N_v}\right)$$

Da mesma forma que na dopagem tipo-n, a concentração de dopantes é menor que a densidade efetiva de estados na banda de valência ($D_A^- < N_v$). O valor do logaritmo natural da equação (22) é negativo e consequentemente a energia do nível de Fermi fica acima da banda de valência. Através de 15 pode-se obter:

$$(26) \quad p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right)$$

A posição do nível de Fermi para os semicondutores tipo-p está mostrada na figura 2.4(b). O nível de Fermi localiza-se entre o nível intrínseco e a banda de valência e os portadores majoritários do semicondutor são os buracos da banda de valência.

A seguir veremos quais são os principais comportamentos de cargas em semicondutores em função da temperatura. Exemplificaremos os regimes através de medidas experimentais no silício, entretanto este é um comportamento geral em semicondutores.

2.6 REGIMES DE EXCITAÇÃO DE CARGAS EM SEMICONDUTORES PELA TEMPERATURA

Existem alguns regimes de excitação de cargas nos semicondutores. Na figura 2.5 estão mostrados quais são esses regimes para o silício dopado tipo-n. Em altas temperaturas, a energia térmica é grande o suficiente para excitar elétrons diretamente da banda de valência para a banda de condução. Esse regime é denominado de região intrínseca porque o comportamento independe da concentração de dopantes. Por medidas de Arrhenius, observa-se a dependência da concentração de cargas com a distribuição estatística de Boltzmann nesse regime. Em temperaturas intermediárias, tem-se a região de saturação, onde a densidade de cargas na banda de condução se mantém praticamente constante, uma vez que todos os doadores de elétrons (dopantes) estão ativados. Ou seja, os elétrons disponíveis nos níveis dos dopantes já foram transferidos para a banda de condução. Em baixas temperaturas (região de excitação), alguns dos dopantes são termicamente excitados para a banda de condução. Nesse regime, nem todos os estados de dopantes presentes dentro da região de banda proibida estão ativados^{3, 4} e a densidade de cargas na banda de condução depende fortemente da concentração dos dopantes, sendo fortemente sensível a variações do nível de Fermi.

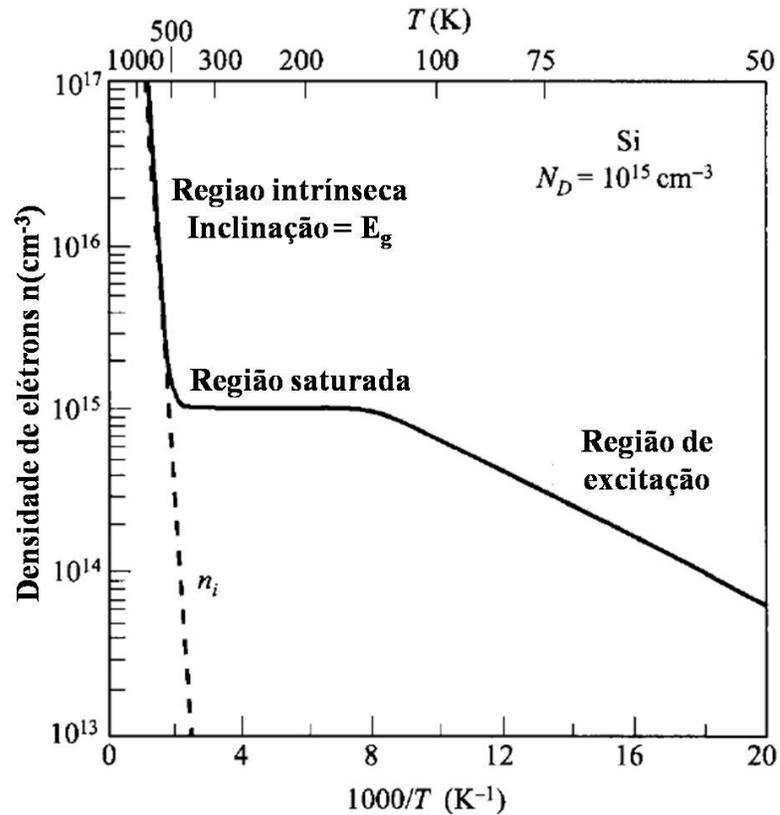


Figura 2. 5 – Densidade de elétrons em função da temperatura para o Si dopado tipo-n⁴. Em altas temperaturas tem-se a excitação de portadores intrínsecos. Em temperaturas intermediárias, a densidade de cargas na banda de condução se mantém praticamente constante dado que todos os doadores de elétrons (dopantes) estão ativos. Em baixas temperaturas os dopantes são termicamente excitados para a banda de condução formando a região de excitação.

2.7 JUNÇÕES P-N

Junções p-n são a base para a fabricação de componentes eletrônicos como diodos e transistores, onde são usadas técnicas de dopagem para confeccionar uma região dopada tipo-p conectada à outra tipo-n. Geralmente usam-se substratos de silício: dopam-se uma parte do semiconductor com elementos da coluna 5A, criando uma região tipo-n e a outra parte com elementos da coluna 3A: criando uma região tipo-p. Como mostrado na figura 2.6(a), surge na interface uma região ionizada, conhecida por barreira de depleção. Sua criação ocorre para manter o equilíbrio entre as regiões “n” e “p” como veremos a seguir.

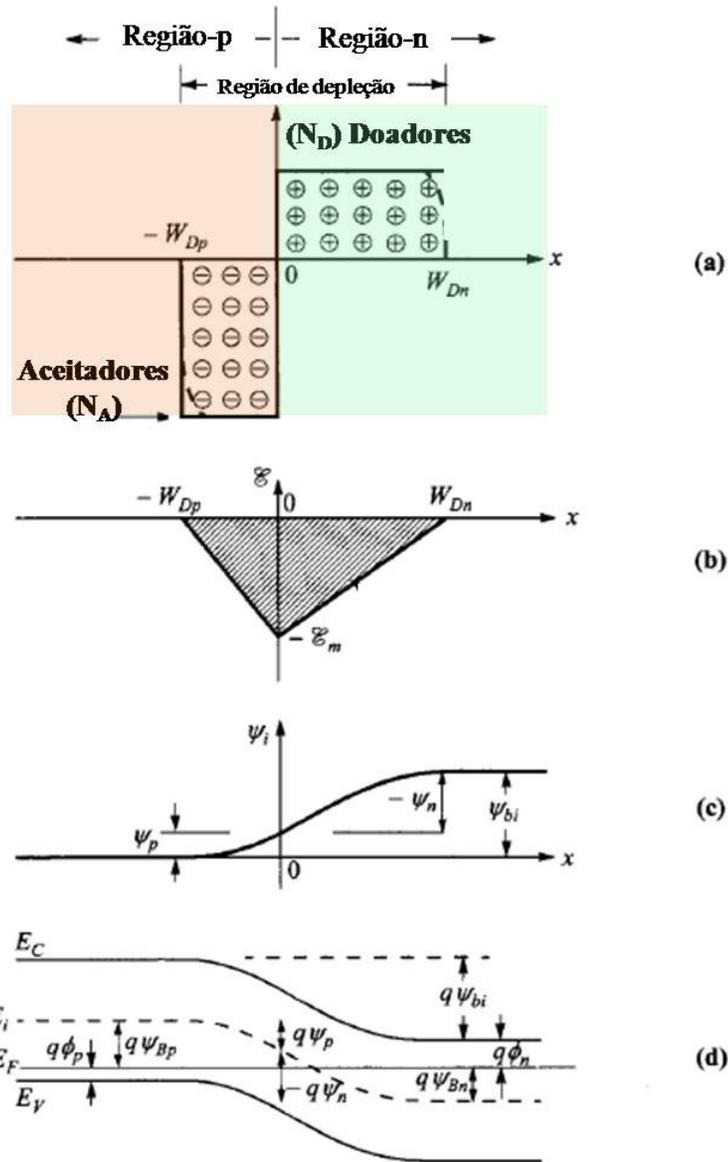


Figura 2. 6 – Junção p-n em equilíbrio térmico⁴. (a) Junção p-n e a formação da barreira de depleção com cargas ionizadas. (b) Campo elétrico dentro da barreira de depleção. (c) Potencial criado pela região de depleção. (d) Diagrama de bandas.

Vamos entender a barreira de depleção partindo do caso em que não haja diferença de potencial aplicada na junção p-n. O sistema deve permanecer em um estado de equilíbrio não podendo existir fluxo de corrente elétrica. Levando em conta o modelo estacionário de correntes na aplicação de campo elétrico e a corrente de difusão que depende apenas das concentrações de cargas, a densidade de corrente elétrica “ \vec{j} ” pode ser dada pela equação abaixo para o caso de semiconductor tipo-n.

$$\vec{j}_n = qn\mu_n\vec{E} + qD_n\vec{\nabla}n$$

onde: μ_n é a mobilidade de elétrons no semiconductor tipo-n, $\vec{\mathcal{E}}$ é o campo elétrico dentro do material e D_n é o coeficiente de difusão. O primeiro termo, linear com o campo elétrico, descreve o movimento dos elétrons no modelo em que as cargas atingem uma velocidade média de escoamento, sendo submetidas a espalhamentos, etc. O segundo termo descreve a difusão das cargas seguindo a direção do gradiente de concentração. Usando a relação de Einstein ($D_n = \mu_n k_B T / q$) e aplicando o gradiente na equação 16 obtemos:

$$(27) \quad \vec{J}_n = qn\mu_n\vec{\mathcal{E}} + \mu_n n \left(\frac{dE_F}{dx} - \frac{dE_i}{dx} \right)$$

Por definição

$$\vec{\mathcal{E}} \equiv \frac{1}{q} \vec{\nabla} E_i$$

Então,

$$\vec{J}_n = n\mu_n \frac{dE_i}{dx} + n\mu_n \left(\frac{dE_F}{dx} - \frac{dE_i}{dx} \right)$$

E finalmente

$$(28) \quad \vec{J}_n = \mu_n n \frac{dE_F}{dx}$$

De forma completamente análoga deduz-se a expressão da densidade de corrente " \vec{J}_p " para o semiconductor tipo-p:

$$(29) \quad \vec{J}_p = \mu_p p \frac{dE_F}{dx}$$

Essas equações descrevem as correntes nos semicondutores sob ação de campos elétricos externos. Porém, para a ausência de campos elétricos externos, devemos impor que não existam fluxos de correntes em ambos os semicondutores, $\vec{J}_n = \vec{J}_p = 0$. Para que essa condição seja satisfeita temos que $\frac{dE_F}{dx} = 0$, onde x denota a direção normal à interface dos materiais. Ou seja, o nível de Fermi deve ser constante ao longo da direção x do material, no equilíbrio. Esse resultado é importante para o entendimento da junção p-n porque a partir dele entenderemos o surgimento da barreira de depleção.

A diferença de energia de Fermi dos semicondutores impõe uma transferência de cargas no momento da formação da junção p-n. Essa transferência cria o que chamamos de barreira de depleção. Trata-se de uma região na interface entre os dois semicondutores onde as cargas estão ionizadas. Os doadores do semiconductor tipo-n transferem seus elétrons para os aceitadores do semiconductor tipo-p [figura 2.6(a)]. Como pode ser visto na figura 2.6(b), esses átomos ionizados criam um campo elétrico na junção que gera o potencial mostrado na figura 2.6(c). O potencial é exatamente o necessário para entortar a banda e manter o nível de Fermi constante ao longo do material, como mostrado na figura

2.6(d). A largura da barreira de depleção determina o tamanho da região onde existe o campo elétrico próprio da barreira. Fora desta região, podemos encontrar cargas livres, para ambos os semicondutores.

2.8 CAPACITOR MIS

O capacitor MIS (metal, isolante e semiconductor) é um dispositivo onde a tensão de porta (gate) é usada para controlar a concentração de cargas no semiconductor. A configuração do dispositivo é constituída de um semiconductor (tipo-n ou tipo-p) aterrado, coberto por um isolante e um metal (gate). Veja a figura 2.7.

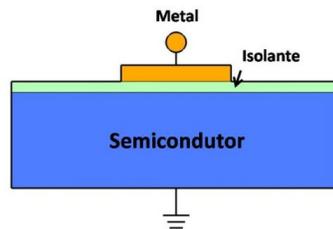


Figura 2. 7 – Capacitor MIS: um semiconductor dopado ou tipo-n ou tipo-p é coberto por uma camada de óxido isolante sobre a qual é feito um contato metálico.

A configuração da estrutura de banda do semiconductor fica estabelecida de acordo com a figura abaixo (aproximação de banda plana).

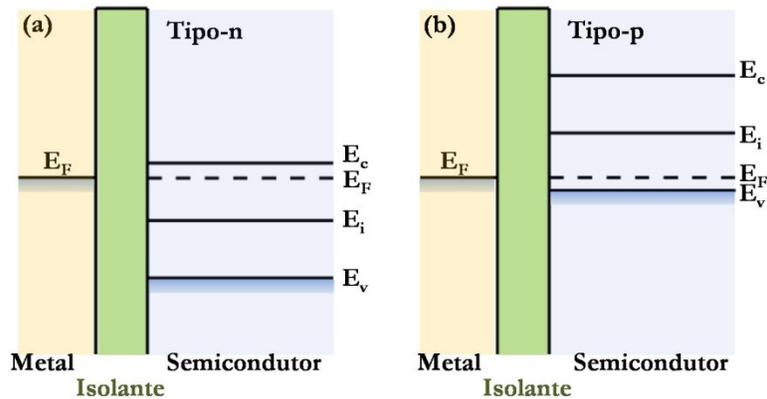


Figura 2. 8 – Diagrama de bandas do capacitor MIS sem aplicação de tensões de gate. (a) semiconductor tipo-n. (b) semiconductor tipo-p.

No metal, indicado por laranja na figura 2.8, os elétrons preenchem os estados disponíveis com energia até o nível de Fermi. Em verde indicamos o isolante como uma barreira de potencial entre o semiconductor e o metal, que impede o fluxo de cargas entre eles. À direita dos isolantes, temos os

semicondutores. Na figura 2.8, uma vez que o nível de Fermi está na região proibida de energia, todos estados com energia até o final da banda de valência estão preenchidos e existe uma distribuição homogênea de cargas no semiconductor, que será quebrada com a aplicação de campo elétrico, veja figura 2.9.

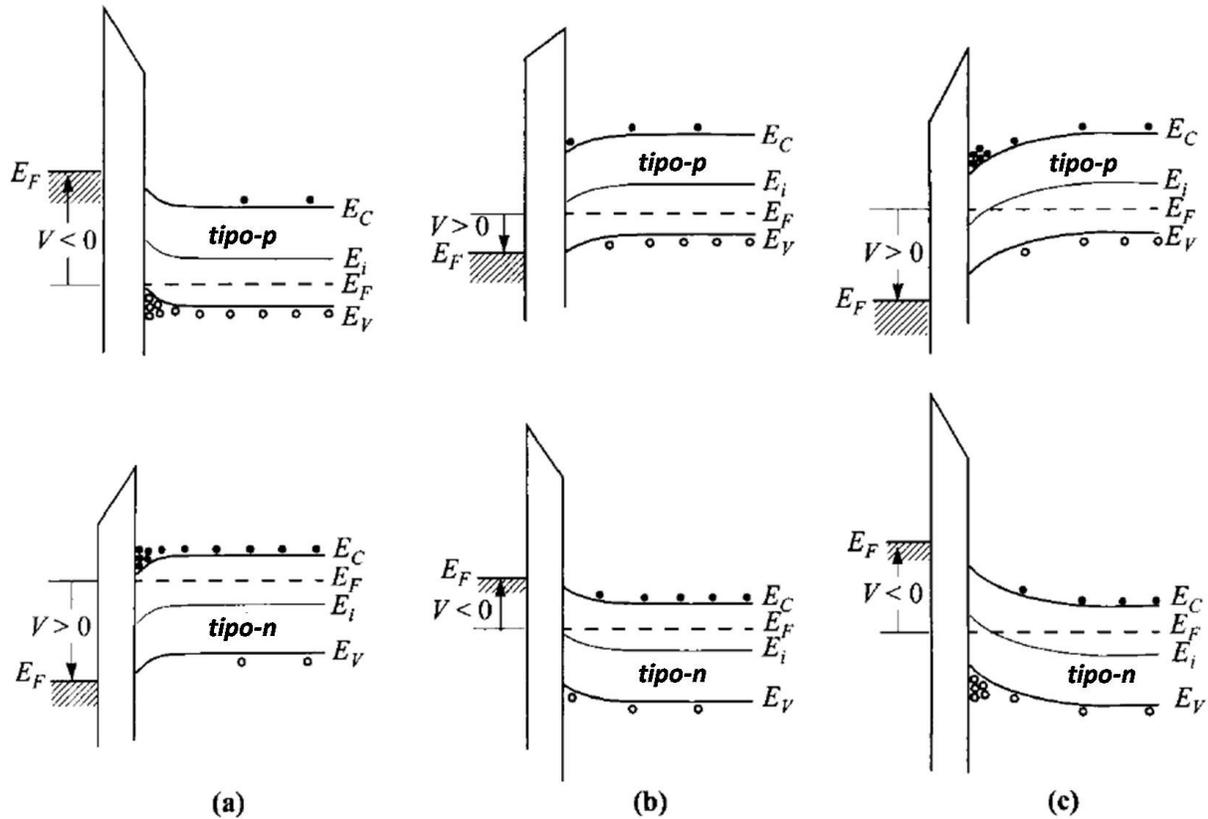


Figura 2. 9 – Funcionamento do capacitor MIS, com semiconductor tipo-p (figuras superiores) e com semiconductor tipo-n (figuras inferiores), sob aplicação de tensão de gate. (a) Criação da região de acumulação. (b) Depleção do semiconductor. (c) Criação da região de inversão⁴.

A aplicação de tensão de gate no capacitor MIS cria um campo elétrico desde o metal até o interior do semiconductor até que a blindagem criada pela distribuição de cargas o aniquila. A distância de penetração do campo elétrico no semiconductor é chamada de largura da região de depleção⁴(WD), é nessa região que o campo influencia na distribuição de cargas no semiconductor [figura 2.9]. Para diferenciar a posição do nível de Fermi com campo elétrico aplicado do nível de Fermi do material sem campo, usaremos o termo quase nível de Fermi. Dentro da região que vai do semiconductor até o WD, existe um campo elétrico definido como: $\vec{\mathcal{E}} \equiv \frac{1}{q} \vec{\nabla} E_i$, onde E_i é a energia intrínseca. Em outras palavras o

campo elétrico curva a banda de energia [figura 2.9]. Todas as alterações no modo de operação do semiconductor ocorrerão em consequência dessa curvatura das bandas.

A figura 2.9(a) mostra o caso em que a banda se curva, criando acumulação de portadores majoritários. No caso do semiconductor tipo-n(p), a banda de condução (valência) se aproxima do quase nível de Fermi e a excitação de elétrons aumenta. A figura 2.9.(b) mostra a aplicação do campo elétrico externo resultando na depleção de cargas livres do semiconductor. Como está mostrado nas expressões (24) e (26), a concentração de cargas livres depende exponencialmente da separação em energia do quase nível de Fermi para o nível intrínseco. Uma vez que o campo elétrico entorta a banda no sentido de aumentar a separação entre eles, a concentração de elétrons (buracos) ativados termicamente diminui. Esse efeito ocorre continuamente até que o quase nível de Fermi localize-se exatamente no nível intrínseco de energia (E_i). Quando isso acontece, o semiconductor torna-se “depletado”¹ com ($n = p$). A figura 2.9.(c) mostra o último caso em questão. O campo elétrico externo é forte o suficiente para inverter a dopagem do semiconductor. Essencialmente o quase nível de Fermi cruza o nível de energia intrínseco invertendo o tipo de cargas livres do semiconductor. Dessa forma, surge no semiconductor tipo-n(p) um canal tipo-p(n) em decorrência da excitação térmica dos portadores. Essa é a chamada região de inversão, usada por exemplo, em dispositivos eletrônicos como o MOSFET⁴. O efeito de campo, que acabamos de discutir, será aplicado no capítulo 4, quando tratarmos o transistor e fotodetector de nanofio de ZnO e no capítulo 5 na medida de transporte elétrico em grafeno.

A seguir apresentaremos uma última seção mostrando como são calculadas a concentração de cargas e mobilidades elétricas por medidas elétricas com uso de tensão de gate.

2.9 TRANSPORTE ELÉTRICO NO NANOFIO SOBRE EFEITO DE CAMPO

Uma boa descrição de um transistor de efeito de campo seria pensar no transistor como um resistor em que sua resistência é controlada eletronicamente pela tensão de gate. Nas seções anteriores discutimos como a tensão de gate influencia na posição do nível de Fermi e na concentração de cargas. Agora, iremos mostrar como podemos usar o gate para obter a mobilidade e a concentração dos portadores através das medidas experimentais. Vamos começar partindo da lei de Ohm.

$$(30) \quad \vec{j} = \sigma \vec{E}$$

onde \vec{j} é a densidade de corrente, σ é a condutividade e \vec{E} é o campo elétrico entre fonte e dreno. A condutividade do nanofio pode ser escrita em função da densidade de portadores e da mobilidade:

¹ Termo derivado da palavra inglesa “depleted” que significa sem cargas livres, ou com o mínimo possível

$$(31) \quad \sigma = e\mu n$$

onde e é a carga fundamental.

A corrente de “drift” (I_{SD}), obtida para o caso de \vec{j} homogêneo é dada por:

$$(32) \quad I_{SD} = e\mu n A \frac{V_{SD}}{L}$$

sendo A a área da seção reta do nanofio, L seu comprimento e V_{SD} a tensão entre fonte e dreno. Esse é um primeiro modelo para descrever a corrente no nanofio. Entretanto, existem outros modelos que supõem que a carga acumulada ao longo do nanofio não é homogênea e depende da capacitância (C), da tensão de gate (V_g), da tensão de gate limiar V_{th} e do valor de V_{SD} ⁴. Através desse modelo, a expressão da corrente é aproximada por⁴:

$$(33) \quad I_{SD} = \frac{\mu C}{L^2} [2(V_g - V_{th})V_{SD} - V_{SD}^2]$$

Essa expressão é válida para os valores em que a tensão de V_{SD} seja menor que $(V_g - V_{th})$ ⁴. Porém, para o caso de $V_{SD} \ll (V_g - V_{th})$ os termos de segunda ordem em (33) podem ser desprezados e passamos a ter uma relação linear para I_D com a tensão de V_{SD} .

$$(34) \quad I_{SD} = \frac{\mu C}{L^2} (V_g - V_{th}) V_{SD}$$

Essa é a expressão que usaremos para determinar a mobilidade de portadores⁴.

$$(35) \quad g = \frac{dI_D}{dV_g} = \frac{\mu C}{L^2} V_{SD} \quad \rightarrow \quad \mu = \frac{L^2 g}{C V_{SD}}$$

onde g é a transcondutância.

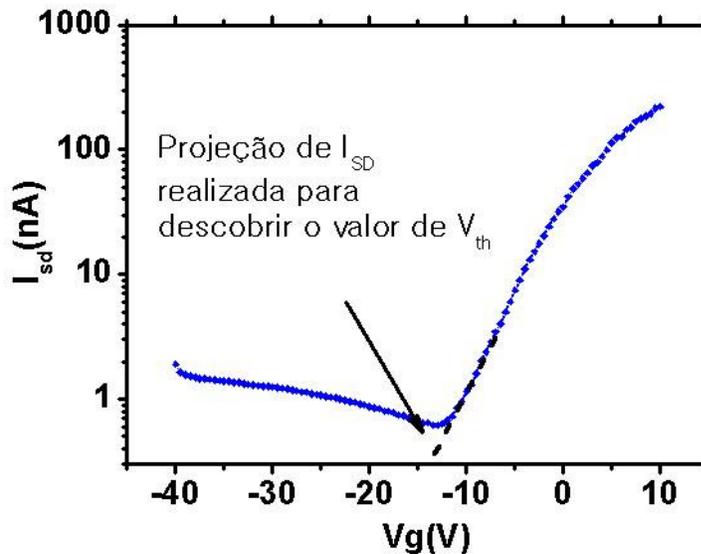


Figura 2. 10 – Obtenção da tensão de V_{th} a partir das medidas de I_{SD} VS V_g . A tensão de V_{th} é obtida pela projeção da curva de corrente por tensão de gate para I_{sd} nulo. A transcondutância (g) é obtida pela inclinação da curva de I_{SD} VS V_g .

Experimentalmente, tanto a transcondutância quanto a tensão de V_{th} são obtidas pela curva de corrente I_{SD} à tensão constante, em função da tensão de gate aplicada. A transcondutância é obtida pela inclinação da curva de corrente em função da tensão de gate (I_{sd} vs V_g). A tensão de gate limiar é obtida projetando-se a curva de corrente no eixo da tensão de gate, como mostrado em preto na figura 2.10.

A densidade de cargas do nanofio pode ser estimada de duas maneiras. Ou usa-se lei de Ohm (equação 32) introduzindo o valor da mobilidade, ou calcula-se “ n ” pela expressão⁴:

$$(36) \quad n = \frac{V_{th}C}{qAL}$$

Essa expressão nos revela a densidade de cargas sem aplicação de tensão de gate, mas ela é usada também para determinar a concentração de cargas sobre ação do campo em tensões de gate maiores que V_{th} .

$$(37) \quad n(V_g) = \frac{(V_g - V_{th})C}{qAL}$$

REFERÊNCIAS:

- ¹ R. A. Serway, *Principles of Physics*, Fort Worth, Texas, 1998).
- ² D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics* (Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 1999).
- ³ K. Seeger, in *Semiconductor Physics an introduction*, edited by Manoel Cardona, Peter Fulde, Klaus von Klitzing and H.-J. Queisser (Springer, New York, 1997).
- ⁴ S. M. Sze and K. K. NG, *Physics of Semiconductor Devices*, Hoboken, 2006).
- ⁵ A. G. Milnes, *Deep impurities in semiconductors* (A wiley-intercience publication, New york, 1973).
- ⁶ Ashcroft, M. Neil W., and N. David, *Solid State Physics* (Thomson Learning, 1976).
- ⁷ Wolfe, H. Charles M., S. Nick, et al., *Physical Properties of Semiconductors* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989).
- ⁸ J. S. Blackmore, in *Electronic Communication*, 1952), Vol. 29, p. 131.
- ⁹ K. Seeger, in *Semiconductor Physics*, edited by M. Cardona, P. Fulde, K. v. Klitzing and H.-J. Queisser (Springer, Heidelberg, Berlin, 1997).

CAPÍTULO 3

CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ZNO VIA EPITAXIA COM NANOPARTÍCULAS SÓLIDAS

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1 INTRODUÇÃO AO ZNO

O óxido de zinco, assim como outros compostos binários II-VI, pode formar estruturas cristalinas do tipo Wurtzita, blenda de zinco ou cúbicas como NaCl. Em condições normais de pressão e temperatura, o óxido de zinco possui estrutura cristalina wurtzita^{1, 2}(B4) com parâmetros de rede $a = 3.253\text{Å}$ e $c = 5.2098\text{Å}$. Entretanto, em alguns crescimentos epitaxiais ele também possa apresentar estrutura cristalina cúbica, como Blenda de zinco (B3), e em condições de altas pressões(10GPa) ainda pode cristalizar como NaCl (B1), (figura 3.1).

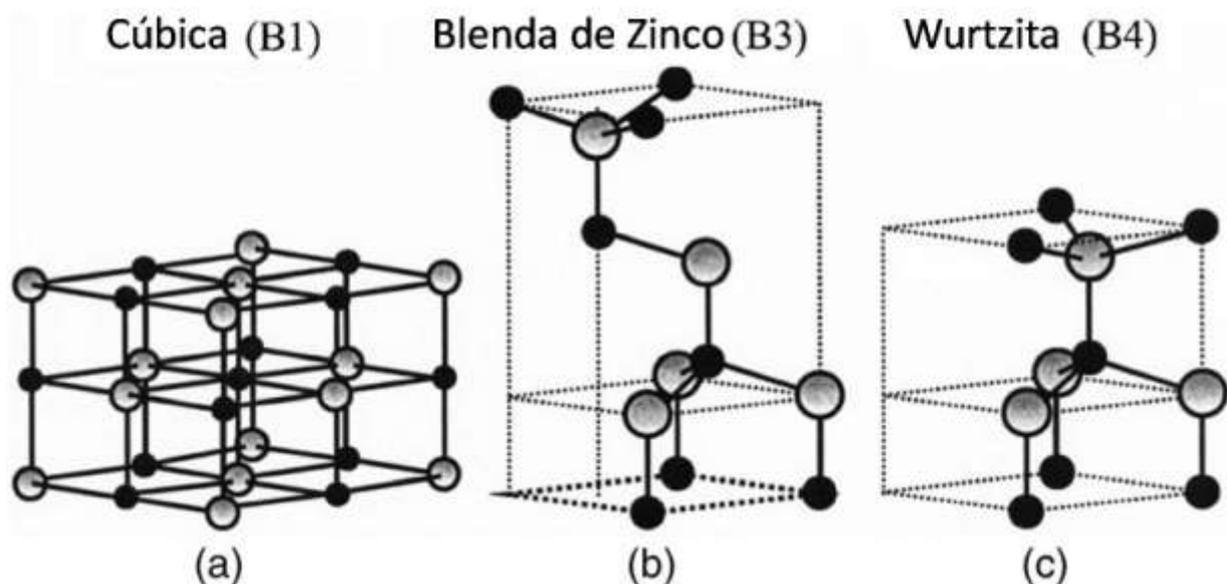


Figura 3. 1 - Estrutura cristalina do ZnO². (a) Estrutura cúbica de face centrada típica do NaCl. (b) Blenda de Zinco. (c) Wurtzita. Em preto estão representados os átomos de oxigênio e em cinza os átomos de zinco.

O ZnO possui densidade de $5,6\text{g/cm}^3$, coloração branca e se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K. Ele é um importante semiconductor tipo-n de banda proibida de $3,37\text{eV}^{2,3}$, alta energia de ligação excitônica (60 meV) e apresenta variações significativas de sua condutividade em resposta a incidência de luz UV com energia superior ao seu gap. Suas propriedades elétricas são radicalmente alteradas através de dopagem^{4,5}, onde o semiconductor também pode passar a ser do tipo-p, ou sofrer transições de semiconductor para metálico através da interação com o hidrogênio⁶. Tentativas de calcular sua estrutura de banda vêm sendo realizadas há décadas, porém, mesmo com os recentes avanços nos cálculos computacionais, sua estrutura de banda ainda não é obtida exatamente^{2,7-9}. Os melhores resultados foram obtidos por Woegel et. al.⁹ [figura 3.2(b)], onde

o diagrama de bandas possui boa aproximação com os valores experimentais de gap e uma aproximação razoável para as bandas de elétrons d. Em pontilhado, na parte superior do diagrama, temos o valor experimental de energia do gap (figura 3.2) e o cálculo teórico tem boa aproximação, entretanto existem algumas bandas em energias inferiores (bandas de elétrons d) que deveriam compreender a região colorida em azul do diagrama, mas os valores calculados divergem consideravelmente. A figura 3.2(a) mostra a primeira zona de Brillouin com os principais pontos e direções de simetria.

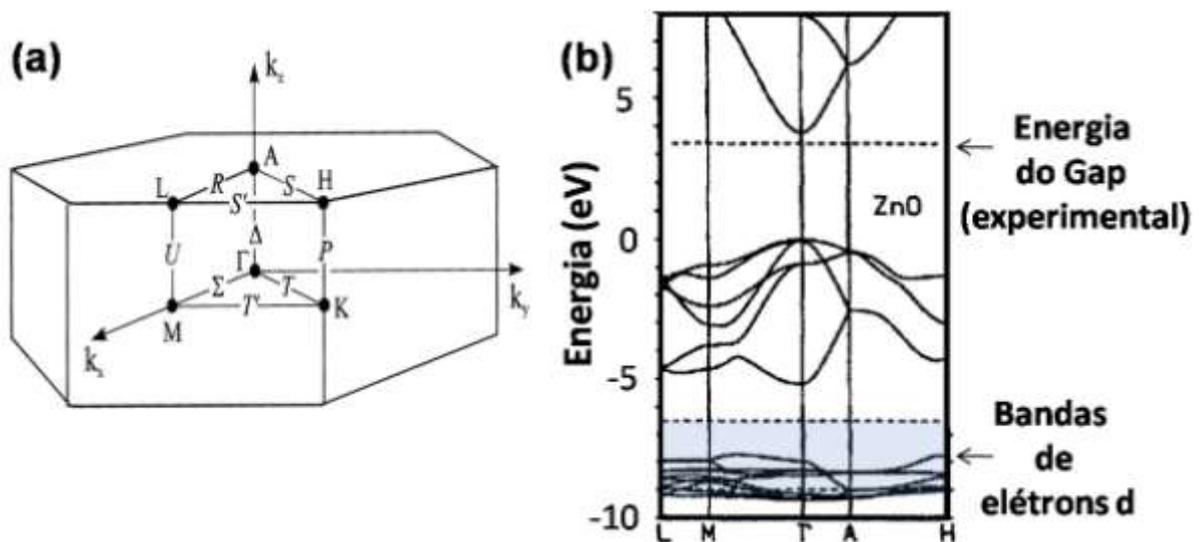


Figura 3. 2 – (a) Primeira Zona de Brillouin da estrutura hexagonal. (b) Estrutura de banda do ZnO calculadas por LDA. Em pontilhado (no alto), temos o nível que marca a banda proibida de energia medida experimentalmente, e a região em azul em baixo, delimitada pelas linhas pontilhadas, demarca a largura das bandas de elétrons d^{2,9}.

Os nanocristais de ZnO podem se cristalizar segundo uma vasta quantidade de morfologias como nanofitas, nanofios, nanofolhas e pontos quânticos, o que juntamente com suas propriedades elétricas e ópticas, o tornam um material bastante interessante para o estudo de física básica, e um forte candidato em aplicações como lasers no UV¹⁰, diodos emissores de luz¹¹, sensores¹² e fotodetectores¹³. Avanços publicados recentemente (2008¹³ e 2009¹⁴) mostraram melhorias no ganho e tempo de resposta dos fotodetectores de ZnO, tornando o um forte candidato para ser usado em testes de comunicação óptica.

Nos capítulos 3 e 4 serão apresentados resultados experimentais em crescimento de nanofios semicondutores de ZnO em baixa temperatura, dispositivos como transistores de efeito de campo (ZnO-FET) e fotodetectores de nanofios de ZnO. No capítulo 3 abordaremos o crescimento de nanofios e mostraremos que em condições de baixas temperaturas, os nanofios crescem da oxidação

preferencial de átomos de Zn catalisada por uma partícula sólida e favorecida por epitaxia entre os materiais. Nosso trabalho, publicado na revista *Advanced Materials* no ano de 2008, foi o pioneiro em observar que a epitaxia entre a nanopartícula catalisadora e o nanofio poderia favorecer o seu crescimento¹⁵.

No capítulo 4 será apresentado um estudo de transporte elétrico em nanofios de ZnO. Fabricamos um transistor de efeito de campo (FET) onde estudamos propriedades físicas dos nanofios como mobilidade de elétrons e densidade de portadores. Também usamos o FET para estudarmos a fotodetecção do nanofio em função da aplicação de tensão de gate. Neste estudo observamos que as foto-correntes em nanofios de óxidos semicondutores podem ser controladas pelo efeito de campo do potencial de gate aplicado. Surpreendentemente, vimos que através da tensão de gate, é possível mudar o fator de qualidade e também o ganho dos foto-detecores. Assim, conseguimos reduzir a faixa de detecção do nanofio de dezenas de comprimentos de onda para simples 2nm a 3nm. Em outras palavras, mostramos que é possível transformar um detector de baixa qualidade em um detector de alta qualidade, desde que o fotodetector seja construído como um FET. Nossos resultados também mostram que o ganho máximo do fotodetector, por ser obtido em tensões de gate diferentes de zero, indica que a produção de foto-detecores na configuração de um FET é adequada para se obter o máximo ganho possível.

3.1.2 INTRODUÇÃO AO CRESCIMENTO DE NANOFIOS

A aplicação de nanomateriais é uma possível alternativa para se reduzir o tamanho, obter melhores desempenhos e menor consumo de energia em sensores e computadores. Um dos caminhos para se alcançar tal objetivo é entender o mecanismo de crescimento destes nanomateriais. Em geral, a cinética envolvida no crescimento envolve processos fora do equilíbrio e variáveis não controláveis externamente. Para a produção em série, e aplicação dos nanofios na indústria, necessita-se primeiro de controlar e entender profundamente sua cinética de crescimento¹⁶⁻²¹. Embora saibamos produzir nanoestruturas, os seus mecanismos de crescimento ainda continuam controversos e não são totalmente entendidos^{22, 23}. Os principais modelos de crescimento de nanofios semicondutores são o vapor-sólido (VS) (ou modelo de deslocações) e o vapor-liquido-sólido (VLS), que, como os próprios nomes indicam, são modelos que envolvem fases sólidas, líquidas e gasosas. A seguir veremos em maiores detalhes cada um desses modelos.

3.1.3 MODELO VAPOR-SÓLIDO (VS) OU DE DISCORDÂNCIAS

Um dos primeiros modelos propostos para explicar o crescimento de nanoestruturas foi o modelo de discordâncias²⁴. Neste modelo, deslocações nas pontas dos nanofios (figura 3.3) seriam os responsáveis por acomodar átomos durante o crescimento. Ou seja, durante a formação dos nanofios, os átomos que difundem superficialmente tendem a se acumular nas discordâncias, que são faces mais rugosas do cristal, e onde o coeficiente de difusão é menor. O agrupamento de átomos nesses locais favorece a cristalização e conseqüentemente a formação dos nanofios.

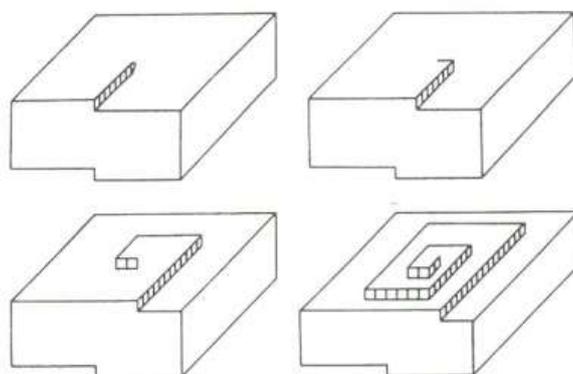


Figura 3. 3 - Discordâncias em forma de parafusos²⁴.

Esse modelo foi usado para explicar o crescimento de cristais por deposição química da fase vapor (CVD)²⁵ e por soluções eletrolíticas²⁶. Porém, estudos posteriores mostraram que ele não era um modelo geral e muitas nanoestruturas não apresentavam deslocações em suas extremidades. Webb e colaboradores²⁷⁻³¹ estudaram o crescimento de nanocristais em busca de deslocações e observaram que elas estavam presentes apenas em alguns casos, estimulando a criação de outros modelos para o crescimento de nanofios. Uma década depois, o modelo vapor-líquido-sólido (VLS) foi proposto por Wagner e colaboradores³² elucidando questões importantes sobre o crescimento, como por exemplo, explicando como pequenas variações de temperatura ou concentração de gases influenciam no crescimento de nanofios.

3.1.4 MODELO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO (VLS)

Wagner e colaboradores³² descreveram como fios de Si são crescidos a partir de uma partícula catalisadora líquida. O experimento de crescimento de nanofios de Si, realizado por Wagner, consiste em preparar um filme de metal catalisador (ouro) na superfície de um substrato (silício) e inserí-los

em uma atmosfera contendo vapores de Si e temperatura controlada. Normalmente, os sistemas de deposição utilizados para o crescimento dos nanofios são denominados de deposição química da fase vapor (CVD). O processo de crescimento envolve aquecer as amostras e deixá-las em contato com vapores de Si, onde dependendo da concentração de Si e da temperatura, algumas transições de fase acontecem e culminam no crescimento de nanofios. Esse processo será descrito a seguir, logo depois de introduzirmos o diagrama de fases Au-Si (figura 3.4), que é importante para o entendimento de todo o processo. À esquerda do diagrama de fases da figura 3.4 temos ouro puro, e à direita, o silício puro. O eixo horizontal indica a porcentagem atômica da liga metálica formada por ouro e silício e o eixo vertical representa a temperatura em graus Celcius. O crescimento inicia-se a partir de uma amostra com filme de ouro puro, que é aquecido até temperaturas maiores que o ponto eutético* (T_e) de ligas entre ouro e silício, e mantido em temperaturas menores que 1414°C. Essa é a faixa de temperatura em que o crescimento de nanofios de Si é possível pelo modelo VLS. Na explicação a seguir, descreveremos como ocorre o crescimento de nanofios de Si em temperatura constante de 900°C alimentado por uma fonte de vapores de Si.

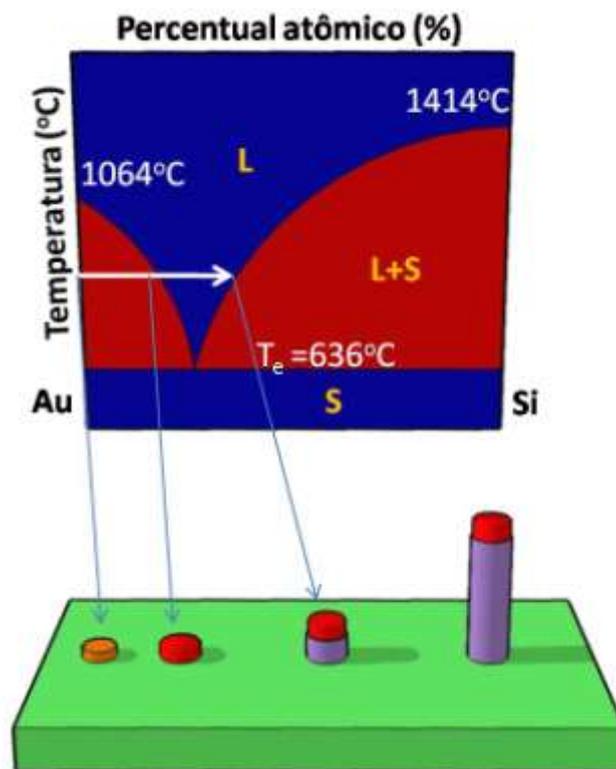


Figura 3. 4 – Modelo VLS. O metal catalisador, na forma líquida, é responsável por absorver vapores de Si até atingir seu ponto de saturação e expelir o nanofio.

* Temperatura eutética, ou ponto eutético de uma liga metálica, é a temperatura necessária para fundi-la.

A seta branca aponta na direção isotérmica (900°C), partindo da região do diagrama de fases onde encontra-se ouro puro, e indo até regiões onde ocorrem transições de fases devido a variações de concentrações de Si. Inicialmente (com temperaturas acima de T_e), o filme de ouro agrega átomos de silício e forma nanopartículas de liga Au-Si. Como a fonte é infinita, as nanopartículas têm suas concentrações de Si aumentadas através da contínua agregação de vapores de Si (seta branca da figura 3.4). Durante esse processo, as nanopartículas de Au-Si sofrem algumas transições de fase, como por exemplo: em concentração atômica de aproximadamente 13% de Si elas tornam-se líquidas, e quando atingem concentração de 27% de silício, as ligas líquidas sofrem outra transição de fase. Nessa condição, a liga migra para um sistema bifásico contendo liga líquida de Au-Si e Si sólido. Esse é o instante em que o nanofio de Si começa a surgir (veja figura 3.4). Se as nanopartículas tiverem tamanhos nanométricos, geralmente da ordem do diâmetro dos nanofios, o Si expelido formará nanofios e a concentração da liga será reduzida. O modelo VLS prevê que os nanofios são formados por partículas que são mantidas na fase líquida e que liberam Si através de flutuações de concentrações próximas à transição para o sistema bifásico (ponto de supersaturação).

A partir da publicação desse modelo, vários avanços na produção de nanofios e nanotubos de carbono aconteceram, onde, por exemplo, surgiram trabalhos de crescimento de nanoestruturas em que foi possível controlar o diâmetro e comprimento dos nanofios³³⁻³⁵. É indiscutível a importância histórica desse modelo e os benefícios que ele trouxe para a ciência. Entretanto, sua validade é questionável em casos de crescimento de materiais híbridos III-V e II-VI e até mesmo Ge e Si em certas condições de crescimento como em baixas temperaturas^{16, 20, 22, 36-38}. Esses dois modelos (VLS e VS) não são completos e gerais o suficiente para descreverem o crescimento de todos os nanofios semicondutores, dentre os quais fazem parte os nanofios de óxidos como o ZnO.

3.1.5 O CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ZNO

Nanoestruturas de ZnS e ZnO^{39, 40}, são exemplos de materiais que podem ser produzidos por processos VS. O ZnO tem uma estrutura Wurtzita com duas direções não polares (de baixa energia de formação) e uma direção polar [0001] ZnO (alta energia de formação). Esta última possui energia de formação duas vezes maior do que as duas primeiras (não-polares), e portanto, corresponde à direção de crescimento. Esse fato explica o crescimento preferencial de filmes finos e de nanofios de ZnO sempre na direção [0001]. O crescimento de nanofios de ZnO pode ocorrer através do mecanismo VS em condições de super saturação de vapores de Zn e pela nucleação homogênea de cristais de ZnO³⁹.

Entretanto, é mais frequente observar o crescimento assistido por partículas catalisadoras como ouro, Zn ou outros metais^{17, 19}.

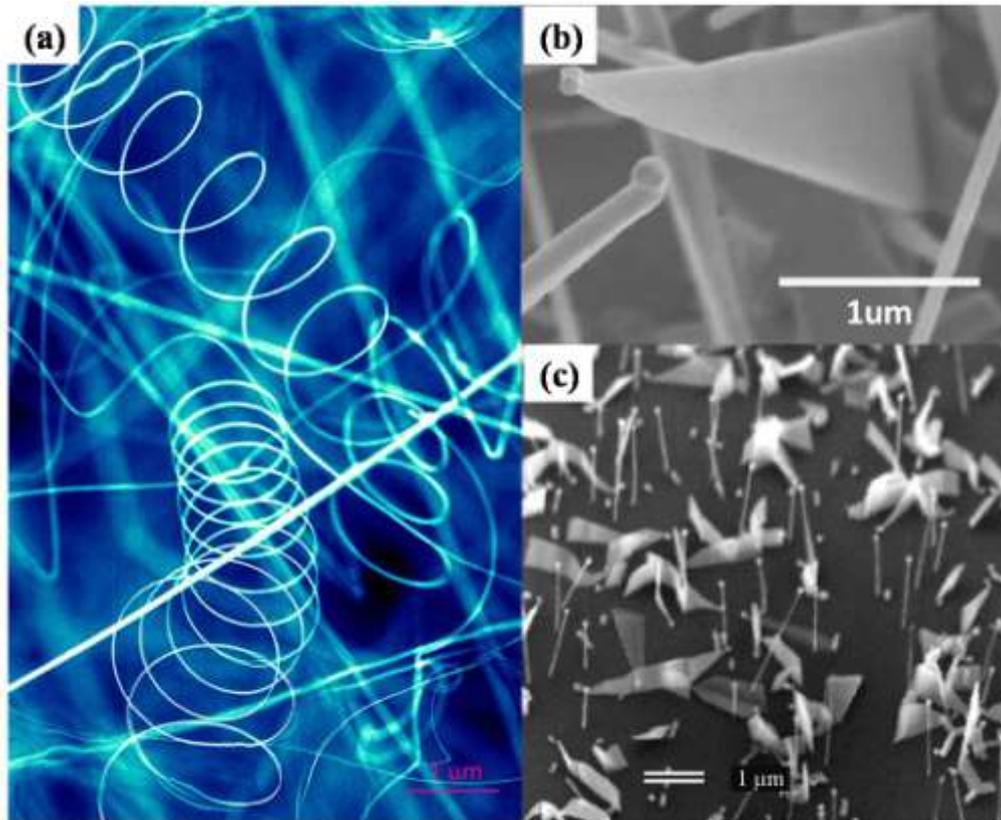


Figura 3. 5 – Nanoestruturas de ZnO. (a) Nanofitas⁴¹. (b) nanofolhas. (c) Nanofios.

O óxido de zinco é visto como um material versátil, que permite a fabricação de várias estruturas cristalinas como: nanofitas [figura 3.5.(a)], nanofolhas [figura 3.5(b)] ou nanofios [figura 3.5(c)]^{41, 42}, bem como diversos métodos de crescimento que podem envolver catalisadores ou não^{3, 17, 43-47}. A forma mais comum de produzir nanoestruturas de ZnO é usando o sistema de deposição química da fase vapor (CVD) mostrado esquematicamente na figura 3.7(a). Normalmente, usa-se ouro como catalisador e atribui-se o crescimento ao modelo VLS, porém o diagrama de fases AuZn⁴⁸ (figura 3.6) é complexo e várias condições distintas podem ser aplicadas para crescer nanoestruturas de ZnO^{17, 19, 49, 50}.

Como existem diversas condições para crescer nanofios de ZnO, é necessário estudar e entender cada uma delas para que tenhamos uma visão geral e possamos controlá-los perfeitamente. Este trabalho mostrará como ocorre o crescimento de nanofios de ZnO governado por um mecanismo

de crescimento vapor-sólido-sólido (VSS) em baixas temperaturas (temperaturas inferiores à temperatura de fusão das partículas catalisadoras).

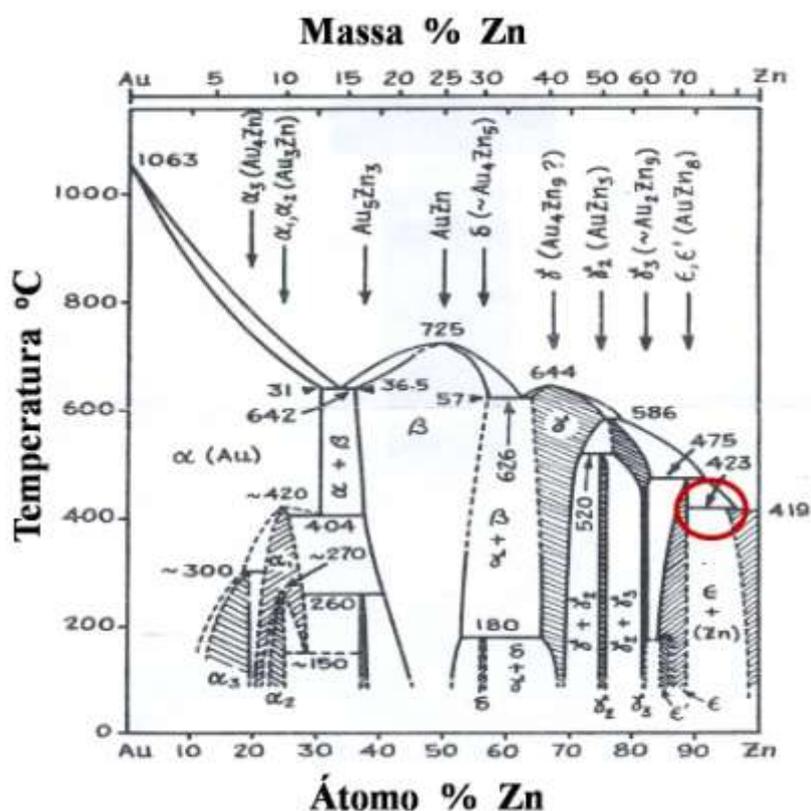


Figura 3. 6 - Diagrama de fases binário Au-Zn⁴⁸. Em vermelho a região onde a variação de temperatura poderia gerar a formação de nanoestruturas descritas pelo modelo VS.

Através de análises de difração de raios-x[†] e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)[‡], observamos que a dinâmica de crescimento em baixas temperaturas pode não ser governada pelo mecanismo de crescimento VLS^{17,19}. Para chegarmos a essa conclusão associamos, juntamente com os resultados experimentais, informações do diagrama de fases Au-Zn, com simulações da temperatura eutética das ligas Au-Zn em função do tamanho das nanopartículas, para determinarmos que as ligas estavam sólidas (processo VSS). Uma nova dinâmica de crescimento VSS foi proposta, sugerindo que o crescimento do nanofio de ZnO ocorresse através da difusão de átomos de Zn pela partícula catalisadora sólida, e pelo processo de oxidação preferencial do Zn atômica e diluído na partícula. A composição precisa das nanopartículas catalisadoras foi determinada como

[†] Medidas realizadas em colaboração com o professor Rogério M. Paniago da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

[‡] Medidas realizadas em colaboração com o pesquisador Dr. Vincenzo Grillo do TASC-INFN-CNR National Laboratory, Trieste, Itália

sendo γ -AuZn e foi verificado experimentalmente uma relação de epitaxia entre uma face das partículas catalisadoras e o corpo do nanofio de ZnO.

3.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

Os nanofios de ZnO são crescidos através de deposição química da fase vapor [figura 3.7(a)]. A fonte de Zn é resultante de uma reação carbotérmica causada pela mistura de pó de ZnO (99.99% da Aldrich) e grafite (99% da Aldrich) a uma razão 1:1 em massa^{49, 51}. Os substratos são wafers de Si(100), contendo uma camada de 1 μ m de espessura de SiO₂, sobre a qual um filme fino de ouro (~ 4 nm) é depositado por evaporação térmica. A mistura ZnO/grafite é posicionada no centro do tubo de quartzo (22mm de diâmetro), que é mantido à 930°C sob fluxo constante de Argônio (400sccm). Os substratos são colocados em regiões do tubo que correspondem a uma faixa de temperatura que vai de 200°C a 450°C [ver figura 3.7(b)]. A calibração das temperaturas do tubo foi realizada varrendo-se ponto a ponto com um termopar anexado a uma base de cerâmica milimetrada e mantendo as condições de fluxo idênticas às usadas nos crescimentos. Tipicamente, na região de deposição, a temperatura depende linearmente da posição a uma taxa de $\sim 100^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ [Figura 3.7(b)].

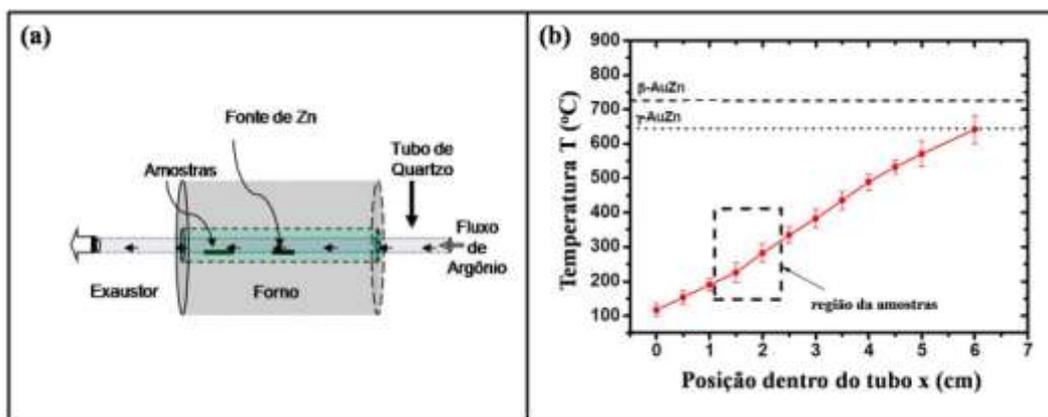


Figura 3. 7 – (a) A câmara de crescimento é formada por um forno elétrico com um tubo de quartzo interno e um sistema que controla o fluxo de gás. (b) Varredura da temperatura dentro do tubo feita com termopar nas mesmas condições de crescimento.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS NANOFIOS E NANOPARTÍCULAS

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de raios-x (XRD) foram realizadas para caracterizar a morfologia e as propriedades

estruturais dos nanofios e das partículas catalisadoras. O TEM utilizado foi um JEOL 2010 com feixe de emissão de elétrons trabalhando a 200KeV e Cs=0.5mm, e as medidas de raios-x foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando fótons de $\lambda=0.15426$ nm. A Figura 3.8 mostra imagens típicas de SEM (a) e de TEM (b) dos nanofios crescidos a $T=350^{\circ}\text{C}$. Na figura 3.8 (a), uma alta densidade de nanofios é observada, possuindo uma faixa de diâmetros que vai de 20nm a 100nm. Estruturas com morfologias semelhantes crescem também em temperaturas menores que 300°C , entretanto, para $T>450^{\circ}\text{C}$ observamos apenas a formação de filmes poli-cristalinos de ZnO que também é um resultado típico de crescimentos realizados sem o uso de catalisadores [figura 3.8(c)]. No intuito de determinarmos a função do ouro como catalisador, realizamos sínteses com substratos de Si/SiO₂ sem a sua deposição, como pode ser observado na figura 3.8(c). No lugar de nanofios de ZnO, filmes poli-cristalinos de ZnO semelhantes aos obtidos em $T>450^{\circ}\text{C}$ foram verificados. Através das imagens de TEM, constatamos claramente a existência de partículas catalisadoras nas pontas dos nanofios [figura 3.8(b)]. É válido ressaltar que, embora todos os nanofios possuíssem nanopartículas catalisadoras nas pontas, elas sempre apresentaram formas irregulares, o que não é típico em crescimentos via mecanismo VLS.

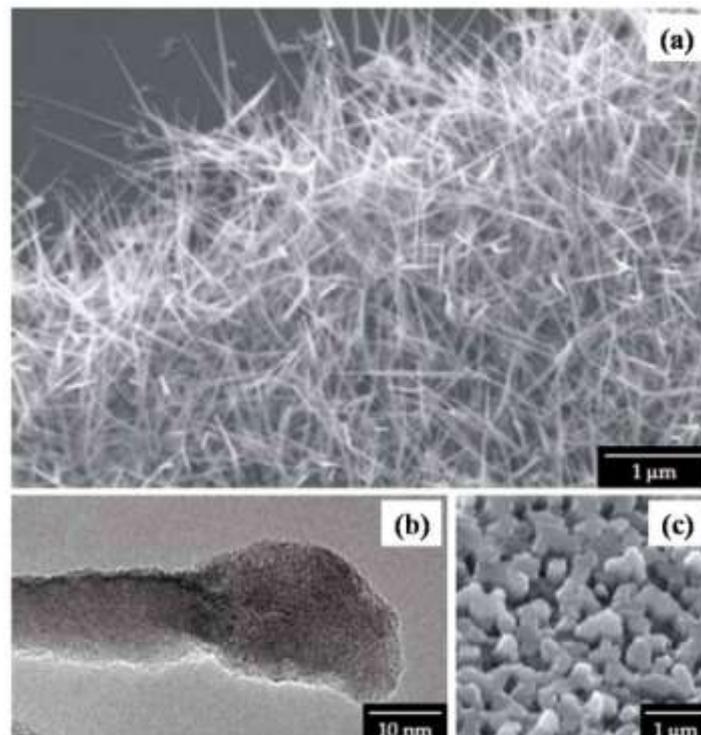


Figura 3. 8 - SEM e TEM dos materiais formados em $T=350^{\circ}\text{C}$. (a) SEM de amostra com nanofios, a investigação do diâmetro dos nanofios mostra tamanhos variados que vão desde 20 a 100nm (escala barra: 1 μm). (b) TEM da partícula catalisadora mostrando sua forma irregular (escala barra: 10 nm). (c) Filme poli-cristalino de ZnO formado sem a deposição de filme fino de ouro no substrato (escala barra: 1 μm).

Para determinarmos a composição das nanopartículas catalisadoras, e ao mesmo tempo confirmarmos a estrutura cristalina dos nanofios, realizamos medidas de difração de raios-x (XRD) no LNLS. A figura 3.9 mostra o resultado típico de XRD realizado nas amostras crescidas em $T=350^{\circ}\text{C}$, onde a maioria dos picos correspondem à estrutura do ZnO. Suas intensidades relativas também são consistentes com o padrão de difração de pó do material. Entretanto, além dos picos típicos do ZnO, observamos um pico intenso em $2\theta=47.8^{\circ}$, que é originário do substrato de silício(100). Porém, outro pico foi observado em $2\theta=41.3^{\circ}$ (correspondente a uma separação inter-planar de 0.217 nm) que não pode ser atribuído ao ZnO, Si, Au ou Zn (que são os materiais envolvidos no crescimento). Objetivando identificar a origem desse pico (anexo na figura 3.9), analisamos difratogramas de todas as ligas conhecidas entre Au e Zn. O pico mostrado no anexo da figura 3.9 é composto por uma superposição de duas contribuições; a mais intensa centrada em 41.5° pode ser atribuída às reflexões (330) e (411) da estrutura gamma brass (γAuZn), de parâmetro de rede $a=0.922\text{ nm}^{52, 53}$, e a menos intensa, centrada em $\sim 40.8^{\circ}$, pode ser atribuída à reflexão (110) da estrutura cúbica de corpo centrado da fase beta βAuZn ($a=0.314\text{ nm}$)⁵⁴. A tabela 1 contém a comparação das distâncias inter-planares medidas e teóricas para esses planos. Ambos os picos correspondem exatamente às linhas de maiores intensidades das difrações de pó das ligas inter-metálicas γAuZn e βAuZn , o que indica que os outros picos de difração não foram observados porque a quantidade de material em análise foi pequena.

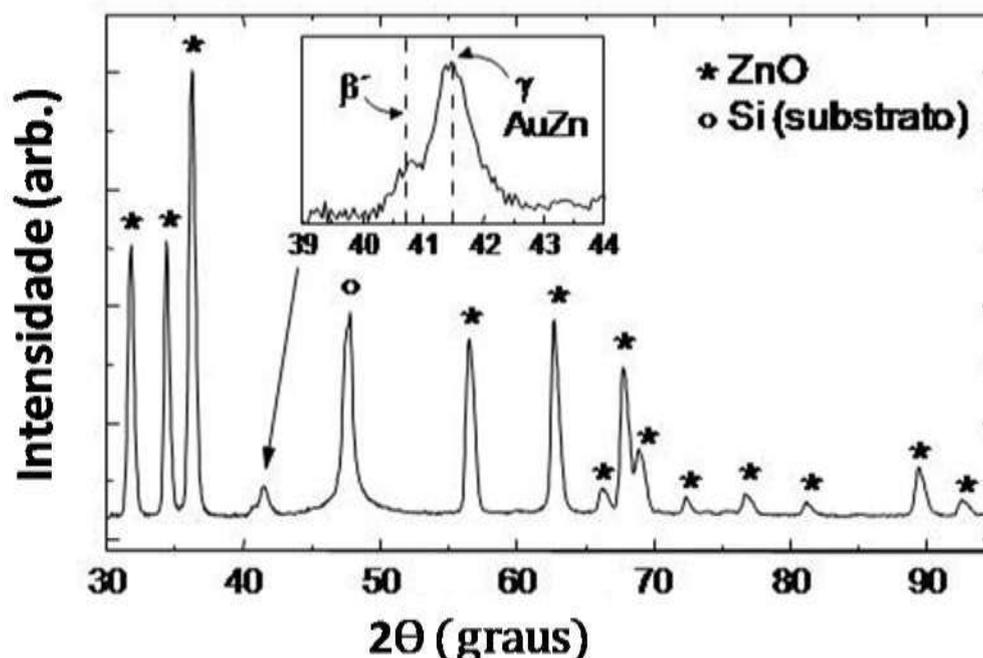


Figura 3. 9 - Medida de XRD de uma amostra de nanofios de ZnO crescidas à $T=350^{\circ}\text{C}$. Todos os picos observados correspondem ao ZnO (*) ou Si (o), exceto o pico de $2\theta=41.5^{\circ}$, (mostrado em detalhe no anexo). Este pico pode ser atribuído aos planos (330) de estrutura da liga inter-metálica γ -brass Au-Zn, e ao plano (110) da fase $\beta\text{Au-Zn}$.

Distâncias inter-planares medidas	(hkl) em γ -AuZn	Distâncias inter-planares calculadas
0,65	(100)	0,652
0,38	(211)	0,376
0,29	(310)	0,292
0,27-0,28	(311)	0,278
0,26-0,27	(222)	0,266

Tabela 1 - Comparação entre as distancias inter-planares medidas nas imagens de HRTEM e os planos da liga γ AuZn.

3.2.3 INVESTIGAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS CATALISADORAS

O diagrama de fases Au-Zn indica que todas as ligas conhecidas de ouro e zinco são sólidas nas condições de pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 400°C (veja figura 3.6). Entretanto, este resultado é valido para materiais de tamanhos elevados (“bulk”). Tratando-se de nanopartículas, é necessário também analisar o efeito da redução da temperatura de fusão (T_m) do material devido a sua redução de tamanho. A temperatura de fusão de nanopartículas diminui quando o número de átomos da superfície (N) da partícula passa a não ser desprezível em relação ao total de átomos do material (n). Os átomos da superfície possuem menos ligações químicas que os do “Bulk” e isso acarreta uma redução da temperatura de fusão⁵⁵, como pode ser visto na equação (1) que relaciona da temperatura de fusão das nanopartículas com a temperatura de fusão do “bulk” ($T_{m(B)}$).

$$(1) \quad T_m = T_{m(B)} \left(1 - \frac{N}{2n} \right)$$

Usando a teoria apresentada por W. H. Qi⁵⁵, que mostra boa aceitação com dados experimentais de partículas de Sn e Pb com tamanhos 5-50nm, realizamos simulações da variação da temperatura eutética (T_m) das ligas γ Au-Zn e β Au-Zn em função do tamanho das nanopartículas (Figura 3.10).

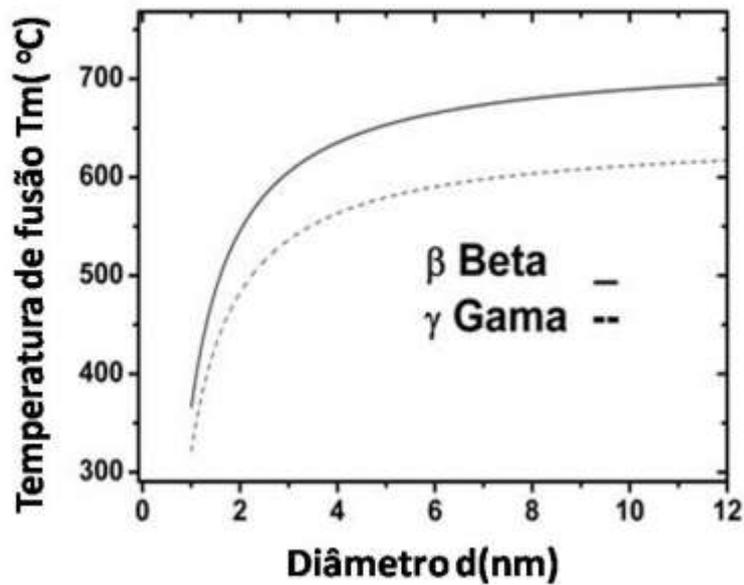


Figura 3. 10 - Dependência de temperatura eutética das nanopartículas compostas das fases γ e β em função dos seus diâmetros. Reduções significantes de T_m foram observadas apenas em partículas com tamanhos inferiores a 10nm.

Nesta simulação, fica evidente que os efeitos de decréscimo das temperaturas de fusão das ligas γ -Au-Zn e β -AuZn são significativos apenas se as partículas forem menores que 10nm. Entretanto, as nanopartículas observadas experimentalmente possuem tamanhos maiores que 20nm, e além disso, possuem formas irregulares [veja figuras 3.6(b), figura 3.11 e figura 3.12(a)], o que sugere que elas não eram líquidas durante o crescimento dos nanofios. Em particular, as temperaturas eutéticas (T_m) da fases γ e β são de 644°C e 725°C, respectivamente, e o ponto eutético da fase de coexistência entre elas é de 626°C⁴⁸, que está 300K acima das temperaturas de crescimento envolvidas. Baseado nestas evidências podemos concluir que as nanopartículas apresentavam-se sólidas durante o crescimento do nanofio.

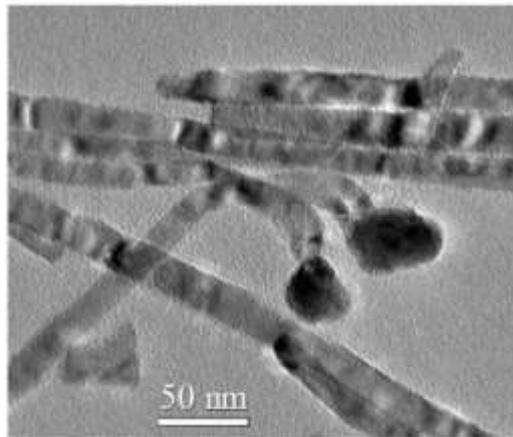


Figura 3. 11 – Imagem de TEM de nanofios e suas partículas catalisadoras.

3.2.4 OBSERVAÇÃO DE EPITAXIA ENTRE AS NANOPARTÍCULAS CATALISADORAS E OS NANOFIOS DE ZNO

A inspeção das imagens de HRTEM dos nanofios de ZnO revela também que há um alinhamento preferencial entre os planos cristalográficos das nanopartículas e dos nanofios. Por exemplo, a figura 3.12(a) mostra uma imagem de HRTEM típica dos nanofios. Transformadas de Fourier (FFT) de regiões do nanofio e da partícula estão mostradas nas figuras 3.12(b) e 3.12(c) respectivamente. As FFTs dos nanofios [Figura 3.12(b)] indicam claramente os planos (10-10) ($d_{\text{meas}}=0.28$ nm, $d_{10-10}=0.281$ nm), e o plano (0001) ($d_{\text{meas}}=0.52$ nm, $d_{0001}=0.521$ nm) do ZnO, sendo a direção [0001]ZnO a direção de crescimento do nanofio. De forma similar, as FFTs das partículas catalisadoras [Figura 3.12(c)] mostram a presença dos planos (222) da liga γ -AuZn ($d_{\text{meas}}=0.27$ nm, $d_{2,2,2}=0.266$ nm). A observação mais importante que extraímos dessas medidas é de que, ao compararmos as FFTs, verificamos que os planos ZnO (10-10) e γ -AuZn (222) possuem a mesma orientação espacial e que suas distâncias inter-planares são coincidentes (6% “strain”). Essa descoberta, observada em outras 4 imagens de HRTEM não apresentadas aqui, mostra fortes evidências de que os nanofios de ZnO foram crescidos epitaxialmente através de partículas catalisadoras sólidas⁵⁶. Foi possível observar epitaxia em 4 imagens porque esta é uma medida muito delicada, onde precisa-se alinhar perfeitamente os planos cristalinos da nanopartícula e do nanofio simultaneamente. Em outras 7 imagens não pudemos alinhar mutuamente as duas estruturas para observar esse efeito.

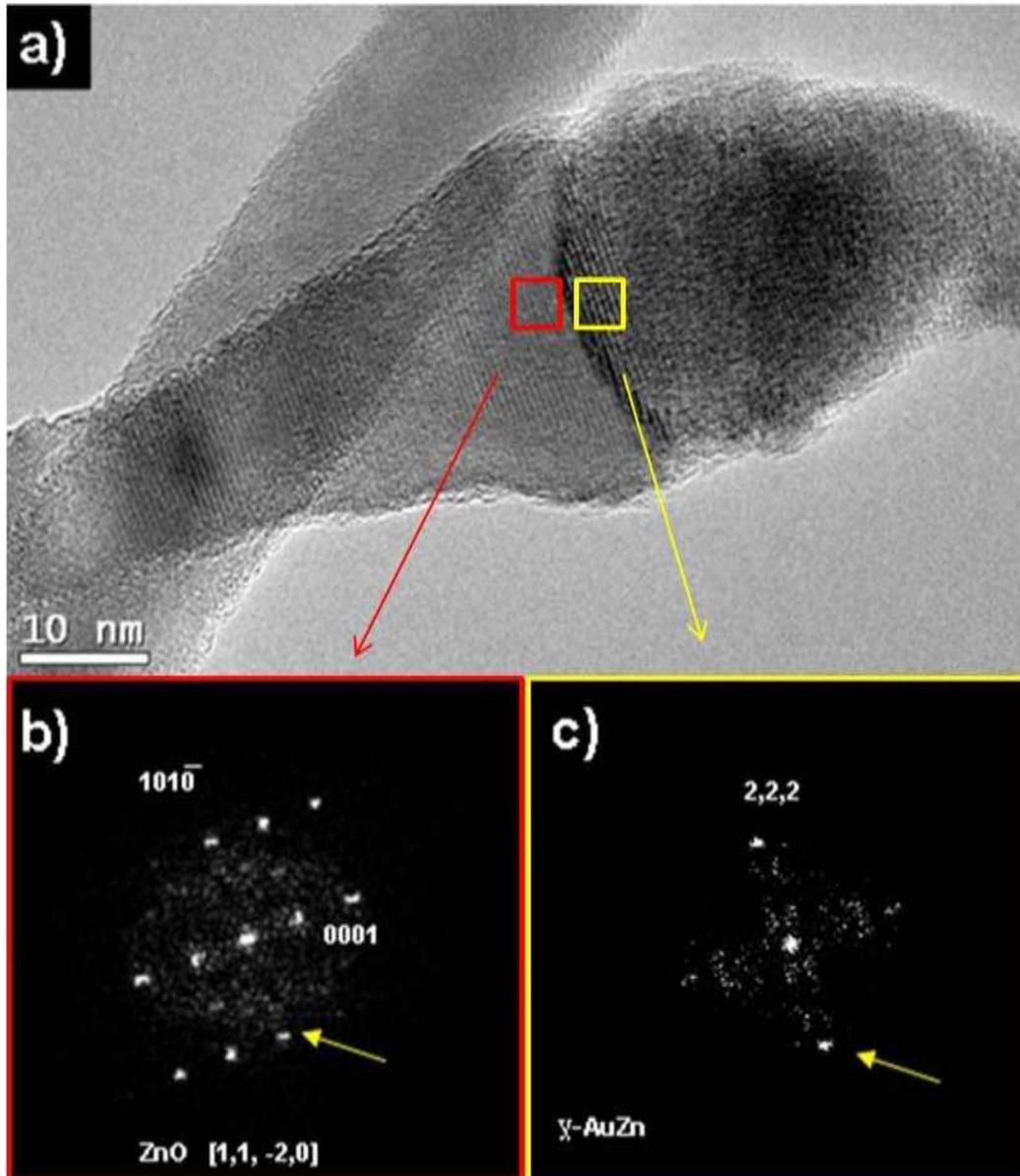


Figura 3. 12 - (a) Imagem de alta resolução (HRTEM) da junção entre um nanofio de ZnO e sua partícula catalisadora γ -AuZn. A coluna do microscópio foi alinhado ao longo do eixo de zona ZnO[1,1,-2,0]. (b) e (c) mostram análises de FFT do nanofio e da nanopartícula catalisadora, respectivamente. A relação de orientação entre os planos (10-10)ZnO e (222) γ -AuZn é evidente pela coincidência entre os seus planos apontados pelas setas amarelas.

Outros trabalhos mostraram que materiais como GaAs/Au³⁷, Si/TiSi₂³⁶, Ge/GeNi³⁸, e nanotubos de carbono também podem crescer via partícula catalisadora sólida^{57, 58}, entretanto, nós fomos os primeiros a observar a existência de epitaxia na interface das nanopartículas e dos nanofios. Em uma partícula líquida a difusão atômica não limita o crescimento dos nanofios, porém, resta verificar se a difusão atômica na partícula sólida é suficiente para manter o crescimento dos nanofios, e no caso do

ZnO, porque observamos apenas um tipo de liga na ponta dos nanofios? Essas questões, juntamente com outros esclarecimentos estão descritas na interpretação dos resultados a seguir.

3.3 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

3.3.1 FUNÇÃO DO CATALISADOR PARA A INCORPORAÇÃO DE VAPOR DE ZN

Na teoria do modelo VLS, a incorporação preferencial de vapor pela partícula líquida é uma etapa crítica para permitir o crescimento^{32, 59}, pois os líquidos apresentam condições ideais de rugosidade superficial, que maximizam a incorporação dos vapores de Zn. Além disso, a liga sólida Au-Zn também possui um papel imprescindível no processo inicial da formação dos nanofios sobre a superfície do substrato de Si/SiO₂. Como já mencionado, sem o uso de catalisadores, os vapores de Zn nucleiam desordenadamente sob todo o substrato [figura 3.8(c)], cobrindo-o com filme poli-cristalino de ZnO. Entretanto, ao usarmos ouro como catalisador, os vapores de Zn migram preferencialmente para as ilhas ou nanopartículas de ouro [figura 3.5 (c) e figura 3.8(a)]. Ou seja, as nanopartículas de ouro (ou Au-Zn) servem como centros de nucleação, onde os átomos de Zn se condensam por duas formas principais; ou eles chegam diretamente na fase vapor e são incorporados às nanopartículas, ou eles chegam ao substrato, difundem através deste até serem capturados pelas nanopartículas^{60, 61}.

A movimentação dos átomos de Zn dentro da partícula catalisadora é descrito pela primeira lei de difusão de Fick, seguindo a direção do gradiente de concentração. Sabemos que a fonte externa de vapor de Zn garante a incorporação constante de Zn nas nanopartículas, viabilizando o crescimento contínuo dos nanofios, e supomos que a difusão de Zn sobre ligas de Au-Zn seja maior do que a taxa de crescimento dos nanofios.

Os valores exatos da difusão de Zn em ligas Au-Zn são desconhecidos, dessa forma, verificamos os valores de difusão de Zn em Zn e de Zn em Au, e acreditamos que a difusão na liga AuZn seja da mesma ordem que nesses materiais. As taxas de autodifusão foram obtidas através dos trabalhos de Persson et al⁶¹, onde os seus valores variam de 28 nm/s a 448 nm/s para temperaturas de T=316°C até 418°C, e as taxas de difusão de Zn em Au são de 0.62 nm/s até 2.0 nm/s para temperaturas indo de T=300°C até 400°C⁶². A velocidade média, estimada através das imagens de SEM para os crescimentos dos nanofios, é de aproximadamente 0.7 nm/s, valor compatível com os valores referentes à autodifusão de Zn e para a difusão de Zn em Au. Para esta última comparação, o trabalho acima citado ainda menciona que a difusão de Zn em nanopartículas de 10nm de Au pode ser até 10 ordens de grandeza mais rápido que no ouro "bulk"⁶². Esses números mostram que a taxa de difusão

de Zn nas nanopartículas é suficiente para manter o crescimento dos nanofios de ZnO, nas taxas observadas experimentalmente. Entretanto outras questões remanescentes são: Como os nanofios de ZnO precipitam a partir das nanopartículas de Au-Zn? Por que observamos apenas a liga γ -AuZn (~70% em massa de Zn) nas pontas dos nanofios?

3.3.2 O CRESCIMENTO E A LIGA γ -AUZN

Nos crescimentos governados pelo modelo VLS, como por exemplo, o crescimento de nanofios de Si, a faixa de solubilidade de Si em Au é estreita devido à profunda depressão que forma o ponto eutético vista no diagrama de fases Au-Si⁴⁸. Por essa razão, durante a incorporação de silício, a partícula líquida torna-se supersaturada rapidamente, expelindo o Si e formando os nanofios. Contudo, nanofios de ZnO não podem decorrer de um cenário tão simples. O diagrama de fases Au-Zn é muito mais complexo que o do Au-Si, e existe apenas uma pequena faixa de temperatura (de ~640 até 725°C) em que um mecanismo similar (VLS) poderia ocorrer. Para $T > 725^\circ\text{C}$, uma partícula de Au-Zn pode tornar-se líquida, porém, mesmo que sua concentração de Zn atinja valores elevados, nenhuma precipitação de Zn ocorrerá, pois não há um limite de supersaturação. No caso de baixas temperaturas ($T < 640^\circ\text{C}$), devido à incorporação de Zn, a liga Au-Zn muda de fase em consequência do acréscimo de Zn. Neste caso, a precipitação de Zn pode apenas ocorrer para concentrações superiores a 90% de Zn (região destacada com um círculo vermelho no diagrama de fases da figura 3.6). Em nosso caso, os nanofios de ZnO crescem via uma partícula sólida de AuZn na fase gamma. Portanto, deve haver outro mecanismo que promova a precipitação de ZnO da nanopartícula de Au-Zn nessa fase em particular.

Outra etapa do processo de crescimento de nanofios de óxido que ainda permanece em aberto é o processo de oxidação. Alguns trabalhos mostraram que a pressão parcial de oxigênio influencia fortemente o crescimento e a morfologia de nanoestruturas de ZnO (Wang e co-autores⁴⁶). Usando prata como catalisador, Heo e colaboradores⁶³ propuseram que a formação de nanofios de ZnO pode ocorrer através da oxidação de átomos de Zn ao reagirem com Ag_2O dentro de ilhas de Ag⁶³. Entretanto, a oxidação do Zn na formação dos nanofios de ZnO nunca foi discutida claramente, mantendo-se ainda sob especulação.

Até este momento, podemos concluir que os nanofios de ZnO crescem da oxidação de átomos de Zn em partículas sólidas de Au-Zn. Outros trabalhos anteriores mostraram que é esperada a formação de cristais de ZnO pela oxidação interna ligas metálicas como Zn-Ag e Zn-Cu,

proporcionando interfaces orientadas entre as ligas metálicas e os cristais de ZnO⁶⁴. Os nossos resultados mostram que durante o processo de crescimento, a oxidação de partículas de Au-Zn gerou a precipitação de nanofios de ZnO tendo uma orientação fixa em respeito a alguma face da liga metálica. Essa orientação não foi determinada univocamente, mas existem apenas duas possibilidades, que são as direções [1,1,-2] ou [1,-1,0] da partícula catalisadora γ -AuZn, que são as duas direções cristalográficas ortogonais ao plano (222) γ -AuZn. Acreditamos que epitaxia entre os planos ZnO(10-10) e γ -AuZn (222), juntamente com o processo de oxidação preferencial, explicam o processo de catálise da liga sólida γ -AuZn. Esses fatores justificam porque encontramos apenas a face γ -AuZn nas análises de HRTEM dos nanofios. Em nosso entendimento, nada impede a formação de outras ligas antes do crescimento dos nanofios, mas a formação de ligas não implica em crescimento. Os nanofios apenas começam a se precipitar no momento em que uma liga se forma e apresenta uma superfície que seja energeticamente favorável ao crescimento do nanofio. Entretanto, não foi o escopo deste trabalho realizar cálculos de termodinâmica e cinética de oxidação para explicar o crescimento. Focamos nossos esforços em apresentar uma explicação que mostre a epitaxia entre ZnO e γ -AuZn, fato que conhecidamente minimiza a energia da interface entre os dois meios, e favorece o crescimento dos nanofios por um processo VSS.

3.4 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou, pela primeira vez, uma proposta para o crescimento de nanofios de ZnO em temperaturas onde as partículas catalisadoras são sólidas. Nós apresentamos evidências claras de que os nanofios de ZnO originaram-se de partículas sólidas de γ -AuZn e propusemos um modelo para descrever o crescimento. A característica original deste modelo é que a formação dos nanofios ocorre via oxidação preferencial de uma superfície da liga específica (γ -AuZn), induzida por uma relação de epitaxia entre o ZnO e esta liga. Este é um novo processo de crescimento que envolve o uso de baixas temperaturas. Este fato abre um leque para a aplicação industrial de nanofios de ZnO, pois permite que crescimentos de nanofios sejam realizados após o desenvolvimento de contatos metálicos, o que pode ser estratégico em uma linha de montagem. Do ponto de vista do novo tipo de crescimento proposto, desde que sejam encontradas relações de epitaxia entre partículas catalisadoras e os nanofios desejados, o mesmo método de crescimento poderá ser aplicado para outros materiais.

REFERÊNCIAS:

- 1 O. Garciamartinez, R. M. Rojas, E. Vila, et al., *Solid State Ionics* **63-5**, 442 (1993).
2 U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, et al., *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005).
3 C. L. Xu, D. H. Qin, H. Li, et al., *Materials Letters* **58**, 3976 (2004).
4 J. H. Huang and C. P. Liu, *Thin Solid Films* **498**, 152 (2006).
5 F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, et al., *Applied Physics Letters* **88**, 152116 (2006).
6 Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, et al., *Physical Review Letters* **95**, 266104 (2005).
7 J. R. Chelikowsky, *Solid State Communications* **22**, 351 (1977).
8 C. B. Duke, A. R. Lubinsky, S. C. Chang, et al., *Physical Review B* **15**, 4865 (1977).
9 D. Vogel, P. Kruger, and J. Pollmann, *Physical Review B* **54**, 5495 (1996).
10 C. H. Bae, S. M. Park, S. C. Park, et al., *Nanotechnology* **17**, 381 (2006).
11 S. J. Jiao, Z. Z. Zhang, Y. M. Lu, et al., *Applied Physics Letters* **88**, 031911 (2006).
12 X. H. Wang, J. Zhang, and Z. Q. Zhu, *Applied Surface Science* **252**, 2404 (2006).
13 C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, et al., *Nano Letters* **7**, 1003 (2007).
14 J. Zhou, Y. D. Gu, Y. F. Hu, et al., *Applied Physics Letters* **94**, 191103 (2009).
15 L. C. Campos, M. Tonezzer, A. S. Ferlauto, et al., *Advanced Materials* **20**, 1499 (2008).
16 Y. W. Wang, V. Schmidt, S. Senz, et al., *Nature Nanotechnology* **1**, 186 (2006).
17 M. H. Huang, Y. Y. Wu, H. Feick, et al., *Advanced Materials* **13**, 113 (2001).
18 C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, et al., *Materials Today* **9**, 28 (2006).
19 P. D. Yang, H. Q. Yan, S. Mao, et al., *Advanced Functional Materials* **12**, 323 (2002).
20 K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, et al., *Nano Letters* **6**, 2842 (2006).
21 J. C. Harmand, G. Patriarche, N. Pere-Laperne, et al., *Applied Physics Letters* **87**, 203101 (2005).
22 S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, et al., *Science* **316**, 729 (2007).
23 V. Schmidt and U. Gosele, *Science* **316**, 698 (2007).
24 G. W. Sears, *Acta Metallurgica* **1**, 457 (1953).
25 C. R. Morelock and G. W. Sears, *Journal of Chemical Physics* **31**, 926 (1959).
26 J. B. Newkirk and G. W. Sears, *Acta Metallurgica* **3**, 110 (1955).
27 R. D. Dragsdorf and W. W. Webb, *Journal of Applied Physics* **29**, 817 (1958).
28 P. B. Price, D. A. Vermilyea, and M. B. Webb, *Acta Metallurgica* **6**, 524 (1958).
29 P. B. Price, D. A. Vermilyea, and M. B. Webb, *Journal of the Electrochemical Society* **105**, C160 (1958).
30 W. W. Webb and E. F. Riebling, *Journal of Chemical Physics* **28**, 1242 (1958).
31 W. J. Allan and W. W. Webb, *Acta Metallurgica* **7**, 646 (1959).
32 R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Applied Physics Letters* **4**, 89 (1964).
33 A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
34 F. Kim, S. Kwan, J. Akana, et al., *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4360 (2001).
35 E. I. Givargizov, *Journal of Crystal Growth* **31**, 20 (1975).
36 T. I. Kamins, R. S. Williams, D. P. Basile, et al., *Journal of Applied Physics* **89**, 1008 (2001).
37 A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenstrom, et al., *Nature Materials* **3**, 677 (2004).
38 H. Y. Tuan, D. C. Lee, T. Hanrath, et al., *Chemistry of Materials* **17**, 5705 (2005).
39 Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Advanced Functional Materials* **13**, 9 (2003).
40 A. Colli, S. Hofmann, A. C. Ferrari, et al., *Applied Physics Letters* **86**, 153103 (2005).
41 Z. L. Wang, in *Research News* (Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2003).
42 X. Y. Kong and Z. L. Wang, *Nano Letters* **3**, 1625 (2003).
43 Y. J. Zhang, N. L. Wang, S. P. Gao, et al., *Chemistry of Materials* **14**, 3564 (2002).
44 H. Y. Dang, J. Wang, and S. S. Fan, *Nanotechnology* **14**, 738 (2003).

45 L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, et al., *Nano Letters* **5**, 1231 (2005).
46 J. H. Song, X. D. Wang, E. Riedo, et al., *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 9869 (2005).
47 T. Ghoshal, S. Biswas, S. Kar, et al., *Nanotechnology* **19**, 065606 (2008).
48 W. M. G. and G. E. COMPANY, **The handbook of binary phase diagrams** (General Electric
Company, Schenectady NY, 1981).
49 X. D. Wang, J. H. Song, and Z. L. Wang, *Journal of Materials Chemistry* **17**, 711 (2007).
50 H. J. Fan, W. Lee, R. Hauschild, et al., *Small* **2**, 561 (2006).
51 J. Wang, H. Sha, Q. Yang, et al., *Materials Letters* **59**, 2710 (2005).
52 A. J. Bradley and J. Thewlis, **Proceedings of the Royal Society of London** **12** (1926).
53 J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, et al., *Acta Crystallographica Section B-Structural
Science* **B 30**, 1412 (1974).
54 H. Ipser, A. Mikula, and P. Terzieff, *Monatshefte Fur Chemie* **114**, 1177 (1983).
55 W. H. Qi, *Physica B-Condensed Matter* **368**, 46 (2005).
56 R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino, et al., *Journal of the American Chemical Society* **128**, 16953
(2006).
57 S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, et al., *Nature* **427**, 426 (2004).
58 S. Hofmann, G. Csanyi, A. C. Ferrari, et al., *Physical Review Letters* **95**, 036101 (2005).
59 E. I. Givargizov, *Highly Anisotropic Crystals* (Reidel D. Pupliching Company, Dordrecht,
Netherlands, 1987).
60 L. E. Jensen, M. T. Bjork, S. Jeppesen, et al., *Nano Letters* **4**, 1961 (2004).
61 A. I. Persson, L. E. Froberg, S. Jeppesen, et al., *Journal of Applied Physics* **101**, 034313 (2007).
62 H. Yasuda and H. Mori, *Physical Review Letters* **69**, 3747 (1992).
63 Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, et al., *Materials Science & Engineering R-Reports* **47**, 1
(2004).
64 W. P. Vellinga, J. T. M. DeHosson, and V. Vitek, *Acta Materialia* **45**, 1525 (1997).

CAPÍTULO 4

**TRANSISTOR DE
EFEITO DE CAMPO E
FOTO-DETECTOR
CONTROLÁVEL DE
NANOFIO DE ZnO**

4.1 INTRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS DE ZNO

Uma das motivações para estudar nanomateriais é a expectativa de que eles apresentem propriedades físicas distintas e sejam usados na produção de ferramentas tecnológicas. Os semicondutores quase 1D, como nanofios, possuem propriedades físicas de interesse tecnológico e estima-se que possam ser aplicados em comunicação óptica e sensores de gases¹⁻⁹. Sem entrar em detalhes em aspectos como confinamento quântico, existem características do “Bulk”[‡] que são melhoradas apenas com a redução do tamanho. Por exemplo: as propriedades sensoriais ou ópticas podem ser amplificadas se o material for nanométrico, simplesmente porque ele se tornará sensível aos efeitos de superfície tais como adsorção de gases ou absorção de luz.

Recentemente, trabalhos em nanofios de ZnO mostraram foto-detectores de altos ganhos ($G > 10^8$) e com menores consumos que os de configuração “bulk”¹⁰. Outros estudos estimam que o tempo de resposta dos foto-detectores pode ser minimizado através de melhorias nas interfaces com contatos metálicos ou adição de agentes funcionalizantes¹¹. Esse conjunto de fatores torna as nanoestruturas de ZnO atraentes para aplicações futuras na área de eletrônica e detecção de luz ultra violeta (UV). Embora ainda não existam nanofios que detectem estreitas faixas de frequências, a fabricação deles permitiria a produção de sensores capazes de identificar, a longas distâncias, agentes aerossóis nocivos à saúde. Alguns desses agentes, ao serem excitados por UV, luminescem em faixas estreitas de frequências^{12, 13}. Dessa forma, a detecção precisa dos fótons emitidos por eles permitiria identificá-los sem a necessidade de interação física de pessoas. O desenvolvimento desse tipo de dispositivo apenas depende do investimento em estudo e pesquisa direcionada para esse fim, sendo portanto totalmente viável.

No capítulo 4, falaremos sobre o transistor de efeito de campo (ZnO-FET) produzido com um nanofio de óxido de zinco e suas características ao trabalhar como foto-detector. O transistor de efeito de campo apresenta ganho (razão liga/desliga) da ordem de 10^3 . Seu comportamento está relacionado ao fato de a tensão de porta (gate) controlar a resistência elétrica do canal, que varia de $M\Omega$ até resistências de $G\Omega$, apenas sob ação do campo elétrico gerado pela tensão de gate. Analisando o transistor de efeito de campo, determinamos valores de propriedades intrínsecas do nanofio de ZnO tais como mobilidade e densidade de portadores livres. Posteriormente, estudamos o transistor de efeito de campo trabalhando como foto-detector e verificamos que a tensão de gate pode ser usada para controlar a seletividade e sensibilidade dos foto-detectores de nanofios de ZnO.

[‡] Termo em inglês que significa materiais macroscópicos.

A seletividade está relacionada com o fator de qualidade do foto-detector: quão maior for o fator de qualidade, mais estreita é a faixa de detecção do dispositivo. A sensibilidade é o ganho do foto-detector, ou seja, a medida do quanto a corrente no nanofio varia com a absorção de luz. Essas grandezas serão mais bem definidas a seguir, quando apresentarmos os resultados detalhadamente.

4.2 TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO DE NANOFIO DE ZNO (ZNO-FET)

4.2.1 FABRICAÇÃO DO TRANSISTOR

4.2.1.1 CRESCIMENTO DOS NANOFIOS POR OXIDAÇÃO TÉRMICA

Os nanofios de óxido de zinco foram produzidos por oxidação térmica de folhas de Zn (99,9%)¹⁴ por CVD. As folhas de Zn foram inseridas dentro de um tubo de quartzo com as extremidades abertas ao ambiente. A temperatura no tubo foi aumentada até 500°C a uma taxa de 100K/min e mantida assim por 2hs, com o auxílio de um forno. Em 500°C ocorre oxidação preferencial do Zn metálico, tornando-se revestido por um tapete de nanofios de ZnO [figura 4.1(a)]. Os nanofios apresentaram uma distribuição de diâmetros de 10nm até 200nm [medidos por imagens de microscopia eletrônica de varredura, veja figura 4.1.(a)], mas trabalhos sobre essa técnica de crescimento mostram que a distribuição de diâmetros pode ser modificada em outras condições de temperatura e tempo de crescimento¹⁵. A composição cristalina dos nanofios foi obtida por difração de raios-x usando luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [figura 4.1(b)]. Nas medidas de difração de raios-x, todos os picos foram atribuídos ao ZnO, indicando que além dos nanofios, toda a folha de Zn foi oxidada durante o crescimento dos nanofios.

O transistor de efeito de campo foi fabricado por técnica de litografia óptica e metalização de contatos por evaporação térmica, contactando um único nanofio de ZnO [veja anexo na figura 4.2(b)]. Abaixo estão descritas todas as etapas de fabricação do transistor, divididas em: dispersão dos nanofios em um substrato e fabricação de contatos metálicos.

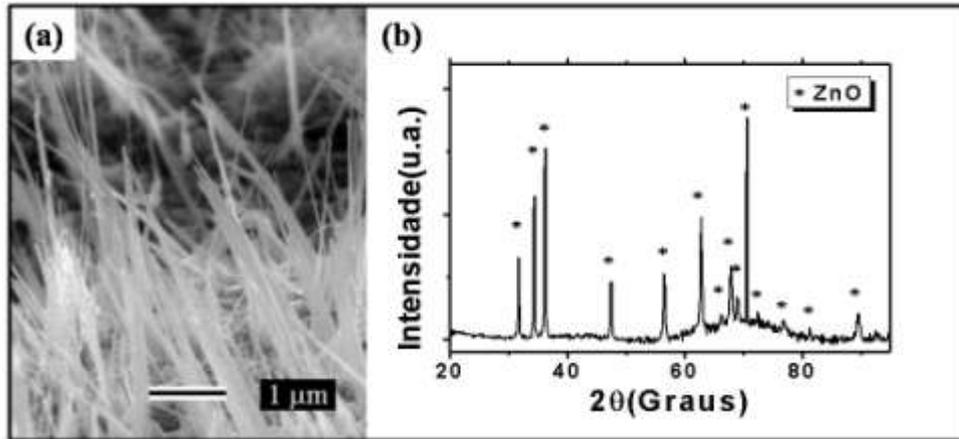


Figura 4. 1 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de nanofios de ZnO crescidos em folha de Zn por oxidação térmica. (b) Difração de raio-x dos nanofios de ZnO realizadas no LNLS com comprimento de onda incidente de 0.15426nm.

4.2.1.2 DISPERSÃO DOS NANOFIOS NO SUBSTRATO DE SI

Para dispersar os nanofios em solução líquida, inserimos as folhas oxidadas em álcool isopropílico (ISO) e aplicamos ultra-som por um curto período de tempo (tempo inferior a 1s). Posteriormente, pingamos gotas da solução de ISO nos substratos, que foram colocados em rotação de 1800 RPM por 60s e 5s em 5000 RPM. A rotação inicial foi aplicada para garantir boa dispersão dos nanofios e a alta rotação final tinha a finalidade expulsar o excedente de ISO e assim evitar a formação de gotas. As amostras passaram por secagem rápida em chapa quente de 180°C por 2 min. Finalmente o nanofio isolado foi contactado por litografia óptica e contatos metálicos de Cr:Au (5:200) nm foram realizados por evaporação térmica. A base do substrato (embaixo do “wafer” de Si), foi arranhada levemente com ponta de diamante para arrancar o óxido nativo e contactado com tinta prata para servir como “back gate”.

4.2.2 RESULTADOS DE MEDIDAS ELÉTRICAS DE ZNO-FET

4.2.2.1 VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO NANOFIO PELA APLICAÇÃO DA TENSÃO DE GATE

A figura 4.2(a) mostra um desenho esquemático da configuração do ZnO-FET. O transistor de efeito de campo foi produzido na arquitetura de MISFET¹⁶, onde em roxo temos o nanofio de ZnO contactado em suas extremidades por contatos de Cr/Au (em laranja no desenho, representando “source e drain” – fonte e dreno). O nanofio está isolado do substrato de Si altamente dopado tipo-p

(azul na figura 4.2(a)) por uma camada de 300nm de óxido de silício crescido termicamente (verde no desenho). As curvas de I_{sd} VS V_{sd} em função da tensão de gate mostram o comportamento tipo-n do nanofio semiconductor de ZnO [figura 4.2(b)]. Quando aplicamos tensão de gate negativa (positiva) o quase nível de Fermi afasta-se (aproxima-se) da base da banda de condução, depletando (acumulando) cargas livres no nanofio (ver capítulo 2). Em termos das correntes entre fonte e dreno (I_{sd}), quando aplicamos tensão de gate negativa (positiva) a corrente I_{sd} diminui (aumenta), o que é o esperado em semicondutores não degenerados tipo-n. As curvas de I_{sd} VS V_{sd} são lineares, mostrando que as junções do nanofio com os metais Cr/Au têm comportamentos ôhmicos. Esse resultado é importante para a interpretação do funcionamento do ZnO-FET, pois nos permite desprezar todos os efeitos das junções metálicas sobre o comportamento da corrente elétrica nos nanofios.

A resistividade do nanofio, sem aplicação de campo externo, é de $\rho(0V_g) = 0,8\Omega\text{cm}$, mas esse valor muda de algumas ordens de grandeza com a aplicação de tensão de gate. A resistividade máxima que o nanofio de ZnO apresentou foi de $\rho(max) = 3,8k\Omega\text{cm}$, quando submetido a -13V de tensão de gate e nesse caso a resistência do nanofio era da ordem de $G\Omega$. Por outro lado, aplicando tensões de gate positivas, o ZnO-FET liga e a resistividade diminui consideravelmente. Obtivemos a resistividade mínima em $V_g = 40V$ [$\rho(min) = 0,1\Omega\text{cm}$], onde a resistência do nanofio era da ordem de $M\Omega$, representando um ganho do ZnO-FET de 7750.

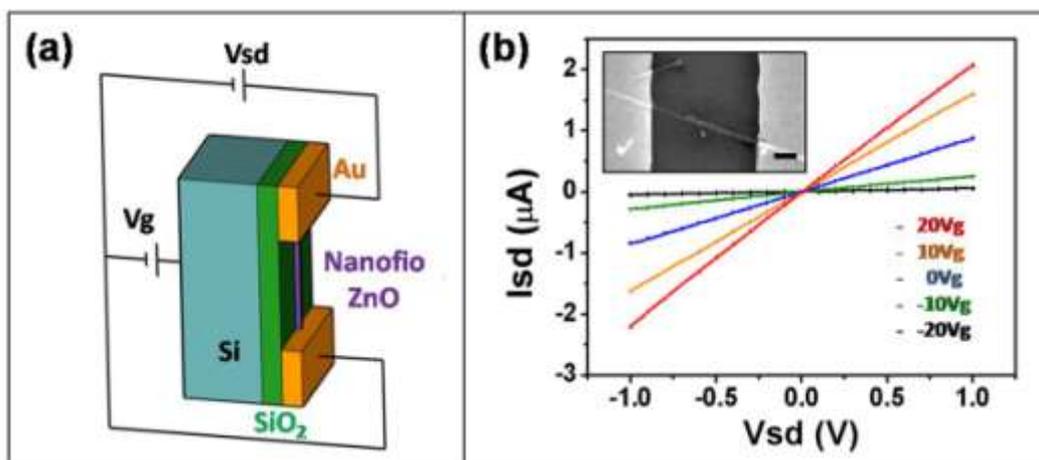


Figura 4. 2 - (a) Desenho esquemático do transistor de efeito de campo de nanofio de ZnO (ZnO-FET). O nanofio (em roxo) é contactado em dois pontos por filmes de Cr/Au (fonte e dreno) onde se aplica a tensão de V_{sd} . Embaixo do substrato de silício existe outro contato usado para aplicar a tensão de gate (V_g). (b) Curva I VS V para várias tensões de gate, mostrando curvas ôhmicas. A resposta à aplicação de tensão de gate mostra que o nanofio comporta-se como um semiconductor tipo-n, onde a resistência do dispositivo aumenta pela aplicação de tensão de gate negativas. Em anexo na figura (b) temos uma imagem de SEM do nanofio de ZnO (barra de escala de $1\mu\text{m}$).

4.2.2.2 CÁLCULO DA MOBILIDADE E DENSIDADE DE PORTADORES DO NANOFIO DE ZNO

Para calcular a mobilidade e a densidade de portadores livres do ZnO, usamos as equações de transistores de efeito de campo, discutidas no capítulo 2^{14,17, 18}. A mobilidade foi calculada pela equação abaixo:

$$(1) \quad \mu = \frac{gL^2}{CV_{sd}}$$

e a densidade de portadores^{4,17} por:

$$(2) \quad n = \frac{V_{th}C}{qAL}$$

Onde “g” é a transcondutância ($g = 22nA/V$), obtida pela inclinação do gráfico de I_{sd} VS V_g , “A” é a área da seção reta do nanofio, que foi estimada supondo que o nanofio fosse perfeitamente cilíndrico de diâmetro 150nm, “L” é o comprimento do nanofio (medido como 5 μ m), “ V_{th} ” é a tensão de gate limiar (-13V) e “C” é a capacitância do dispositivo^{19, 20}. A capacitância do dispositivo foi estimada através da expressão $\left(C = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0L}{\text{Cosh}^{-1}((h+r)/r)}\right)$ que se adequa à geometria dos contatos elétricos desenvolvidos¹⁹. Nesse caso ϵ é a constante dielétrica do SiO₂(3.9), ϵ_0 é a permissividade elétrica (8,85x10⁻¹²C/Vm, h é a espessura do óxido de silício (300nm), r o raio do nanofio (150nm) e q é a carga fundamental ($q=1,602 \times 10^{-19}$ C).

A mobilidade e densidade de cargas obtidas foram de $\mu = 11 \text{ cm}^2/V.s$ e $n = 4,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. Esses valores estão em boa concordância com os valores típicos da literatura de dispositivos com nanofios de ZnO^{4, 17, 21-23}, embora seja normal observar uma ligeira variação desses valores em decorrência da dependência das condições de crescimento e concentração de defeitos nos nanofios.

4.2.2.3 DEPENDÊNCIA DA CORRENTE NO ZNO-FET COM A TEMPERATURA

Realizamos experimentos para estudar a dependência da corrente elétrica no nanofio de ZnO com a temperatura, medidas tais que foram possíveis graças à cooperação dos professores Paulo Sérgio e Flávio Plentz, do departamento de física da UFMG, que nos disponibilizaram instalações e

equipamentos apropriados para os experimentos. Aplicamos voltagem (V_{sd}) fixa de 150mV e mantivemos a tensão de gate em 0V, variando a temperatura de 4K até 300K (figura 4.3). A curva de Arrhenius mostra que o nanofio possui dois comportamentos distintos quanto à temperatura. Em baixas temperaturas ($T < 160K$) o nanofio não conduz eletricidade, comportando-se como um isolante. Porém, para temperaturas maiores que 160K a corrente segue uma relação exponencial com a temperatura (região linear mostrada em vermelho na figura 4.3).

$$(3) \quad I = I_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

onde $\Delta E = 136\text{meV}$ é a energia de ativação e k_B é a constante de Boltzmann.

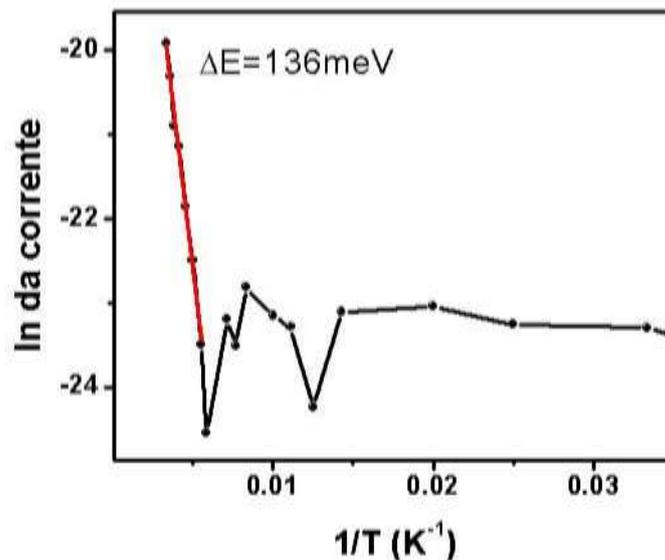


Figura 4. 3 – Gráfico de Arrhenius. Logaritmo natural da corrente no nanofio de ZnO pelo inverso da temperatura.

4.2.3 DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

O resultado apresentado na subseção anterior mostra que a corrente no nanofio é dominada pela ionização térmica dos dopantes e que estamos trabalhando na região de excitação do semicondutor (figura 2.5). O fato de que a corrente elétrica obedece a uma relação exponencial, com energia de ativação de 136meV, juntamente com o fato de que a tensão de gate modifica consideravelmente o valor da resistividade do ZnO, mostram que podemos classificar o nanofio de ZnO como um semicondutor não degenerado. Na seção 4.3 desse capítulo descreveremos mais detalhadamente quem são os doadores e aceitadores de elétrons nos nanofios de ZnO, mas apenas

com a análise das medidas acima já podemos concluir que a corrente é dominada pela excitação térmica dos doadores de elétrons. Essencialmente, a excitação térmica controla a densidade de portadores livres e, conseqüentemente, a corrente nos nanofios de ZnO.

O mecanismo de transporte que domina a condução no nanofio de ZnO é dado pela relação de escoamento de cargas a seguir:

$$(4) \quad \vec{j} = e\mu n\vec{E}$$

onde \vec{j} é a densidade de corrente, e é a carga fundamental, μ a mobilidade de portadores, n é a concentração de elétrons e \vec{E} é o campo elétrico gerado pela aplicação de V_{sd} (desprezamos a corrente de buracos porque estamos trabalhando com um semiconductor tipo-n). Embora o livre caminho médio das cargas dependa da temperatura, as modificações da mobilidade não são significativas se comparadas com as variações da densidade de portadores devido à excitação térmica para abanda de condução. A excitação térmica domina a variação da condutividade do nanofio de ZnO que para uma dada diferença de potencial fixa entre os terminais (fonte e dreno) do nanofio, \vec{j} depende principalmente de “ n ”. Como veremos a seguir, as outras formas de se alterar a densidade de cargas livres do nanofio de ZnO são a absorção de fótons, variações de pressão ou composição atmosférica. Essas características serão melhores discutidas ao longo desse capítulo, porém, antes de apresentarmos os resultados experimentais do foto-detector, vamos falar sobre a fotocondutividade em semicondutores e em ZnO.

4.3 FOTO-DETECTOR DE NANOFIO DE ZNO

4.3.1 INTRODUÇÃO À TEORIA DE FOTO-CONDUTIVIDADE EM SEMICONDUCTORES

4.3.1.1 VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE RELATIVA DEVIDO À ABSORÇÃO

ÓPTICA

Em semicondutores, a condutividade elétrica pode ser fortemente influenciada pela absorção de luz. Nessa seção, iremos descrever efeitos importantes para entendermos a variação da condutividade do nanofio, quando submetido à luz UV com energia maior que seu gap.

Se desprezarmos os efeitos de difusão das cargas e não considerarmos a absorção de fótons, a condutividade elétrica (σ_0) pode ser escrita como²⁴:

$$(5) \quad \sigma_o = |e|(n_o\mu_n + p_o\mu_p)$$

Onde e é a carga fundamental, $n_o(p_o)$ é a densidade de elétrons (buracos) livres no equilíbrio, e $\mu_n(\mu_p)$ é a mobilidade de elétrons (buracos). Quando o semiconductor absorve luz com energia maior que seu gap de energia, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, criando pares elétron-buraco. Portanto, as concentrações de cargas positivas e negativas (Δn e Δp) variam, gerando alterações na condutividade do semiconductor. A variação relativa da condutividade pode, portanto, ser escrita como:

$$(6) \quad \frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} = \frac{\mu_n\Delta n + \mu_p\Delta p}{\mu_n n_o + \mu_p p_o}$$

Podemos reescrever a expressão acima em função da razão das mobilidades ($b = \mu_n/\mu_p$) como:

$$(7) \quad \frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} = \frac{b\Delta n + \Delta p}{bn_o + p_o}$$

Durante o processo de absorção de fótons, ocorrem dois eventos que interferem na densidade de portadores livres: a geração de pares elétron-buraco e a recombinação, que pode ocorrer por processos radiativos ou não radiativos.

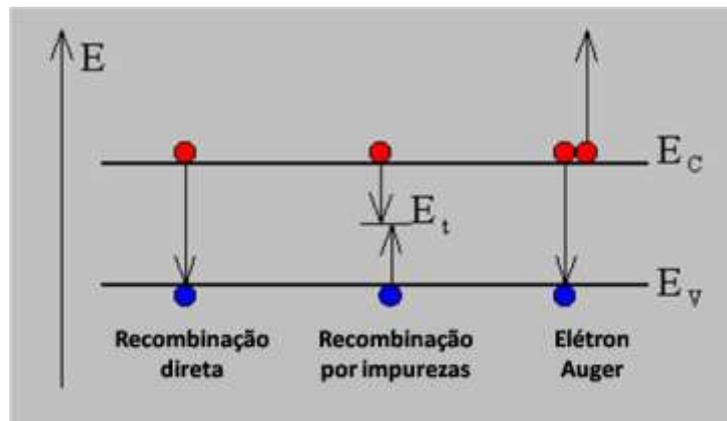


Figura 4. 4 – Processos de recombinação do par elétron-buraco. A recombinação direta acontece quando o elétron decai para a banda de valência, ocupando um buraco e emitindo fótons de energia igual à energia do gap. Na recombinação por impurezas, o elétron decai para um estado de impurezas dentro do gap e depois decai para a banda de valência. Nesse processo ele emite fótons com energias menores que o gap. O terceiro processo é não radiativo. O elétron da banda de condução doa sua energia para outro elétron da banda de condução e decai para a banda de valência, ocupando um buraco, sem emitir fótons²⁵.

A figura 4.4 ilustra alguns dos processos de recombinação do par elétron-buraco. Uma das formas de recombinação e também a mais provável, é a recombinação direta, onde o elétron da banda de condução decai para a banda de valência, recombinando-se com um buraco e emitindo um fóton com energia do gap. Outro processo ocorre através de estados de defeitos. O elétron da banda de condução decai para um estado de defeito e posteriormente para a banda de valência, recombinando-se com um buraco. Nesse caso, o primeiro decaimento pode ou não ser radiativo e o segundo ocorre com a emissão de um fóton com energia menor que o gap. O outro processo de decaimento, não radiativo, é a recombinação com elétron Auger. O elétron da banda de condução doa sua energia para outro elétron também da banda de condução e decai para a banda de valência, sem emitir fótons.

Nas considerações a seguir, estudaremos como a interação com luz modifica a condutividade de alguns semicondutores, mas por simplificação iremos apenas considerar a recombinação direta.

A equação de continuidade para a variação da concentração de elétrons livres é²⁴:

$$(8) \quad \frac{d\Delta n}{dt} = G - \frac{\Delta n}{\tau_n}$$

Onde G é a taxa de geração de pares elétron-buraco, e $1/\tau_n$ é a taxa de recombinação direta. Se supusermos que a absorção de luz é uniforme, podemos descrever a taxa de geração de pares como²⁴:

$$(9) \quad G = \frac{\alpha \eta I}{\hbar \omega}$$

onde $\hbar \omega$ é a energia dos fótons, “ I ” é a intensidade da luz, e os parâmetros $\alpha \eta$ ponderam a porcentagem dos fótons incidentes que efetivamente criam os pares elétron-buraco. O parâmetro α descreve o coeficiente de absorção e η é a eficiência quântica. Ou seja, precisamos descobrir quantos dos fótons que foram absorvidos pelo material criaram os pares elétron-buraco.

No equilíbrio, ($\frac{d\Delta n}{dt} = 0$), e consequentemente:

$$(10) \quad \Delta n = \tau_n G$$

Como o número de buracos é igual ao número de elétrons ($\Delta n = \Delta p$), podemos reescrever a variação relativa da condutividade do material, em função dos parâmetros acima²⁴.

$$(11) \quad \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = G\tau_n \frac{b+1}{n_0 b + p_0}$$

4.3.1.2 SEMICONDUTOR DE GAP DIRETO E INDIRETO

O resultado acima, mesmo que simplório por não considerar outros efeitos de recombinação, atenta para características importantes dos fotodetectores. Primeiramente, é fundamental que um semiconductor tenha um tempo de recombinação grande (τ_n) para que ele seja usado como fotodetector, assim como G precisa ter valores elevados para que haja foto-correntes no semiconductor. O primeiro exemplo da figura 4.4 mostra o processo de recombinação em semicondutores de gap direto. Em semicondutores de gap direto, o mínimo da banda de condução localiza-se sobre o máximo da banda de valência e, portanto, quando fótons com energia do gap são absorvidos, ocorrem excitações eletrônicas da banda de valência para a banda de condução garantindo a conservação de momento e energia. De forma análoga, a recombinação também tende a acontecer em taxas elevadas, pois os estados vazios da banda de valência permitem que os elétrons decaiam conservando momento e emitindo fótons com a energia da transição. Entretanto em casos de semicondutores de gap indireto tanto a absorção de fótons quanto a recombinação do par elétron buraco são improváveis. Como veremos a seguir, esses eventos necessitam do acoplamento de fonos, o que diminui consideravelmente a probabilidade deles ocorrerem.

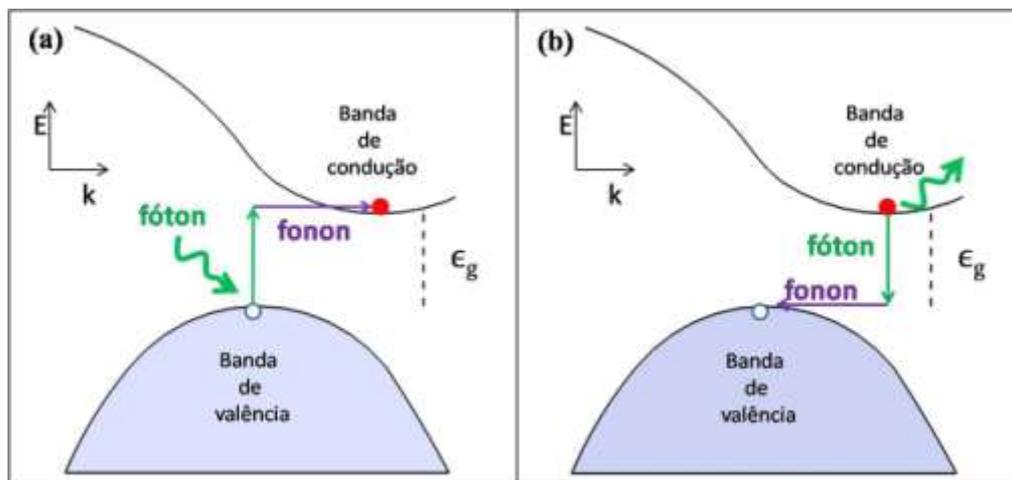


Figura 4. 5 – Geração e recombinação de pares elétron-buraco em semicondutores de gap indireto. (a) A geração de par elétron-buraco em semiconductor de gap indireto envolve a absorção de um fóton com energia do gap e um fônon. (b) A recombinação de um par elétron-buraco ocorre com a absorção de um fônon e a liberação de um fóton com energia do gap.

Em semicondutores de gap indireto, a absorção de luz no gap e a recombinação do par elétron-buraco são menos prováveis que em semicondutores de gap direto. Para que haja absorção de luz com energia do gap, um fônon precisa ser absorvido (ou liberado) para garantir a conservação de momento [figura 4.5(a)]. Da mesma forma, a recombinação também não pode acontecer sem que haja liberação (ou absorção) de um fônon [figura 4.5(b)]. Essa necessidade de envolver um fônon no processo faz com que tanto os coeficientes de absorção, quanto recombinação sejam pequenos, tornando os semicondutores de gap indireto materiais não foto-condutores.

Nos semicondutores de gap direto, quando sujeitos à incidência de luz com energias maiores que o gap a recombinação de pares eletros buracos, com a emissão de fotos passa a existir. A taxa de recombinação é proporcional ao produto (np), onde [$np = (n_o + \Delta n)(p_o + \Delta p)$]. Usando uma constante de proporcionalidade C e desprezando a emissão radioativa de fotos no estado inicial do material, podemos escrever a taxa de recombinação dos pares como:

$$(12) \quad F' = \frac{\Delta n}{\tau_n} = C(np - n_o p_o)$$

Substituindo os valores de np , a taxa de recombinação pode ser escrita como:

$$(13) \quad F' = C(n_o \Delta p + p_o \Delta n + \Delta n \Delta p)$$

Onde substituímos $\frac{\Delta n}{\tau_n}$ por F' apenas para evitar confusões com a notação. Para o caso em que $\Delta n = \Delta p$ a expressão acima se comporta como uma expressão quadrática da variação da densidade de portadores. Lembrando que no equilíbrio $G = \frac{\Delta n}{\tau_n}$ e que $G \propto I$, quando iluminamos a amostra com luz de baixa intensidade, a geração de pares elétron-buraco segue então uma lei proporcional à intensidade ($\Delta n \propto I$). Entretanto, em casos em que a luz incidente tem intensidade elevada, não podemos desprezar o termo quadrático e a geração dos pares segue uma relação de raiz quadrada com a intensidade ($\Delta n \propto \sqrt{I}$).

4.3.1.3 VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE RELATIVA EM PRESENÇA DE

ACEITADORES RASOS

Outro fator que interfere fortemente na variação relativa da condutividade é a presença de defeitos rasos (como níveis aceitadores de elétrons próximos a banda de valência) no semiconductor, pois eles podem capturar buracos e retê-los por um período²⁴. Vamos definir que os aceitadores rasos têm capturam buracos a uma taxa de $1/\tau_1$, e que em média os buracos ficam aprisionados por um tempo τ_2 . A concentração de buracos capturados pode ser encontrada pela equação de neutralidade abaixo,

$$(14) \quad (\Delta P = \Delta n - \Delta p)$$

onde ΔP é a concentração de buracos capturados.

Seja $\frac{\Delta p}{\tau_p}$ a taxa de recombinar dos elétrons da banda de condução. Podemos escrever a equação de continuidade como:

$$(15) \quad \frac{d\Delta p}{dt} = G - \frac{\Delta p}{\tau_p} - \frac{\Delta p}{\tau_1} + \frac{\Delta P}{\tau_2}$$

Na equação de continuidade acima, existem dois termos novos em relação à equação (8). termo $\frac{\Delta p}{\tau_1}$ é a taxa de buracos que são aprisionados pelos aceitadores rasos e o último termo é a taxa de buracos que são liberados dos aceitadores rasos. Vamos agora ver as conseqüências da interferência dos aceitadores rasos na condutividade relativa.

No equilíbrio, como sugerido por Seeger²⁶, a taxa de captura de buracos pelos aceitadores rasos é a mesma da liberação dos buracos capturados, ou seja:

$$(16) \quad \left(\frac{\Delta p}{\tau_1} = \frac{\Delta P}{\tau_2} \right)$$

E conseqüentemente, a taxa de recombinação é igual à geração de pares elétron-buraco.

$$(17) \quad \left(G = \frac{\Delta p}{\tau_p} \right)$$

Manipulando as equações (14) e (16) chegamos que:

$$(18) \quad \Delta n = G\tau_p(1 + \tau_2/\tau_1)$$

E substituindo-se Δn e Δp na equação (7), obtemos a variação relativa da condutividade.

$$(19) \quad \frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} = G\tau_p \frac{(1+b(1+\tau_2/\tau_1))}{bn_o+p_o}$$

Veja que a variação relativa da condutividade, na equação 19, depende da razão entre as constantes de tempo τ_2 e τ_1 . Quanto maiores forem as taxas de captura dos buracos ($\frac{1}{\tau_1}$) e o tempo que eles ficam retidos pelos aceitadores rasos (τ_2), maior será a variação relativa da condutividade. Esse efeito fica bem claro quando comparamos as variações relativas entre os dois processos. Abaixo está a expressão da razão entre as variações relativas das condutividades com e sem aprisionamento de buracos. Nota-se que a variação da condutividade em materiais que possuem aceitadores rasos é maior do que quando esses dopantes não estão presentes.

$$(20) \quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma} = \frac{\tau_p(1+b(1+\tau_2/\tau_1))}{\tau_n(1+b)}$$

4.3.2 DOPANTES DE SUPERFÍCIE E FOTO-CORRENTES EM NANOFIOS DE ZNO

A estrutura cristalina wurtzita dos nanofios de ZnO é densa de vacâncias de oxigênio, que quando ativadas, exercem a função de doadoras de elétrons². Por isso, mesmo sem que dopantes sejam introduzidos, os nanofios de ZnO comportam-se como semicondutores tipo-n.

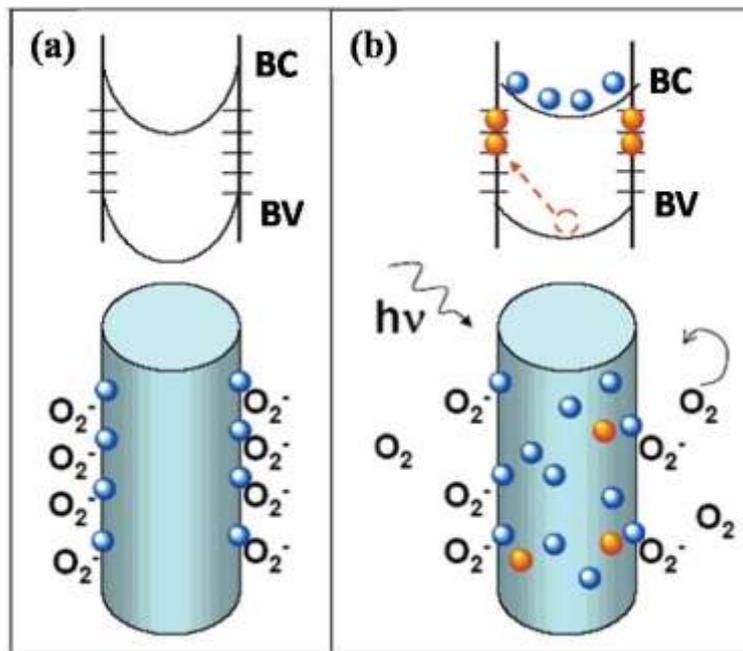


Figura 4. 6 – Foto-condução em nanofios de ZnO. (a) Esquema da banda proibida de energia para o nanofio em ambiente sem luz. Vacâncias de superfície são majoritariamente preenchidos por moléculas de oxigênio adsorvidas. (b) Esquema da banda proibida de energia sob iluminação de luz UV com energia maior que o gap do ZnO. A imagem mostra as moléculas de oxigênio adsorvidas sendo liberadas após a absorção de buracos forçados a migrarem para a superfície¹⁰.

As vacâncias de oxigênio na superfície dos nanofios também desempenham um papel importante na condutividade dos nanofios. Elas interagem com o meio externo, podendo ser preenchidas por moléculas como o próprio oxigênio, que capturam elétrons do nanofio e ficam adsorvidas e ionizadas, como descrito na equação abaixo.



Na figura 4.6(a) temos o esquema da banda de energia do ZnO em ambiente totalmente escuro. Vacâncias de oxigênio da superfície são ocupadas por moléculas de oxigênio que se ionizam, de acordo com a equação 21 tornando a superfície do nanofio de ZnO mais ausente “depletada” de elétrons, ou menos dopada tipo-n que o interior do nanofio. Em consequência da diferença de dopagem entre centro e superfície dos nanofios, a banda de energia curva-se para manter o equilíbrio [figura 4.4(a)], criando um campo elétrico radial para fora do nanofio. Quando o nanofio é iluminado por luz com energia maior que seu gap [figura 4.6(b)], pares elétron-buraco são gerados: os elétrons são forçados a ir para o centro pelo campo elétrico intrínseco e os buracos movem-se para a superfície. Na superfície, parte dos buracos são capturados por $O_{2(ad)}^-$, que tornam se $O_{2(gás)}$ e deixam o nanofio de ZnO¹⁰. É importante notar que a curvatura da banda da figura 4.6(b) é menor que a

curvatura em ambiente escuro pois moléculas de $O_{2(ad)}^-$ deixam a superfície do nanofio após reagirem com os buracos.



Mesmo descrevendo nanofios de ZnO intrínsecos (não dopados), podemos tratar as vacâncias de oxigênio e moléculas ionizadas de oxigênio adsorvidas na superfície como dopantes do nanofio de ZnO. Essa é uma diferença importante que temos ao compararmos nanofios e “bulk” de ZnO. Em ZnO “bulk” esses efeitos de superfície podem ser desprezados, mas em nanofios a separação física dos elétrons e dos buracos aumenta o tempo de recombinação direta e além disso, a captura dos buracos pelos íons de oxigênio interfere no tempo de recombinação dos pares elétron-buraco. Esses efeitos levam ao aumento do ganho das foto-correntes em nanofios e filmes finos se comparados com o “bulk”, tornando os nanofios de ZnO ótimos sensores de gases e pressão.

4.3.3 RESULTADOS EM MEDIDAS DE FOTO-DETECÇÃO DO ZNO-FET.

Nessa seção, apresentaremos os resultados experimentais referentes à foto-deteção do ZnO-FET. Esse trabalho tem relevância para a área de foto-detectores de nanofios porque mostra que a fabricação de foto-detectores na configuração de MISFET é fundamental para obter melhores desempenhos, e por tratar-se do primeiro trabalho a controlar o ganho e seletividade de foto-detectores eletronicamente.

Os nanofios de óxido de zinco são foto-detectores sensíveis a fótons com energias maiores ou iguais a sua banda proibida de energia (3.37eV^2 ou $\lambda \sim 372\text{nm}$). Apenas em casos em que a estrutura cristalina do ZnO seja muito defeituosa, o ZnO pode apresentar uma banda de deteção no visível²⁷. Geralmente, a foto-absorção do ZnO é nula até que os fótons tenham a energia da banda proibida (gap). Na energia do gap, existem picos mais intensos de foto-absorção e depois ela segue uma reta crescente com a energia² [veja figura 4.7(a)]. Os picos mais intensos próximos ao gap, são provenientes de transições estimuladas por absorção óptica para bandas excitônicas existentes pouco abaixo da banda de condução. Como pode-se notar na figura 4.7(a) esses picos tornam-se mais evidentes em mais baixas temperaturas (70K) uma vez que os fônons atrapalham a formação dos éxcitons.

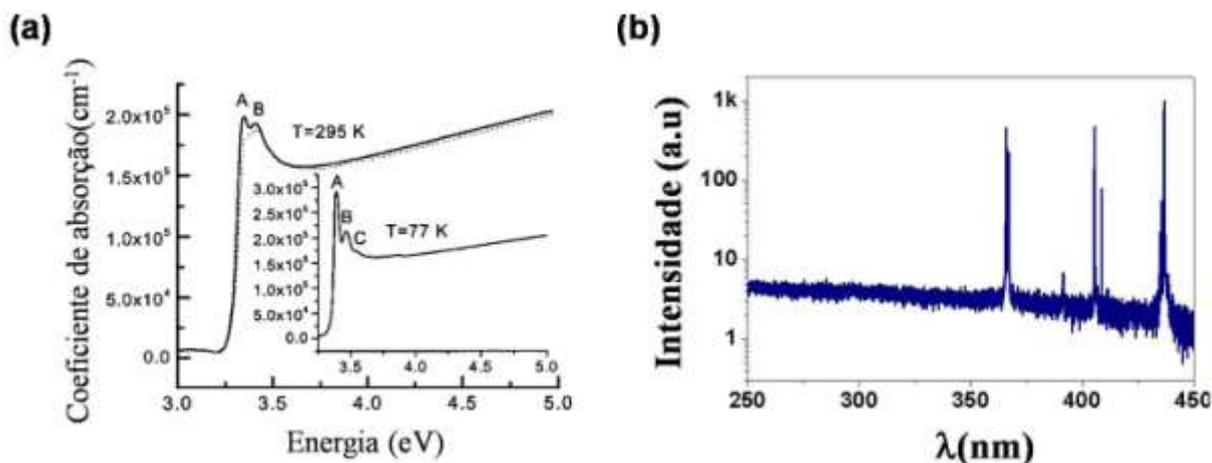


Figura 4. 7 – (a) Foto-absorção em nanofios de ZnO em função da temperatura². (b) Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio de 250nm até 450nm.

Em nossos experimentos, realizamos medidas de foto-correntes em temperatura constante de 300K, variando o comprimento de onda da luz incidente. Usamos uma lâmpada de mercúrio de 400W (Elvar Sonne) com emissão de alguns picos finos (transições típicas do gás de mercúrio) e uma base quase contínua de 250nm até 450nm [figura 4.7(b)], um monocromador e um sistema de lentes usado para focar a luz no nanofio. Os picos de emissão da lâmpada foram medidos e observamos a existência de linhas intensas em 365nm, 405nm e 436nm seguindo as linhas de emissão do Hg. Não observamos, entretanto, interferências dessas linhas intensas nas medidas de foto-correntes. Como veremos a seguir, a foto-corrente máxima ocorreu sob incidência de fótons de 371nm, que não corresponde a nenhum dos picos intensos da lâmpada e sim ao valor da banda proibida de energia do ZnO. Esse resultado mostra que a foto-absorção do nanofio segue um gráfico típico, como apresentado na figura 4.7(a), contendo um pico mais intenso na região do gap de energia. Observamos também a dependência das foto-correntes com a intensidade da luz incidente. Porém, como a lâmpada de UV utilizada, apresenta uma intensidade quase contínua de 250nm a 500nm, não nos preocupamos em aprofundar nossos estudos a respeito de intensidades da luz incidente.

4.3.4 RELAÇÃO DA INTENSIDADE DAS FOTO-CORRENTES COM A PRESSÃO AMBIENTE

Como mostrado por Soci e colaboradores¹⁰, existem outros fatores que alteram a densidade de cargas livres (ou dopagem) superficiais dos nanofios de ZnO, como a pressão atmosférica ou a concentração de oxigênio. A figura 4.8 mostra dois gráficos de geração e decaimento de foto-correntes em pressão atmosférica e em pressão de 10^{-6} mbar. Nos pontos iniciais da figura 4.8, antes de incidirmos fótons no nanofio, a corrente em pressão atmosférica já é inferior que em vácuo de

10^{-6} mBar. Em pressão atmosférica, a concentração de O_2 na superfície do nanofio é maior que em vácuo de 10^{-6} mbar, portanto mais vacâncias na superfície estão preenchidas por oxigênio, reduzindo a concentração total de cargas livres no nanofio. Conseqüentemente, a corrente em pressão atmosférica deve ser menor que em vácuo. A figura 4.6(a) esboça o gap de energia ao longo do nanofio, e como pode-se notar, a curvatura da banda gerada pelos dopantes de superfície ($O_{2(ads)}^-$) cria uma região de depleção de cargas próximo à superfície dos nanofios.

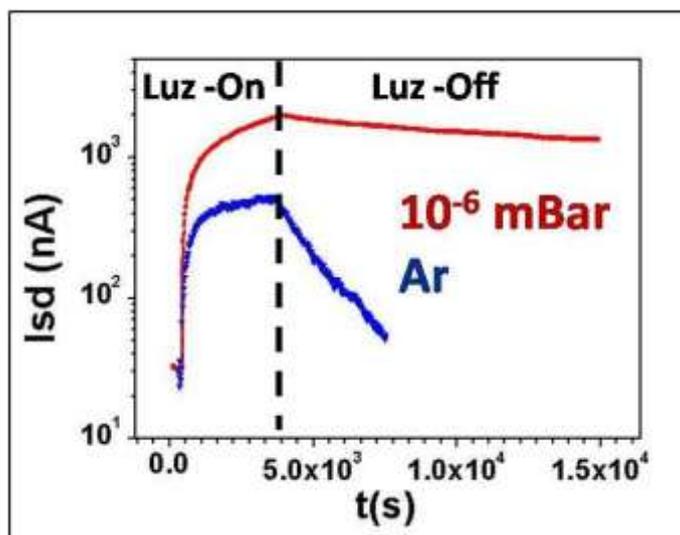


Figura 4. 8 – Geração e decaimento da foto-corrente em diferentes pressões atmosféricas.

Quando se ilumina o nanofio com luz UV de comprimento de onda de 371nm, para ambas as pressões, a foto-corrente cresce em taxa elevada e depois segue um regime de saturação (figura 4.8). Como vimos na seção 4.3.1, o regime de saturação ocorre quando o sistema entra em equilíbrio e a geração dos pares elétron-buraco coincide com a recombinação. A figura 4.8 mostra que a intensidade das foto-correntes e os tempos de decaimento são maiores em condições de vácuo. Iremos recorrer à teoria da seção 4.3.1 com algumas adaptações para entendermos esse efeito.

Existem algumas diferenças entre os aceitadores rasos estudados na seção 4.3.1, que capturam os buracos e os liberam após um período de aprisionamento e a ação dos oxigênios adsorvidos na superfície do ZnO. Primeiramente o oxigênio, ao ser adsorvido na superfície captura um elétron de condução do ZnO, assim ele influencia na taxa de variação da densidade de elétrons livres:

$$(23) \quad \frac{d\Delta n}{dt} = G - \frac{\Delta n}{\tau_n} - \frac{\Delta n}{\tau_o}$$

sendo $1/\tau_n$ a taxa de recombinação de pares elétron-buraco e $1/\tau_o$ a taxa de adsorção de oxigênio na superfície, que depende da densidade de vacâncias e concentração de oxigênio ($\frac{1}{\tau_o} \propto N_{vac} N_{O_2}$). A equação 23 mostra que a taxa de variação temporal de elétrons criados na banda de condução é igual à geração de pares elétron-buraco menos a taxa de recombinação direta, menos a taxa de elétrons capturados por moléculas de oxigênio. Para descrever a variação do número de buracos da banda de valência usamos uma expressão análoga:

$$(24) \quad \frac{d\Delta p}{dt} = G - \frac{\Delta p}{\tau_n} - \frac{\Delta p}{\tau_1}$$

onde $1/\tau_1$ é a taxa de captura de buracos pelos oxigênios adsorvidos. A equação 24 mostra que a taxa de variação de buracos na banda de valência é igual à taxa de geração de pares elétron-buraco, menos a taxa de recombinação direta, menos a taxa de buracos capturados por íons de oxigênio. Na condição de equilíbrio temos que:

$$(25) \quad \Delta n = G \left(\frac{\tau_n \tau_o}{\tau_n + \tau_o} \right) \quad \text{e} \quad \Delta p = G \left(\frac{\tau_n \tau_1}{\tau_n + \tau_1} \right)$$

Consequentemente, a expressão para a variação relativa da condutividade (equação 7) fica escrita como:

$$(26) \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma_o} = \frac{b\Delta n + \Delta p}{bn_o + p_o} \approx \frac{\Delta n + \Delta p/b}{n_o}$$

onde na equação (26) usamos que o semiconductor é tipo-n e portanto, desprezamos o valor inicial da concentração de buracos. Analisando as equações (25) e (26) podemos finalmente entender o efeito da pressão sobre os valores das intensidades das foto-corrente e os tempos de decaimento.

Como vimos na seção 3.2.2, um campo elétrico intrínseco no nanofio separa os buracos dos elétrons e por essa razão, o tempo de recombinação direta dessas partículas (τ_n) se torna muito grande e o processo de variação dos portadores livres é determinado pelas taxas de captura dos buracos e dos elétrons ($1/\tau_1$ e $1/\tau_o$ respectivamente). Quando o nanofio é colocado em vácuo, a concentração de oxigênio na superfície e no ar tende a zero, e consequentemente, ambas as constantes de tempo τ_1 e τ_o assumem valores elevados fazendo com que as cargas livres criadas pela absorção de luz tendam a $\Delta n = \Delta p = G\tau_n$. Nesse caso temos uma corrente persistente de elétrons e o tempo de decaimento assume valores elevados. Em nosso experimento medimos $\tau = 7900s$.

Em pressão atmosférica, a concentração de oxigênio é maior, aumentando a taxa de captura de buracos e também de captura de elétrons da banda de condução. Consequentemente Δn e Δp descritos na equação 25, assumem valores inferiores aos obtidos em vácuo, reduzindo a variação da resistividade do material e também o tempo de decaimento das foto-correntes. Em nossa medida em pressão atmosférica obtivemos $\tau = 1260$ s. Uma forma de tornar os tempos de decaimentos menores seria criar outros processos de decaimento de elétrons para a banda de condução, como por exemplo, a criação de defeitos no cristal ou dopagem com doadores profundos.

4.3.5 RELAÇÃO DA TENSÃO DE GATE LIMIAR E A FOTO-DETECÇÃO DO ZnO-FET

O dispositivo foto-detector que estudamos foi construído em forma de um MISFET, dessa forma, foi possível estudarmos a relação da foto-corrente no nanofio de ZnO com a aplicação de tensão de gate. Antes desse trabalho, algumas observações mostraram que a tensão de gate limiar pode variar sob incidência de luz²⁷. Entretanto, em nossos experimentos, extrapolamos essa observação e detectamos que a variação da tensão de gate limiar é diretamente proporcional à intensidade da foto-corrente no nanofio. A figura 4.9 mostra o gráfico das foto-correntes no ZnO-FET VS a variação da tensão de gate limiar. Cada ponto desse gráfico corresponde à foto-corrente gerada pela absorção de um dado comprimento de onda com energia acima do gap e a correspondente variação da tensão de gate limiar. Como pode ser visto, a variação da tensão limiar de gate segue uma relação linear com a intensidade da foto-corrente gerada pela absorção de luz. Note que existem vários pontos fora da reta, porém isso não implica que o ajuste linear não foi satisfatório, uma vez que os vários pontos desse gráfico são degenerados.

$$(27) \quad (V_{th}(\lambda) - V_{dark}) \propto \text{Foto - corrente}$$

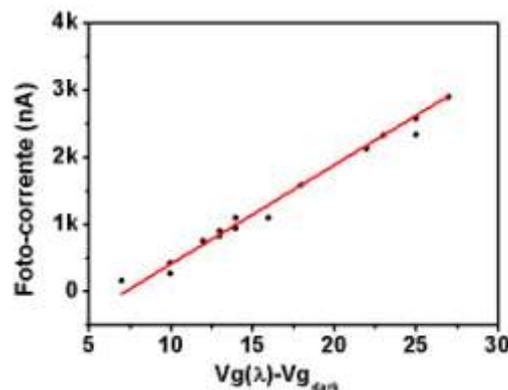


Figura 4. 9 – Gráfico da foto-corrente VS variação da tensão de gate limiar do ZnO-FET.

Esse efeito pode ser observado também se compararmos o gráfico de corrente por comprimento de onda incidente [figura 4.10(a)] e o gráfico de variação da tensão de gate limiar pelo comprimento de onda incidente [figura 4.10(b)]. As formas desses dois gráficos são praticamente as mesmas, indicando a existência de uma relação direta entre a tensão de gate limiar do ZnO-FET e a intensidade da foto-corrente do dispositivo.

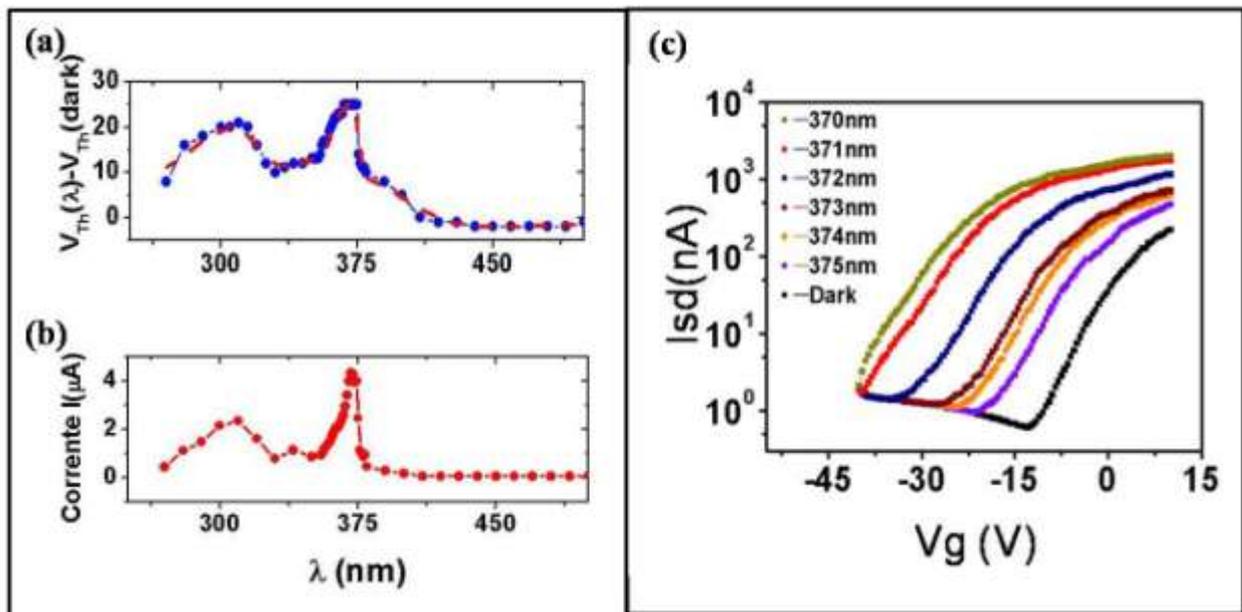


Figura 4. 10 – (a) Variação da tensão limiar de gate para condições com incidência de luz e sem iluminação (“dark”). (b) Corrente no nanofio em função do comprimento de onda incidente. (c) Mudança da tensão de “limiar” do transistor de efeito de campo de nanofio de ZnO sob diferentes comprimentos de luz incidentes para V_{sd} de 1V.

Em nossos experimentos, não observamos foto-correntes para comprimentos de onda correspondentes a energias menores que o gap. Somente percebemos alguma alteração na corrente do ZnO-FET em comprimentos de onda menores que 376nm não havendo, portanto, alteração da corrente ou tensão de gate limiar para comprimentos de onda superiores a 376nm. Nesses casos notamos que a tensão de gate limiar se manteve idêntica à tensão de gate limiar obtida com o dispositivo dentro de uma câmara escura ($V_{th} = -13\text{V}$). A figura 4.10(c) mostra as curvas de I_{sd} VS V_g para alguns comprimentos de onda menores que 376nm. Como mostrado na figura 2.11, a tensão de gate de limiar (V_{th}) é obtida avaliando qual a tensão de gate capaz de depletar o nanofio de cargas. Na figura 4.10(c) nota-se que V_{th} passa a ter valores cada vez mais negativos para comprimentos menores que 376nm. Esse aumento do módulo de V_{th} ocorre continuamente até que atinge seu máximo para incidência de fótons com 371nm. Em 371nm a tensão de limiar é de aproximadamente -48V e esse valor cai para comprimentos de onda menores. Isso implica que a foto-absorção no gap, centrado em

371nm, é mais intensa que em outros comprimentos de onda, o que já foi observado em outros trabalhos anteriores como Ozgur e colaboradores. Após essa observação, decidimos avaliar quais alterações na detecção do foto-detector seriam criadas pela aplicação de tensão de gate no ZnO-FET.

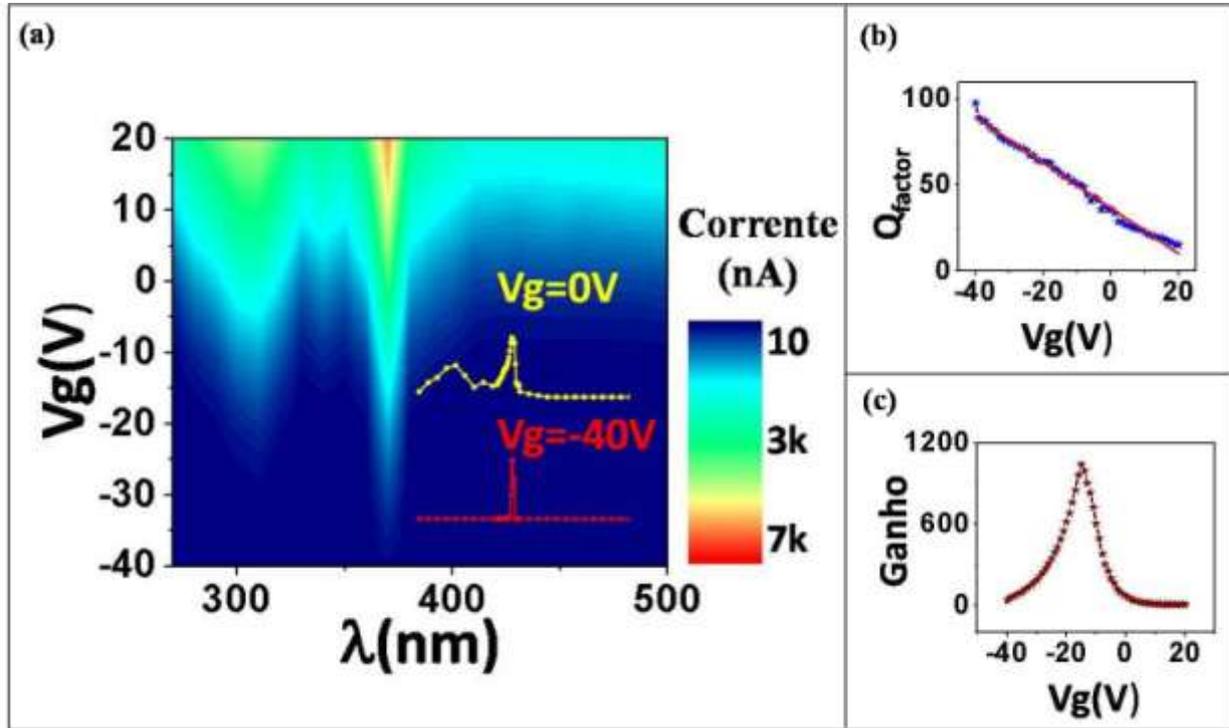


Figura 4. 11 – (a) Mapa de corrente em função da tensão de gate por comprimento de onda. Em destaque na figura, em amarelo temos a curva para $V_g = 0V$ e em vermelho a curva para $V_g = -40V$. (b) Fator de qualidade do foto-detector em função da tensão de gate aplicada. (c) Ganho do foto-detector em função da tensão de gate aplicada.

A figura 4.11(a) mostra um mapa das correntes no foto-detector em função de V_g e dos comprimentos de onda incidentes. Quanto mais negativa a tensão de gate, mais estreito fica o pico de absorção e melhor é a seletividade do foto-detector. Sem a aplicação da tensão de gate, existem dois picos mais intensos de foto-correntes. Um deles está localizado em 310nm e outro, mais intenso, em 371nm [curva em amarelo em destaque na figura 4.11(a)]. Porém, quando aumentamos o módulo da tensão de gate negativa, a largura e intensidade dos picos de correntes gradativamente diminuem e tendem a desaparecer. Por exemplo, ao aplicarmos $V_g = -27V$ o pico centrado em 310nm deixa de existir, embora os fótons de comprimento próximos de 371nm continuem sendo absorvidos. Ou seja, mesmo que fótons sejam absorvidos, a tensão de gate aplicada é suficiente para depletar o nanofio para aquele comprimento de onda e não observamos foto-correntes. A curva vermelha em destaque na figura 4.11(a) mostra o pico de foto-correntes para tensão de gate de $-40V$. Nessa curva podemos

observar que não há foto-correntes para nenhum comprimento de onda, exceto para fótons próximos de 371nm(gap de energia do ZnO).

Além disso, outras alterações importantes podem ser notadas da análise da figura 4.11(b). O fator de qualidade do foto-detector aumenta com aplicação de V_g negativos (isso pode ser notado pela redução da largura dos picos de foto-correntes) e o ganho também é influenciado. A seguir discutiremos essas duas propriedades dos foto-detectores em mais detalhes.

4.3.5.1 RELAÇÃO DA TENSÃO DE GATE COM FATOR DE QUALIDADE E GANHO DO FOTO-DETECTOR

Vamos definir o fator de qualidade como a largura a meia altura dividida pelo comprimento de onda do pico.

$$(28) \quad Q_{factor} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

Como está mostrado na figura 4.11(b) o fator de qualidade decai linearmente com a tensão de gate. Quanto maior o módulo da tensão de gate negativa, mais seletivo é o foto-detector. Porém, algumas questões são relevantes aqui: qual o limite de controle do fator de qualidade? Podemos transformar o foto-detector em um foto-detector monocromático? O que limita a obtenção de um fator de qualidade cada vez maior é o ganho do foto-detector. O ganho do foto-detector foi calculado dividindo-se a foto-corrente no nanofio pela corrente sem de luz para a mesma tensão de gate (I_{dark}).

$$(29) \quad Ganho = \frac{I(\lambda) - I_{dark}}{I_{dark}}$$

O ganho possui um pico máximo em $V_{th}(dark)=-13V$ [figura4.11(c)]. Podemos entender esse comportamento da seguinte forma: a tensão de gate de -13V é a tensão que depleta o nanofio sem incidência de luz. Para tensões de gate superiores a esse valor, o ZnO-FET torna-se ligado mesmo sem incidência de luz. Portanto, a corrente I_{dark} aumenta e, conseqüentemente, o ganho diminui. Quando a tensão de gate é menor que -13V, o nanofio tende a ficar depletado de cargas, mesmo absorvendo fótons. Dessa forma, a intensidade da foto-corrente do nanofio tende a ser reduzida e, conseqüentemente o ganho também decresce. É importante salientar que geralmente os foto-

detectores de ZnO não são produzidos na configuração de MISFET e podem não estar apresentando o ganho máximo. Se o foto-detector não for produzido como um ZnO-FET, o seu ganho será máximo apenas se a tensão de limiar do foto-detector coincidir em $V_g=0$.

Se relacionarmos o ganho do foto-detector ao fator de qualidade, veremos que existe um limite para a seletividade do dispositivo. Vimos que ao aplicar -40V de gate, obtivemos um fator de qualidade de 98, correspondendo a uma largura de detecção de aproximadamente 3nm. A seletividade ainda pode ser melhorada se aplicarmos tensões mais negativas que -40V no gate, pois o ganho ainda é de 38. Entretanto, o ganho decai exponencialmente com a tensão de gate, indo a zero para $V_g = -48V$ (valor calculado pela projeção da curva experimental de ganho). Vemos portanto que a detecção de foto-correntes torna-se cada vez mais difícil para tensões de gate menores que -40V, impedindo a construção de um fotodetector monocromático.

A seguir nos dedicaremos à explicação física da interação do campo elétrico gerado pela tensão de gate com a foto-corrente do nanofio de ZnO.

4.3.6 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A base teórica para entender o funcionamento do foto-detector ZnO-FET foi apresentada no capítulo 2 e nas seções de introdução desse capítulo, a seguir vamos aplicar a teoria de FET para explicar como a tensão de gate influencia no controle do ganho e sensibilidade do foto-detector. A corrente no nanofio de ZnO é descrita pela equação (4) da seção 4.2.3:

$$J = e(n\mu_n + p\mu_p) \frac{V_{sd}}{L}$$

onde n e p são as densidades de cargas livres do nanofio de ZnO. Sem a absorção de luz UV com energia maior que o gap do ZnO, os valores de p podem ser desprezados, uma vez que o ZnO comporta-se como um semiconductor tipo-n. A densidade n de cargas livres pode variar por vários fatores como aplicação de campo elétrico, absorção de luz UV, composição atmosférica ou pressão atmosférica^{6, 10, 17, 21, 22, 28}, como já discutido. Nessa seção, abordaremos como a tensão de gate e a absorção de fótons modificam a banda proibida no nanofio e, conseqüentemente, a densidade de cargas livres. Antes de iniciarmos essas análises, é importante destacar que os efeitos que iremos discutir aqui são característicos de nanoestruturas onde a razão superfície/volume faz com que os

efeitos de superfície tenham influências nas propriedades de transporte elétrico do material como um todo.

Como vimos no capítulo 2, o campo elétrico criado pela ação da tensão de gate deforma as bandas de energia do semiconductor, podendo depletar ou aumentar sua concentração de cargas. Vale a pena destacar que o efeito de campo gerado pela aplicação da tensão de gate também ocorre na superfície dos semicondutores. Quando aplicamos potencial de gate estático, a profundidade máxima que o campo elétrico penetra no semiconductor (largura da barreira de depleção) é calculada através da largura da região de depleção²⁹.

$$(30) \quad W = \left(\frac{2\varepsilon_{(ZnO)}V_{gn}}{en} \right)^{1/2}$$

onde $\varepsilon_{(ZnO)}$ é a constante dielétrica do ZnO, V_{gn} é a diferença de potencial causada pela tensão de gate no nanofio, e é a carga fundamental e n a densidade de cargas do nanofio. Usando os valores²⁸ de $\varepsilon_{(ZnO)} = 8,85 \times 7,9 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$; $n = 6,2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$; $e = 1,602 \times 10^{-19}$ obtivemos que para 1V de V_{gn} , a largura da barreira de depleção vale aproximadamente 120nm. Esse valor é desprezível se pensarmos em um cristal de 1cm de ZnO, porém vale mais de duas vezes o raio do nanofio usado no ZnO-FET. Isso nos permite afirmar que o campo elétrico externo influencia na curvatura das bandas de energia ao longo de todo o nanofio e é capaz de depletá-lo completamente se for o caso, ou seja, desligar o ZnO-FET.

A figura 4.12(a) é um desenho da montagem experimental do fotodetector. Uma tensão de V_{sd} é aplicada entre os terminais do nanofio e sua resistividade é controlada pela ação do campo elétrico criado pela tensão de gate. Na figura 4.12(b) temos um esquema da banda proibida de energia no nanofio em ambiente escuro (dark) e sob incidência de luz UV com energia maior que o gap do ZnO. Entre essas duas configurações vale destacar que, em ambos os casos, o nanofio comporta-se como semiconductor tipo-n. Novamente, podemos lembrar que sob incidência de luz o nanofio ganha portadores tipo-p e tipo-n com a geração de pares elétron-buraco, onde os buracos são forçados a irem para a superfície e reagirem com oxigênios adsorvidos. Em consequência disto, as bandas de energia tem curvaturas menores sob condições de incidência de luz perto da superfície.

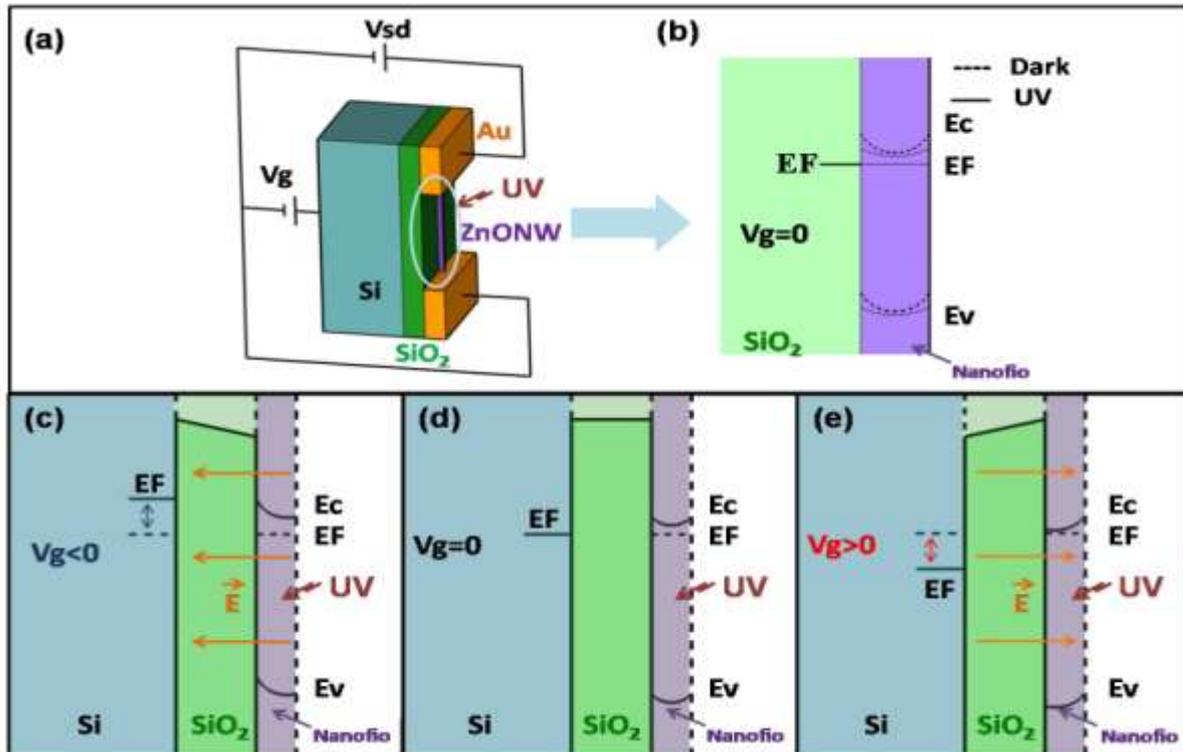


Figura 4. 12 - (a) Desenho do MISFET. A cor azul identifica o wafer de Si, verde o óxido de silício, e roxo o nanofio de ZnO. Essa mesma sequência de cores é usada nos itens (b), (c), (d) e (e) indicando os mesmos elementos. (b) Mudanças nas bandas de energia do ZnO sem luz e sob incidência de luz UV. (c) Aplicação de gate negativo. (d) Tensão de gate nula. (e) Tensão de gate positiva.

Entretanto, a aplicação do campo elétrico externo move as bandas de energia, podendo depletar ou acumular cargas no nanofio, mesmo ele estando sob incidência de luz. Como mostrado na figura 4.9, para cada intensidade de foto-corrente existe uma tensão de gate limiar que depleta o nanofio. A figura 4.12(c) mostra, em roxo, o nanofio sujeito a aplicação de gate negativo. Existe um campo elétrico entrando no óxido de silício, que curva as bandas para cima, aumentando a separação em energia da banda de condução para o quase nível de Fermi. A consequência desse efeito é que a ativação térmica de elétrons diminui e o nanofio torna-se cada vez mais desprovido de cargas, desligando o dispositivo mesmo sob incidência de luz.

Quando aplica-se zero volts no gate do MISFET, as bandas de energias do nanofio se curvam apenas em consequência da ação de oxigênios adsorvidos na superfície [figura 4.12(b)]. Para esse caso, a separação entre a banda de condução e nível de Fermi dependerá da densidade de vacâncias do nanofio, da concentração de gases do ambiente (principalmente oxigênio) e de seu diâmetro. O valor de " V_{th} " sem incidência de luz, não é uma grandeza fixa e dependerá desses fatores. Quando a

tensão de gate aplicada é positiva, um campo elétrico vindo do SiO_2 curva as bandas de energias para baixo no sentido de aumentar a excitação térmica de elétrons no nanofio acumulando elétrons e aumentando a corrente. Resumindo, para cada condição de incidência de luz, conseguimos desligar e ligar o transistor de ZnO-FET usando a tensão de gate. Esse efeito, aliado ao peculiar pico de fotocorrente em torno do gap, nos permitiu controlar o fator de qualidade e o ganho do foto-detector.

4.4 CONCLUSÃO

Em conclusão, nesse trabalho estudamos a influência da tensão de gate em um foto-detector feito de nanofio de ZnO. A densidade de corrente no nanofio de ZnO segue a equação 4 da seção 4.2.3, onde a tensão de gate induz um campo elétrico no nanofio que permite controlar a corrente do foto-detector, bem como seu ganho e seletividade.

Conseguimos aumentar a seletividade do foto-detector, passando de dezenas de nanômetros de largura à meia altura para 3nm. Descobrimos que o melhor ganho dos foto-detectores de nanofios pode não acontecer em condição de tensão de gate nula. Portanto, é importante produzir foto-detectores na configuração de MISFET, de modo a obter o maior ganho possível ou para controlar sua seletividade. Acreditamos que esse controle completo das condições de funcionamento de foto-detectores possa ter possíveis aplicações na indústria. Por exemplo, acreditamos que a detecção de particulados aerossóis nocivos à saúde possa ser feita com o uso de nanofios foto-detectores. Para esse caso, seria importante modificar a linha de detecção dos foto-detectores para criar uma rede de foto-detectores quase monocromáticos com absorções distintas. Um dispositivo preparado dessa maneira poderia medir precisamente tais partículas nocivas à saúde que luminesçam em faixas bem definidas e estreitas, após serem inicialmente excitadas por luz UV.

REFERÊNCIAS:

- 1 X. D. Wang, J. Zhou, J. H. Song, et al., *Nano Letters* **6**, 2768 (2006).
2 U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, et al., *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005).
3 S. J. Chang, T. J. Hsueh, C. L. Hsu, et al., *Nanotechnology* **19**, 095505 (2008).
4 P. C. Chang and J. G. Lu, *Applied Physics Letters* **92**, 212113 (2008).
5 Z. Y. Fan, P. C. Chang, J. G. Lu, et al., *Applied Physics Letters* **85**, 6128 (2004).
6 Z. Y. Fan and J. G. Lu, *Applied Physics Letters* **86**, 123510 (2005).
7 P. Fei, P. H. Yeh, J. Zhou, et al., *Nano Letters* **9**, 3435 (2009).
8 Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, et al., *Applied Physics Letters* **85**, 6389 (2004).
9 Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, et al., *Applied Physics Letters* **84**, 3654 (2004).
10 C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, et al., *Nano Letters* **7**, 1003 (2007).
11 J. Zhou, Y. D. Gu, Y. F. Hu, et al., *Applied Physics Letters* **94**, 191103 (2009).
12 H. C. Huang, Y. L. Pan, S. C. Hill, et al., *Optics Express* **16**, 16523 (2008).
13 Y. L. Pan, J. Hartings, R. G. Pinnick, et al., *Aerosol Science and Technology* **37**, 628 (2003).
14 T. Ghoshal, S. Biswas, S. Kar, et al., *Nanotechnology* **19**, 065606 (2008).
15 A. M. B. Goncalves, L. C. Campos, A. S. Ferlauto, et al., *Journal of Applied Physics* **106** (2009).
16 S. M. Sze and K. K. NG, *Physics of Semiconductor Devices*, Hoboken, 2006).
17 J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law, et al., *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 9 (2005).
18 A. M. B. Goncalves, L. C. Campos, A. S. Ferlauto, et al., *Journal of Applied Physics* **106**, 034303 (2009).
19 S. Ramo, R. J. Whinnery, and T. V. Duzer, *Fields and Waves in Communication Electronics* (Wiley, New York, 1994).
20 O. Wunnicke, *Applied Physics Letters* **89**, 083102 (2006).
21 W. I. Park, J. S. Kim, G. C. Yi, et al., *Applied Physics Letters* **85**, 5052 (2004).
22 Z. Y. Fan, D. W. Wang, P. C. Chang, et al., *Applied Physics Letters* **85**, 5923 (2004).
23 J. Maeng, G. Jo, S. S. Kwon, et al., *Applied Physics Letters* **92**, 233120 (2008).
24 K. Seeger, *Semiconductor Physics An Introduction* (Springer-Verlag, New York, 1997).
25 B. V. Zeghbroeck, 2007).
26 K. Seeger, in *Semiconductor Physics an introduction*, edited by Manoel Cardona, Peter Fulde, Klaus von Klitzing and H.-J. Queisser (Springer, New York, 1997).
27 Z. Y. Fan, P. C. Chang, J. G. Lu, et al., *Applied Physics Letters* **85**, 6128 (2004).
28 Y. J. Chen, C. L. Zhu, and G. Xiao, *Nanotechnology* **17**, 4537 (2006).
29 K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, et al., *Journal of Applied Physics* **79**, 7983 (1996).

Capítulo 5

**CORTES ANISOTRÓPICOS
E FABRICAÇÃO DE
NANOFITAS
CRISTALOGRAFICAMENTE
ORIENTADAS EM
GRAFENO**

5.1 INTRODUÇÃO

O carbono, juntamente com a água, são os materiais mais importantes para a vida, sendo encontrados em todos os seres vivos. O carbono tem papel fundamental na captação de energia, fazendo parte da fotossíntese e formando materiais orgânicos como sacarídeos, que são a base da cadeia alimentar. A maioria dos compostos de carbono são orgânicos, sendo que sua fase inorgânica é formada por um pequeno grupo de materiais. Dentre esses materiais, encontram-se o fulereno^{1, 2} e nanotubos de carbono^{3, 4}, o diamante (material mais duro em 3D encontrado na natureza⁵) e o grafite. O grafite, desde a invenção do lápis, é usado pelo homem para a escrita. Ele é formado por folhas de grafeno emparelhadas por forças de Van der Waals que cisalham facilmente umas sobre as outras.

Embora o lápis seja conhecido há centenas de anos e o grafeno tenha sido produzido desde há década de 70⁶, somente após 2004 quando Geim e seus colaboradores⁷, chamaram a atenção para suas propriedades físicas interessantes e apresentaram uma forma reprodutível trabalhar com folhas isoladas de grafeno em substratos de silício, esse material tornou-se um foco na comunidade científica e teve suas principais propriedades físicas estudadas⁷. O grupo do professor Geim, iniciou a fabricação de grafeno usando técnica de esfoliação do grafite, onde uma fita adesiva é usada para transferir folhas de monocamadas de grafeno do grafite para substratos. Essa técnica, apesar de permitir o estudo desse material, apresenta problemas para a indústria eletrônica, pois não permite a fabricação de grafeno em grandes áreas. Entretanto, recentemente alguns grupos apresentaram mecanismos de crescer grafeno de tamanhos macroscópicos através de técnicas de CVD^{8, 9} e crescimento epitaxial^{10, 11}.

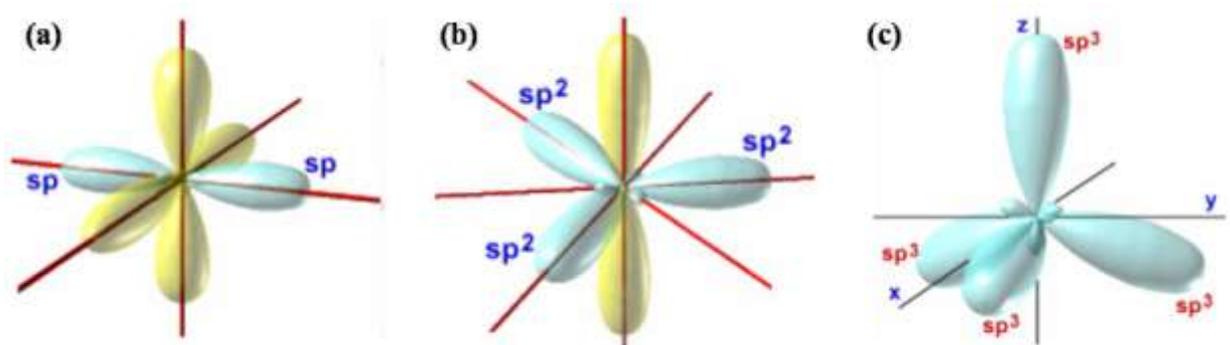


Figura 5. 1 - Tipos de hibridização dos átomos de carbono. (a) Hibridização sp com 90° entre os orbitais eletrônicos. (b) Hibridização sp² onde três orbitais são planares e o quarto elétron ocupa um orbital p_z, perpendicular ao plano. (c) Hibridização sp³ onde quatro orbitais separam-se de aproximadamente 109°^{12, 13}.

O grafeno é uma estrutura bidimensional constituída por átomos de carbono empacotados em uma rede hexagonal “honey comb” (favos de mel). Nessa rede cada átomo de carbono se liga a outros três através de ligações σ em uma hibridização sp^2 [figura 5.1(b)] formando uma folha bi-dimensional de átomos de carbono com três elétrons ligados covalentemente com 120° entre as ligações e o quarto elétron ocupando um orbital p_z , perpendicular ao plano da folha de grafeno. Esse último elétron fica delocalizado na rede e é o responsável pelo transporte elétrico no material. As outras formas de hibridização do grafeno são a sp (figura 5.1(a)) porem não são encontrados materiais inorgânicos estáveis a condições normais de pressão e temperatura. E a hibridização sp^3 , encontrada na estrutura do diamante.

5.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA

A célula unitária do grafeno está desenhada na figura 5.2(a) e possui dois vetores unitários dados em coordenadas cartesianas por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}(-1, \sqrt{3})$$

onde $a \approx 1,42\text{Å}$ é a distância entre os átomos de carbono. Em cada célula unitária temos dois átomos inequivalentes identificados pelas bolinhas azuis e vermelhas da figura 5.2(a). Os vetores do espaço recíproco (\mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2) são construídos a partir do espaço real,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\left(-1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$$

obedecendo a condição de ortogonalidade definida como:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

onde $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$. A zona de Brillouin está mostrada na figura 5.2(b) em que estão identificados os pontos de alta simetria Γ , K e K'.

A estrutura de bandas do grafeno pode ser calculada por métodos de combinação linear de orbitais atômicos LCAO (“Tight Binding”) de primeiro vizinhos. Tendo como solução os autovalores de energia¹⁴⁻¹⁶:

$$(1) \quad E_{g2D} = \frac{\epsilon_{2p} \mp t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}$$

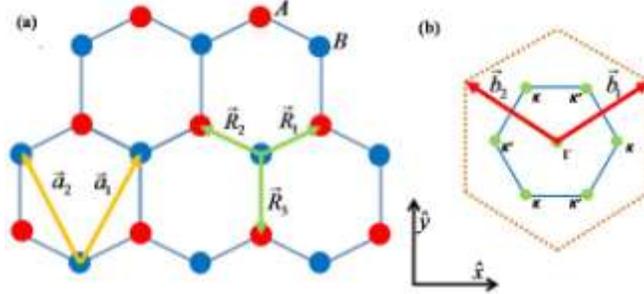


Figura 5. 2 - (a) Estrutura cristalina “Honey comb” do grafeno. a_1 e a_2 denotam os vetores unitários e as cores vermelho e azul os átomos da base. R_1, R_2 e R_3 são as separações entre os átomos de módulo $|a| \approx 1.42\text{Å}$. (b) Espaço recíproco contendo a primeira zona de Brillouin em azul. Os pontos verdes indicam as posições dos pontos Γ , K e K' .

onde os parâmetros do Tight Binding “ t ” e “ s ” são as integrais de transferência e “overlap”, sendo seus valores estimados por cálculos de primeiros princípios¹⁷ ou medidas experimentais. A equação 1 possui duas soluções. A banda de condução é formada pelas soluções positivas (banda π) e a banda de valência, soluções negativas (banda π^*). A dependência da energia com k está implícita na função $\omega(\vec{k})$ que é dada por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

A figura 5.3 mostra a curva de dispersão de energia obtidos por Tight-Binding: as bandas de energia (π e π^*) formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria K e K' , também conhecidos como pontos de Dirac⁷, que são cortados pelo nível de Fermi (em vermelho na figura 5.3) quando o grafeno não encontra-se dopado. Todas as propriedades eletrônicas do grafeno decorrem da forma cônica das bandas de energia nas proximidades desse ponto. Se expandirmos a dispersão de energia em torno do ponto de Dirac, fica evidente a linearidade da energia em função dos vetores de onda.

O Hamiltoniano após a expansão fica escrito como:

$$(1) \quad \hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}$$

Sendo $\boldsymbol{\sigma}$ as matrizes de Pauli, v_F a velocidade de Fermi e \mathbf{k} vetores do espaço recíproco¹⁸.

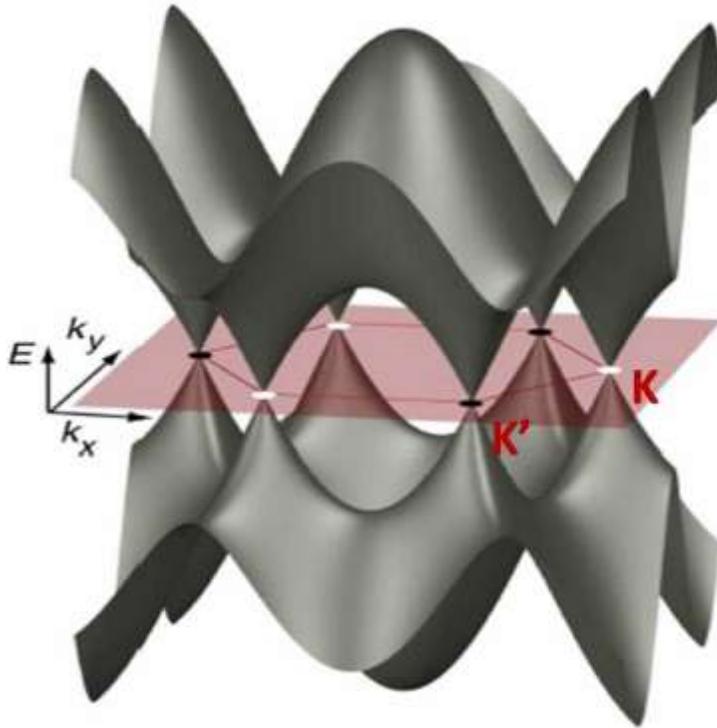


Figura 5. 3 - Dispersão de energia do grafeno na primeira zona de Brillouin. A banda de condução toca a banda de valência nos pontos de alta simetria K e K'¹⁹.

Pela diagonalização desse Hamiltoniano, obtém-se os autovalores de energia, sendo possível observar a linearidade da energia com o parâmetro \vec{k} ¹⁷.

$$(2) \quad E(k) = \pm \hbar v_F k$$

O Hamiltoniano acima (equação (1)) é exatamente o Hamiltoniano de Dirac para partículas relativísticas, substituindo-se a velocidade da luz por " v_F " e colocando massa nula. Por isso, os pontos K e K' receberam o nome de pontos de Dirac e a literatura passou a chamar os elétrons no grafeno de "*Dirac like electrons*". A seguir apresentaremos algumas propriedades peculiares do grafeno como consequência da sua dispersão linear.

5.3 LENTES DE VESELAGO

Primeiramente, a consequência direta da dispersão linear é que próximo ao ponto de Dirac os elétrons (buracos) se movem com velocidade constante “ v_f ” independentemente da energia ($v_f \sim 10^6 \text{ m/s}$)^{14, 18}. Podemos interpretar isso como se os elétrons se movessem no grafeno como os fótons se locomovem no vácuo. Diferentemente dos outros materiais, foi proposto por Cheianov et. al.²⁰ que junções p-n poderiam ser construídas propositalmente para focar elétrons no grafeno como se cada junção atuasse como uma lente. São as chamadas lentes de Veselago (figura 5.4). Usando a conservação de momento do elétron ao longo da interface de uma junção p-n, demonstra-se que a junção deve atuar como uma lente convergente para elétrons incidentes [Figura 5.4(b)]. Apesar de prevista teoricamente, ainda não foram produzidos experimentos capazes de mostrar que junções p-n podem atuar como lentes de Veselago.

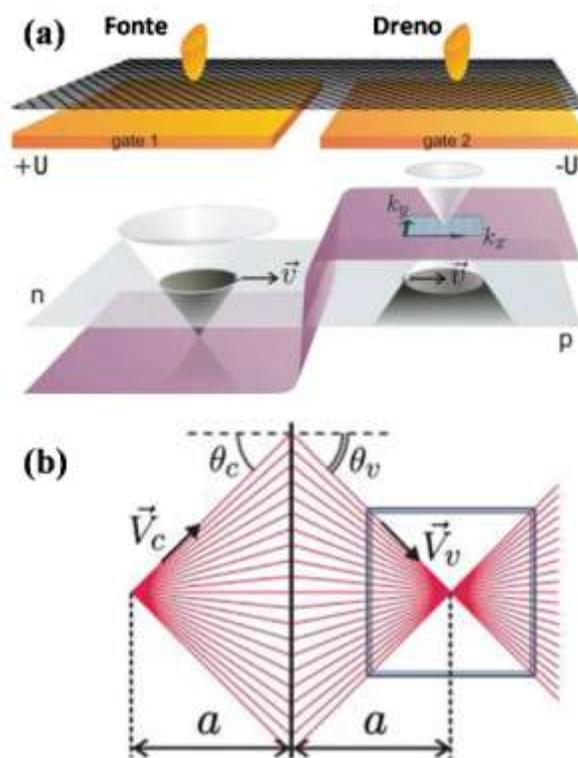


Figura 5. 4 - Lentes de Veselago²⁰. (a) Montagem experimental sugerida no artigo citado. A focalização dos elétrons se daria pela passagem das cargas de uma região tipo-n (p) para uma tipo-p (n). Na transmissão das cargas, o módulo do momento deve ser invertido. Um elétron com momento k no lado tipo n seria transmitido em forma de um buraco com momento $-k$. (b) Esquema geométrico dos feixes de elétrons (buracos) ao longo da junção.

5.4 PARADOXO DE KLEIN

Usando a semelhança do Hamiltoniano do grafeno nas proximidades do ponto de Dirac com o Hamiltoniano de partículas relativísticas, a comunidade científica tentou se alguns efeitos previstos pela eletrodinâmica quântica poderiam ser observados em grafeno. Um desses efeitos é o paradoxo de Klein²¹, que mostra que partículas relativísticas teriam probabilidade 1 de atravessar barreiras de potencial mais energéticas que as partículas e contendo larguras expressivas, o que tornariam o tunelamento previsto pela equação de Schödinger improvável.

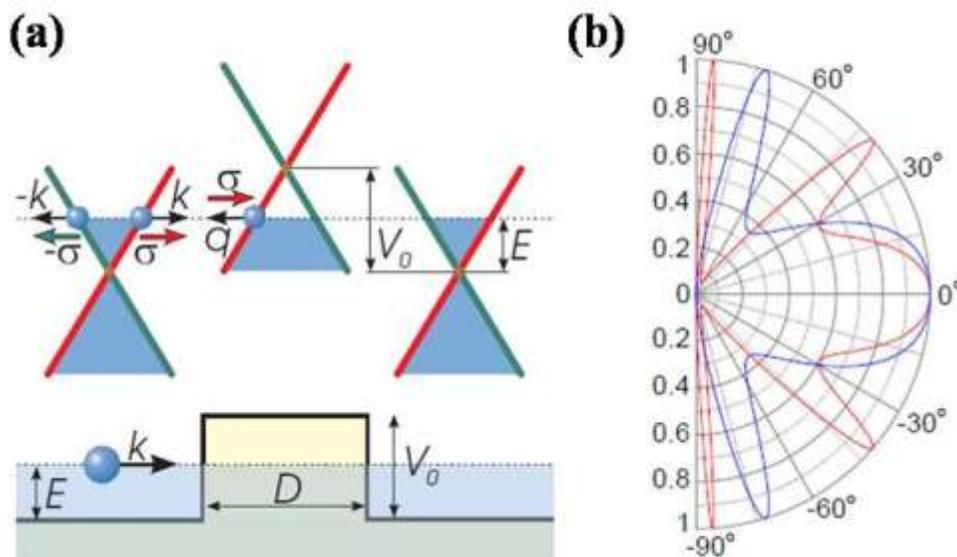


Figura 5.5 - Paradoxo de Klein em grafeno^{22, 23}. Esquema teórico de como devem ser construídas as barreiras de potencial no grafeno. Através da aplicação da tensão de gate, o quase nível de Fermi pode ser modificado formando junções p-n e consequentemente barreiras de energia. (b) Cálculo do coeficiente de transmissão de elétrons ao longo da barreira. Em vermelho, a probabilidade foi calculada para uma densidade de buracos de $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ e em azul para $3 \times 10^{12} \text{cm}^{-1}$ dentro da barreira.

A probabilidade de transmissão dos elétrons através de barreiras com diferentes energias e ângulos de incidência foi calculada por Katsnelson et. al.²³ e por Dragoman²². A figura 5.5(b), mostra em azul e vermelho os resultados teóricos, apresentando a dependência angular da probabilidade de transmissão dos elétrons em função da altura da barreira de potencial. As barreiras seriam criadas através da aplicação local de tensões de gate em diferentes magnitudes ao longo das amostras, como mostrado na figura 5.5(a). À esquerda e direita da barreira, o grafeno seria dopado tipo-n, e na parte central seria criada uma região tipo-p. A altura da barreira de energia seria dada pela diferença dos níveis de Fermi das regiões tipo-n e tipo-p. Em 2009, o grupo do prof. Philip Kim, da Universidade de

Columbia nos Estados Unidos, realizou um experimento semelhante a esse e verificou o paradoxo de Klein²⁴. De fato, o grafeno após 2004, passou a ser um dos materiais mais estudados na comunidade científica, apresentando uma rica fonte de inspiração para interessados em eletrodinâmica quântica e sistemas de baixa dimensionalidade.

5.5 O GRAFENO APLICÁVEL À INDÚSTRIA DE SEMICONDUTORES

Do ponto de vista tecnológico, o grafeno também apresenta muitas características interessantes. Sendo constituído por apenas uma camada atômica, ele foi patenteado para uso como condutor transparente de luz²⁵. Suas propriedades físicas ligadas ao transporte elétrico impressionam, com altas mobilidades elétricas para ambos os portadores (elétrons ou buracos), que podem chegar a ordens de $\mu \sim 100.000 \text{cm}^2/\text{V.s}^{26, 27}$. Altas mobilidades elétricas são interessantes por permitirem que as cargas se desloquem ao longo do material de forma balística, e portanto, sem dissipação de energia por efeito Joule. Porém, um obstáculo tecnológico ainda dificulta a sua aplicação na indústria eletrônica. Para se criar transistores que funcionem como válvulas, ligando e desligando circuitos eletrônicos ou fazendo chaves para o processamento de dados, é necessário que o grafeno tenha um “gap” de energia. Como vimos, ele é um semicondutor de gap nulo, onde a banda de condução toca a banda de valência nos pontos de Dirac¹⁸. Assim, grande parte do esforço atual na pesquisa em grafeno, concentra-se na criação de uma região proibida de energia na sua estrutura. Ou seja, torná-lo um semicondutor com gap não nulo.

Uma forma de realizar isso é criando nanofitas com larguras inferiores a 10nm^{28} , gerando um confinamento quântico forte o suficiente para a abertura de gap de energia mensurável, em temperatura ambiente. Caso as nanofitas tenham um baixo nível de defeitos, estima-se teoricamente que seja possível a fabricação de transistores onde o livre caminho dos elétrons fosse maior que o tamanho do dispositivo, ou seja: transistores balísticos²⁹⁻³¹.

5.6 NANOFITAS DE GRAFENO

Algumas propriedades físicas das nanofitas de grafeno dependem da cristalografia de suas bordas, que podem ser do tipo zigzag ou armchair¹⁸ (veja a figura 5.6). Qualquer borda, que não seja cristalograficamente perfeita, será composta por combinação de bordas armchair e zigzag. Entretanto, recentes estudos mostram ser possível experimentalmente reduzir a desordem dessas bordas³² ou reconstruí-las como zigzag³³. Se as bordas das nanofitas forem do tipo zigzag, mesmo em presença de

10% de defeitos, as nanofitas irão apresentar propriedades magnéticas, que permitiriam a construção de válvulas de spin com grafeno^{34, 35}.

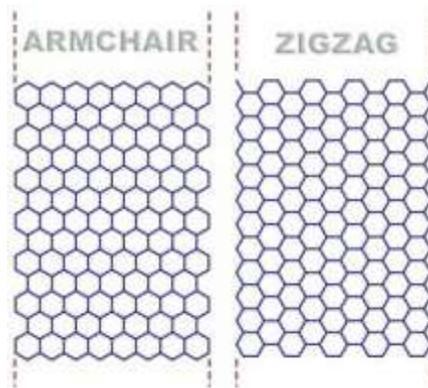


Figura 5.6 – Nanofitas de grafeno com bordas cristalográficas armchair e zigzag.

A figura 5.7.(a) mostra uma possível montagem experimental para construir válvulas de spin usando nanofitas de grafeno com bordas zigzag³⁴. A nanofita comporta-se como semicondutora existindo uma polarização anti-paralela ($\alpha e\beta$) de elétrons em suas bordas [figura 5.7(b)]. Em bordas opostas concentram-se elétrons com polarizações opostas de spin.

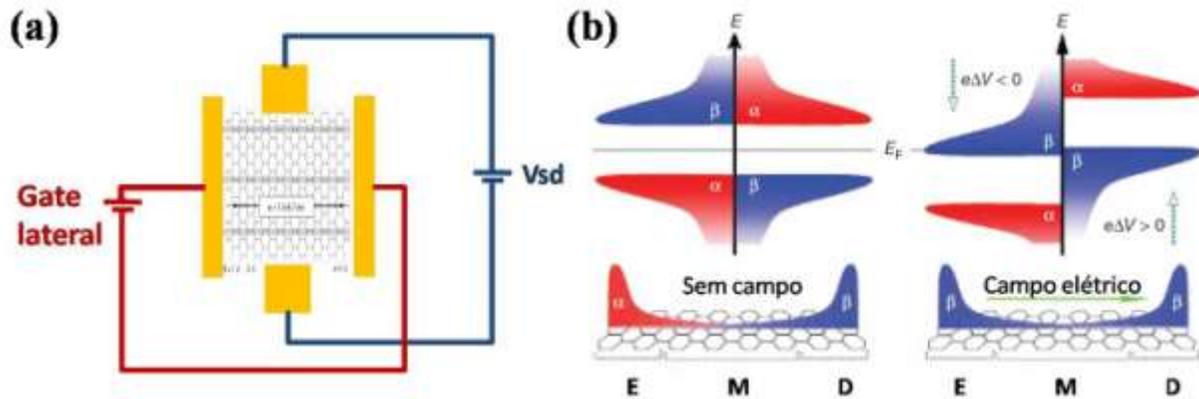


Figura 5.7 - Válvula de spin. (a) Montagem experimental de válvula de spin em grafeno. (b) Diagrama de bandas de nanofitas com bordas zigzag sobre ação de campo elétrico planar. A dependência da banda de energia com o campo elétrico transforma a nanofita semicondutora em metálica para uma dada polarização de spin³⁴.

A aplicação de campo elétrico lateral, entretanto, modifica o Hamiltoniano, que transforma a nanofita em metálica para uma polarização de spin (β) e a mantém semicondutora para a outra polarização de spin (α). Conseqüentemente, a corrente elétrica na nanofita passa a ter polarização

definida de spin (válvula de spin). A viabilização desse dispositivo está dependente da criação de tecnologias que permitam a fabricação de nanofitas de tamanhos suficientemente pequenos e com bordas cristalográficas.

As técnicas mais comuns de fabricação de nanofitas de grafeno são: corrosão do grafeno assistida por plasma³⁶, litografia por oxidação anódica³⁷ e métodos químicos³⁸, cada uma dessas técnicas com suas devidas peculiaridades. Na corrosão por plasma, foi possível medir pioneiramente a relação direta entre largura da nanofita e o gap de energia previsto teoricamente. Porém, esta técnica possui a desvantagem de produzir desordens nas bordas, o que reduz o livre caminho médio dos elétrons³⁶. Como consequência disso, a técnica de corrosão por plasma também não é adequada para estudar propriedades magnéticas das nanofitas ou o transporte balístico. O mesmo problema persiste na técnica de oxidação anódica. Por este método, as bordas continuam defeituosas e não se tem controle preciso da direção cristalográfica. Além disso, até o momento, não há resultados de fabricação de nanofitas com larguras inferiores a 10nm³⁷. Finalmente, os métodos químicos possuem a vantagem de produzir nanofitas com bordas orientadas e larguras menores que 10nm³⁸.

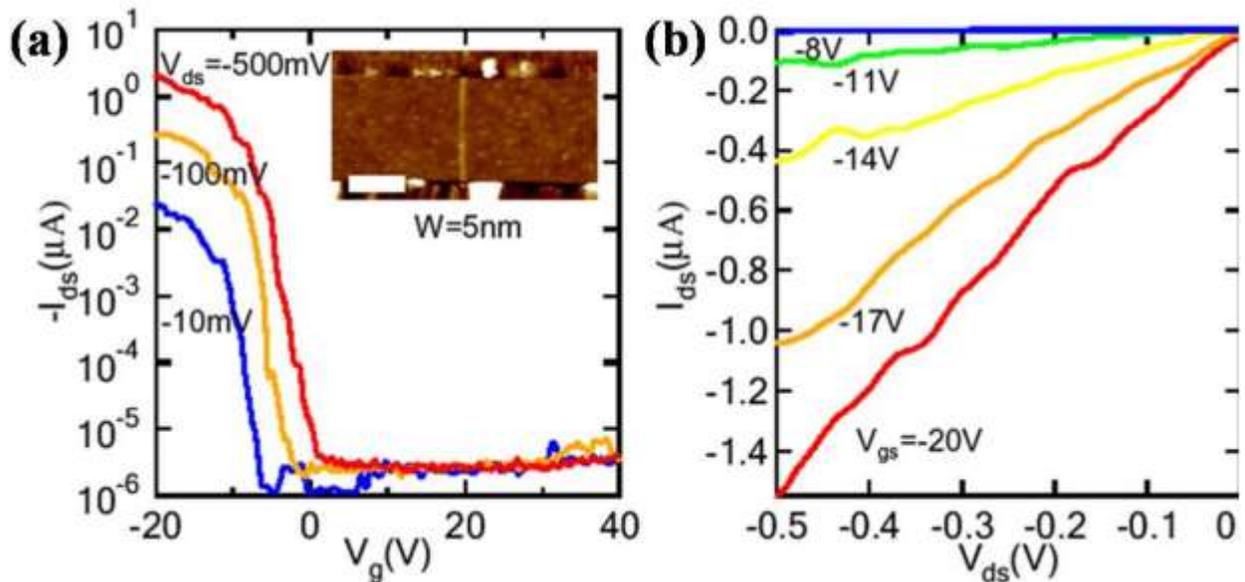


Figura 5. 8 - Transistor de efeito de campo com nanofita de 5nm de largura feita por processos químicos³⁸. (a) Efeito de campo ligando e desligando o transistor de efeito de campo em temperatura ambiente. Imagem de microscopia de força atômica com barra de escala de 100nm. (b) Curvas de correntes de Vsd para diferentes tensões de gate.

A figura 5.8 mostra um transistor de efeito de campo produzido com nanofita de 5nm de largura via método químico, onde o gap de energia foi estimado como uma constante dividida pela largura (w)

da nanofita [$E_g = \left(\frac{0.4}{w}\right) eV$]. Este trabalho, no entanto, não mostra uma forma de selecionar a quiralidade das bordas (armchair ou zigzag).

Nota-se que o trabalho de cortes anisotrópicos em grafeno é de grande interesse para a comunidade científica, por ser a única forma até o momento que permite a fabricação de nanofitas com larguras menores que 10nm e ao mesmo tempo que possam apresentar bordas perfeitamente zigzag.

A seguir apresentaremos um método de produzir cortes anisotrópicos em grafenos. Esse método foi desenvolvido no MIT (Massachusetts Institute of Technology) durante o período de doutorado sanduiche, de maio de 2008 a junho de 2009, sob orientação do professor Pablo Jarillo-Herrero.

Nesse processo, nanofitas com larguras menores que 10 nm, assim como figuras geométricas regulares formam-se naturalmente como decorrência das características dos cortes anisotrópicos em grafeno de uma única camada (SLG). Em SLG, os cortes seguem uma única direção cristalográfica, não produzem cruzamentos entre outros cortes e evitam interconectar cortes, formando assim as esperadas nanofitas. Medidas elétricas e de Raman dos grafenos antes e após os cortes mostraram que as principais características do grafeno são preservadas, indicando fortemente que há preservação de sua estrutura cristalina sem a ocorrência de defeitos significativos. A seguir descreveremos mais detalhadamente como essas nanoestruturas são produzidas, como ficam as características do grafeno depois do processo, quais cuidados são necessários para que os cortes ocorram e quais as implicações desse trabalho para próximos experimentos.

5.7 RESULTADOS DE CORTES ANISOTRÓPICOS EM GRAFENO

Os cortes anisotrópicos em SLG ocorrem através da reação de hidrogenação do grafeno catalisada por nanopartículas de níquel (Ni), como ilustrado na figura 5.9. Os átomos de carbono são capturados pelas nanopartículas de Ni, reagem com H₂ e produzem metano. Através desse processo, as nanopartículas se deslocam na folha de grafeno, seguindo uma única direção cristalográfica e formando cortes anisotrópicos, como será apresentado a seguir.

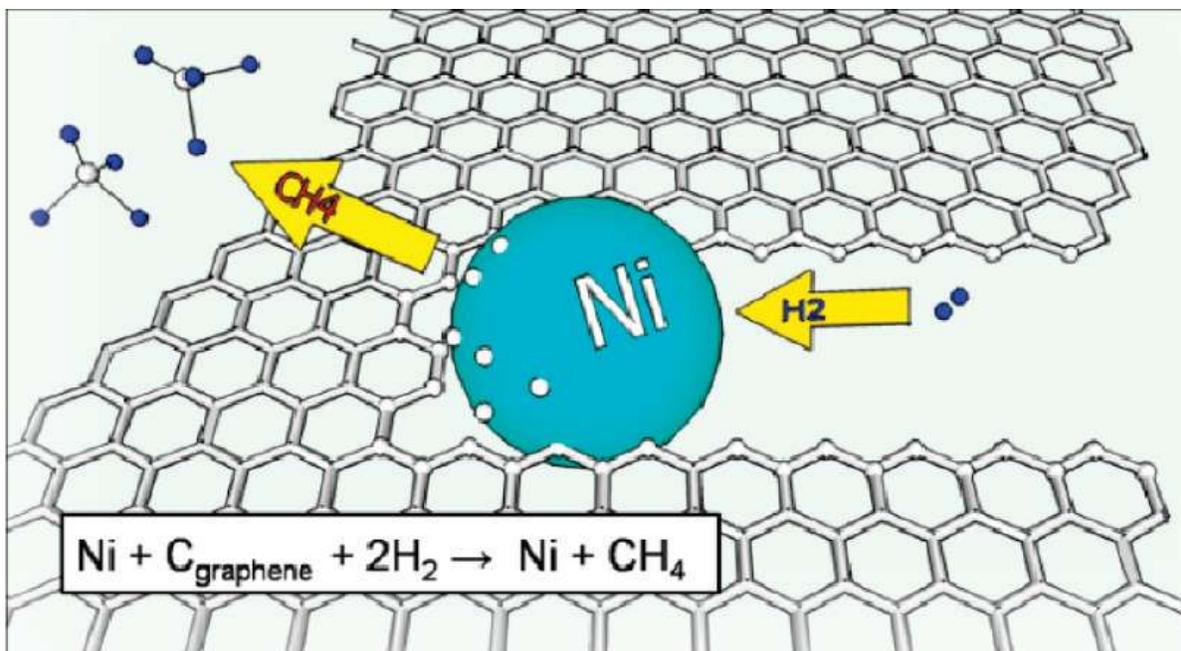


Figura 5. 9 - Desenho de uma partícula de níquel (Ni) cortando uma folha de carbono. As partículas de Ni capturam carbono da rede do grafeno, reagem com H₂ gasoso e catalisam a formação de CH₄. Em anexo existe um resumo da reação química envolvida.

5.7.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O CORTE

A criação dos cortes anisotrópicos (“etching”) requer uma série de etapas de limpeza. Antes mesmo de depositar os grafenos no substrato, é necessário limpá-lo e expô-lo à luz UV por 5min para tornar sua superfície hidrofílica³⁹. Nos substratos limpos, depois de expostos ao UV, os grafenos são depositados pelo processo de esfoliação descrito por Geim⁷ usando fita “durex” e identificados por combinação de microscopia óptica, microscopia de força atômica (altura típica de 0,8nm), e por espectroscopia Raman. Em medidas de espectroscopia Raman, confirmamos seguramente a presença de grafeno através da análise da banda G' (ou 2D) localizada em 2700cm^{-1} , pois para uma única camada a banda G' deve ter a forma de uma única lorentziana⁴⁰, enquanto para flocos com mais de uma camada de grafeno, ela é formada por combinações de mais lorentzianas. Depois da identificação dos grafenos um último processo de limpeza precisa ser realizado para remover resíduos de cola provenientes do processo de esfoliação.

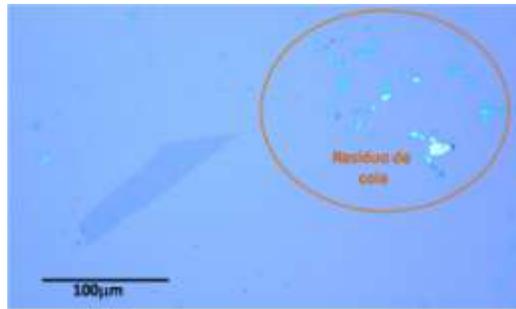
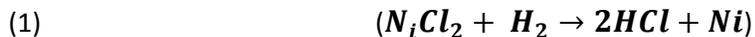


Figura 5. 10 - Imagem óptica de grafeno e resíduos de cola.

A figura 5.10 mostra como os flocos de SLG aparecem nas imagens ópticas, contendo contaminação de cola proveniente da fita usada para esfoliar os grafites (região circulada em vermelho). Como ficará claro a seguir, os resíduos orgânicos devem ser extraídos para que os cortes em SLG possam ser realizados. Dois processos podem ser usados para limpar esses resíduos. Caso a cola seja solúvel em acetona, a amostra pode ser limpa em acetona e álcool isopropílico e depois seca com sopro de N_2 . Caso a cola não seja solúvel, será necessário aplicar às amostras um tratamento de temperatura em atmosfera adequada. Usamos colocá-las em fluxo de argônio com hidrogênio (850:150) sccm por 15 min à temperatura de $500^\circ C$, sempre aquecendo e resfriando as amostras a taxas de $50^\circ C/min$ para evitar fortes variações de temperatura. Depois desse processo nenhum resíduo de cola deve ser observado. Após a limpeza as amostras estão apropriadas para a produção de nanopartículas de Ni e execução dos cortes.

As nanopartículas de Ni são produzidas por uma solução aquosa de $NiCl_2$ (2,4mg/mL). A solução é depositada homogeneamente sobre o “wafer” de silício com o auxílio de um “spinner”. Gotas dela são pingadas sobre o substrato até cobrir completamente sua superfície, em seguida o “spinner” é acelerado de zero RPM até 1800 RPM (à taxa de 100RPM/s) e mantido nessa velocidade por 60s. Durante a secagem do filme, observam-se franjas de interferências no filme líquido sobre a amostra. A secagem fica completa quando as amostras são colocadas em chapa quente ($90^\circ C$) por 10 min.

Os cortes são realizados em seguida, introduzindo-se as amostras em um CVD com fluxo de (850:150) $Ar:H_2$ e seguindo duas etapas de aquecimento. A primeira é feita a $500^\circ C$ por 20min para produzir as nanopartículas de Ni e em seguida é feito o “etching” a $1000^\circ C$ por 25min. Os melhores resultados foram obtidos para amostras aquecidas e resfriadas lentamente ($50^\circ C/min$). Os dois estágios de temperaturas ($500^\circ C$ e $1000^\circ C$) são fundamentais para ativar os cortes anisotrópicos em SLG. Em $500^\circ C$ o cloreto de níquel se reduz para níquel puro, como pode ser visto pela reação abaixo:



Após essa primeira etapa de temperatura, as ilhas de NiCl₂ se transformam em ilhas de Ni, ao mesmo tempo que o NiCl₂ que estava atômicamente distribuído no substrato, se agrega formando nanopartículas de Ni. Na outra etapa de mais alta temperatura (1000°C), as nanopartículas de Ni cortam as folhas de grafeno através da reação catalítica de hidrogenação de carbono⁴¹ (RCH) ilustrado pela figura 5.9. Os átomos de carbono do grafeno que encontram a nanopartícula são dissociados para dentro das nanopartículas. Como introduzimos H₂ dentro do CVD esses átomos reagem com o H₂ formando metano (CH₄) e sendo liberados como gases (veja figura 5.9). Em resumo, o carbono do grafeno é transformado em metano através das nanopartículas de Ni. Essa é exatamente a reação inversa usada para a fabricação de nanotubos de carbono(CNT)^{3, 42}, e por essa razão, existem alguns truques nesse processo que devem ser usados para não ativar o crescimento de CNT. Em caso de contaminação com orgânicos, serão produzidos gases como o metano através da reação dos contaminantes com hidrogênio. Como será explicado a seguir, esses gases interferem nas condições necessárias para realizar os cortes, e leva o sistema a produzir nanotubos de carbono. Antes de mostrarmos os resultados do processo de cortes, vamos discutir a importância da concentração de níquel e da limpeza dos substratos para o sucesso da produção de cortes cristalográficos.

5.7.2 ILHAS DE NI E SUA IMPORTÂNCIA PARA A CORROSÃO DE GRAFENO

Como foi mencionado acima, as nanopartículas de Ni são produzidas através da redução do sal de cloreto de níquel (NiCl₂) homogeneamente depositado sobre toda a superfície da amostra. Existem alguns segredos na preparação das nanopartículas de Ni, pois a presença de ilhas de Ni fora dos grafenos tem um papel decisivo no processo, controlando a quantidade de carbono da atmosfera do CVD. O diagrama de fases entre C e Ni da figura 5.11 mostra a existência de apenas duas fases entre esses materiais, sobre alta concentração de Ni. Em branco e à esquerda, temos uma fase binária composta por C (grafite) mais Ni metálico. Esta fase descreve o crescimento de nanotubos de carbono, pois é uma região de supersaturação, onde qualquer carbono absorvido é expelido pelas nanopartículas. Por outro lado, se analisarmos a direita do diagrama, mostrado na cor azul, podemos entender o processo de realizar cortes no grafite (ou grafeno). Se uma partícula permanecer nesse lado do diagrama de fases, ela poderá absorver carbono sem que este seja expelido. O grande truque para que o processo de corte aconteça em SLG é manter as partículas na região de não saturação do diagrama de fases (região azul). Obviamente existem dificuldades em se fazer isso. Essas dificuldades se devem ao

fato do próprio processo de corte ser uma fábrica de metano (equação de hidrogenação da figura 5.10), e de que as partículas que cortam o grafeno são muito pequenas ($d < 10\text{nm}$) e tornam-se facilmente saturadas ao capturarem metano. Todos os cuidados de limpeza que tentam extrair ao máximo a matéria orgânica do substrato são, portanto, procedimentos que visam evitar a supersaturação das nanopartículas.

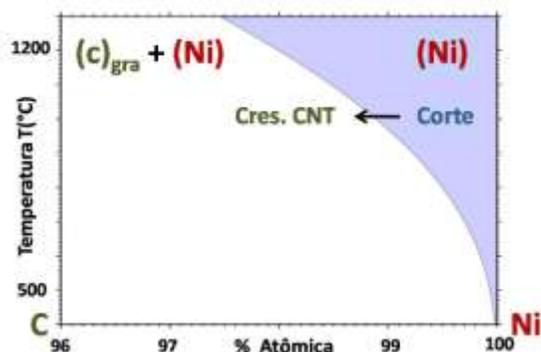


Figura 5. 11 - Diagrama de fases C-Ni⁴³. A região azul descreve uma única fase composta por Ni metálico (FCC) com carbono intersticial. Nanopartículas pequenas que pertençam a essa fase podem cortar as folhas de grafeno. A fase branca mostra a região de supersaturação das nanopartículas de Ni. Esta fase é binária, sendo formada por Ni metálico (FCC) e carbono grafite (ou nanotubo ou grafeno).

Através da nossa investigação sobre o mecanismo de corte de grafenos, conseguimos demonstrar que se a concentração de Ni for pequena (menor que 1mg/mL), ou houver resíduos de cola na amostra, o processo de corte resulta no crescimento de nanotubos de carbono e cortes em grafite, onde partículas grandes não serão supersaturadas. As imagens de SEM mostradas na figura 5.12 exemplificam alguns desses resultados. Não somente nos grafites (grafenos) como também ao longo de todo o substrato podemos perceber que há o crescimento de nanotubos de carbono. Isso acontece sempre que a concentração de carbono nas nanopartículas ultrapassa o limite de supersaturação (seta mostrada na figura 5.11). De forma semelhante, quando existem resíduos de cola nas amostras, eles evaporam devido à alta temperatura e reagem com o H_2 produzindo gases compostos de carbono. Esses gases são absorvidos pelas nanopartículas, ocorrendo um processo de supersaturação e conseqüente formação de nanotubos. Infelizmente isso pode acontecer mesmo que as amostras estejam limpas, pois como os cortes em grafenos são produzidos por nanopartículas da ordem de 4 a 5 nm, uma pequena concentração de metano pode supersaturá-las. Uma solução para esse problema é a criação de drenos de metano na amostra.

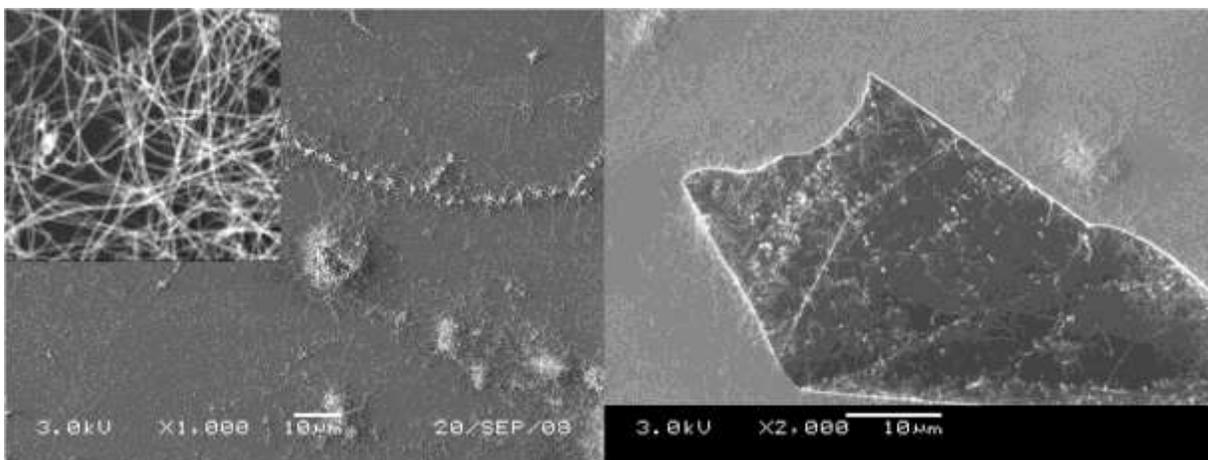


Figura 5. 12 - Imagens de SEM mostrando o crescimento de nanotubos de carbono catalisados por partículas de Ni.

Os drenos para o gás metano foram criados aumentando a concentração de Ni na solução aquosa. Dessa forma pudemos observar que o excedente de Ni se agrupa em ilhas maiores sobre o substrato. Essas ilhas não estão, em sua maioria, ligadas a grafites ou grafenos e atuam apenas capturando gases com carbono da atmosfera interior do CVD. Isso faz com que o metano gerado pelo processo de corte dos grafenos fique retido nas ilhas maiores de Ni. Conseqüentemente, a concentração de metano dentro do CVD permanece em níveis inferiores ao necessário para supersaturar as nanopartículas.

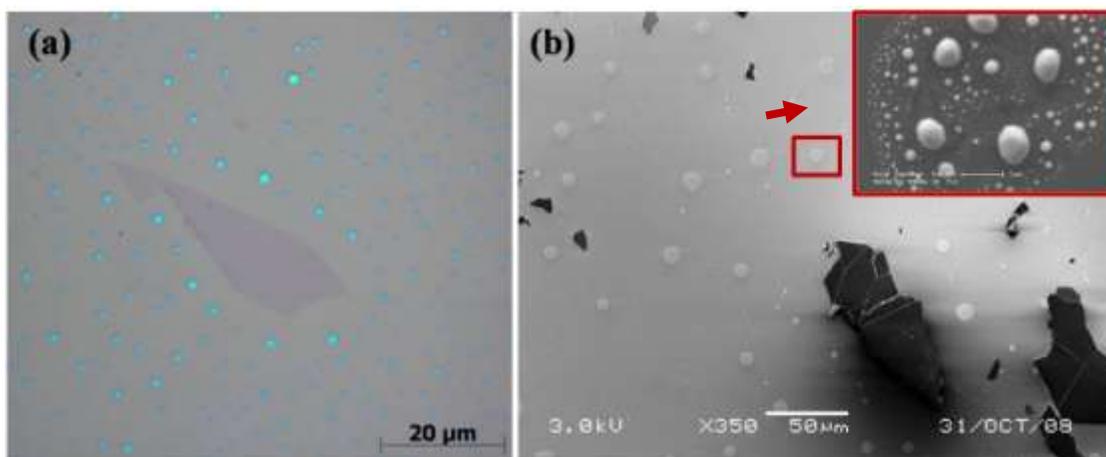


Figura 5. 13 - Ilhas de Níquel (cloreto de Níquel). (a) Imagem ótica de grafeno com ilhas de cloreto de níquel (em azul) antes da formação de nanopartículas. (b) Imagens de SEM das ilhas de níquel (após aquecimento em 500°C).

A figura 5.13(a) mostra um floco de SLG em um substrato com ilhas de Ni. Cada uma das bolas azuis da imagem é um “cluster” de partículas de Ni como mostrado na figura 5.13(b). Diferentemente das imagens da figura 5.12, não foi observada a presença de nanotubos de carbono nessas amostras. A cor das ilhas de Ni após a execução do processo de corte é um indicativo importante para saber se o

corte em SLG aconteceu ou se houve crescimento de nanotubos de carbono. Quando crescem CNTs, as ilhas de Ni tendem a ficar escurecidas devido à absorção de grandes quantidades de carbono. Esta análise é um bom indicativo para verificar se as condições estão ideais para a fabricação de cortes cristalográficos no grafeno (figura 5.14).

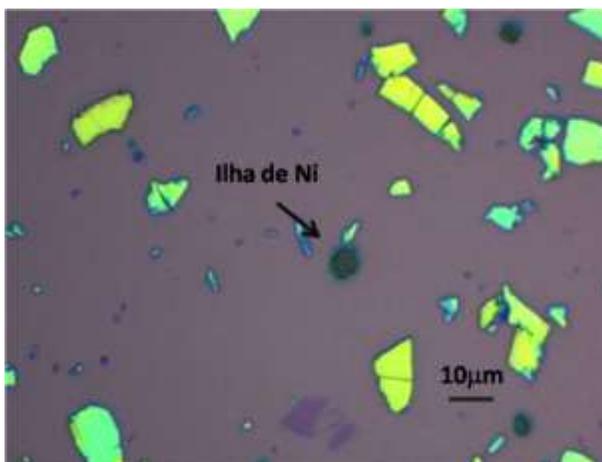


Figura 5. 14 - Ilhas de Ni em uma amostra onde aconteceu o crescimento de nanotubos de carbono

5.7.3 ANÁLISE E DISCUSSÃO SOBRE CORTES ANISOTRÓPICOS EM GRAFENO E GRAFITE

Os cortes produzidos pela reação de hidrogenação catalítica formam um mosaico de trincheiras cristalograficamente orientadas sobre os grafenos, como pode ser observado nas imagens de AFM das figuras 5.15(b)-(d). Os cortes provêm das nanopartículas que nucleiam preferencialmente nas bordas das folhas de grafeno e difundem cortando os grafenos numa direção preferencial. Em seu caminho, as nanopartículas de Ni seguem direções retas e sofrem reflexões e desvios sempre mantendo ângulos bem definidos de 60° e 120° , que preservam a cristalografia dos cortes [Figura 5.15(a)]. Como pode ser visto na figura 5.16, no caso de SLG as reflexões dos cortes em ângulos de 60° e 120° preservam a quiralidade das bordas, indicando que, em quase sua totalidade, os cortes têm a mesma direção cristalográfica. Uma característica surpreendente desses cortes é de suas reflexões ocorrerem sem haver conexões com os cortes vizinhos, gerando “constrictions” ou nanofitas nas reflexões [figuras 5.16(a) e (b)]. É ainda importante notar que as reflexões entre os cortes acontecem preferencialmente em distâncias pequenas, gerando nanofitas cristalográficas de larguras menores que 10nm. Esse resultado foi observado em todas as imagens de alta resolução de AFM em que foi possível ver com clareza os cortes durante as reflexões.

A figura 5.16 mostra a formação de “constrictions” e nanofitas cristalográficas criadas por nanopartículas que refletem em ângulos de 120° ou por duas reflexões de 60° . Podemos observar em (a), a formação de uma nanofita por duas reflexões de 60° provenientes de uma nanopartícula. Após a primeira reflexão, a nanopartícula segue uma trajetória reta e paralela ao corte já presente, formando uma nanofita de largura sub-10nm, até que uma outra reflexão ocorre, alterando seu caminho.

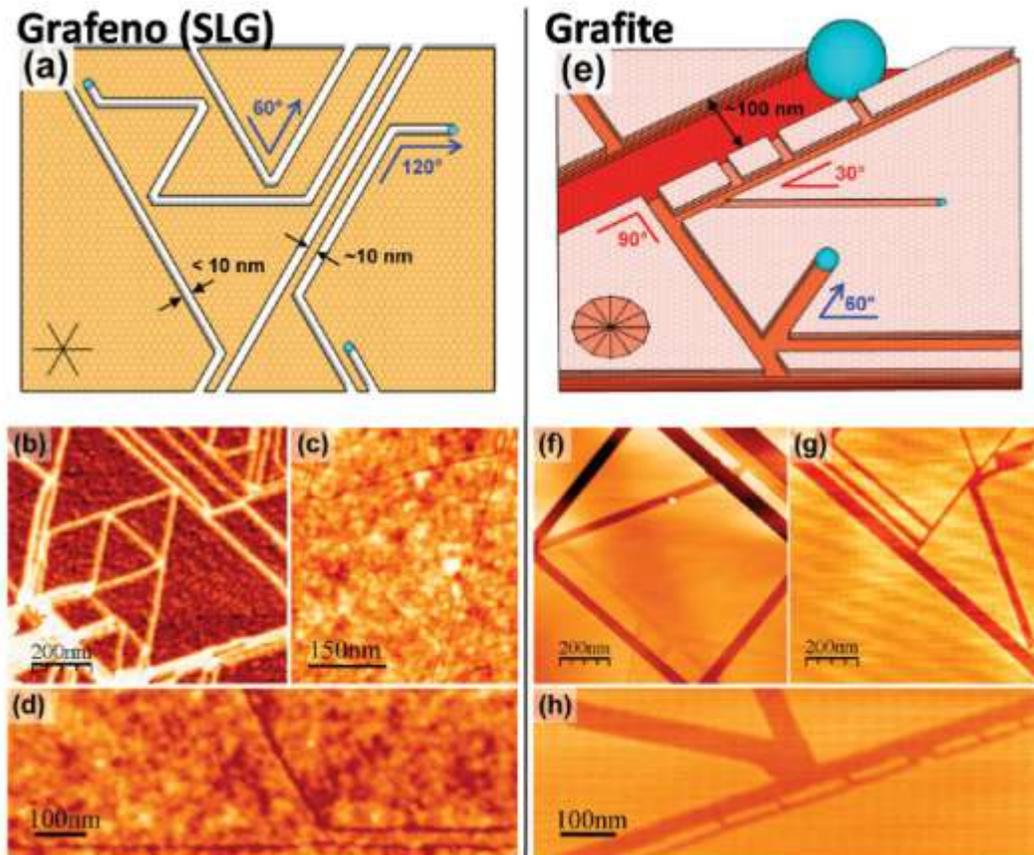


Figura 5. 15 - Comparação de cortes em grafenos (SLG) e grafites. (a) Esquema mostrando as principais características de cortes cristalográficos em SLG. A quiralidade dos cortes é preservada pela existência apenas de reflexões em ângulos de 60° e 120° . Os cortes evitam se conectar, formando nanoestruturas geométricas separadas por “constrictions” ou nanofitas com larguras inferiores a 10nm. (b) Imagem de fase de AFM mostrando a produção de nanoestruturas geométricas em SLG. Alguns detalhes das imagens não podem ser observados pelas imagens de fase. Nesse caso, foi feita uma saturação do brilho, perdendo informações referentes à separação dos cortes ou ao seu não cruzamento. (c) Imagens de altura de AFM mostrando triângulo equilátero conectado com regiões adjacentes por “constrictions” e nanofitas. (d) Imagem de altura de AFM mostrando claramente que os cortes evitam se conectar, deixando sempre nanofitas entre cortes vizinhos. (e) Esquema com as principais características de cortes em grafites ou poucas camadas de grafeno “few layer graphene”. Não existe preferência nas direções cristalográficas dos cortes. Reflexões ou mudanças de direções dos cortes em 30° , 90° e 150° acontecem, obrigando a mudança de direção cristalográfica. Além disso, observamos cortes e reflexões em todos os ângulos múltiplos de 30° sem nenhuma preferência, e os cortes são formados por nanopartículas de tamanhos variados (10 a 100nm). São também formadas figuras geométricas desconectadas, através de cortes que se cruzam, deixando um mosaico de figuras não interligadas. (f-h) imagens de altura de AFM mostrando amostras com as características mencionadas na figura (e).

A figura 5.16(b) mostra a formação de uma “constriction” pela reflexão única de uma nanopartícula em um ângulo de 60°. Em ambos os casos são deixadas regiões adjacentes que podem ser usadas para produzir contatos metálicos e medir as estruturas quase 1D (“constriction” e nanofita). Note que ambas as estruturas têm uma direção confinada e outra longa, sendo portanto, estruturas quase 1D.

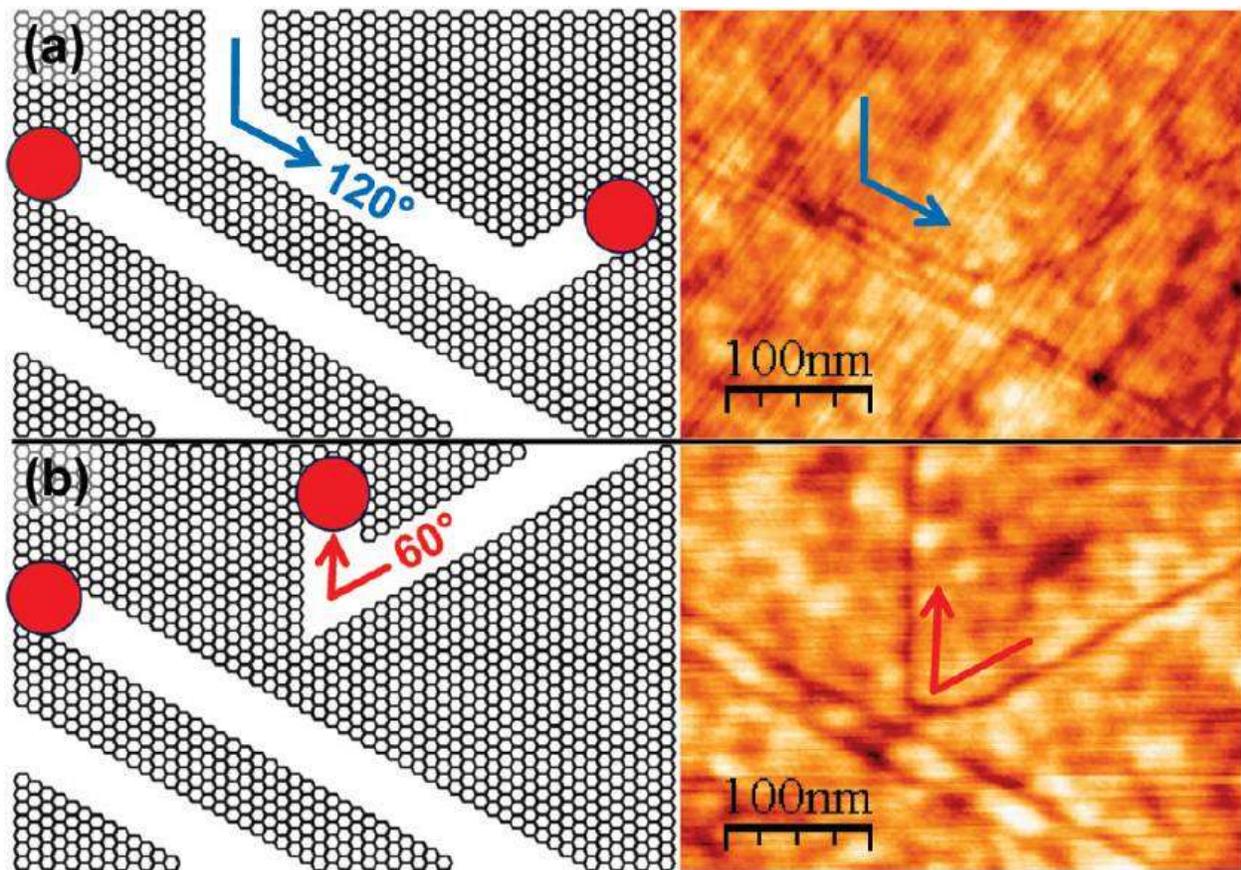


Figura 5. 16 - Criação de nanofitas cristalograficamente orientadas. (a) Formação de nanofitas por duas reflexões consecutivas de 120°. (b) Formação de “constriction” pela simples reflexão de uma nanopartícula ao aproximar-se de um corte existente.

Tanto as características dos cortes cristalográficos em uma única direção quanto a formação de nanofitas por reflexões à distancia, ocorrem unicamente em SLG, embora nenhuma explicação para esse fenômeno tenha sido apresentada até o momento.. Por exemplo, a figura 5.15(e)-(h), mostra que, em grafite, é comum observar cortes se cruzando em ângulos de 30°, 90° e 150°, demonstrando a existência de mais de uma orientação cristalográfica. Contudo, a reflexão das nanopartículas evitando interconectar cortes vizinhos (o que favorece o surgimento de nanofitas cristalográficas) não é observado em⁴⁴. Para estudar mais a fundo essas observações, fizemos uma estatística através da

contagem do número de vezes que as nanopartículas defletiam ou refletiam. Nessa estatística, medimos apenas os eventos dos quais pudemos identificar precisamente os cortes. A análise foi feita em mais de 200 cortes em 10 amostras diferentes (figura 5.17).

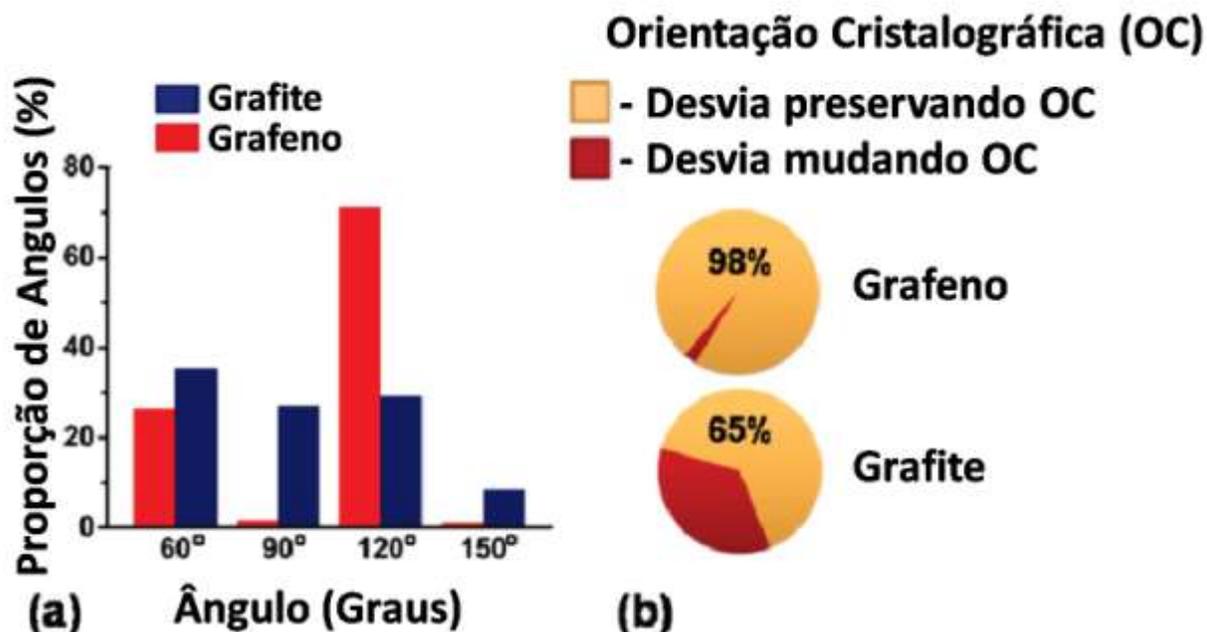


Figura 5. 17 - Estatística de ângulos formados por desvios ao longo de cortes em grafenos e grafites. (a) Distribuição de ângulos formados por desvios. (b) Proporção de desvios que preservam a orientação cristalográfica dos cortes. Cortes que formam ângulos de 60° e 120° têm a mesma orientação cristalográfica. Cortes em ângulos de 90° e 150° têm diferentes orientações cristalográficas e consequentemente diferentes quiralidades nas bordas.

Pela contagem dos desvios nos caminhos dos cortes, verificamos que mudanças em 90° e 150°, que correspondem a mudanças na direção cristalográfica dos cortes, são comuns em grafites e extremamente raros em grafenos. Em SLG, 98% dos casos observados são ângulos de 60° ou 120° [Figura 5.17(b)]. Em outras palavras, a direção cristalográfica dos cortes, bem como a quiralidade das bordas, é sempre a mesma para todos os cortes. Nas raras vezes em que vimos desvios em 90° ou 150°, estes desvios eram instáveis, ou seja, os cortes desviavam nesses ângulos, mas logo em seguida retornavam para a orientação cristalográfica anterior. Essa é a mais forte evidência de que os cortes em SLG ocorrem favoravelmente em uma única direção cristalográfica.

Recentes experimentos realizados pelo grupo do professor Pablo, levam à conclusão de que as bordas são zigzag, o que está de acordo com trabalhos da década de oitenta que observaram pequenas nanopartículas cortarem grafite na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ^{41, 45}, culminando na formação de bordas zigzag, e que também estão de acordo com cálculos de *ab initio* que afirmam que a remoção de átomos na direção

armchair é energeticamente favorável. Isto é, cortando nessa direção, as partículas formam bordas em zigzag⁴⁶. Nós imaginamos que a quiralidade das bordas pode estar relacionada ao fato de que as nanopartículas não cortam o grafeno até encontrarem outros cortes. As forças Coulombianas entre elétrons nas bordas zigzag do grafeno (onde existe mais alta densidade de estados⁴⁷) e as nanopartículas (carregadas devido à diferença de função trabalho do grafeno e Ni) podem ser responsáveis por desviar as nanopartículas antes que elas interconectem cortes já existentes. Porém, não realizamos os cálculos para provar esse efeito por fugir do propósito principal do nosso trabalho que é a produção de nanoestruturas para estudá-las por medidas de transporte elétrico.

A última diferença entre os cortes em grafenos e em grafites está relacionada à suas larguras. Em grafites, estas larguras vão de 10nm até micrômetros. Estimamos que a razão para essa discrepância de valores se deva ao fato de que em grafites de muitas camadas, as partículas formadas nas suas bordas podem possuir vários tamanhos distintos. As bordas dos grafites (grafenos) são regiões que favorecem a nucleação heterogênea, e como os grafites tem alturas maiores, as partículas formadas podem também ser maiores. As medidas feitas por AFM mostram que as nanopartículas em grafeno têm, em media, tamanhos de (4 ± 2) nm, o que é consistente com as larguras observadas dos cortes. Já nos grafites, não observamos uma homogeneidade, encontrando partículas de poucos nanômetros até micrômetros de altura.

5.7.4 QUALIDADE DOS GRAFENOS APÓS OS CORTES

É importante investigar a qualidade do grafeno após ser submetido às condições de altas temperaturas para realizar os cortes. A manutenção da estrutura cristalina e das propriedades eletrônicas do grafeno é fundamental para que o método possa ser usado em estudos de fenômenos de transporte elétrico. Para determinar a qualidade dos grafenos depois do processo de cortes, nós realizamos medidas de espectroscopia Raman e medidas elétricas a temperatura ambiente.

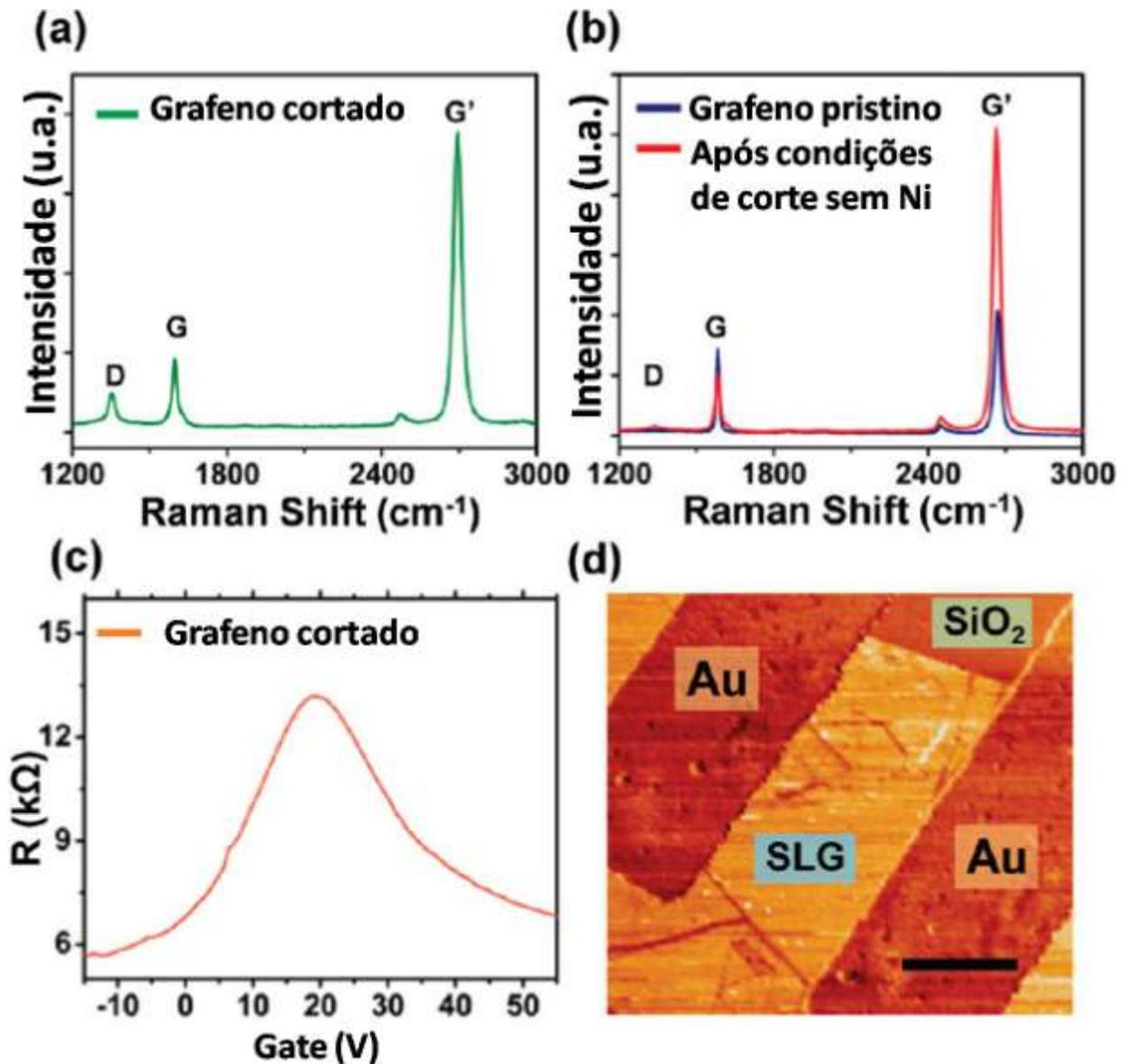


Figura 5. 18 - Medidas de espectro Raman com luz incidente de 532nm e potência de 2mW. (a) Deslocamento Raman para SLG após a realização dos cortes. O pico D centrado em 1350cm^{-1} é proporcional aos defeitos ou dopagens na estrutura cristalina do grafeno. (b) Deslocamento Raman de SLG natural (azul) e em SLG depois de ser submetido às condições de temperatura e gases do corte sem existência de partículas catalisadoras (vermelho). (c) Resistência VS tensão de Gate em folha de grafeno com cortes. A medida mostra a preservação do pico de Dirac característico do Hamiltoniano do grafeno próximo dos pontos $K(K')$. (d) Medida de fase de AFM em grafeno cortado com os eletrodos usados na medida de figura 5.18(c). Barra de escala de $1\mu\text{m}$.

A figura 5.18(b), linha azul, mostra o espectro de Raman típico de SLG natural (“pristine”) com a identificação dos picos⁴⁸⁻⁵⁰: G em 1580cm^{-1} e G’ (também chamado de 2D) em 2700cm^{-1} . A principal diferença do Raman em SLG antes e depois dos cortes é a presença de banda D centrada em 1350cm^{-1} [Figura 5.18(a)]. O pico D é proveniente de quebras de simetrias do cristal, sendo observado nas bordas

armchair, ou devido à existência de vacâncias, defeitos ou presença de moléculas adsorvidas no SLG⁵⁰⁻⁵³. Apenas com a medida de Raman, não é possível identificar a origem do pico D. Para determinarmos se as condições de altas temperaturas (1000°C) em atmosfera com H₂ são nocivas ao grafeno, simulamos os cortes sem a presença de partículas de Ni. A Figura 5.18(b) mostra as medidas de Raman antes (linha azul) e depois das condições dos cortes (linha vermelha), sem a presença do pico D. Esse resultado indica que as condições de temperatura e atmosfera reativa dentro do CVD não são responsáveis pela banda D observada na figura 5.18(a), pois a banda D verificada após os cortes, possui uma intensidade de mais de uma ordem de magnitude maior que a observada na simulação de corte. Ainda visando verificar a qualidade do grafeno após os cortes, realizamos medidas de transporte elétrico em amostras cortadas de SLG e obtivemos resultados idênticos a grafenos não modificados. Dois contatos foram produzidos sobre SLG com baixa densidade de cortes de modo a estarem interligados por flocos de SLG [figura 5.18(d)] medidas da variação de sua resistência em função da tensão de gate foram realizadas. Observamos a presença do pico de Dirac idêntico ao obtido em amostras de grafeno não modificado¹⁸. Da combinação de Raman com medidas elétricas, estimamos que o processo de corte cria nanofitas cristalográficas e mantém intactas as propriedades eletrônicas do grafeno. Esse trabalho abre portas para a viabilização de estudos em física de estruturas cristalograficamente orientadas de grafeno como nanofitas, pontos quânticos e estruturas geométricas regulares.

5.8 CONCLUSÃO

Em resumo, este trabalho mostra uma forma viável de se produzir nanofitas e outras nanoestruturas cristalográficas em grafeno. As características cristalinas do grafeno, que são responsáveis por sua estrutura de bandas, são preservadas. Estimamos que essa técnica permita a fabricação e medida de propriedades magnéticas em nanofitas de grafeno e viabilize o estudo experimental de fitas com bordas cristalográficas.

REFERÊNCIAS

- 1 F. Diederich and C. Thilgen, *Science* **271**, 317 (1996).
- 2 J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, et al., *Science* **280**, 1253 (1998).
- 3 E. F. Kukovitsky, S. G. L'Vov, and N. A. Sainov, *Chemical Physics Letters* **317**, 65 (2000).
- 4 T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, et al., *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 2794 (2000).
- 5 V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and R. J. Hemley, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **82**, 231 (2002).
- 6 A. J. Vanbommel, J. E. Crombeen, and A. Vantooren, *Surface Science* **48**, 463 (1975).
- 7 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, et al., *Science* **306**, 666 (2004).
- 8 A. Reina, S. Thiele, X. T. Jia, et al., *Nano Research* **2**, 509 (2009).
- 9 A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, et al., *Nano Letters* **9**, 30 (2009).
- 10 S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, et al., *Nature Materials* **6**, 770 (2007).
- 11 P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter, *Nature Materials* **7**, 406 (2008).
- 12 A. P. M. Barboza, in *Physics (Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008)*, Vol. Master, p. 76.
- 13 **M. H. D. Guimarães**, in *physics (Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010)*, Vol. Master.
- 14 A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, et al., *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- 15 P. R. Wallace, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- 16 J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Physical Review* **109**, 272 (1958).
- 17 R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, in *Imperial College Press, London, 1998*.
- 18 A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- 19 A. Tselik.
- 20 V. V. Cheianov, V. Fal'ko, and B. L. Altshuler, *Science* **315**, 1252 (2007).
- 21 A. I. Nikishov, *Nuclear Physics B* **21**, 346 (1970).
- 22 D. Dragoman, *Physica Scripta* **79**, 015003 (2009).
- 23 M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nature Physics* **2**, 620 (2006).
- 24 A. F. Young and P. Kim, *Nature Physics* **5**, 222 (2009).
- 25 *United States of America*.
- 26 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, et al., *Physical Review Letters* **101** (2008).
- 27 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, et al., *Solid State Communications* **146**, 351 (2008).
- 28 Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Physical Review Letters* **97**, 216803 (2006).
- 29 B. Obradovic, R. Kotlyar, F. Heinz, et al., *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- 30 D. A. Areshkin, D. Gunlycke, and C. T. White, *Nano Letters* **7**, 204 (2007).
- 31 G. C. Liang, N. Neophytou, D. E. Nikonov, et al., *Ieee Transactions on Electron Devices* **54**, 677 (2007).
- 32 X. T. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, et al., *Science* **323**, 1701 (2009).
- 33 P. Nemes-Incze, G. Magda, K. Kamaras, et al., *Nano Research* **3**, 110 (2010).
- 34 Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **444**, 347 (2006).
- 35 W. Y. Kim and K. S. Kim, *Nature Nanotechnology* **3**, 408 (2008).
- 36 M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, et al., *Physical Review Letters* **98** (2007).
- 37 S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, et al., *Applied Physics Letters* **94** (2009).
- 38 X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang, et al., *Science* **319**, 1229 (2008).
- 39 X. H. Lin, G. L. Liao, Z. R. Tang, et al., *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems* **15**, 317 (2009).
- 40 A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, et al., *Physical Review Letters* **97**, 187401 (2006).

41 P. J. Goethel and R. T. Yang, *Journal of Catalysis* **108**, 356 (1987).
42 H. Kanzow and A. Ding, *Physical Review B* **60**, 11180 (1999).
43 A. A. P. D. Center, edited by P. Villars.
44 S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, et al., *Nano Letters* **8**, 1912 (2008).
45 C. W. Keep, S. Terry, and M. Wells, *Journal of Catalysis* **66**, 451 (1980).
46 L. Ci, Z. P. Xu, L. L. Wang, et al., *Nano Research* **1**, 116 (2008).
47 M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, et al., *Journal of the Physical Society of Japan* **65**, 1920
(1996).
48 A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, et al., *Physical Review Letters* **97** (2006).
49 F. Tuinstra and J. L. Koenig, *Journal of Chemical Physics* **53**, 1126 (1970).
50 A. C. Ferrari, *Solid State Communications* **143**, 47 (2007).
51 L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, et al., *Physical Review Letters* **93** (2004).
52 D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, et al., *Science* **323**, 610 (2009).
53 R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza, et al., *Physical Review Letters* **88**, 027401 (2002).