

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

EDUARDO SERRALTA HURTADO DE MENEZES

**SÍNTESE E PASSIVAÇÃO DE NANOFIOS
DE ÓXIDO DE ZINCO**

Porto Alegre

2017

EDUARDO SERRALTA HURTADO DE MENEZES

**SÍNTESE E PASSIVAÇÃO DE NANOFIOS
DE ÓXIDO DE ZINCO**

Dissertação de Mestrado, sob orientação do prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como preenchimento final à obtenção do título de Mestre em Microeletrônica.

Área de concentração: Processamento Físico-químico de Materiais e Dispositivos

ORIENTADOR: Daniel Lorscheitter Baptista

Porto Alegre

2017

CIP - Catalogação na Publicação

Serralta Hurtado de Menezes, Eduardo
Síntese e Passivação de Nanofios de Óxido de Zinco /
Eduardo Serralta Hurtado de Menezes. -- 2017.
88 f.

Orientador: Daniel Lorscheitter Baptista.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de
Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, BR-RS,
2017.

1. nanofios de óxido de zinco. 2.
fotoluminescência. 3. tratamento por plasma de
oxigênio. 4. vacâncias de oxigênio. 5. microscopia
eletrônica de varredura. I. Lorscheitter Baptista,
Daniel, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Profa. Jane Fraga Tutikian

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Giannetti Loureiro Chaves

Diretora do Instituto de Informática: Profa. Carla Maria Dal Sasso Freitas

Coordenadora do PGMICRO: Profa. Fernanda Gusmão de Lima Kastensmidt

Bibliotecária-chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos, pois me proveram o suporte necessário para eu buscar minha formação.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Daniel Lorscheitter Baptista, por toda sua dedicação e ensinamentos a mim conferidos durante a realização deste trabalho.

À Dra. Bárbara Canto do Santos, por sua colaboração em diversas partes desta pesquisa.

À professora Dra. Caroline Lisevski Sombrio, por toda sua ajuda e disponibilidade mesmo que trabalhando em outra cidade.

Ao professor Dr. Henri Ivanov Boudinov, por suas colaborações e sugestões na elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Paulo Fernando Papaléo Fichtner por sua ajuda com a microscopia eletrônica de transmissão.

Aos colegas, funcionários, e diretores do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) pela oportunidade de aprendizado e pesquisa, durante os últimos anos.

Aos alunos e professores dos Laboratório de Microeletrônica (L μ e), Laboratório de Implantação Iônica (LII) e Laboratório de Magnetismo (LAM).

Aos colegas do PGMICRO pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o curso.

Ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, PGMICRO, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

À CAPES pela provisão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Neste trabalho se realiza a síntese e caracterização de nanofios de óxido de zinco. Adicionalmente se apresenta o processo de montagem de um dispositivo para medidas elétricas deste material. Estuda-se complementarmente o efeito do tratamento de plasma sobre as propriedades de fotoluminescência do material. Nanofios foram sintetizados pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS), utilizando ouro como catalizador e safira *c-plane* como substrato. As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura, fotoluminescência a temperatura ambiente, difração de raios X, e microscopia eletrônica de transmissão. Os nanofios obtidos têm seção transversal com formato quase hexagonal, e larguras de aproximadamente 46 nm. O comprimento deles varia de 3 a 10 μm . Os resultados de difração de raios x e microscopia eletrônica de transmissão mostram que eles são monocristalinos com rede cristalina tipo wurtzita, e com direção de crescimento no eixo *c*. Foram estudados os efeitos da potência de plasma de oxigênio (O_2) na fotoluminescência dos nanofios a temperatura ambiente. A diferença na fotoluminescência após diferentes tratamentos de plasma de O_2 mostra que a razão entre a emissão da região do *band gap* e da banda do visível pode ser modificada pelo tratamento. Este efeito corrobora com a hipótese de que a banda verde de luminescência está relacionada às vacâncias de zinco. A variação percentual da razão entre as duas regiões apresenta uma dependência linear com a potência do plasma.

Palavras-chave: nanofios de óxido de zinco, fotoluminescência, tratamento por plasma de oxigênio, vacâncias de oxigênio, microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

In this work, we performed the synthesis and characterization of zinc oxide nanowires. We also report an assembly process to measure the electrical properties of this material. We study the plasma treatment effect on the photoluminescence spectra of the nanowires. Nanowires were synthesized via vapor-liquid-solid mechanism, using gold as catalyst and c-plane sapphire as substrate. The samples were characterized using scanning electron microscopy, room temperature photoluminescence, x-rays diffraction and transmission electron microscopy. Our nanowires show a *quasi*-hexagonal cross section, with diameters of approximately 46 nm. Their lengths ranged from 3 to 10 μm . Our results show monocrystalline wurtzite crystal nanowires with *c* growth direction. We also study the plasma power effect of oxygen (O_2) plasma treatment on the room temperature photoluminescence spectra of the nanowires. Our results show that the deep level emission to near band emission ratio decreases with the plasma treatment. This effect supports the hypothesis that claims the green band luminescence is related to the oxygen vacancies. Furthermore, the relative ratio change depends linearly on the plasma power.

Keywords: zinc oxide nanowires, photoluminescence, oxygen plasma treatment, oxygen vacancies, scanning electron microscopy.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	ÓXIDO DE ZINCO	15
2.2	DEFEITOS NO ÓXIDO DE ZINCO	19
2.3	FOTOLUMINESCÊNCIA DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	23
2.4	CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	26
2.5	SENSORES DE GAS BASEADOS EM NANOFIOS DE ÓXIDOS METÁLICOS	28
2.6	MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO DE PLASMA DE OXIGÊNIO	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	34
3.2	CARACTERIZAÇÃO	38
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
3.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva	41
3.2.3	Medidas de fotoluminescência	42
3.2.4	Difração de raios X	44
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	45
3.3	MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO DE PLASMA DE OXIGÊNIO	46
3.4	FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO PARA CARACTERIZAÇÃO ELETÉTRICA	47
3.4.1	Oxidação térmica	49
3.4.2	Fotolitografia	49
3.4.3	Deposição de filmes por sputtering	52
3.4.4	Dispersão de nanofios	52
3.4.5	Reparo dos pads por FIB	53
3.5	MEDIDAS ELÉTRICAS	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFIOS	56
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.1.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva	60
4.1.3	Medidas de fotoluminescência	63
4.1.4	Difração de raios X	65
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	67
4.2	MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO DE PLASMA DE OXIGÊNIO	69
4.3	FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO	73
4.4	MEDIDAS ELÉTRICAS	78
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	80
6	REFERÊNCIAS	83

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura Cristalina do ZnO Wz.....	16
Figura 2: a) Célula do ZnO Wz; b) Ilustração de algumas superfícies polares. Extraído de (7)	17
Figura 3: Simulação da estrutura de bandas do ZnO Wz. Adaptado de (17).	17
Figura 4: Defeitos pontuais intrínsecos do ZnO: a)vacância de oxigênio; b)vacância de zinco 2-; c) oxigênio intersticial; d) zinco intersticial 2+; e) zinco antisítio 2+ ; f) oxigênio antisítio 2- .Adaptado de (5).	20
Figura 5: Defeitos relacionados à incorporação de hidrogênio. a) ligante b) anti-ligante c) substitucional em posição de oxigênio. Extraído de (5).	20
Figura 6: Energia de formação de diversos defeitos no ZnO em atmosferas de Zn e de O ₂ . Extraído de (5).	22
Figura 7: Espectro típico de fotoluminescência de nanofios de ZnO (32).	24
Figura 8: Nanoestruturas de ZnO com crescimento influenciado pela polaridade superficial. Adaptado de (42).	28
Figura 9: Nanofio de óxido de zinco diminuindo sua condutividade com o aumento de concentração de NO ₂ (40).	30
Figura 10: Condutividade do nanofio de ZnO aumentando com o aumento de concentração de CO(52).	30
Figura 11: Nanofios de In ₂ O ₃ , com diferentes dopagens, apresentando mudanças oposta na condutividade quando submetidos ao mesmo gás (47).	31
Figura 12: a) Função transferência do dispositivo em função do tempo de plasma, ilustrando a diminuição da corrente quanto maior é o tempo de tratamento; b) diminuição da concentração de portadores e a mobilidade em função do tempo de tratamento de plasma (53).	32
Figura 13: Representação esquemática da síntese dos nanofios de óxido de zinco.	35
Figura 14: Representação esquemática do forno de síntese.	36
Figura 15: Fotografia do reator de síntese utilizado neste trabalho.	37
Figura 16: Representação esquemática do sistema de PL(67)	43
Figura 17: a) dimensões e espaçamento dos <i>pads</i> . b) arranjos de <i>pads</i> e espaçamento dos arranjos.	48
Figura 18: Processo de fabricação dos <i>pads</i> via fotolitografia, <i>sputtering</i> e <i>lift-off</i>	50
Figura 19: Micrografias das Amostras de referência: a) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato; b) vista perpendicular ao substrato; c) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato em detalhe; d) ponta do nanofio em detalhe.	58
Figura 20: Micrografias de amostras de sínteses malsucedidas: a) Amostra do primeiro processo de síntese apresenta estruturas aproximadamente bidimensionais além de dois grupos de nanofios com diâmetros bastante distintos; b) Amostra do segundo processo de síntese.	58
Figura 21: Micrografias da amostra 20166B: a) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato; b) vista perpendicular ao substrato; c) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato em detalhe; d) ponta do nanofio em detalhe.	59
Figura 22: Análise de MEV: a) medidas para estimativa da espessura média dos nanofios; b) medidas para estimativa do comprimento médio dos nanofios.	59

Figura 23: posição onde os espectros de EDS foram obtidos. O espectro 1 foi obtido na região onde não cresceram nanofios. O espectro 2 na região onde há nanofios em abundância.	61
Figura 24: Imagem de elétrons secundários e mapa de EDS do mesmo campo da amostra. Em verde a linha $K\alpha$ do Al e em azul a linha $K\alpha$ do Zn.	62
Figura 25: Espectro de PL de amostras com a mesma condição padrão de síntese. Percebe-se diferentes relações de intensidade entre os picos.	63
Figura 26: Espectro de PL, pico DLE em detalhes.	64
Figura 27: Difrátograma de raios x da amostra 20164A. Há dois picos muito intensos em 34° e 72°	66
Figura 28: Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanofios conforme a síntese padrão. No inset, a transformada de Fourier da região limitada pelo retângulo preto no nanofio, indica um padrão monocristalino.	68
Figura 29: HRTEM do nanofio. É possível identificar que o eixo c do cristal está alinhado com comprimento do nanofio.	69
Figura 30: Efeito do tratamento de plasma de O_2 . Espectros vermelhos são os de antes do tratamento; em azul, depois: a) amostra 20165A submetida a 25 W; b) amostra 20162B submetida a 50 W; c) amostra 20163A submetida a 75 W; e d) amostra 20162A submetida a 100 W.	70
Figura 31: Efeito do tratamento de plasma de O_2 em diferentes amostras.	71
Figura 32: Comportamento da mudança percentual das razões entre emissão no visível e no ultravioleta após o tratamento de plasma de oxigênio.	72
Figura 33: Análise por microscopia óptica da máscara: a) perspectiva geral; b) linhas em detalhe.	74
Figura 34: Análise por microscopia óptica da fabricação do dispositivo: a) e b) wafer após a revelação do photoresist; c) e d) wafer após deposição dos filmes com o <i>lift-off</i> já realizado.	75
Figura 35: Análise de MEV para identificação de nanofios que formem contatos: a) e b) nanofios que não fizeram contato; c) nanofio sem contato em imagem por elétrons retroespalhados; d) contato entre os dois pads realizado pela junção de dois nanofios.	76
Figura 36: Nanofio formando um contanto entre dois pads. No inset, a ponta em detalhe.	77
Figura 37: Comparação do campo antes e depois do FIB. a) a seta vermelha indica a posição do nanofio nos pads. Em azul, estão destacadas as partes dos filmes metálicos que não foram removidos na etapa de <i>lift-off</i> . A seta marrom indica a posição do contato formado por dois nanofios, o mesmo da figura 36d. b) apresenta o mesmo campo após a remoção dos filmes através do FIB.	77
Figura 38: Resumo das medidas elétricas.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Defeitos e suas energias de migração (17).	22
Tabela 2: Resultado Análise quantitativa de EDS	61
Tabela 3: Análise da difração.	66
Tabela 4: Resultado e análise dos diferentes tratamentos de plasma.	72

LISTA DE ABREVIATURAS

ARPES: Espectroscopia de fotoelétrons com ângulo resolvido

DLE: Pico de emissão no visível da fotoluminescência (*deep level emission*)

FET: Transistor de efeito de campo (*field effect transistor*)

FIB: Feixe de Íons Focalizados

HRTEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta-resolução

MET: Microscópio eletrônico de transmissão/ microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscópio eletrônico de varredura/ microscopia eletrônica de varredura

NBE: Pico de emissão no ultravioleta da fotoluminescência (*near band emission*)

NW(s): Nanofio(s)

PL: Fotoluminescência

PPB: Partes por bilhão

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV: Radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

XRD: Difração de raios X

1 INTRODUÇÃO

A exploração, manipulação e fabricação de materiais ou dispositivos, em escala tipicamente entre 1 e 100 nm, é chamada de nanotecnologia. Essa distinção é feita, porque, nesta escala, propriedades físico-químicas podem se manifestar de forma distinta ao material “bulk” (massivo), tornando os nanomateriais úteis para o desenvolvimento de novas tecnologias (1). Efeitos envolvendo confinamento quântico e estados de superfície, por exemplo, podem ser observados em alguns nanomateriais. Desta forma, a nanotecnologia vem criando novas ferramentas e soluções em diversas áreas de pesquisa, como ciência dos materiais, eletrônica, metrologia e ciências biológicas. Um dos temas de grande interesse de pesquisa neste setor são os chamados “*lab-on-a-chip*”, que são dispositivos, sensores e ferramentas de processamento de dados integrados em apenas um *chip* (2).

Neste contexto, estão em desenvolvimento dispositivos capazes de analisar resíduos de substâncias gasosas ou líquidas em concentrações extremamente pequenas, atingindo sensibilidades na faixa de partes por bilhão (ppb). Algumas áreas que podem se beneficiar destas capacidades são sensoriamento ambiental, monitoramento de processos químicos, e exames médicos. Sensores baseados em nanoestruturas semicondutoras de óxidos metálicos já foram utilizados para detectar gases como H₂, CH₄, CO₂, NO, NH₃ além de biomoléculas como ácido nucleico peptídico, sequências de DNA, e luz ultravioleta (UV) (3). Assim sendo, nanofios semicondutores de óxidos metálicos apresentam alto potencial de aplicação para essa demanda.

Além dos já citados efeitos de superfície e confinamento, os sensores baseados em nanofios apresentam outras vantagens em relação às arquiteturas tradicionais. Devido a suas dimensões, possuem grande capacidade de integração e a sensibilidade de detecção é

inversamente proporcional ao raio do fio, sendo, portanto, maior em nanofios do que em estruturas microscópicas (4). Adicionalmente, quando o diâmetro é da ordem do comprimento de Debye (λ_d), toda seção da estrutura é afetada pela presença de uma carga adicional na superfície, conseqüentemente, aumentando várias ordens de grandeza a sensibilidade do sensor. Quanto à seletividade, é possível funcionalizar a superfície nos nanofios (4), possibilitando a fabricação de nanosensores específicos a alguma substância ou condição. Também é possível variar a sensibilidade de sensoriamento através da inclusão/passivação de defeitos (5). Entretanto, embora vários estudos envolvendo nanofios de óxidos metálicos para aplicações em sensoriamento já tenham sido reportados, ainda não há um total entendimento da relação entre a dinâmica de defeitos e as propriedades de sensoriamento dos mesmos.

Sendo assim, o atual trabalho tem por objetivos estudar a síntese e a caracterização controlada de nanofios de óxido de zinco, bem como os processos de passivação de defeitos pontuais de superfície. Busca-se, também, o desenvolvimento de uma arquitetura de sensor para medir a resposta elétrica do material.

Na revisão bibliográfica, abordam-se alguns conceitos relativos a propriedades ópticas e elétricas de nanofios de óxido de zinco. Os mecanismos de detecção de gases de óxidos semicondutores é explicado, e resultados encontrados na literatura são exibidos.

Na seção de materiais e métodos, são relatadas e justificadas as metodologias para a síntese e caracterização dos nanofios. Um experimento de tratamento de plasma de oxigênio em nanofios de ZnO é exposto. O processo de montagem do dispositivo para as medidas elétricas também é apresentado.

Na seção de resultados e discussão, os resultados de síntese e caracterização dos nanofios são mostrados. O resultado dos experimentos de passivação com plasma de oxigênio é

discutido. O processo de fabricação do dispositivo é avaliado e as medidas elétricas são relatadas.

Na conclusão, são resumidos os principais resultados e são apresentadas perspectivas futuras do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um material de amplo uso em diversas indústrias, sendo aplicado na fabricação de materiais tais como borrachas, plásticos, vidros, adesivos, cosméticos e tintas¹. É um semicondutor tipo II-VI, que desperta atenção principalmente por possuir um *band gap* direto de 3,41 eV à temperatura de 0 K, o que torna possível seu uso para optoeletrônica na faixa do ultravioleta. Sua alta energia de éxciton, na faixa dos 60 meV, permite a existência de pares elétron-lacuna à temperatura ambiente (6). Sua alta condutividade térmica o credencia para aplicações de alta potência (6). E, sua alta constante piezoelétrica possibilita sua utilização em sistemas micro ou nano eletromecânicos (MEMS e NEMS) (6).

Aliado a suas propriedades físicas, o ZnO apresenta poucos riscos ao ser humano quando ingerido por via oral² e é pouco poluente. Não há muitos estudos relacionados especificamente ao risco de nanofios deste material. Estudos recentes indicam que nanofios de ZnO são biodegradáveis e biocompatíveis (7–9). No estudo de Zhou Li et al, os autores concluem que essas nanoestruturas não influenciam a viabilidade celular³ de duas linhagens, Hela e L929, desde que em concentrações inferiores à 100 µg/ml (7,9).

A fase cristalina termodinamicamente estável em condições ambientais é a *wurtzita* (Wz). A estrutura do ZnO em cristais do tipo Wz está representada na figura 1. Seu cristal pode ser compreendido como duas redes hexagonais interpenetradas, alternando, ao longo do eixo *c*,

¹ Os exemplos citados são alguns dos disponíveis no site de um fornecedor de óxido de zinco: <http://www.navbharat.co.in/Clients.htm> consultado em 05/12/2016.

² Considerado seguro pela U.S. Food and Drug Administration consultado no dia 05/12/2016 através do site <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/SCOGS/ucm261041.htm>.

³ medida da viabilidade de uma célula caracterizada pela capacidade para realizar determinadas funções como metabolismo, crescimento, reprodução, alguma forma de responsividade e adaptabilidade.

planos de íons O^{2-} e Zn^{2+} tetraedricamente coordenados. Os parâmetros de rede medidos experimentalmente através de difração de raios X (XRD), em temperatura ambiente, para essa fase, têm valores $a=3,24 \text{ \AA}$ e $c= 5,20 \text{ \AA}$ (6,10–13). Não há simetria central na célula unitária desta fase.

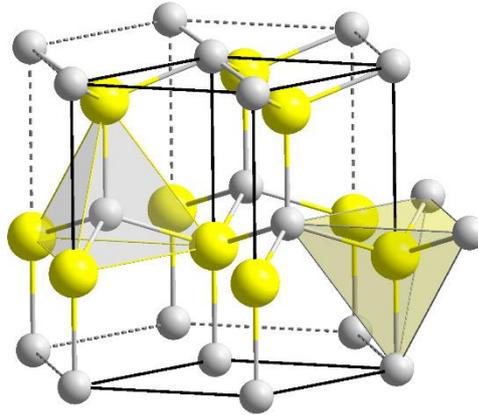


Figura 1: Estrutura Cristalina do ZnO Wz

Embora a célula seja neutra, dependendo da orientação do cristal, a superfície pode ter acúmulo de cargas uma vez que a ligação entre Zn e O é polar. É possível haver superfícies com apenas ânions O^{2-} ou apenas cátions Zn^{2+} , elas são chamadas de superfícies polares. As superfícies perpendiculares ao eixo c , por exemplo, têm terminação Zn com designação $(0\ 0\ 0\ 1)$, ou O com designação $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ (6,14). A figura 2 indica algumas direções em que há superfícies polares (7). Superfícies polares ideais tem energia eletrostática infinita. As superfícies polares reais sofrem processos de passivação. Estes processos são substancialmente diferentes para superfícies com terminação Zn e O (7,15).

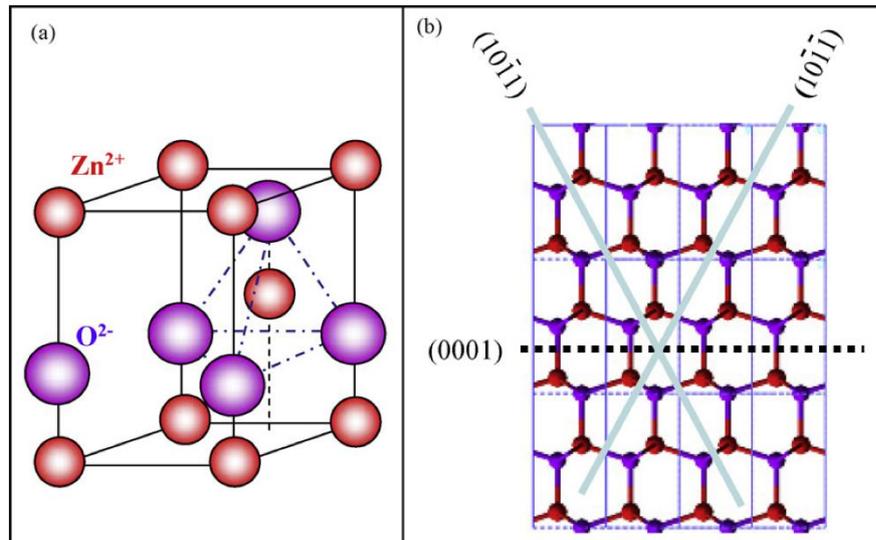


Figura 2: a) Célula do ZnO Wz; b) Ilustração de algumas superfícies polares. Extraído de (7)

A estrutura eletrônica do ZnO na fase *wurtzita* pode ser simulada computacionalmente por abordagens de aproximação de densidade local (LDA), no contexto da teoria dos funcionais de densidade (6). As simulações que incluem correções no potencial de auto interação são as que obtêm resultados mais aproximados dos resultados experimentais obtidos por espectroscopia de fotoelétrons com ângulo resolvido (ARPES) (6,16). A figura 3 apresenta a estrutura de bandas do óxido de zinco na fase *wurtzita* calculada por LDA com correções HSE de funcionais híbridos (5).

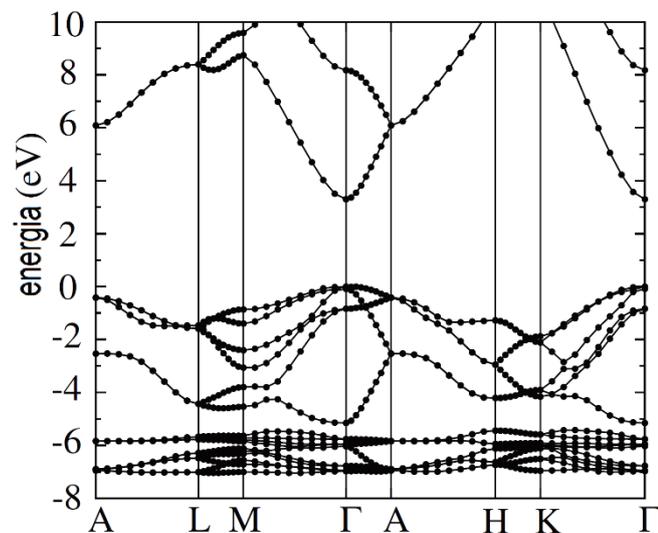


Figura 3: Simulação da estrutura de bandas do ZnO Wz. Adaptado de (17).

O ZnO na fase wurtzita exibe um *band gap* direto de 3,41 eV à 0 K. A dependência do *band gap* em função da temperatura pode ser expressa pela equação 2.1-1 (6,18). Os coeficientes α e β são respectivamente: $-5,5 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ e -900 K para temperaturas de até 300 K. Há três bandas de valência, denominadas A, B e C, também chamadas respectivamente de bandas de lacunas pesadas, de lacunas leves e *crystal field split-off*. A separação entre A e B é de 10 meV e entre B e C é 34 meV (6).

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.1 - 1)$$

O ZnO sem dopagem intencional quase sempre apresenta portadores do tipo *n* (5,19). A natureza desse comportamento ainda é assunto em debate. Alguns pesquisadores como J. Lu e A. Hausmann acreditam que o comportamento tipo *n* seria explicado pelos defeitos intrínsecos, em especial as vacâncias de oxigênio (20–22). Para J. Lu, as vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) seriam doadores rasos com energias aproximadamente de 30 meV a 60 meV e responsáveis pela condução tipo *n* (20).

No entanto, alguns estudos sugerem que vacâncias de oxigênio (V_O) são defeitos profundos, sendo assim não poderiam contribuir para a condutividade. A. Janotti e C.G Van de Walle apresentaram diversos cálculos de primeiros princípios que indicam que as vacâncias de oxigênio são níveis profundos (17,23,24). K. Vanheusden et al realizaram medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica que identificam vacâncias de oxigênio como doadores profundos (25).

Para A. Janotti e C.G. Van de Walle, os defeitos relacionados a incorporação acidental de hidrogênio (H), que está presente nos mecanismos de síntese do ZnO, que seriam os responsáveis pela condutividade tipo *n* (5). Medidas de ressonância de spin muônico sugerem que o hidrogênio forma níveis rasos no cristal de ZnO na fase wurtzita (26).

2.2 DEFEITOS NO ÓXIDO DE ZINCO

Em um cristal ideal, todos átomos estão em seu respectivo local na rede, e todo local da rede está ocupado corretamente. Entretanto, em cristais reais, há diferenças nessa configuração, tais diferenças são chamados defeitos (27). Os defeitos podem ser responsáveis por mudanças nas propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores (5). Pode-se dividir os defeitos entre os estendidos e os pontuais.

Os defeitos estendidos como linhas e planos são menos prováveis que defeitos pontuais uma vez que sua energia de formação é proporcional a $N^{1/3}$ e $N^{2/3}$ respectivamente, onde N é o número total de átomos no cristal (27). Em nanofios de ZnO, as discordâncias são mais presentes quando os diâmetros são menores que 6 nm (28). Os defeitos estendidos mais comumente encontrados em nanofios de ZnO são as falhas de empilhamento (*stacking faults*) (28).

Os defeitos pontuais podem ser divididos entre intrínsecos e extrínsecos. Defeitos intrínsecos são aqueles nos quais os átomos do próprio cristal estão em posições erradas, ou que faltam átomos em posições que deveriam haver átomos. Já defeitos extrínsecos são aqueles nos quais há um átomo incorporado que não faz parte da composição ideal do cristal.

A figura 4 apresenta os principais defeitos pontuais intrínsecos do ZnO (5). As vacâncias de oxigênio (V_O), como já foi mencionado, são frequentemente atribuídas como responsáveis pela condutividade tipo n (20–22). O zinco intersticial (Zn_i) também é citado como defeito que contribui para a condutividade tipo n (20). Alternativamente, alguns consideram o hidrogênio substitucional como o mais provável causador da condução tipo n (5). A figura 5 apresenta os defeitos associados a incorporação de hidrogênio no óxido de zinco.

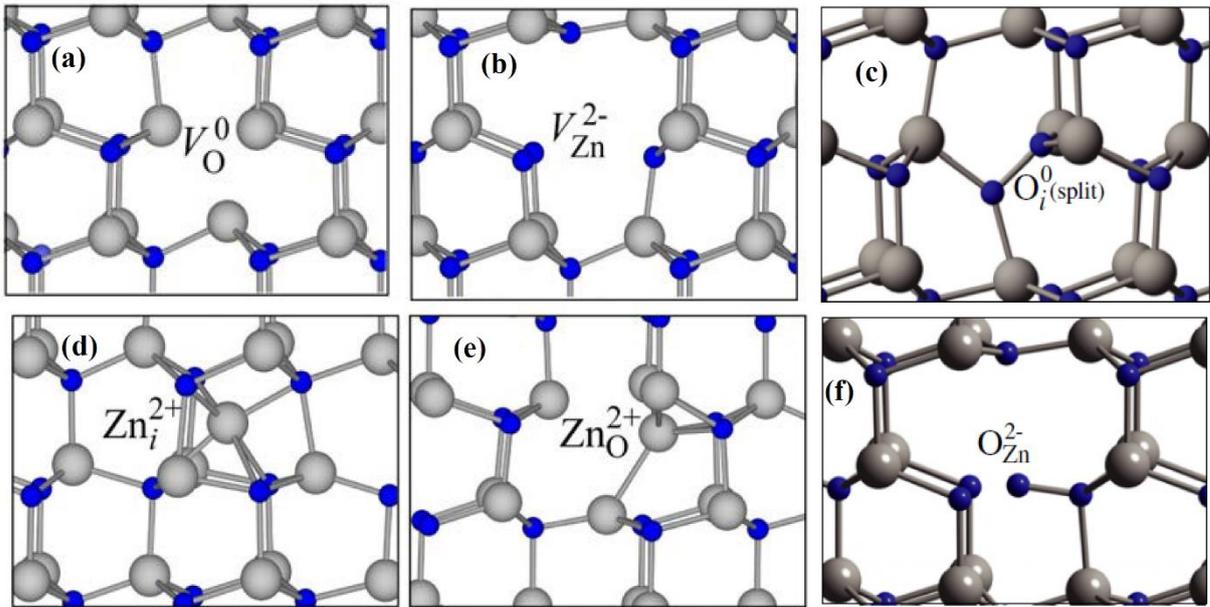


Figura 4: Defeitos pontuais intrínsecos do ZnO: a)vacância de oxigênio; b)vacância de zinco 2-; c) oxigênio intersticial; d) zinco intersticial 2+; e) zinco antisítio 2+ ; f) oxigênio antisítio 2-.Adaptado de (5).

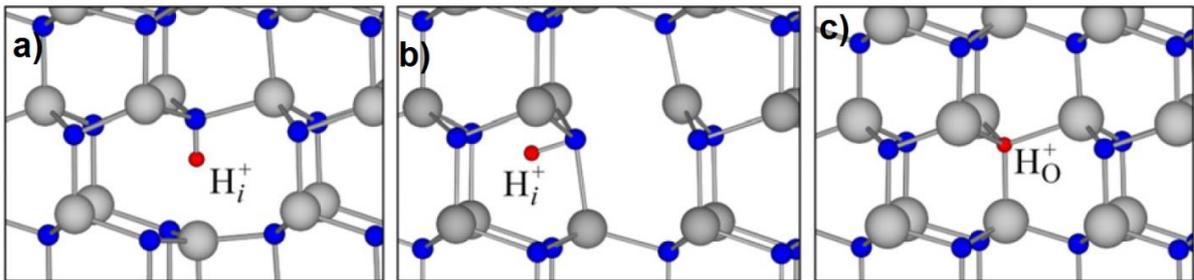


Figura 5: Defeitos relacionados à incorporação de hidrogênio. a) ligante b) anti-ligante c) substitucional em posição de oxigênio. Extraído de (5).

A concentração de formação de defeitos pontuais em um regime em que não há interação entre os defeitos obedece à equação 2.2-1 (5)

$$c = N_{sites} \exp(-E^f / k_b T) \quad 2.2 - 1$$

onde c é o número de defeitos por unidade de volume, N_{sites} é o número de locais em que o defeito pode ser incorporado por unidade de volume, E^f é a energia de formação do defeito, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

A formação de um determinado defeito depende exponencialmente da energia de formação. Desta forma, defeitos com altas E^f têm menor chance de serem encontrados. A energia de formação dos defeitos também pode ser calculada por primeiros princípios. A equação 2.2-2 apresenta a energia de formação de uma vacância de oxigênio com estado de carga q (V_o^q) (5)

$$E^f(V_o^q) = E_{tot}(V_o^q) - E_{tot}(ZnO) + \mu_o + q(E_f + E_{VBM}) \quad 2.2 - 2$$

onde $E^f(V_o^q)$ é a energia de formação de uma vacância de oxigênio com estado de carga q , $E_{tot}(V_o^q)$ é a energia total de um cristal contendo uma vacância de oxigênio, $E_{tot}(ZnO)$ é a energia de um cristal perfeito de ZnO, μ_o é o potencial químico do oxigênio, q é o estado de carga da vacância de oxigênio (0,+1,+2), E_f é a energia do nível de Fermi, e E_{VBM} é a energia do topo da banda de valência.

Na equação 2.2-2, o potencial químico depende da atmosfera presente na síntese. O valor máximo do potencial químico do oxigênio μ_o ocorre quando só há oxigênio na atmosfera. O valor mínimo pode ser obtido levando em conta a entalpia de formação do ZnO ($\Delta H_f(ZnO)$). As equações 2.2-3 e 2.2-4 apresentam os valores máximo e mínimo do potencial químico do oxigênio respectivamente (5)

$$\mu_o^{max} = \left(\frac{1}{2}\right) E_{tot}(O_2) \quad 2.2 - 3$$

$$\mu_o^{min} = \left(\frac{1}{2}\right) E_{tot}(O_2) + \Delta H_f(ZnO) \quad 2.2 - 4$$

Da mesma forma é possível estabelecer os limites máximo e mínimo para o potencial químico do zinco. Há dois extremos de atmosferas na síntese: a que contém apenas oxigênio; e a que contém apenas zinco. A figura 6 apresenta a energia de formação calculada de diversos defeitos pontuais em função do nível de Fermi para os dois casos extremos (5).

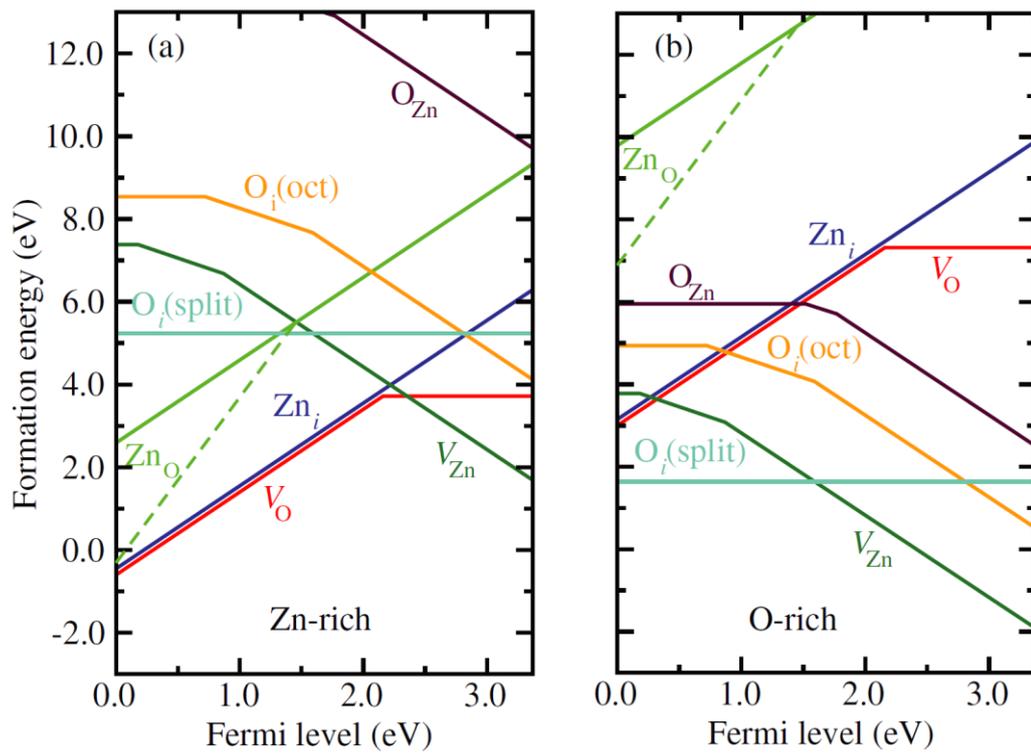


Figura 6: Energia de formação de diversos defeitos no ZnO em atmosferas de Zn e de O₂. Extraído de (5).

A concentração de defeitos não depende apenas da concentração de formação dos defeitos, uma vez, que dependendo da energia térmica, os defeitos podem se tornar móveis e ser passivados (5). Conseqüentemente, é possível controlar a quantidade de defeitos selecionando condições de síntese que favorecem a criação de determinado defeito. Alternativamente, é possível passivar os defeitos utilizando tratamentos térmicos posteriores. A tabela 1 apresenta alguns defeitos, suas energias de migração, e a correspondente temperatura de cozimento para passivar cada defeito (17).

Tabela 1: Defeitos e suas energias de migração (17).

Defeito	Energia (eV)	T _{anneal} (K)
Zn _i ²⁺	0.57	219
V _{Zn} ²⁻	1,40	539

Defeito	Energia (eV)	T _{anneal} (K)
V _O ²⁺	1.70	655
V _O ⁰	2,36	909
O _i (split)	0,87	335
O _i (oct)	1.14	439

2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

As propriedades ópticas dos materiais são relacionadas a sua estrutura eletrônica. A luz pode ser absorvida para promover um elétron da banda de valência à banda de condução. Nesse processo, é necessário haver conservação de energia e momentum linear. Assim sendo, o fóton absorvido tem energia igual à diferença dos níveis de energia dos elétrons pelos quais o elétron transiciona. Já o momentum do fóton (no visível) é desprezível em comparação ao momentum do elétron nas bandas eletrônicas do cristal. Conseqüentemente, as transições eletrônicas de diferentes níveis ocorrem quando o momentum linear dos níveis é igual. Inversamente, após o elétron ser promovido de um nível energético a outro, ele pode perder sua energia através de fótons, realizando uma transição de níveis energéticos emitindo luz (29).

A fotoluminescência (PL) ocorre quando a luz incidente em um material promove elétrons a níveis de maior energia, e, após perderem sua energia, decaem novamente emitindo luz. A energia dos fótons emitidos na PL está relacionada aos níveis energéticos do material.

O espectro de PL do ZnO apresenta duas bandas de emissão bastante pronunciadas, conforme ilustrada pela figura 7. A banda de emissão chamada *Near Band Emission* (NBE) fica centrada aproximadamente em 378 nm. Ela tem origem nas transições de banda a banda e emissões de éxcitons (30,31). A emissão nesse caso obedece à relação 2.3-1 (30)

$$h\nu = E_g - E_x \quad 2.3 - 1$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz emitida, E_g é o band gap, e E_x é a energia de éxciton.

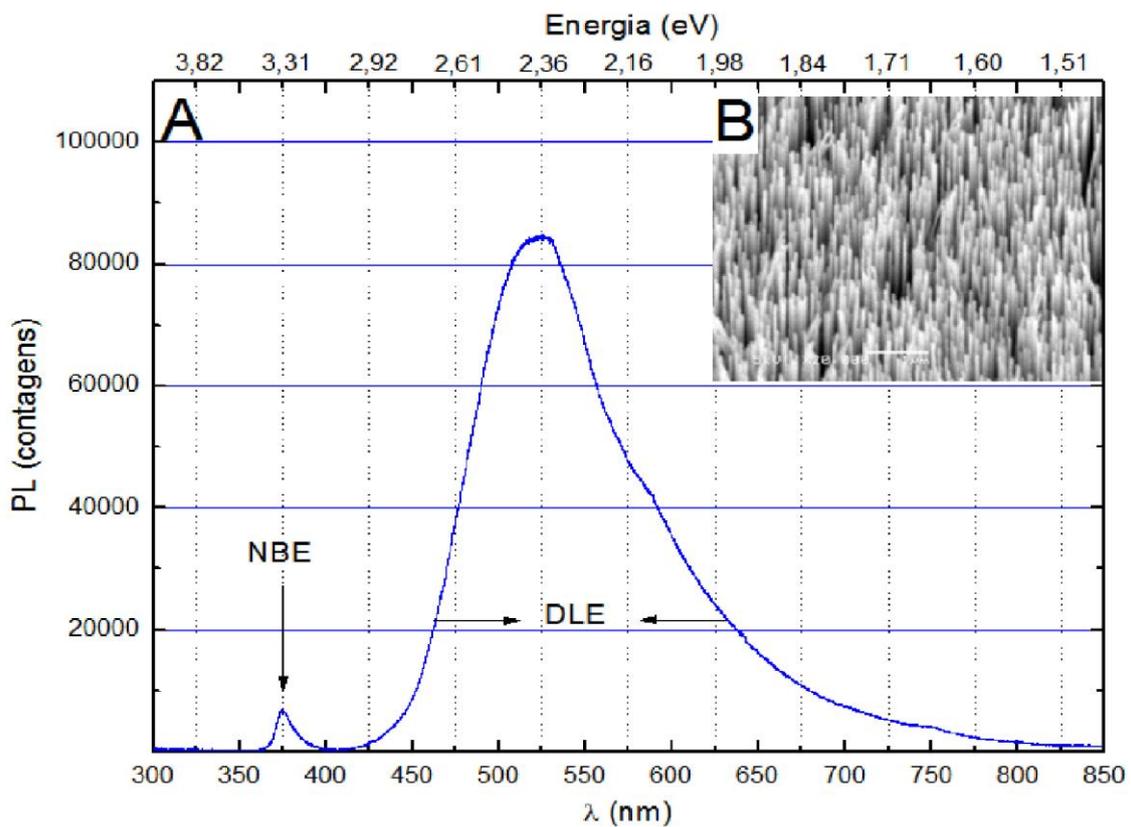


Figura 7: Espectro típico de fotoluminescência de nanofios de ZnO (32).

A energia de um éxciton pode variar dependendo do seu nível de excitação e se o éxciton está livre ou ligado. As energias de excitação de éxcitons seguem uma relação análoga a um átomo hidrogenóide (30). Éxcitons ligados têm energia menor que éxcitons livres (33).

A banda de emissão com pico aproximadamente em 525 nm é chamada de *Deep Level Emission* (DLE). Esta é comumente associada às transições relacionadas aos defeitos pontuais do cristal (30,31). A DLE é a soma de três emissões no visível, a emissão no verde (~525 nm) e a emissão no amarelo (~580 nm) e a emissão no vermelho (~700 nm) (30).

A identificação de qual comprimento de emissão corresponde a cada tipo de defeito está longe de ser consenso (23,25,30). Por exemplo, o trabalho de K. Vanhedeusen et al. (25) atribui a emissão no verde às recombinação de lacunas fotogeradas com vacâncias de oxigênio ionizadas (V_{O^+}). Já H. Morkoç e U. Özgür atribuem a emissão no verde a transições de elétrons da banda de condução a níveis de vacâncias de zinco (V_{Zn}) (30). Há autores que atribuem a banda amarela ao oxigênio intersticial ($O_i^{o_split}$) (34).

A PL dos níveis associados aos defeitos no ZnO satura quando iluminada com densidades de potência maiores que 10 mW/cm^2 . Medidas utilizando uma densidade de potência mais alta podem favorecer a emissão da banda UV, “escondendo” a emissão dos defeitos (30).

O diâmetro dos nanofios também influencia a intensidade relativa das duas bandas. As nanoestruturas com uma maior relação entre superfície e volume, favorecem a maior intensidade do pico *deep level emission* (DLE) (20). Outro fenômeno também já reportado é na medida em que o nanofio tem seu diâmetro reduzido a dimensões da ordem de 10 nm, o pico *near band emission* (NBE) se desloca para comprimentos de onda menores (*blueshift*) (20,35,36).

A diferença no comprimento de onda central do pico NBE também já foi observada em nanofios com diâmetros significativamente maiores que os do regime de confinamento quântico. Esta diferença foi atribuída a diferentes razões de aspecto dos nanofios (37,38). O mecanismo para o *blueshift*, neste caso, seria que os defeitos superficiais favorecem a formação

de éxcitons ligados. Estes têm energia menores que éxcitons livres, portanto, a energia da luz emitida em transições com éxcitons ligados é maior do que emissões de éxcitons livres (33).

2.4 CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

Há duas grandes classes de processo de fabricação de nanoestruturas. Os processos nos quais as estruturas são sintetizadas ou organizadas a partir de processamentos externos com uso de ferramentas como litografia são chamados processos *top-down*. Os processos nos quais as estruturas são criadas com sua organização sendo inerente ao processo de síntese (*self-assembly*) são chamados *botton-up*. A maioria dos trabalhos de síntese de nanofios de ZnO utiliza a abordagem *botton-up*, no entanto, essas estruturas já foram obtidas utilizando litografia também (20,39).

Dentre os processos *botton-up* de síntese de nanofios de ZnO, há duas classes de processo: as que incluem a síntese física (transformações de vapor para sólido), e as que utilizam a síntese química (reações químicas em meios líquidos) (7,20). Na primeira categoria estão os processos vapor-líquido-sólido (VLS) e o vapor-sólido-sólido (VSS) (7,20,40). Na segunda categoria se destaca o método hidrotérmico (7).

Os processos físicos envolvem altas temperaturas de síntese para formar o vapor. Pode-se utilizar um precursor metálico de Zn ou reações de redução do ZnO, tais como as utilizadas nos processos carbotérmicos. Nos processos de redução, o ZnO é reduzido por carbono ou hidrogênio formando zinco em vapor. O vapor é transferido por um fluxo de gás a uma região de menor temperatura, onde é oxidado formando novamente ZnO. Este método pode envolver um catalizador metálico que forma uma liga (eutética) metálica líquida, e, após a supersaturação, o zinco precipita reagindo com o oxigênio (20). Nesse caso, a posição e o

tamanho dos nanofios são ditados pelo tamanho da gotícula catalizadora (20). Já o mecanismo vapor-sólido-sólido não envolve material catalizador. Os nanofios neste tipo de processo não apresentam controle sobre a posição de crescimento (40). O processo VLS adotado neste trabalho está descrito de forma detalhada na seção de Materiais e Métodos.

A síntese hidrotérmica a partir da fase líquida pode ser resumida da seguinte forma. Primeiramente, uma camada de nanopartículas de ZnO é depositada sobre um substrato, elas promoverão a nucleação do ZnO. A solução precursora é formada por um reagente alcalino (como NaOH) e sais de zinco. Coloca-se substrato com as sementes dentro da solução precursora por um determinado período de tempo a uma certa temperatura. Por fim, lava-se o substrato (41). A solução alcalina apresenta grupos OH⁻, que reagem com os íons Zn²⁺ formando Zn(OH)₂. Através de uma temperatura adequada, forma-se ZnO e água conforme a equação 2.4-1 (41).



O cristal de óxido de zinco tem três tipos de crescimento rápido. O crescimento nas direções *c* do cristal $\pm(0001)$ e nas famílias de direções $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ e $\{01\bar{1}0\}$. A energia de superfícies polares é um fator determinante da morfologia das nanoestruturas de ZnO com superfícies polares. Elas tendem a crescer em morfologias que minimizem sua energia de superfície. Ajustando as condições de síntese, é possível trocar as direções de crescimento preferencial. A figura 8 apresenta algumas estruturas de ZnO com direções de crescimento trocadas durante a síntese para a formação de estruturas hierárquicas, e estruturas com a interação entre superfícies polares causando o enrolamento (7).

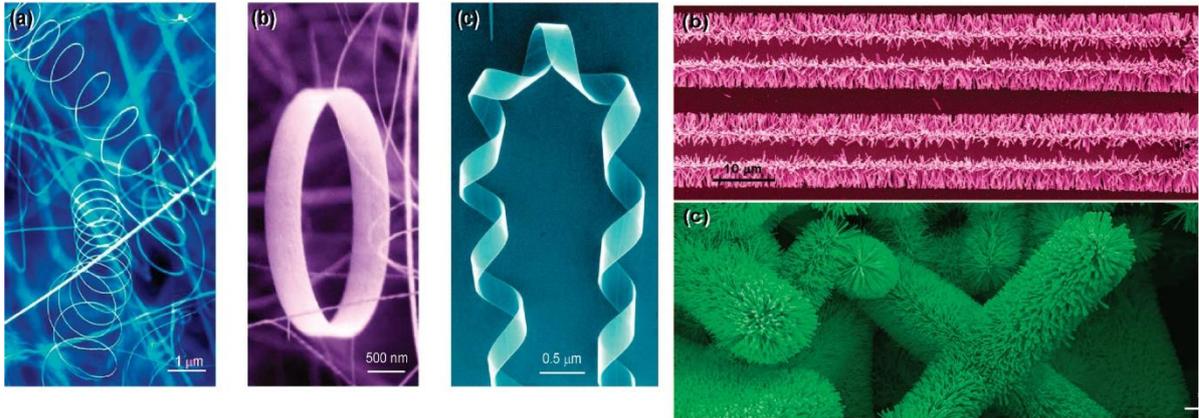


Figura 8: Nanoestruturas de ZnO com crescimento influenciado pela polaridade superficial. Adaptado de (42).

2.5 SENSORES DE GAS BASEADOS EM NANOFIOS DE ÓXIDOS METÁLICOS

Nanofios de óxidos metálicos têm sido amplamente testados para elaboração de sensores de gases, pH e macromoléculas (39,43–49). O princípio básico de operação desses dispositivos é que, quando em contato com uma molécula, a condutividade do nanofio muda. Essa alteração na condutividade depende do tipo de gás e da concentração (4). Os sensores baseados em nanofios apresentam sensibilidade muito superior a outros sensores convencionais. Alguns trabalhos relatam sensibilidades na faixa de partes por bilhão (ppb) (44,50).

Quando o diâmetro do nanofio torna-se comparável ao comprimento de Debye (medida de influência de uma carga no campo elétrico do material), toda sua seção transversal é afetada, causando uma mudança drástica na resistência elétrica (4). Uma vantagem adicional é o fato de nanofios terem uma grande razão de superfície por volume assim uma grande parte dos átomos participam das reações de superfície. Além disso, nanofios são facilmente integrados em dispositivos com arquiteturas do tipo transistor de efeito de campo (FET), podendo-se aplicar um potencial de porta (*gate*) para modular a sensibilidade do dispositivo (4,40).

O exato mecanismo causador da mudança no comportamento elétrico é ainda controverso (51). A teoria do íon adsorvido diz que uma molécula (íon) fica adsorvida na superfície do material. Dependendo da eletronegatividade da molécula (íon), ela pode retirar ou adicionar um elétron da banda de condução (51).

Já a teoria da redução/reoxidação atribui a mudança de condutividade elétrica às vacâncias de oxigênio. Nesta teoria uma molécula de gás pode remover um oxigênio da superfície do óxido, deixando uma vacância de oxigênio. A vacância posteriormente se ioniza introduzindo um elétron à camada de condução. Alternativamente, uma espécie oxidante pode passar uma vacância de oxigênio capturando um elétron no processo (51).

A teoria do íon adsorvido carece de evidências espectroscópicas (51). A teoria da redução/reoxidação não explica o retorno da condutividade de um material em atmosferas livres de oxigênio (51).

A despeito de não haver uma descrição exata do mecanismo de detecção, há vários trabalhos mostrando a variação do comportamento elétrico dos nanofios. A figura 9 apresenta a condutividade de um nanofio de ZnO diminuindo com aumento da concentração de NO_2 (40). Já a figura 10 apresenta a condutividade do nanofio de ZnO aumentando com o aumento da concentração de CO (52). A figura 11 mostra nanofios de In_2O_3 apresentando mudanças opostas de condutividade quando submetidas ao mesmo gás, devido às diferentes dopagens dos nanofios (47).

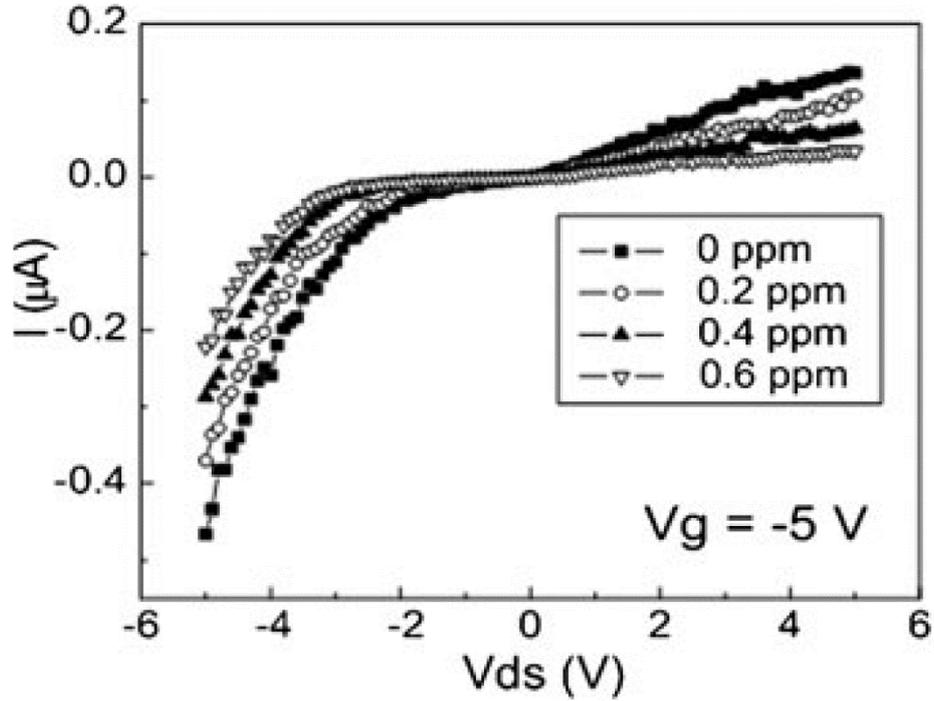


Figura 9: Nanofio de óxido de zinco diminuindo sua condutividade com o aumento de concentração de NO_2 (40).

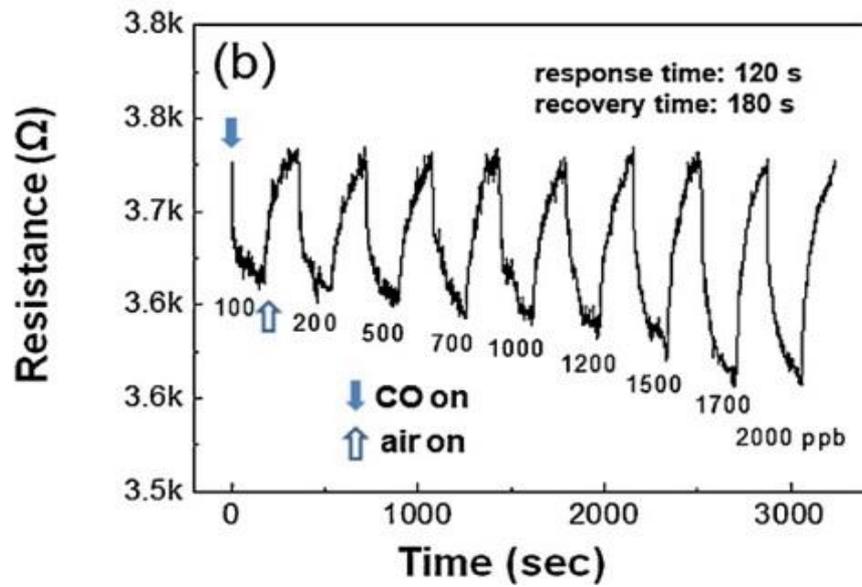


Figura 10: Condutividade do nanofio de ZnO aumentando com o aumento de concentração de CO (52).

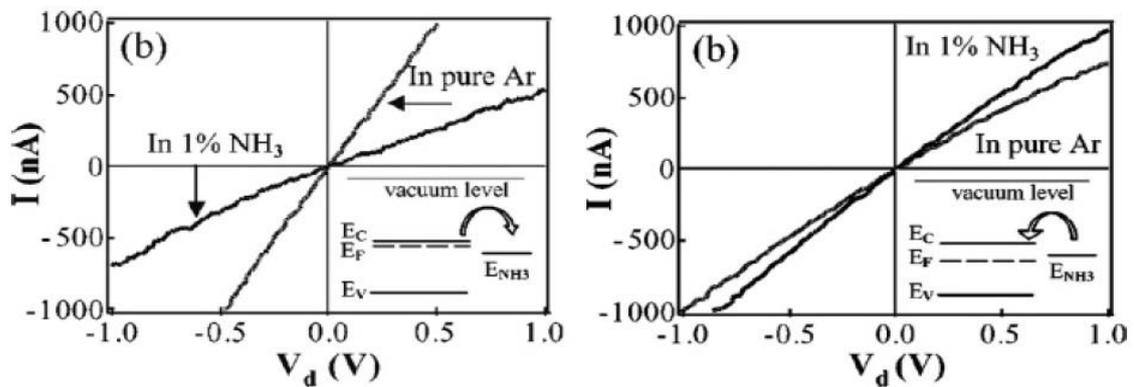


Figura 11: Nanofios de In_2O_3 , com diferentes dopagens, apresentando mudanças oposta na condutividade quando submetidos ao mesmo gás (47).

2.6 MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO DE PLASMA DE OXIGÊNIO

Conforme já foi apresentado, as vacâncias de oxigênio, para alguns autores, influenciam o espectro de fotoluminescência (PL) do óxido de zinco (ZnO); já, para outros autores, a condutividade elétrica dos nanofios de ZnO está relacionada a este defeito. Os mecanismos de detecção de gases também dependem de defeitos superficiais, nos quais as vacâncias de oxigênio têm papel crucial.

Já foram conduzidos estudos relacionando o tratamento com plasma de oxigênio às mudanças nas propriedades elétricas dos nanofios de ZnO. Ra et al estudaram o comportamento elétrico de nanofios de ZnO submetidos a diferentes tempos de tratamentos de plasma de oxigênio (53). Neste estudo, os autores perceberam que a concentração de portadores e sua mobilidade diminuem com o aumento do tempo do tratamento de plasma de oxigênio (53). A figura 12 apresenta a modificação das propriedades elétricas em nanofios de ZnO obtidas no

referido trabalho (53). Os autores concluíram que o plasma de oxigênio passiva as vacâncias de oxigênio, e que estas contribuem para condutividade do tipo n no ZnO (53). Neste caso, as vacâncias de oxigênio seriam níveis rasos. Este estudo, no entanto, não analisa o efeito do tratamento nas propriedades de fotoluminescência dos nanofios.

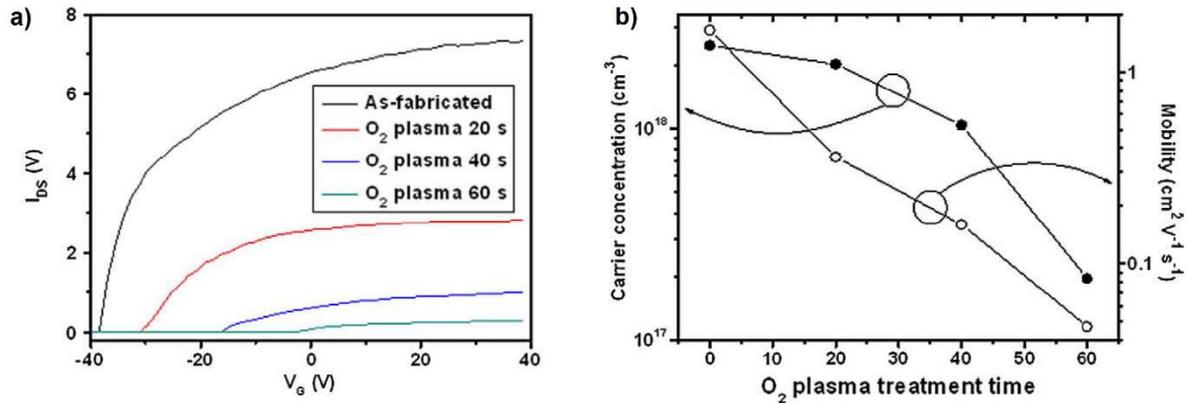


Figura 12: a) Função transferência do dispositivo em função do tempo de plasma, ilustrando a diminuição da corrente quanto maior é o tempo de tratamento; b) diminuição da concentração de portadores e a mobilidade em função do tempo de tratamento de plasma (53).

Há também o estudo da influência do tempo de tratamentos de plasma de oxigênio na PL de nanopartículas de ZnO (54). Neste trabalho foi confeccionado um transistor de filme fino de nanopartículas de ZnO, e as características elétricas e de fotoluminescência foram estudadas como função do tempo do tratamento de plasma de oxigênio. Os autores mediram a diminuição da corrente do dispositivo, e a diminuição da emissão da fotoluminescência no verde. No entanto, as nanopartículas utilizadas neste estudo continham um ligante orgânico que já foi relacionado a fotoluminescência no verde (55). Os autores deste estudo concluíram que a diminuição da fotoluminescência no verde, neste caso, foi devido a remoção deste ligante orgânico quando submetido ao plasma (54).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Objetivando estabelecer conexões entre as propriedades morfológicas e ópticas dos nanofios com suas respostas elétricas, estabeleceu-se o seguinte fluxograma procedimental:

- 1) nanofios de ZnO são sintetizados utilizando um processo padronizado pelo método VLS;
- 2) caracterizam-se as amostras utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fotoluminescência (PL);
- 3) amostras são selecionadas para análises complementares como espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios x (XRD);
- 4) amostras com característica ópticas semelhantes são submetidas a tratamentos por plasma de oxigênio;
- 5) as amostras tratadas são caracterizadas novamente por PL;
- 6) desenvolve-se um processo de fabricação de um dispositivo para medidas elétricas dos nanofios;
- 7) realizam-se tentativas de medidas elétricas dos nanofios.

A sequência visa a comparação das propriedades ópticas dos nanofios antes e depois dos tratamentos de passivação com plasma, bem como o estudo do comportamento elétrico dos nanofios como crescidos.

Nas subseções a seguir estão descritos e justificados os materiais e métodos empregados na síntese e caracterização dos nanofios. Apresenta-se o método de modificação das

propriedades ópticas a partir do tratamento por plasma. Explica-se também os métodos utilizados para construção do dispositivo para medida elétrica.

3.1 SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

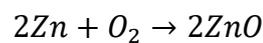
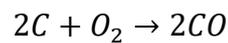
Os nanofios de óxido de zinco (ZnO) foram sintetizados via o processo conhecido como vapor-líquido-sólido (VLS). Esse processo foi primeiro aplicado para o crescimento de fios de silício (Si) sobre um substrato de silício com superfície orientada na direção [1,1,1], utilizando ouro como catalizador (56). A síntese de nanofitas de ZnO utilizando este mecanismo foi primeiro obtida por Z. Pan et al (57). Já a síntese de nanofios de ZnO utilizando o método VLS, foi obtida primeiramente por M. Huang et al (58). Desde então, diversos trabalhos estudaram e buscaram otimizar condições de síntese para o crescimento de nanofios de ZnO utilizando o mecanismo VLS (31,59,60). Este mecanismo já foi estudado utilizando microscopia eletrônica de transmissão *in situ* para nanofios de germânio (61) e silício (62).

Este processo de síntese utiliza a reação de redução carbotérmica do ZnO em temperaturas próximas a 900 °C, conforme apresentado na equação 3.1-1. Em temperaturas mais baixas, a reação pode ser revertida (7,63). A equação 3.1-2 apresenta as outras reações que ocorrem neste processo que afetam a síntese das nanoestruturas de ZnO.

No processo VLS, usualmente se emprega um forno cilíndrico no qual há um gradiente de temperatura. Na região de maior temperatura, coloca-se uma mistura em pó de ZnO com grafite. Em temperaturas superiores à 900 °C, ocorre a reação de redução do óxido de zinco, produzindo vapor de zinco e monóxido de carbono, como ilustrado na equação 3.1-1 (7,20,31,63). O vapor de zinco é então carregado pelo fluxo gasoso até uma região de menor temperatura (5,18,30,32).



Equação 3.1-1: Redução carbotérmica do ZnO



Equação 3.1-2: Reações no forno de síntese.

Na região de menor temperatura, coloca-se o substrato recoberto com o filme do material catalizador. Nesta região, o catalizador, quando aquecido, derrete formando gotas que absorvem o vapor de zinco formando uma liga metálica eutética. Após a supersaturação da liga, inicia-se a precipitação de zinco e a oxidação através da reação com o oxigênio do fluxo de gás (7,20,31,58,64). A figura 13 ilustra este processo. O crescimento da estrutura ocorre mais rápido na direção de menor energia de empilhamento atômico (20,31). Dependendo do substrato, o crescimento é epitaxial, resultando em uma alta qualidade cristalina (20,31) e direcionalidade. O nanofio cresce enquanto houver disponibilidade de reagentes e catalizadores, sendo o processo altamente dependente das condições de temperatura e pressão (31,65).

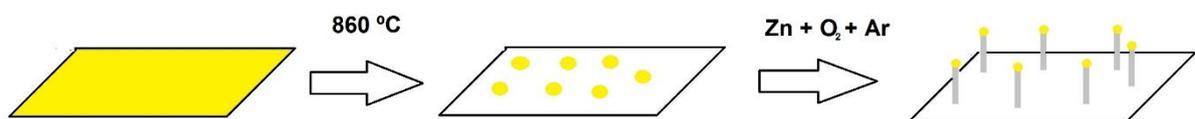


Figura 13: Representação esquemática da síntese dos nanofios de óxido de zinco.

As características das estruturas formadas neste processo dependem de várias variáveis interdependentes, como temperatura, pressão e disponibilidade de oxigênio. Além desses

fatores, o material catalizador, sua espessura e também o substrato exercem um papel fundamental na qualidade dos nanofios sintetizados (31,63).

Há diversos trabalhos que buscaram estudar sistematicamente condições de síntese e suas influências no alinhamento, comprimento, diâmetro e concentração de defeitos nos nanofios de óxido de zinco (7,31,63). Neste trabalho, buscou-se a repetição sistemática da condição de síntese estabelecida como ideal na referência (31). Podendo assim, ter uma quantidade de amostras bastante semelhantes entre si para poder testar métodos de modificação das propriedades físico-químicas dos nanofios após a síntese.

O reator de síntese utilizado neste trabalho consiste em um forno tubular móvel pelo qual passa um tubo cilíndrico de quartzo. Este tubo está acoplado a um manômetro de membrana e a uma bomba mecânica de vácuo de palhetas rotativas. Há também um sistema de injeção de gás com controle de fluxo tipo MFC (Mass Flow Controller). O forno contém duas zonas de temperatura controladas por sistemas PID (proporcional–integral–derivativo). Paralelo ao tubo, há um suporte para posicionar um termopar dentro do forno, assim é possível medir a temperatura em diferentes locais próximos do tubo de quartzo. A figura 14 ilustra as zonas de temperatura e o fluxo de gás no forno de síntese. Já a figura 15 é uma fotografia do sistema utilizado neste trabalho.

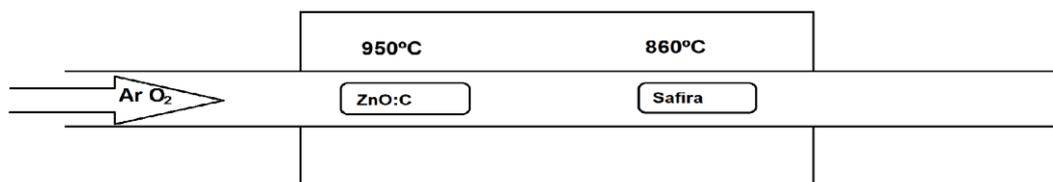


Figura 14: Representação esquemática do forno de síntese.

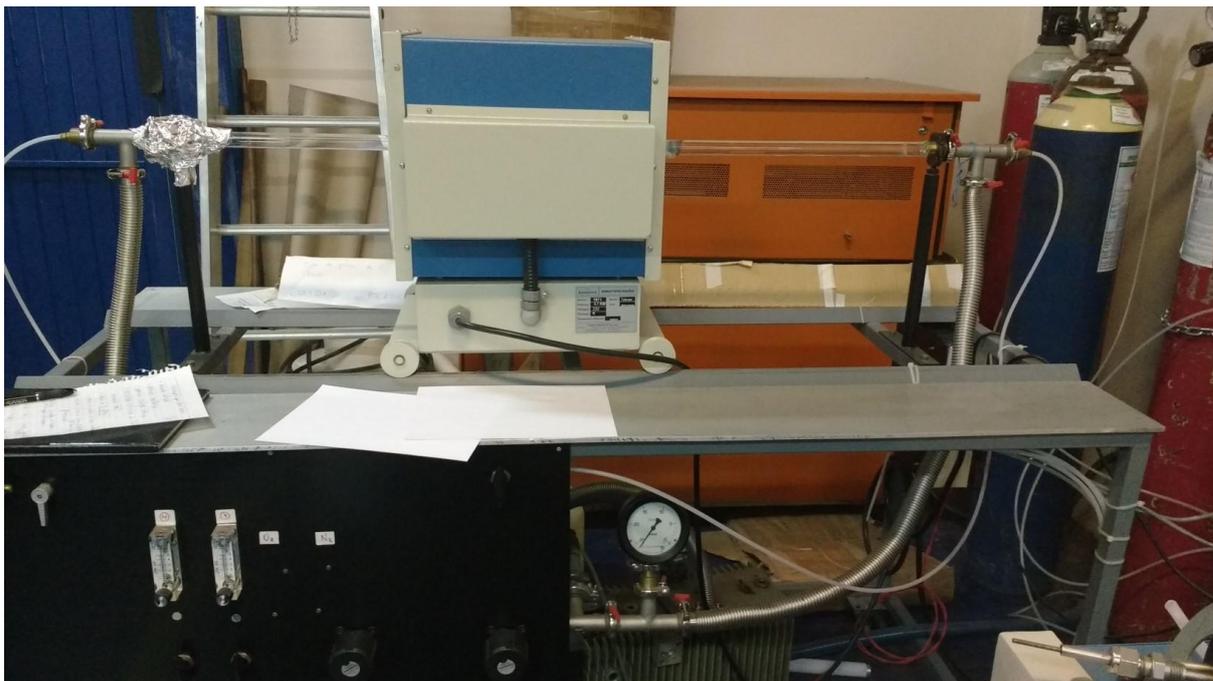


Figura 15: Fotografia do reator de síntese utilizado neste trabalho.

O substrato utilizado na condição de síntese padrão foi safira *c-plane*, com um filme de ouro de 1 nm de espessura, depositado via evaporação térmica. A deposição do filme foi realizada na evaporadora presente na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. A espessura do filme é controlada pela quantidade total de ouro evaporado na câmara. Para a deposição de 1 nm, são utilizados 0,45 mg de ouro, de acordo com a calibração realizada para este equipamento.

A preparação do sistema para a síntese dos nanofios inicia-se através da colocação de um cadinho contendo 300 mg de uma mistura em pó de ZnO 99,99% (Sigma Audrich) com grafite 99,99% (Sigma Audrich) em proporção de 1:1 em massa. No outro lado, os substratos são colocados também sobre um cadinho de forma que fiquem no mesmo nível que o topo do cadinho com a mistura. Após posicionar ambos cadinhos nas regiões apropriadas de temperatura, o tubo é evacuado à pressão de 2×10^{-2} mbar. Depois de 10 minutos, abre-se os fluxos dos gases. Utiliza-se oxigênio (O₂) analítico 4.0, com um fluxo de 14 sccm e argônio (Ar) analítico 5.0, com um fluxo de 123 sccm. Os fluxos são ajustados por controladores de

fluxo de massa com precisão de 1 %. Com o fluxo de gases, a pressão do sistema é ajustada para o valor de 2 mbar, por meio de uma válvula controladora de fluxo entre o tubo e a bomba de vácuo.

O forno é ligado de forma que a temperatura suba nas duas zonas em uma taxa de 100 °C/min até ambas atingirem a temperatura de 500 °C. Após esse valor, ambas regiões são aquecidas na taxa de 50 °C/min, até chegarem a 700 °C. Por fim, a região de menor temperatura é aquecida a uma taxa de 30 °C/min até chegar ao valor nominal de 850°C; enquanto a região de maior temperatura é aquecida à 10 °C/min até chegar ao valor nominal de 950 °C. Desta forma, a reação de redução carbotérmica do ZnO se inicia apenas após a região do substrato já ter chegado à temperatura nominal de 850 °C.

Os valores de temperatura, pressão e fluxo dos gases são monitorados durante todo o processo. A síntese é realizada durante 30 minutos, a partir do momento em que é atingida a temperatura final na região onde encontra-se o cadinho com os precursores. A temperatura medida pelo termopar na região dos substratos é de 860 °C, diferindo do valor nominal ajustado no controle do forno, devido às posições dos medidores. Cabe salientar que a posição dos substratos apresenta pequenas variações (alguns mm), repercutindo em pequenas variações de temperatura (alguns graus Celsius). Ao final do processo, para interromper o processo de síntese, o fluxo é invertido, o forno é desligado e transladado para longe da posição dos substratos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos nanofios obtidos na síntese foi feita utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), fotoluminescência (PL), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (XRD).

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente utilizada em diversos campos de pesquisa, como ciência dos materiais, microeletrônica, biologia, geologia, etc. Empregando essa técnica é possível analisar amostras sólidas (em alguns casos, com técnicas especiais, amostras líquidas também). Tipicamente se analisam amostras com dimensões de interesse entre 2 nm até 2 mm.

Em comparação com a microscopia óptica, a MEV tem poder de resolução superior e maior profundidade de campo. O poder de resolução é basicamente limitado pelo tamanho do feixe incidente e o volume da amostra na qual o sinal consegue sair da amostra e chegar ao detector (volume de interação) (66).

Simplificadamente, a técnica consiste em incidir um feixe de elétrons com diâmetro bastante reduzido na amostra e coletar, através de detectores, o sinal que tal região emite. O feixe percorre a amostra de forma ordenada sendo direcionado por bobinas defletoras. A imagem é formada relacionando o sinal coletado em um determinado instante de tempo com a posição do feixe na amostra neste mesmo instante.

Os principais tipos de sinais emitidos na interação do feixe eletrônico com a amostra são elétrons secundários (SE), elétrons retro espalhados (BSE), raios X característicos (EDS), e catodoluminescência (CL). Idealmente, cada sinal é capturado por um detector específico. Cada sinal apresenta informações diferentes sobre a amostra. Os elétrons secundários permitem a melhor identificação da morfologia e topografia da amostra. Elétrons retro espalhados permitem a identificação de áreas/partículas com diferentes composições ou densidades. O sinal de raios X característicos permite a identificação e quantificação da composição da região da amostra. A catodoluminescência permite a caracterização de *band gap* e defeitos com atividade

óptica. Mais informações sobre a técnica de microscopia eletrônica de varredura podem ser encontradas no livro de referência *Scanning Electron Microscopy and X-Rays Microanalysis* (66).

Após cada síntese, todas as amostras foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura, afim de se obter uma análise morfológica dos nanofios e substratos. Em todas as sínteses, foram analisados os comprimentos e “diâmetros” dos nanofios. Os substratos também foram analisados com relação a homogeneidade e presença de defeitos ou buracos. As análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss Auriga, do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM).

Os substratos foram colocados em *stubs* utilizando fita dupla face condutora de carbono para a fixação. A fita era colocada de forma que uma ponta tocava parte do topo do substrato, a outra ponta ficava entre a parte de baixo do substrato e o *stub*, assegurando o contato elétrico entre o topo do substrato e o *stub*.

As análises foram feitas utilizando um MEV com fonte de elétrons do tipo *Schottky Field Emission Gun* (FEG). As imagens obtidas utilizavam distâncias de trabalho (WD) de cerca de 5 mm e ângulos complementares ao de incidência do feixe (*tilt*) entre 0° e 54°. A tensão de aceleração do feixe utilizada foi de 5 kV e o sinal capturado pelo detector de elétrons secundários interno a coluna (*In-lens*). Nessa configuração, o sinal obtido prioriza a informação morfológica superficial, não perdendo significativamente resolução ou profundidade de campo. Nessa configuração também se evita o efeito de carregamento. Não há disponível na UFRGS, um equipamento com detector de catodoluminescência com resolução suficiente para análise de nanoestruturas, portanto tal tipo de análise não foi efetuada.

3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Uma das amostras foi submetida a uma análise de elementos utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A técnica de EDS é utilizada em conjunto com MEV. O sinal dos raios X característicos é consequência da interação do feixe eletrônico com a amostra. Quando um elétron de um nível de “caroço” é retirado devido à interação dos elétrons do feixe, elétrons de níveis de energia mais altos podem sofrer decaimentos radiativos, emitindo radiação na faixa dos raios X. Como essa emissão é devida às diferenças de níveis energéticos atômicos, cada transição de cada átomo tem uma energia bem definida. O sensor de EDS pode medir a energia do raio X detectado, permitindo a identificação dos elementos da amostra através de um espectro de intensidade de sinal versus energia. Um algoritmo que leva em conta probabilidade de emissão de cada linha, combinando com correções de efeitos como probabilidade de excitação, auto absorção, e fluorescência, faz a contagem de emissões por energia. A partir desses dados, pode se realizar uma análise quantitativa da presença de cada elemento. Mais informações sobre a técnica de EDS podem ser encontradas no livro de referência *Scanning Electron Microscopy and X-Rays Microanalysis* (66).

Nesse caso, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura convencional EVOMA10 da Zeiss, com fonte de filamento de tungstênio, equipado com detector de EDS Oxford e com o software de análise INCA. O equipamento pertence ao Laboratório de Implantação Iônica (LII) e está cedido ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

As amostras foram montadas da mesma forma que as outras análises de MEV. As condições de análise, no entanto, foram alteradas para otimização da obtenção do sinal de EDS. A tensão de aceleração utilizada foi de 20 KV e a distância de trabalho foi de 8,5 mm. O detector de elétrons secundários de câmara (*Everhart-Thornley*) foi usado para escolha da região de obtenção do espectro.

3.2.3 Medidas de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas utilizando o sistema da empresa *Princeton Instruments* montado no Laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS. O sistema consiste em um porta-amostra, monocromador e CCD do modelo PIXIS 256BRUV. O sistema é controlado via o software SPECTRA SENSE. Foi utilizando um laser de ultravioleta de onda contínua, com comprimento de onda de 266 nm e potência máxima de 10 mW da marca CRYLAS, modelo FQCW 266-10.

A luz é produzida pelo laser na sua potência máxima e é direcionada à amostra passando por um filtro de densidade neutra ajustável. O filtro é ajustado de forma que a densidade de potência incidente na amostra seja $1,8 \text{ mW/mm}^2$. O ângulo de incidência da luz é de 60° com a normal da amostra, garantindo que o feixe refletido especularmente não entre no detector. Adicionalmente, utiliza-se um filtro na entrada do monocromador; este impede a passagem de comprimentos de onda abaixo de certo valor. Este monocromador consiste em um sistema de espelhos móveis com uma rede de difração de 1200 ranhuras/mm com maior eficiência (*Blaze*) em 500 nm. O monocromador decompõe a luz saída da amostra para que seja possível quantificar a intensidade luminosa em cada comprimento de onda. O sistema está representado na figura 16 (67).

Todas as medidas realizadas foram feitas em duas etapas de coleção: a primeira de 10 s utilizando um filtro de 290 nm, realizando a medida entre 290 e 600 nm; a segunda de 10 s, utilizando um filtro de 500 nm, realizando a medida entre 500 e 900 nm. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente ($\sim 297 \text{ K}$).

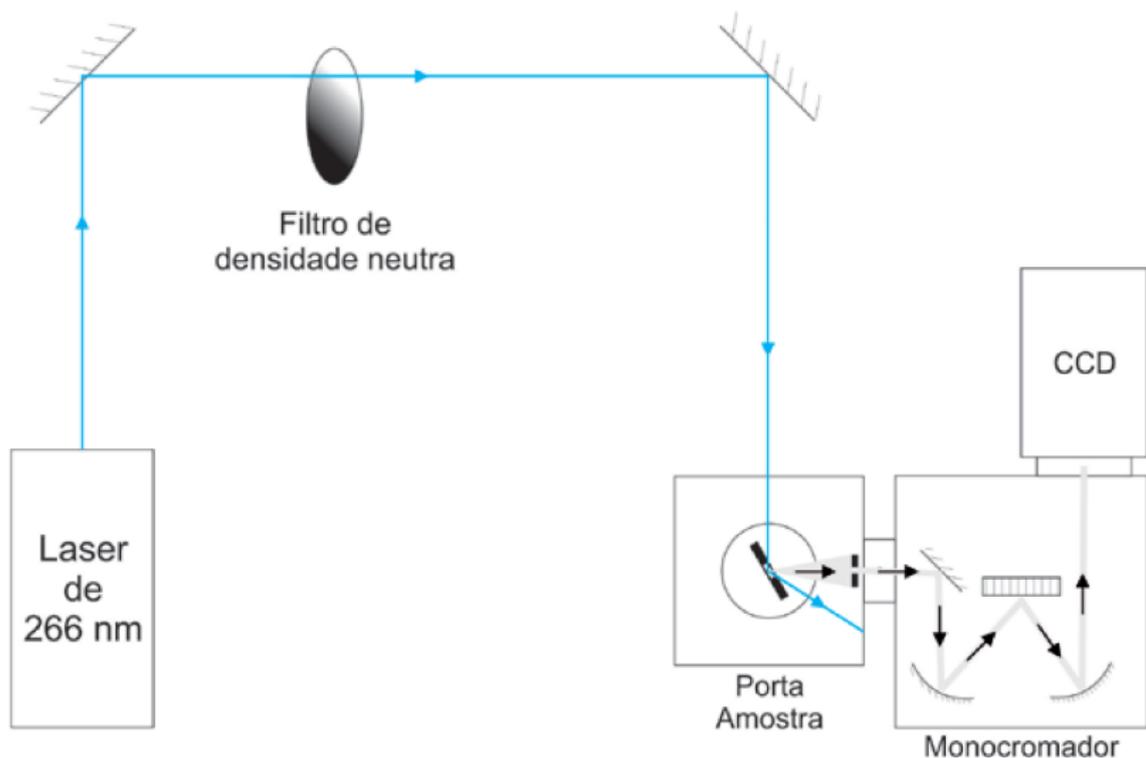


Figura 16: Representação esquemática do sistema de PL(67)

Os espectros resultantes de cada amostra podem conter descontinuidades. O monocromador, em certos comprimentos de onda, ao trocar de posição, gera variações na quantidade de luz incidente na CCD causando estes saltos. A união de medidas da mesma amostra com diferentes filtros também pode gerar descontinuidades nos espectros. Em geral, tais descontinuidades são pequenas quando comparadas ao número de contagens. Quando elas são relevantes, realiza-se a união dos espectros partindo da suposição de que o espectro de PL varia continuamente. Portanto se realiza a adição ou subtração de uma constante a um intervalo do espectro de forma que o espectro fique contínuo.

A análise quantitativa da quantidade de defeitos nas amostras via análise dos espectros de PL não foi realizada. Uma vez que se entende que ainda não há consenso de quais defeitos são responsáveis por cada comprimento de emissão no ZnO, não é possível identificar inequivocamente cada tipo de emissão por níveis de defeito no espectro. Além disso, tampouco

é conhecida a largura associada a cada emissão desses níveis. Alguns defeitos também podem conter múltiplos níveis energéticos, pois têm diferentes níveis de ionização. Mesmo que houvesse consenso teórico sobre a posição e largura do pico correspondente a cada defeito, existe, no espectro de PL, a soma da emissão de muitos defeitos, criando muitos graus de liberdade para ajustes de curvas. Considerando todos esses fatores se julga inconclusivo a análise quantitativa dos espectros de PL. Entretanto, uma análise qualitativa, comparando as emissões NBE e DLE, pode ser realizada, proporcionando informações importantes relativas à concentração de defeitos de cada amostra.

3.2.4 Difração de raios X

O padrão formado pelas “reflexões” de um raio X monocromático que incidiu sobre um arranjo cristalino é o padrão de difração. Esse fenômeno pode ser analisado considerando a diferença de caminho óptico entre ondas difratadas em determinados planos cristalinos, causando interferências construtivas e destrutivas. A equação 3.2-1, chamada de Lei de Bragg, relaciona os ângulos aos espaçamentos interplanares e ao comprimento de onda da radiação incidente (68).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad 3.2 - 1$$

Equação 3.2-1: Lei de Bragg

No método de medida de difração de monocristal é empregado um comprimento de onda fixo e é feita uma varredura dos ângulos de incidência dos raios X na amostra. Assim, em cada ângulo de incidência, define-se uma distância correspondente a uma família de planos cristalinos.

A equação 3.2-2 mostra a relação dos espaçamentos interplanares com os índices de Miller para um sistema hexagonal (69).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad 3.2 - 2$$

Equação 3.2-2: Espaçamento interplanar para um sistema hexagonal (69).

As medidas de difração de raios x foram feitas no equipamento SIEMENS D-5000, que utiliza a linha $K\alpha$ do cobre (Cu), com comprimento de onda $\lambda=0,15418$ nm. A fonte é bombardeada com elétrons acelerados a tensão de 40 kV e uma corrente de 17,5 mA para a geração dos raios X. A varredura foi feita entre 30° e 75° com incremento de $0,05^\circ$ e tempo de integração de 0,04 s por posição.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta de análise de materiais amplamente utilizada na área de nanotecnologia. Esta técnica se baseia em atravessar uma amostra bastante fina (~ 100 nm) com um feixe de elétrons. Dependendo da incidência de elétrons, dos detectores utilizados e do sistema de lentes projetoras, podem ser obtidas diferentes informações sobre a amostra.

Os principais mecanismos para formação de imagens de MET são o contraste massa-espessura, contraste de difração e contraste de fase. O contraste massa-espessura está relacionado com os diferentes níveis de espalhamento do feixe de elétrons em regiões com maior ou menor espessura e/ou densidade. O contraste de difração ocorre devido a materiais com orientações cristalinas e/ou sistemas cristalinos distintos difratarem elétrons em diferentes ângulos; ou, ao fato de materiais amorfos não difratarem o feixe, enquanto que os materiais

cristalinos difratam. Já o contraste de fase surge da diferença de caminho óptico de elétrons que difrataram por diferentes planos, resultando na formação de uma imagem tipo interferograma. Esse último mecanismo é o responsável pela resolução atômica em MET.

Uma das principais características de um MET é poder obter um padrão de difração de elétrons e a imagem dos elétrons transmitidos, mudando basicamente apenas o sistema de projeção da imagem. Assim se pode analisar a rede cristalina do material em uma região bastante específica. Outra vantagem do MET é o fato do comprimento de onda associado ao elétron ser muito pequeno em comparação com o raio X, portanto, a esfera de *Ewald* tem raio muito maior interceptando mais pontos de difração, conseqüentemente, não é necessário realizar uma varredura de ângulos na amostra para obter um padrão bastante completo de difração. Mais informações sobre microscopia eletrônica de transmissão podem ser encontradas na referência *Transmission Electron Microscopy* (70).

3.3 MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO DE PLASMA DE OXIGÊNIO

O tratamento de plasma de oxigênio já foi relacionado a mudanças nas propriedades elétricas dos nanofios de ZnO (53). A relação entre tratamentos de plasma de oxigênio e as propriedades de PL de nanofios de ZnO ainda não foram amplamente estudadas. Não há também registros na literatura da influência da potência do tratamento de plasma nas propriedades de PL dos nanofios de ZnO. Tendo isso em vista, elaborou-se o um experimento na qual se mede a modificação no espectro de PL das amostras em resposta à potência do plasma aplicado. Quatro amostras que apresentavam nanofios com caracterização de MEV e PL relativamente semelhantes foram selecionadas para a realização de tratamentos com diferentes potências de plasma.

Foram feitos quatro tratamentos de plasma de oxigênio. Todos os tratamentos foram realizados utilizando o equipamento de plasma rf (*plasma cleaner*) da marca Plasma Etch modelo PE-50. Em todos tratamentos, utilizou-se um fluxo de 40 cc/min de O₂, pressão de 600 mTor, e 5 minutos de exposição. Em cada um dos tratamentos se empregou uma potência diferente. Optou-se por aplicar as potências de 25, 50, 75 e 100 W.

Imediatamente após o tratamento de plasma, as amostras foram novamente analisadas no sistema de PL utilizando os mesmos parâmetros de medidas aos das amostras previamente caracterizadas.

3.4 FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO PARA CARACTERIZAÇÃO ELETÉTRICA

Com o objetivo de medir o comportamento elétrico dos nanofios, projetou-se um dispositivo no qual fosse possível medir a curva de corrente por tensão de diversos nanofios individualmente. Para tanto, faz-se necessário que eles façam contato elétrico com dois *pads* metálicos. Estes *pads* devem ter um tamanho grande o suficiente para que sejam colocadas as ponteiros do medidor de corrente e fonte de tensão (*probe station*). O espaçamento entre os *pads* deve ser menor que o comprimento das nanoestruturas.

O processo de montagem do dispositivo consiste nas seguintes etapas: confecção de um padrão de *pads* sobre um substrato isolante; transferência dos nanofios do substrato aos *pads* através de uma dispersão em álcool isopropílico; e identificação da posição dos nanofios que formaram contato entre dois *pads*. O processo se baseia na probabilidade dos nanofios dispersos fazerem contato entre *pads* previamente fabricados. Outras abordagens, tal como o uso de litografia de elétrons e a fabricação de contatos diretamente em um nanofio selecionado, podem ser utilizadas.

Tendo em vista que os nanofios sintetizados apresentaram comprimentos entre 3 a 10 μm , foi desenhado um padrão de *pads* quadrados com espaçamento entre eles de 3 μm nas duas direções. O lado de cada *pad* foi desenhado para ter 147 μm . Os *pads* foram agrupados em arranjos de matrizes de 10 por 10. Cada arranjo fica espaçado em 153 μm de outro arranjo. Estes grupos foram repeditos em um padrão de 12 por 12. Os agrupamentos foram feitos para permitir uma identificação mais fácil das posições dos nanofios através de microscopia. A figura 17 ilustra o desenho do padrão de *pads*. O desenho foi feito utilizando o *software* LayoutEditor™.

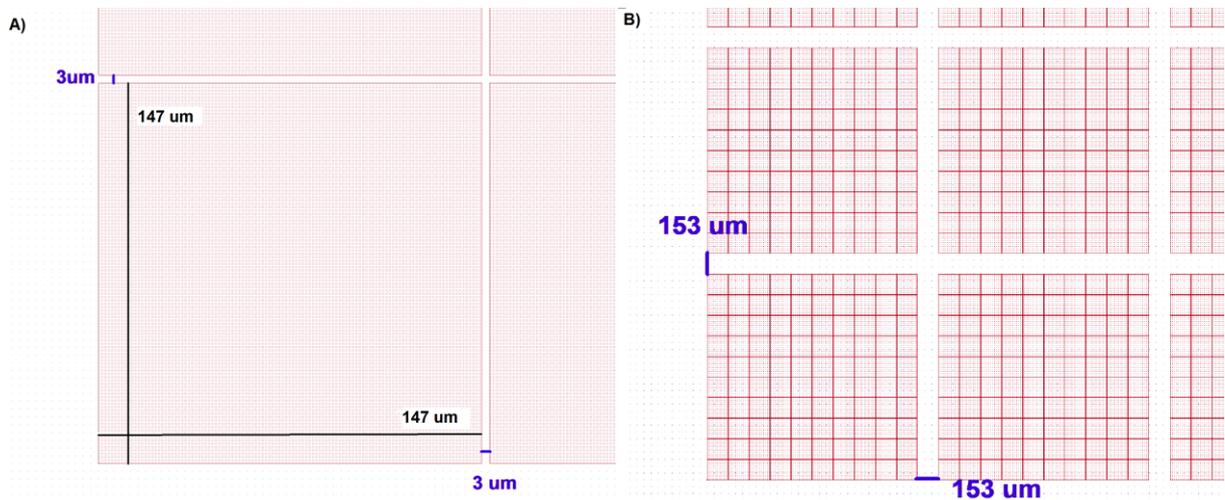


Figura 17: a) dimensões e espaçamento dos *pads*. b) arranjos de *pads* e espaçamento dos arranjos.

Os dispositivos foram montados sobre um *wafer* de silício com um filme de 90 nm óxido de silício (SiO_2) crescidos por oxidação térmica seca. A confecção dos *pads* foi feita utilizando fotolitografia com um *photoresist* positivo. O processo de *lift-off* foi realizado utilizando a deposição de um filme de 15 nm de titânio (Ti) e um filme de 285 nm de ouro (Au) via *sputtering*.

As nanoestruturas foram transferidas ao substrato com o *pads* pingando uma dispersão de nanofios em álcool isopropílico. Por último, foi realizado uma inspeção por MEV para a identificação da posição dos locais em que o processo foi bem-sucedido.

Os processos de confecção dos *pads*, incluindo a fabricação da máscara, foram realizados na estrutura da sala limpa do Laboratório de Microeletrônica (L μ e). O *sputtering* foi realizado no Laboratório de Magnetismo (LAM). Os reparos nos *pads* foram feitos utilizando o microscópio Zeiss Auriga equipado com um feixe de íons focalizados (FIB) do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM). Nas subseções a seguir, os processos utilizados na montagem são explicados com mais detalhes.

3.4.1 Oxidação térmica

A partir de um *wafer* de silício com superfície orientada na direção [100] foi crescido um filme de 90 nm de SiO₂ utilizando oxidação térmica seca. Após serem limpas e secas, as lâminas foram colocadas em um forno tubular com atmosfera controlada de O₂ ultrapuro. O processo foi mantido a pressão atmosférica a 1000 °C durante 2 h. O processo descrito foi utilizado e caracterizado na referência (71).

3.4.2 Fotolitografia

A fotolitografia é uma técnica utilizada em microfabricação que consiste em expor, através de uma máscara, um material fotossensível, chamado de *photoresist*, para transferir um padrão a uma superfície. A luz modifica as propriedades do *photoresist* criando um padrão conforme o desenho da máscara.

O processo pode utilizar ou um *photoresist* positivo, isto é, quando a luz o torna solúvel à solução reveladora; ou um *photoresist* negativo, quando a luz o torna insolúvel à solução

reveladora. Após a exposição à luz, realiza-se o processo de revelação, na qual uma das partes é removida. A próxima etapa pode ser, dependendo do processo, ou o ataque químico (*chemical etch*) ou a deposição de filmes. O ataque químico faz a remoção seletiva do material desprotegido pelo *photoresist*. Posteriormente, retira-se o restante do *photoresist*. Alternativamente, pode-se realizar processos de *lift-off*, nos quais transfere-se o padrão da máscara através da deposição de filmes finos de um determinado material sobre o *photoresist* e substrato. E, após a remoção do *photoresist*, parte do material depositado é removido, ficando apenas as partes do filme que entraram em contato direto com o substrato.

Para a fabricação dos *pads*, utilizou-se um processo positivo com deposição de titânio (Ti) e ouro (Au) via *sputtering* e *lift-off*. O processo está representado na figura 18.

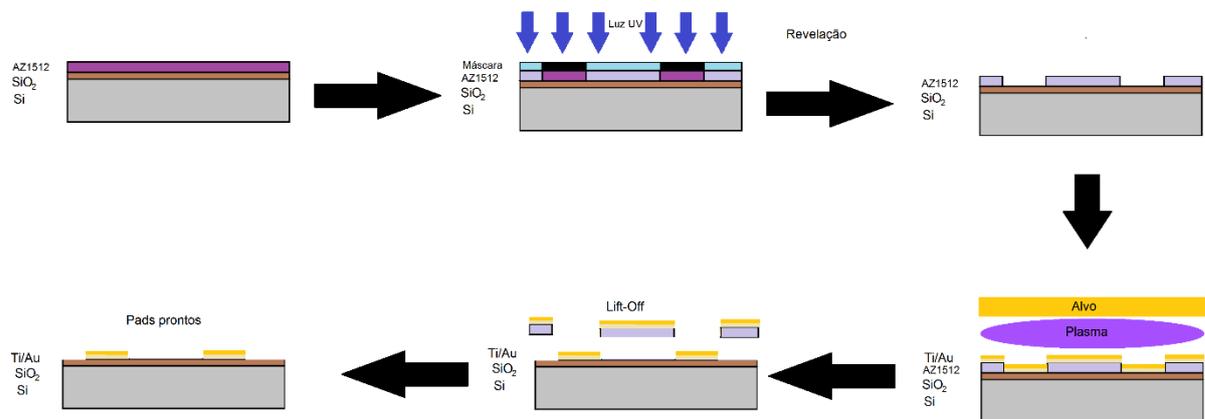


Figura 18: Processo de fabricação dos *pads* via fotolitografia, *sputtering* e *lift-off*.

Para a realização da exposição, foi confeccionada a máscara com o padrão a ser utilizado. A máscara foi fabricada utilizando a técnica de *laserwriter*. Nesta técnica de litografia, utiliza-se a exposição seriada por um feixe de laser em um polímero fotossensível. Desta forma, a luz vai sensibilizando ponto a ponto o *photoresist*. A posição do laser incidente sobre *photoresist* é controlada via software para formar o desenho desejado. Este controle se dá por um sistema de lentes combinadas a um sistema de posicionamento mecânico da amostra.

Após o padrão ser desenhado, realiza-se a revelação do *photoresist*, posteriormente o ataque químico (*chemical etch*), e, por fim, a limpeza.

O substrato utilizado para fabricação da máscara foi vidro com um filme de cromo (Cr) depositado via *sputtering*. Utilizou-se o *photoresist* AZ1512. O sistema *laserwriter* utilizado foi da marca Heidelberg Instruments modelo μ PG101. Este sistema, através de seu software, lê arquivos de desenho no formato CIF. A potência do laser utilizada foi de 70 mW e não se empregou qualquer filtro. A revelação do *photoresist* foi feita utilizando uma solução do revelador comercial AZ351 com água deionizada em proporção 1:3. Na sequência se deixou a lâmina por 5 minutos no prato quente a 100 °C. Após a revelação do *photoresist*, realizou-se o ataque químico ao cromo (Cr) durante 5 minutos. A solução utilizada foi 40 g de $\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Chrome Etch*), com 10 ml de H_2SO_4 , e com 400 ml de H_2O . Em seguida, a lâmina foi lavada com acetona, seguido de álcool isopropílico e água deionizada.

Para realizar a exposição utilizando a máscara, primeiramente, limpou-se os substratos de silício com óxido de silício, em um banho de ultrassom de 5 minutos na acetona seguidos de mais 5 minutos em álcool isopropílico. As lâminas foram secas com um jato de nitrogênio, e colocadas durante 10 minutos sobre o prato quente a 100 °C. Em seguida, depositou-se o *photoresist* comercial AZ1512 sobre o *wafers*, utilizando a técnica de *spin coating* em uma rotação de 4000 rpm durante 50 s. Foi realizado um *softbake* de 45 s no prato quente a 100 °C, conforme o protocolo fornecido pelo fabricante.

A exposição foi realizada utilizando a alinhadora Kasper 2001, embora nenhum procedimento de alinhamento tenha sido necessário. Utilizou-se uma lâmpada de mercúrio pressurizada como fonte de luz ultra-violeta a uma potência de 100 W para sensibilização do *photoresist*. A litografia foi realizada em modo contato (entre máscara e polímero) e o tempo de exposição foi de 50 s. Em seguida, foi realizado mais um processo de revelação do *photoresist*

AZ1512. A revelação foi feita utilizando uma solução do revelador comercial AZ351 com água deionizada em proporção 1:5. A lâmina foi seca com jato de nitrogênio por final. As etapas de fabricação da máscara e da revelação dos filmes foram caracterizadas utilizando microscopia óptica.

3.4.3 Deposição de filmes por *sputtering*

Sputtering é o processo de remoção de átomos da superfície de um material como consequência da colisão de íons acelerados contra ele (72). O processo de *sputtering* pode ser utilizado para a retirada controlada de um material para a deposição de filmes. Um sistema de deposição de filmes por *sputtering*, em geral, contém uma câmara de vácuo, na qual se colocam as amostras, e onde estão os alvos (material a ser depositado), um sistema de *shutters*, um sistema de vácuo, um controle de injeção de gases, e fontes que controlam potência ou corrente do plasma submetido. A espessura do filme é controlada pela combinação de tempo, corrente de plasma e pressão da câmara para cada material.

Para a deposição de titânio, utilizou-se uma corrente de 130 mA durante 81 s, para deposição de um filme de 15 nm. Já para a deposição de ouro, foi usada uma corrente de 50 mA, durante 22 min e 20 s, para a deposição de um filme de 285 nm.

3.4.4 Dispersão de nanofios

Os substratos de safira após caracterizados por MEV e PL são selecionados de acordo com as características dos nanofios para o procedimento de raspagem. Nesse procedimento, os

substratos são raspados mecanicamente com um bisturi em um ambiente de sala limpa. Sobre o substrato e o bisturi, pinga-se álcool isopropílico e se deixa a solução escorrer até cair em um *eppendorf*. O procedimento de controle de concentração é feito por estimativa de área raspada por volume de álcool isopropílico.

A solução de álcool com nanofios é submetida a 30 minutos no banho de ultrassom para minimizar efeitos de aglomeração. Imediatamente após o ultrassom, uma gota da dispersão é pingada sobre o substrato com os *pads*. O substrato é seco deixando no prato quente a 100 °C por 5 minutos. Depois de seco, o dispositivo é inspecionado utilizando MEV, para verificar se os nanofios ficaram posicionados de forma correta nos *pads* e onde estes fios estão posicionados.

3.4.5 Reparo dos *pads* por FIB

Após realizado o procedimento de transferência dos nanofios ao substrato, este foi inspecionado utilizando MEV. O procedimento visa conferir o resultado do processo e a identificação da posição dos nanofios que fizeram contato entre dois *pads*. Para essa inspeção, levando em conta que uma grande área de amostra é óxido de silício, a tensão escolhida foi de 2,5 kV e o detector de elétrons secundários de câmara foi utilizado. O microscópio utilizado foi o Auriga da Zeiss com a coluna de íons Canion da Orsay Physics do CMM da UFRGS.

Foi possível identificar apenas um nanofio fazendo contato entre os *pads*. Infelizmente, nesta região do substrato, o *lift-off* não foi bem-sucedido. Portanto, optou-se por realizar o reparo dos *pads* utilizando a técnica de Feixe de Íons Focalizados (FIB).

Essa técnica consiste em gerar uma emissão de íons a partir de uma fonte, acelerá-los em uma tensão alta, focalizá-los, e projetá-los de forma controlada na amostra. Com isso, gera-se um feixe nanométrico, que varre a amostra de forma controlada análoga ao MEV, sendo igualmente possível obter imagens via emissão de elétrons secundários. Na interação dos íons com a superfície da amostra, também ocorre o processo de *sputtering*, permitindo a remoção seletiva das regiões da amostra no qual se incide o feixe (73). O processo de utilização do FIB para retirada de material é chamado de *milling*.

A maioria dos sistemas de FIB são utilizados em conjunto com microscópios eletrônicos de varredura. Em geral, os íons acelerados são de gálio (Ga^+), e o sistema projetor é um conjunto de lentes eletrostáticas, octápolos, e bobinas de varredura (73). Utilizando um sistema com microscópio eletrônico de varredura e FIB, é possível identificar defeitos e realizar reparos na amostra com uma precisão limitada apenas pela resolução do feixe de íons (73). Nesta configuração, é necessário realizar um procedimento de posicionamento da amostra no qual o feixe de elétrons e o feixe de íons incidam exatamente na mesma posição da amostra. Para tanto, é necessário utilizar uma corrente de íons bastante baixa para não realizar o *sputtering* ou implantação iônica em regiões indesejadas. A resolução do feixe de íons depende da corrente utilizada para o *milling*, a melhor resolução no sistema utilizado é de 8 nm.

Para a remoção dos filmes de ouro/titânio, e do *photoresist*, que permaneceram em alguns locais dos *pads*, foi utilizada uma corrente de 200 pA para o *milling*. A corrente utilizada para alinhamento de imagens foi de 20 pA. O tempo foi calculado de acordo com a área da região, de forma que a dose aplicada fosse sempre de $720 \text{ pC}/(\mu\text{m})^2$. Os valores de corrente e dose foram definidos em testes prévios em regiões distantes dos nanofios.

3.5 MEDIDAS ELÉTRICAS

Após a conclusão do processo de montagem do dispositivo e identificação dos *pads*, utilizou-se o sistema de medidas elétricas DC HP 4155A. Este equipamento permite a obtenção de curvas de corrente por tensão com correntes de fuga da ordem de 1 pA. As ponteiros podem ser colocadas com auxílio de um microscópio óptico nos *pads* de interesse para a análise. As medidas foram feitas na configuração de dois terminais nos quais se aplica uma diferença de potencial e se mede a corrente que passa por eles.

Foram feitas curvas de corrente por tensão ($I \times V$) em *pads* isolados diretamente no processo de *lift-off*, em *pads* que foram isolados utilizando o FIB, e nos *pads* com o nanofio fazendo contato.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção se apresentam e se discutem os resultados dos procedimentos descritos na seção anterior. A seção está subdividida em 3 partes: a caracterização dos nanofios de ZnO; a análise do experimento de tratamento de plasma de oxigênio sobre os nanofios; e o processo de fabricação do dispositivo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFIOS

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste trabalho, se buscou a síntese de nanofios de ZnO através do processo VLS. Adicionalmente, se buscou a repetição do processo padronizado em um trabalho anterior (31). O processo de síntese é bastante sensível às condições utilizadas, deste modo, variações nas condições de síntese, como temperatura, pressão e fluxo gasoso podem afetar o resultado final de forma significativa tanto na morfologia quanto na concentração de defeitos pontuais das nanoestruturas.

A figura 19 é a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras da síntese padrão do trabalho utilizado como referência (31). Já a figura 20 expõe dois processos de síntese que não resultaram na formação de nanofios. A figura 21 exhibe o resultado considerado bem-sucedido na busca de repetição do processo padrão de referência. As condições utilizadas em todos os processos de síntese são as mesmas, tal como descritas na seção 3.1. A reprodução da síntese padrão pôde ser melhor observada através da análise dos

diâmetros e comprimento dos fios, assim como o alinhamento e densidade dos mesmos. A figura 22 exhibe os nanofios com características morfológicas bastante semelhantes à amostra de referência. A figura 23 ilustra o processo de estimação de largura e comprimento dos nanofios, executados diretamente no software do microscópio. Estima-se que tenham diâmetros de 46 nm na média e aproximadamente 4 μm de comprimento. Cabe salientar que variações de 1 centímetro na posição dos substratos durante a síntese repercutem em variações de aproximadamente 10 graus Celsius na temperatura dos mesmos. Esta pequena variação pode ser suficiente para afetar algumas características morfológicas dos nanofios, tais como diâmetro e comprimento.

Em nenhuma das amostras sintetizadas neste trabalho foi possível a identificação da partícula catalizadora no topo do nanofio, conforme já foi reportado na literatura (56,74,75). Desta maneira, infere-se que o material catalizador tenha sido totalmente evaporado no processo de síntese ou que tenha permanecido próximo ao substrato.

As imagens de MEV permitem a verificação morfológica de que o processo de síntese foi bem-sucedido no objetivo de formar nanofios de ZnO, e também se considera satisfatória a reprodução das condições de síntese padrão. A partir da obtenção de amostras semelhante às do trabalho de referência (31) (utilizando as mesmas condições de síntese padrão), outras técnicas de caracterização foram empregadas com o intuito de se analisar os nanofios do ponto de vista estrutural e químico.

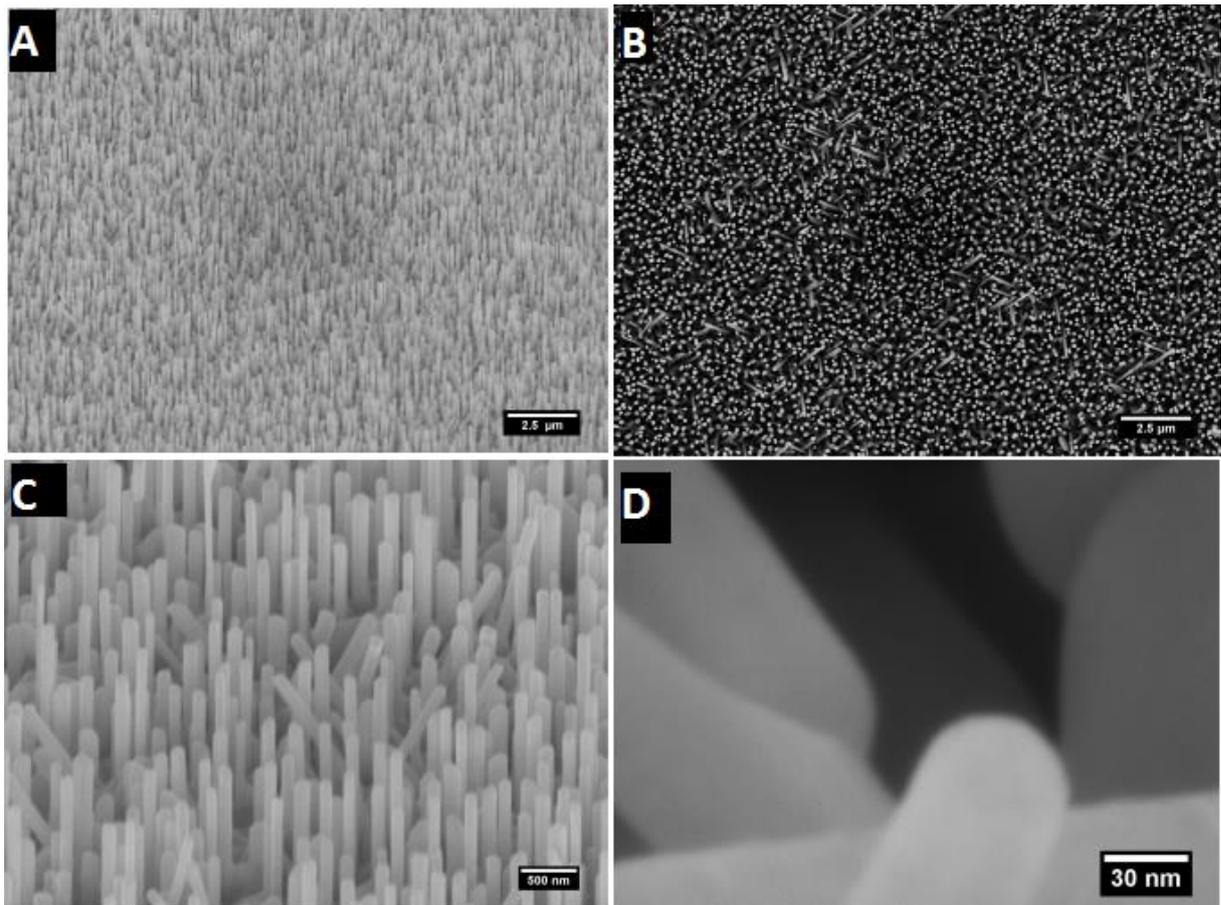


Figura 19: Micrografias das Amostras de referência: a) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato; b) vista perpendicular ao substrato; c) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato em detalhe; d) ponta do nanofio em detalhe.

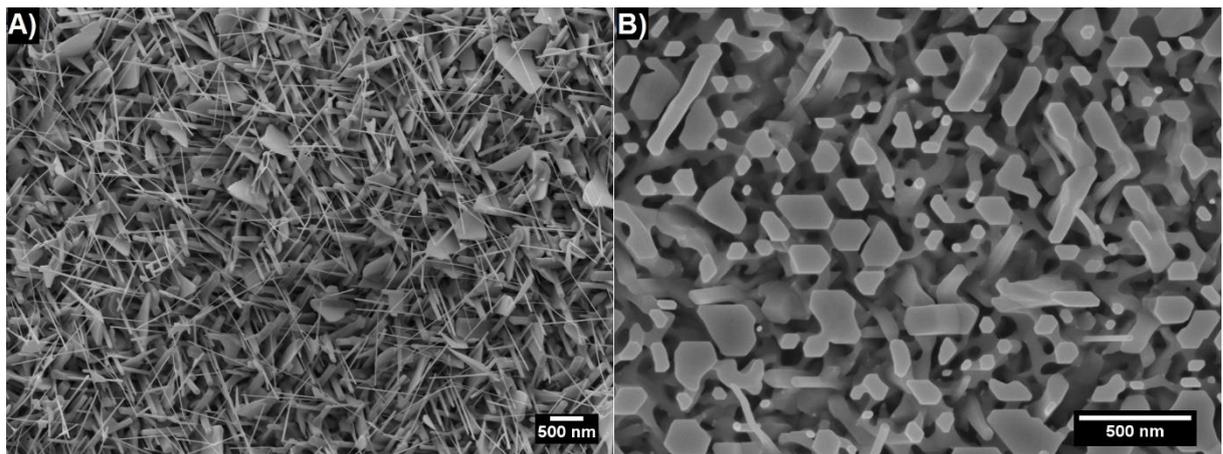


Figura 20: Micrografias de amostras de sínteses malsucedidas: a) Amostra do primeiro processo de síntese apresenta estruturas aproximadamente bidimensionais além de dois grupos de nanofios com diâmetros bastante distintos; b) Amostra do segundo processo de síntese.

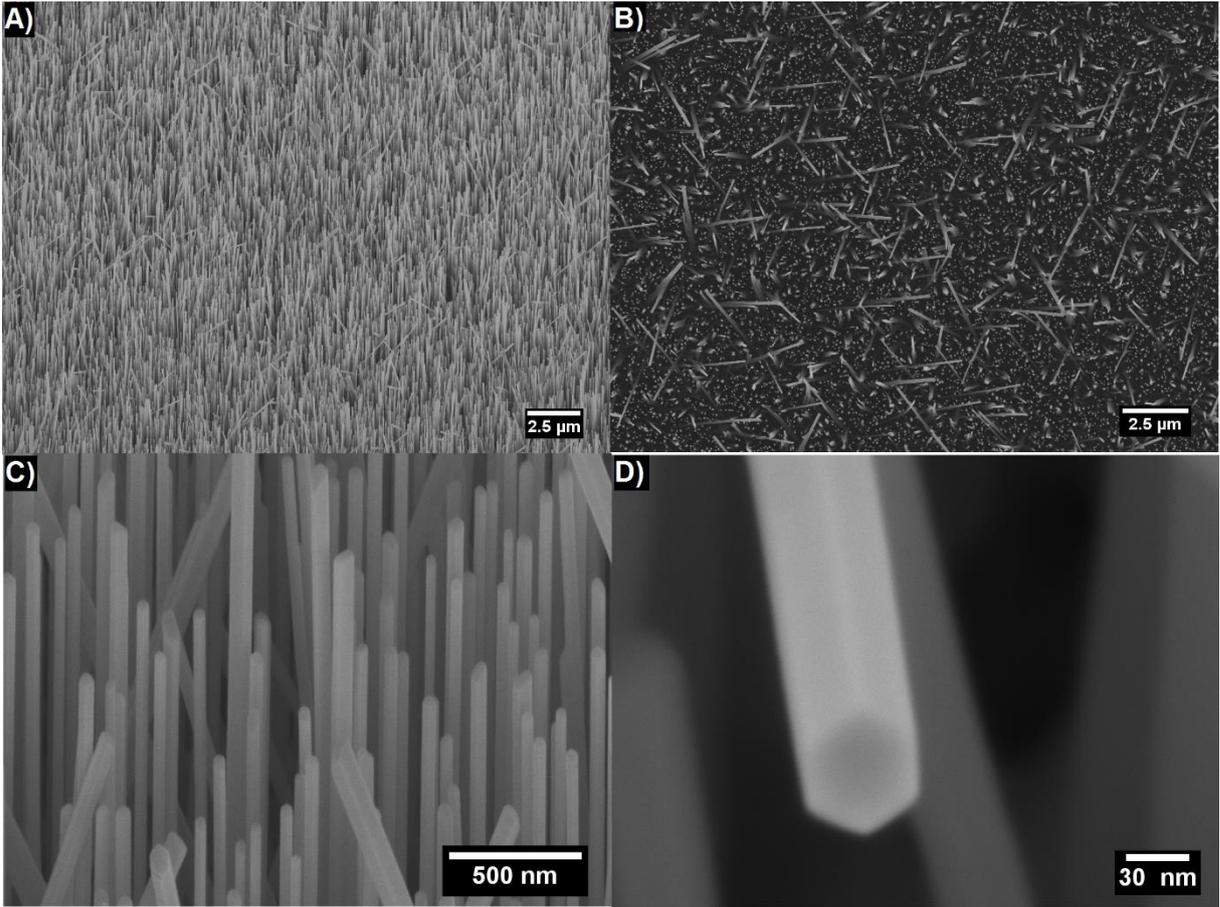


Figura 21: Micrografias da amostra 20166B: a) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato; b) vista perpendicular ao substrato; c) vista em ângulo de 54° com o plano do substrato em detalhe; d) ponta do nanofio em detalhe.

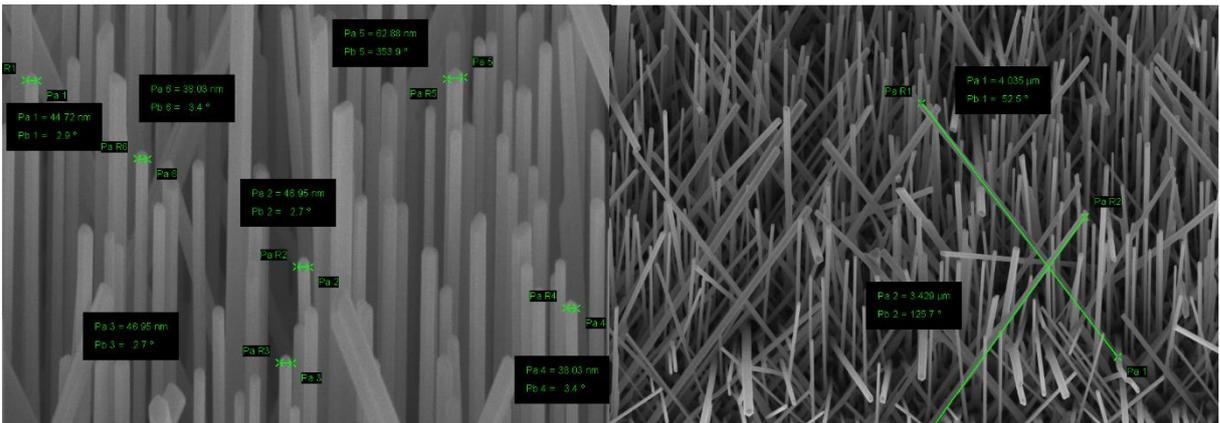


Figura 22: Análise de MEV: a) medidas para estimativa da espessura média dos nanofios; b) medidas para estimativa do comprimento médio dos nanofios.

4.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Uma das amostras de síntese padrão foi submetida a uma análise complementar de EDS, para a averiguação da composição elementar dos nanofios e substrato. A amostra escolhida foi uma na qual havia uma região bastante fácil de identificar onde não cresceram nanofios. Essa região ocorreu provavelmente onde o filme do material catalizador não aderiu ao substrato.

A figura 23 apresenta uma imagem da amostra e dos pontos de coleta dos espectros. A tabela 2 apresenta o resultado da análise quantitativa de EDS com a composição em percentuais de massa e atômicos.

A quantificação do espectro 1 é bastante próxima ao esperado da safira (Al_2O_3). Há, no entanto, uma pequena quantidade de zinco e um excesso de oxigênio, indicando a presença de resquícios de ZnO, ou mesmo a formação de um filme fino do material. Já o resultado da quantificação do espectro 2 está em conformidade com o esperado do material ZnO. Neste espectro, há uma pequena contagem inesperada de carbono, ela pode ser atribuída a deposição de carbono proveniente da síntese, uma vez que se utiliza precursor de carbono para a reação carbotérmica.

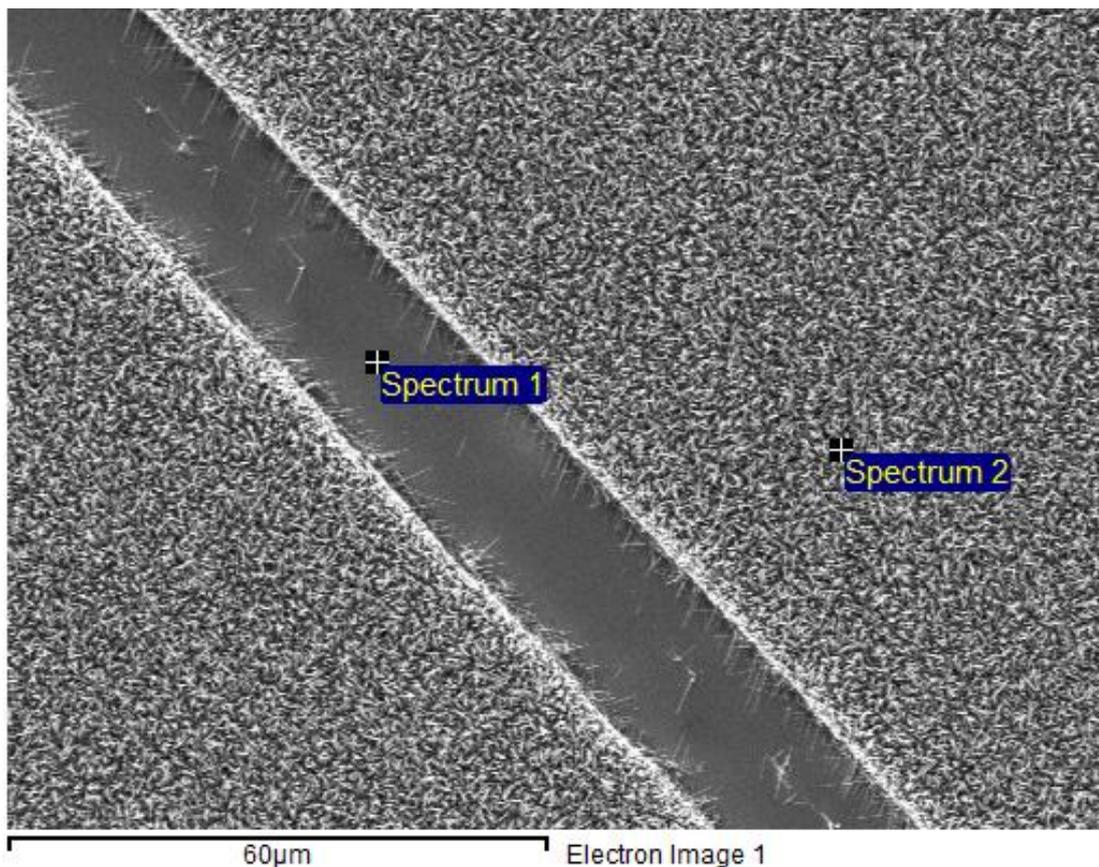


Figura 23: posição onde os espectros de EDS foram obtidos. O espectro 1 foi obtido na região onde não cresceram nanofios. O espectro 2 na região onde há nanofios em abundância.

Tabela 2: Resultado Análise quantitativa de EDS

Espectro	C	O	Al	Zn	Au	Total
1 massa	0,00	49,94	48,67	1,38	0,00	100
1 atômico	0,00	63,11	36,44	0,43	0,00	100
2 massa	1,71	16,66	0,00	78,62	0,00	100
2 atômico	5,56	47,77	0,00	46,71	0,00	100

Para fins de visualização, foi realizado um mapa de EDS, isto é, uma imagem na qual as cores são definidas pela quantidade de sinal de uma linha específica de energia do espectro de raios X. A figura 24 apresenta o mesmo campo da amostra em uma imagem de elétrons secundários e o mapa de EDS, utilizando a linha $K\alpha$ do Al e a linha $K\alpha$ do Zn.

A análise de EDS também mostra que não foi possível detectar a presença de ouro, dentro do limite de detecção da técnica e do equipamento utilizado. Todavia, através da análise de EDS realizada, não se pode descartar a possibilidade de o ouro permanecer na base dos nanofios. A região de onde o sinal é obtido (volume de excitação) não abrange a superfície do substrato, quando o feixe eletrônico incide no topo da camada densa de nanofios de ZnO com comprimentos maiores que $3\ \mu\text{m}$.

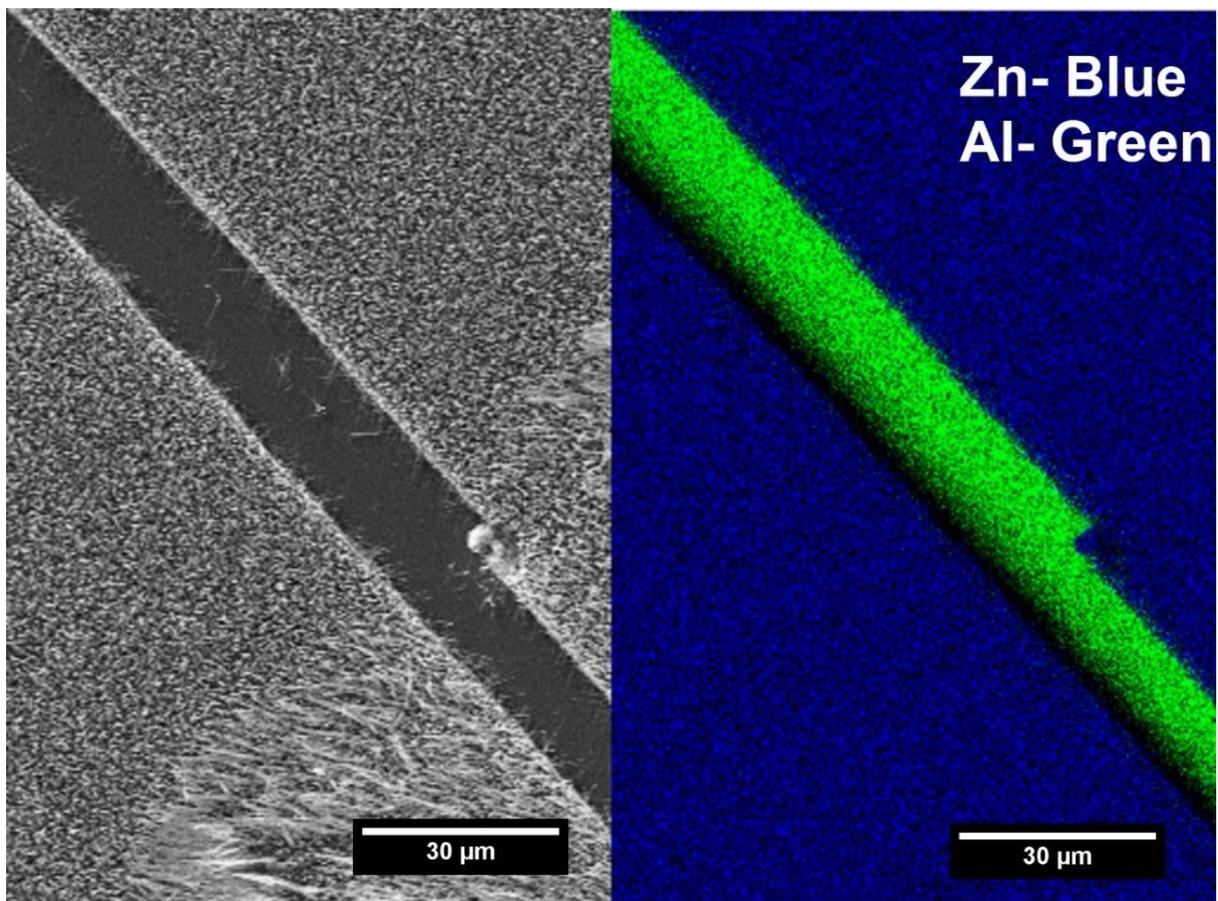


Figura 24: Imagem de elétrons secundários e mapa de EDS do mesmo campo da amostra. Em verde a linha $K\alpha$ do Al e em azul a linha $K\alpha$ do Zn.

A análise de EDS não identificou picos além daqueles dos materiais presentes na síntese, demonstrando o grau pureza da síntese dentro dos limites de detecção desta técnica.

4.1.3 Medidas de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (PL) dos nanofios como sintetizados apresentaram uma certa variabilidade. A figura 25 apresenta o espectro de PL de quatro amostras sintetizadas em dias distintos, embora com a mesma condição padronizada de síntese. Os espectros foram normalizados pelo pico de emissão no ultravioleta, afim de se analisar comparativamente a relação de intensidades entre a banda de emissão por defeitos (DLE) e a de emissão banda-banda (NBE) na faixa do UV.

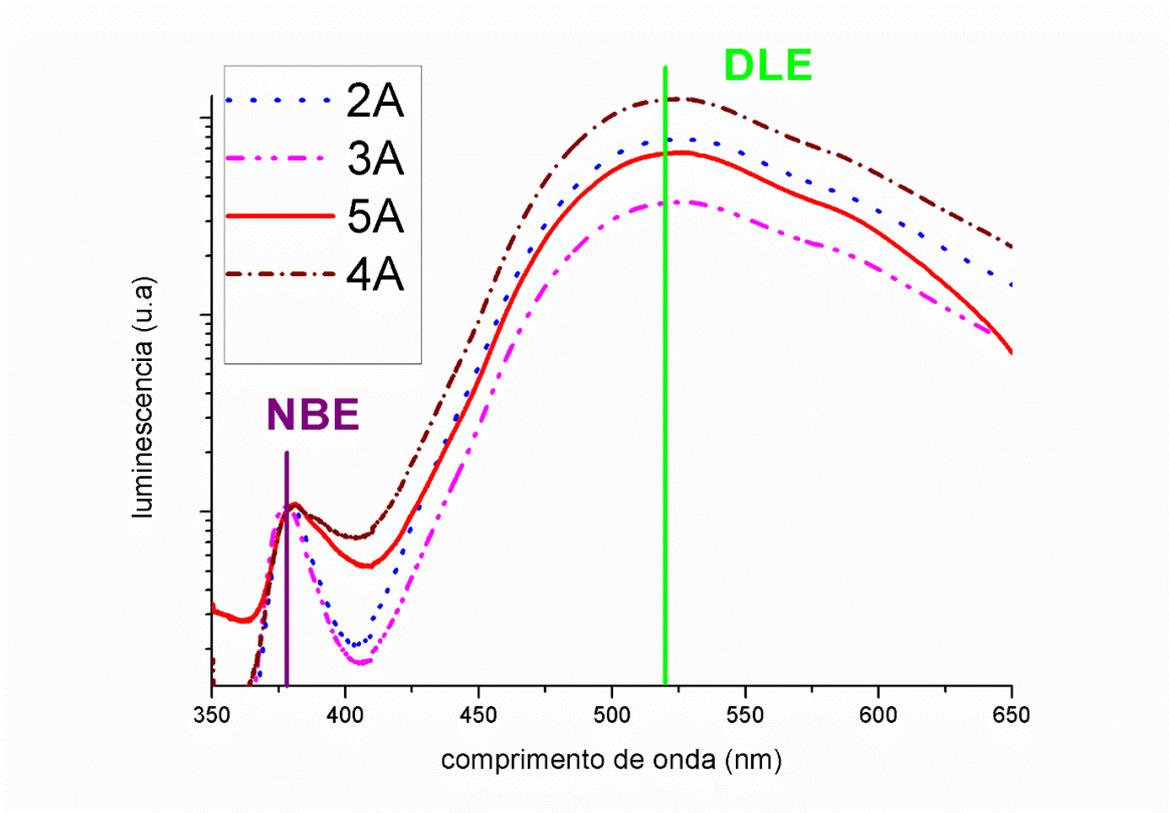


Figura 25: Espectro de PL de amostras com a mesma condição padrão de síntese. Percebe-se diferentes relações de intensidade entre os picos.

A relação entre os picos DLE e NBE depende da quantidade de níveis de defeitos luminescentes nas amostras. Tal característica está diretamente associada à concentração de defeitos pontuais, e, indiretamente, à razão entre superfície e volume do nanofio, portanto sendo relacionada ao diâmetro do nanofio (20,76) . Através de análise de MEV, não foi possível detectar uma diferença sensível nos diâmetros dos nanofios. Dessa forma, podemos sugerir que as condições de síntese são suficientemente controladas para sintetizar nanofios com características morfológicas semelhantes; no entanto, não são controladas o suficiente para a obtenção exata das mesmas concentrações de defeitos pontuais.

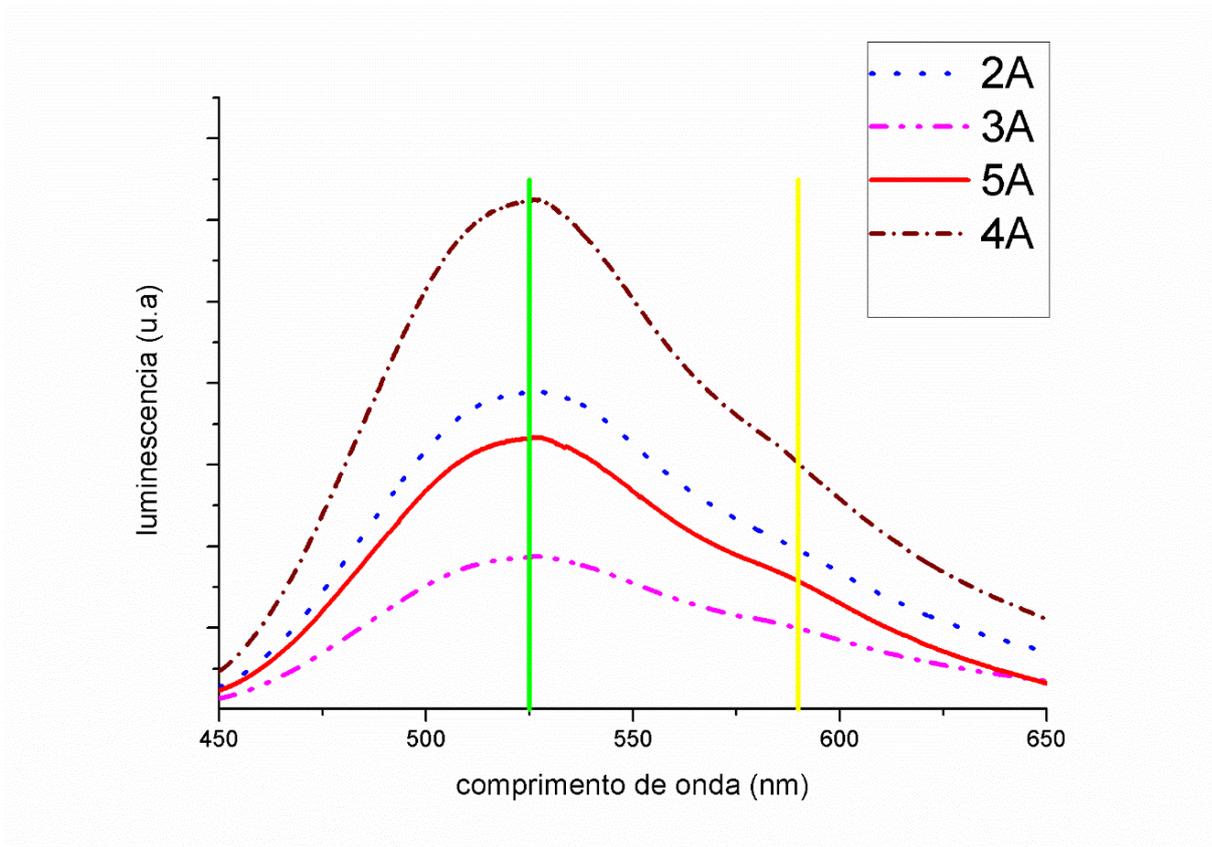


Figura 26: Espectro de PL, pico DLE em detalhes.

Do ponto de vista qualitativo, os espectros apresentam bandas DLE bastante similares. A figura 26 apresenta o pico DLE de quatro amostras em detalhes. Este pico não aparenta ter diferenças significativas além das intensidades. As barras verde e amarela indicam a posição das bandas de emissão no verde e no amarelo. A emissão no verde é comumente associada às

vacâncias de oxigênio (V_O) e, para alguns autores, ao zinco intersticial (Zn_i). Já a emissão no amarelo, é atribuída ao oxigênio intersticial (O_{split}). Estas amostras não aparentam ter diferenças relativas entre emissões no verde e no amarelo.

4.1.4 Difração de raios X

Uma das amostras que, pela análise de MEV, apresentava nanofios bastante alinhados foi selecionada para a análise de difração de raios X. A figura 27 apresenta o resultado da medida.

Há claramente dois picos muito acentuados, localizados aproximadamente em $2\theta = 34^\circ$ e 72° . A tabela 3 apresenta a posição dos picos, os valores dos espaçamentos associados a cada um deles e os índices de Miller. O cálculo do espaçamento referente a esses picos foi efetuado utilizando a Lei de Bragg (equação 3.2-1) e a equação do espaçamento interplanar do sistema hexagonal. Os parâmetros de rede utilizados foram $a=3,24 \text{ \AA}$ e $c= 5,20 \text{ \AA}$ amplamente encontrados na literatura (6,10–13), e comprimento de onda incidente corresponde a $0,15418 \text{ nm}$ referente à linha $K\alpha$ do cobre.

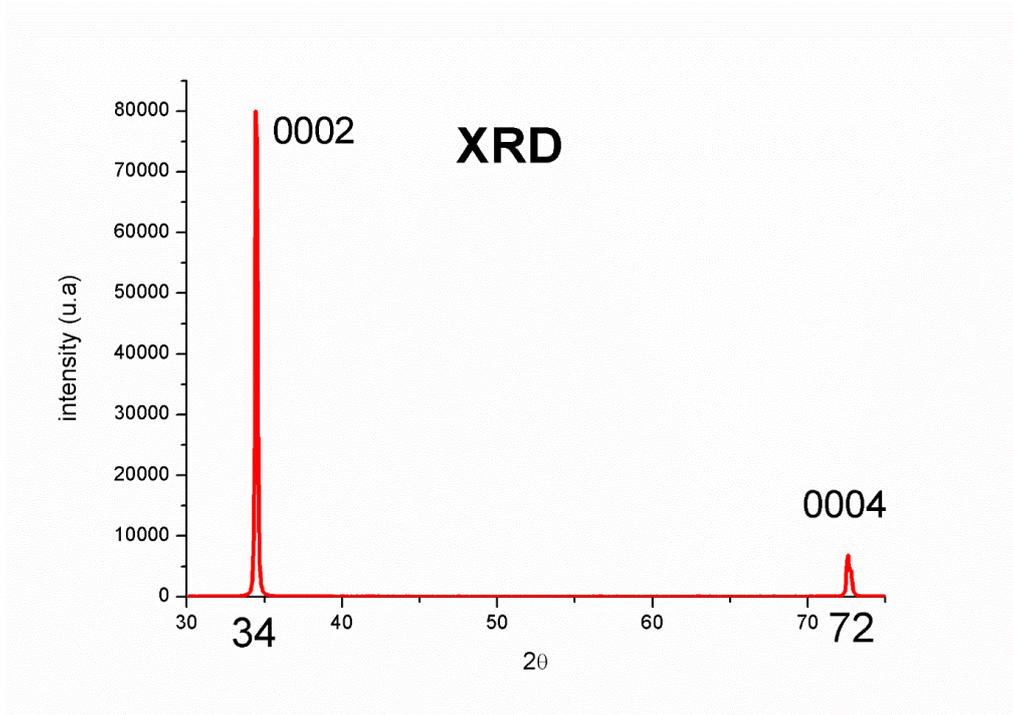


Figura 27: Difratoograma de raios x da amostra 20164A. Há dois picos muito intensos em 34° e 72°.

Tabela 3: Análise da difração.

2θ (°)	34,45	72,60
$\sin(\theta)$	0,29612	0,59201
d_{hkl} (Å)	2,60329	1,30217
Índices de Miller	002	004

A difração de raios X mostra um padrão de material monocristalino com alinhamento específico. O cálculo dos espaçamentos planares resulta apenas em múltiplos do plano basal c . Assim sendo, conclui-se que os nanofios têm alta qualidade cristalina, e cresceram alinhados

na direção c do cristal *wurtzita* de ZnO, concordando com outros estudos reportados na literatura, por exemplo a referência (63).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostra a presença de nanofios de ZnO monocristalinos, corroborando com as análises dos difratograma de raios X apresentados anteriormente. A Figura 28 apresenta parte de dois nanofios cruzados entre si. Pode-se observar, no inset, o padrão monocristalino da FFT da imagem na região destacada pelo retângulo preto em um dos nanofios.

Na Figura 29, a borda de um nanofio é analisada em alta-resolução (HRTEM). Pode-se observar um conjunto de planos cristalinos correspondentes à direção de crescimento [0001]. A imagem de HRTEM indica a presença de uma estrutura de alta qualidade cristalina. Entretanto, é importante salientar que a técnica não identifica diretamente a presença de defeitos pontuais na rede do cristal, sendo necessários outros métodos ou técnicas.

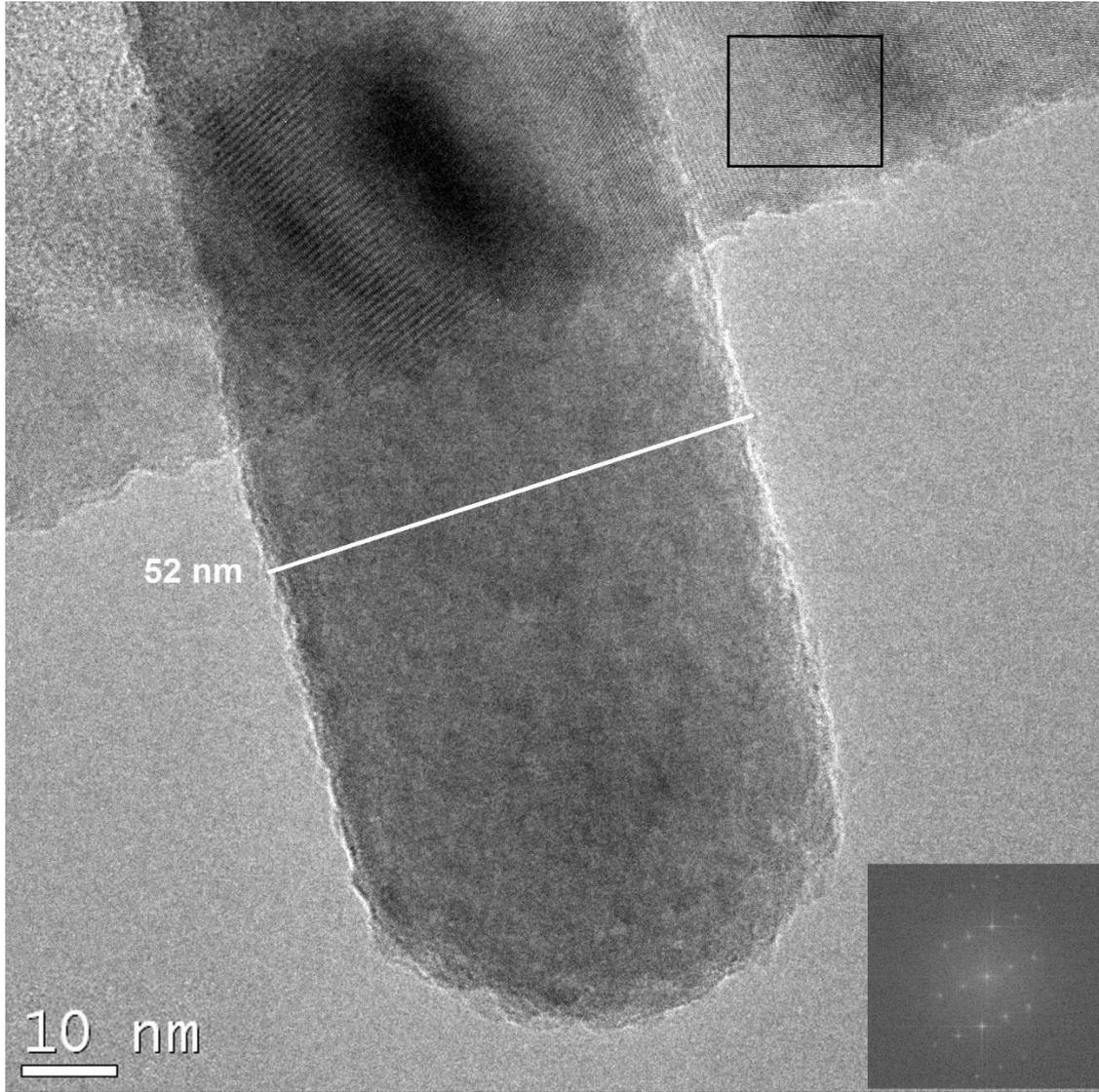


Figura 28: Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanofios conforme a síntese padrão. No inset, a transformada de Fourier da região limitada pelo retângulo preto no nanofio, indica um padrão monocristalino.

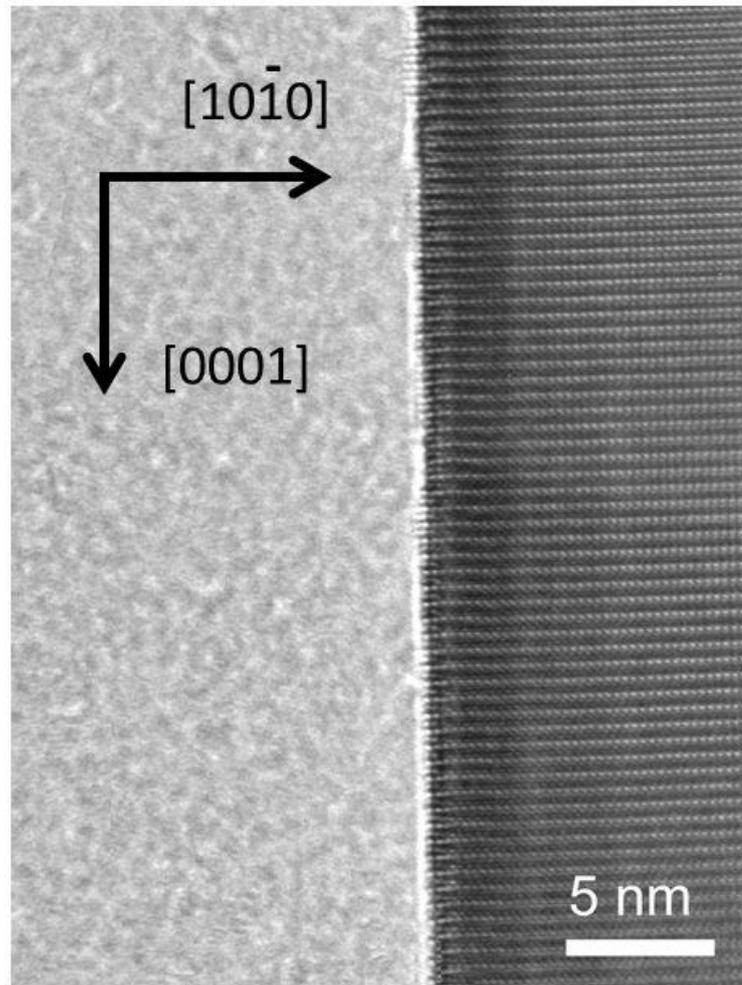


Figura 29: HRTEM do nanofio. É possível identificar que o eixo c do cristal está alinhado com comprimento do nanofio.

4.2 MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO DE PLASMA DE OXIGÊNIO

A análise do efeito do plasma de oxigênio foi feita comparando a PL antes e depois do tratamento para cada amostra. A figura 30 apresenta os resultados obtidos caso a caso. Os espectros de fotoluminescência foram normalizados através das intensidades de emissão NBE, no comprimento de onda de 378 nm em unidades arbitrárias.

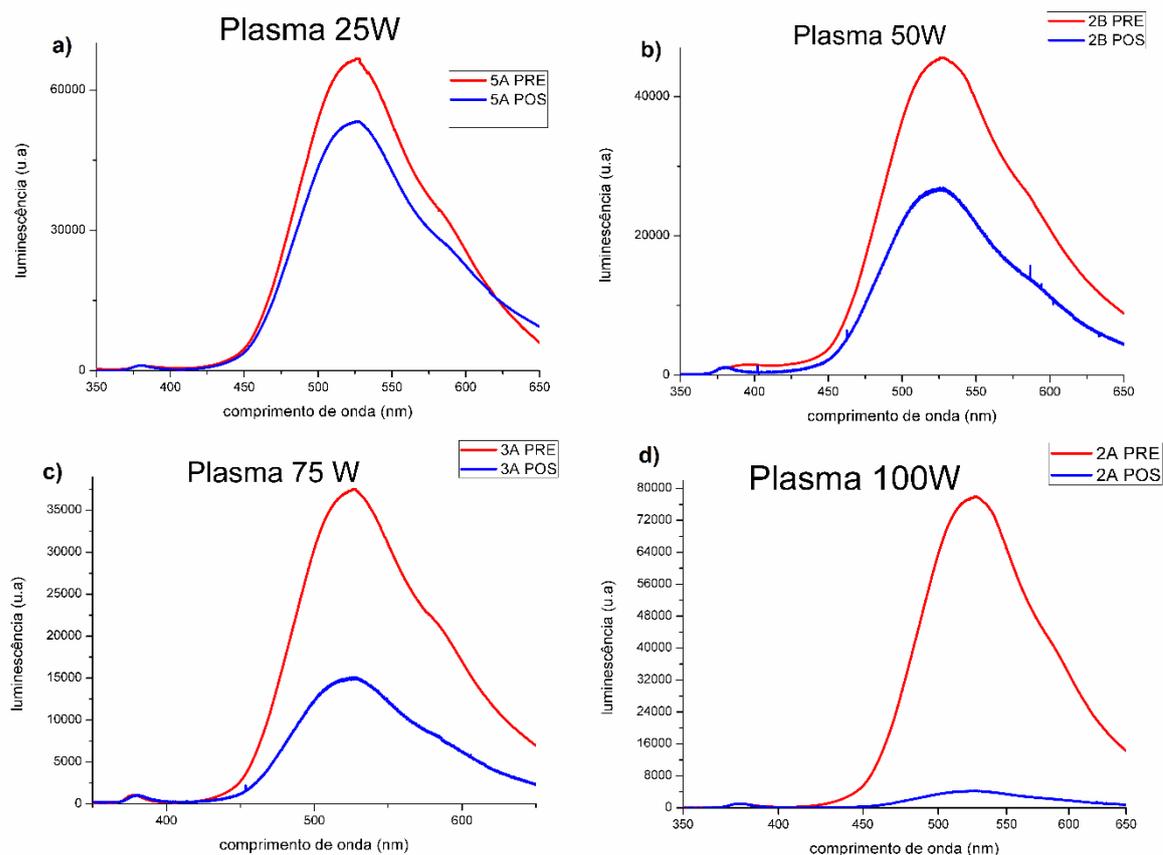


Figura 30: Efeito do tratamento de plasma de O_2 . Espectros vermelhos são os de antes do tratamento; em azul, depois: a) amostra 20165A submetida a 25 W; b) amostra 20162B submetida a 50 W; c) amostra 20163A submetida a 75 W; e d) amostra 20162A submetida a 100 W.

Nota-se em todos os casos, uma diminuição relativa do pico de emissão do visível (DLE). Claramente, também se percebe que essa diminuição relativa é tanto maior quanto maior for a potência de plasma. A figura 31 ilustra o fenômeno colocando em mesma escala todos os espectros de PL após o tratamento, comparando com o espectro de PL da amostra com a menor relação inicial entre emissão do visível com emissão ultravioleta. A figura 31 mostra a tendência da razão entre as emissões no visível e ultravioleta diminuírem. Este gráfico não deve ser interpretado quantitativamente uma vez que cada amostra apresenta diferentes razões entre as emissões antes de passar pelo tratamento.

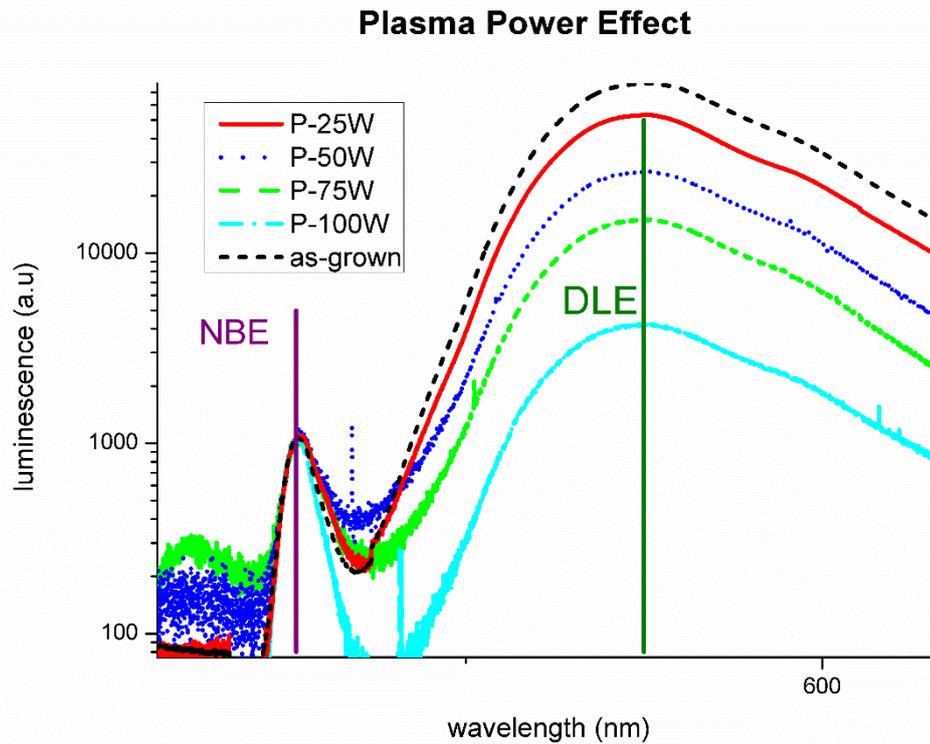


Figura 31: Efeito do tratamento de plasma de O_2 em diferentes amostras.

Para realizar uma análise quantitativa do fenômeno, computou-se a razão entre as emissões antes e após o tratamento, sendo $R = I_{VIS}/I_{UV}$. A diferença entre as razões (ΔR) cresce à medida em que a potência do tratamento aumenta. Ao comparar a diferença entre as razões, normalizada pela razão antes do tratamento, também se percebe que o fenômeno é tanto mais acentuado quanto maior for a potência do plasma. A tabela 4 apresenta os valores das razões antes e depois do tratamento, sua diferença absoluta, e sua diferença percentual ($\Delta R/R_{antes}$).

Tabela 4: Resultado e análise dos diferentes tratamentos de plasma.

Amostra	Potência (W)	R_{antes}	R_{depois}	ΔR	$\Delta R/R_{antes}$
20165A	25	63,02	50,27	12,75	0,20
20162B	50	42,50	23,80	18,78	0,44
20163A	75	35,26	14,23	21,03	0,59
20163B	100	73,74	3,96	69,51	0,95

A figura 32 apresenta a mudança percentual das razões entre as emissões em função da potência de plasma aplicado. Nota-se um comportamento linear. Utilizando um ajuste linear passando através do ponto (0,0), obtém-se um coeficiente angular $a=0,88$.

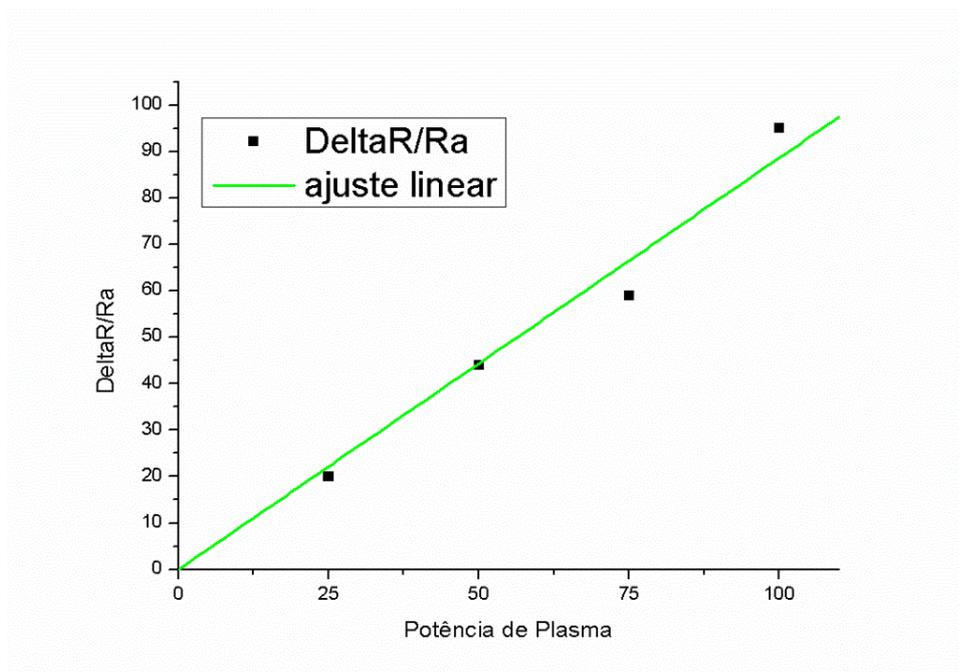


Figura 32: Comportamento da mudança percentual das razões entre emissão no visível e no ultravioleta após o tratamento de plasma de oxigênio.

Acredita-se que esse comportamento com resposta linear quantificável possa ser utilizado para posteriores medidas associando as características da PL com propriedades elétricas.

Supõe-se que a mudança no espectro de PL possa ser explicada por um fenômeno de passivação dos defeitos superficiais dos nanofios. As espécies iônicas de oxigênio no plasma podem causar a passivação de vacâncias superficiais de oxigênio. Como a atmosfera da câmara é composta por oxigênio superpuro, a potência do plasma está relacionada ao número de espécies iônicas de oxigênio presentes, sendo tanto maior quanto maior for a potência do plasma. Esta associação pode ser feita uma vez que o tempo de exposição e a pressão na câmara foram iguais em todos os tratamentos.

Dessa forma, os resultados indicariam a emissão via níveis de vacância de oxigênio como responsáveis pela emissão verde no espectro de PL do ZnO, tal como sugerido na literatura. Além disso, o possível evento de passivação de defeitos via plasma de O₂ também sugere a presença de maior concentração de defeitos pontuais na superfície dos nanofios. Tal fato afetaria diretamente nas propriedades dos nanofios de ZnO aplicadas em dispositivos sensores. A modulação da sensibilidade poderia ser alcançada através da engenharia de defeitos superficiais, via passivação ou geração de defeitos por processos de irradiação, por exemplo.

4.3 FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO

Nesta subseção se apresentam os resultados do processo de montagem de um dispositivo simplificado para medida de características elétricas de nanofios.

A figura 33 ilustra a análise via microscopia óptica da máscara fabricada para fotolitografia. Percebe-se que há áreas nas quais o padrão pretendido foi reproduzido

satisfatoriamente. Há, entretanto, áreas nas quais a máscara contém defeitos. A figura 33b mostra que a borda dos *pads* apresentou defeitos (oscilações) periódicos em um dos eixos. Mesmo assim, o resultado ainda se encontra compatível com o processo desejado.

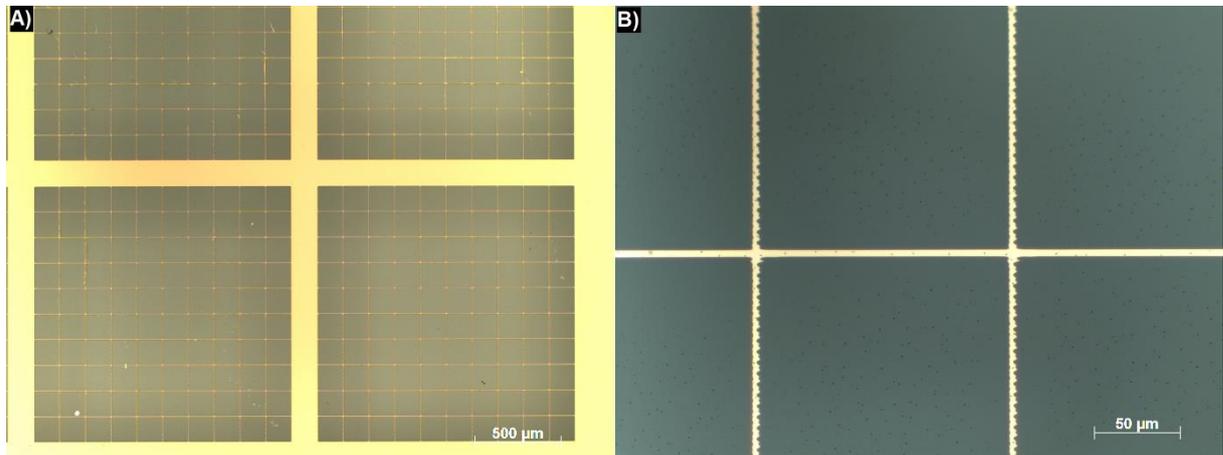


Figura 33: Análise por microscopia óptica da máscara: a) perspectiva geral; b) linhas em detalhe.

A figura 34 aponta os resultados da fotolitografia após revelação, e também após o *lift-off*. Nota-se que há partes nas quais o resultado é bastante satisfatório, embora tenham igualmente partes com falhas indesejáveis. Na figura 34d, é possível identificar material não removido pelo processo de *lift-off*. Cabe salientar que os processos de fabricação utilizados não são ideais para a confecção deste tipo de dispositivo. Um dos pontos deparar-se no próprio uso de técnica de *sputtering* para o *lift-off*. Usualmente, seria mais adequado o uso de uma técnica de deposição mais direcional, tal como evaporação térmica ou *e-beam*.

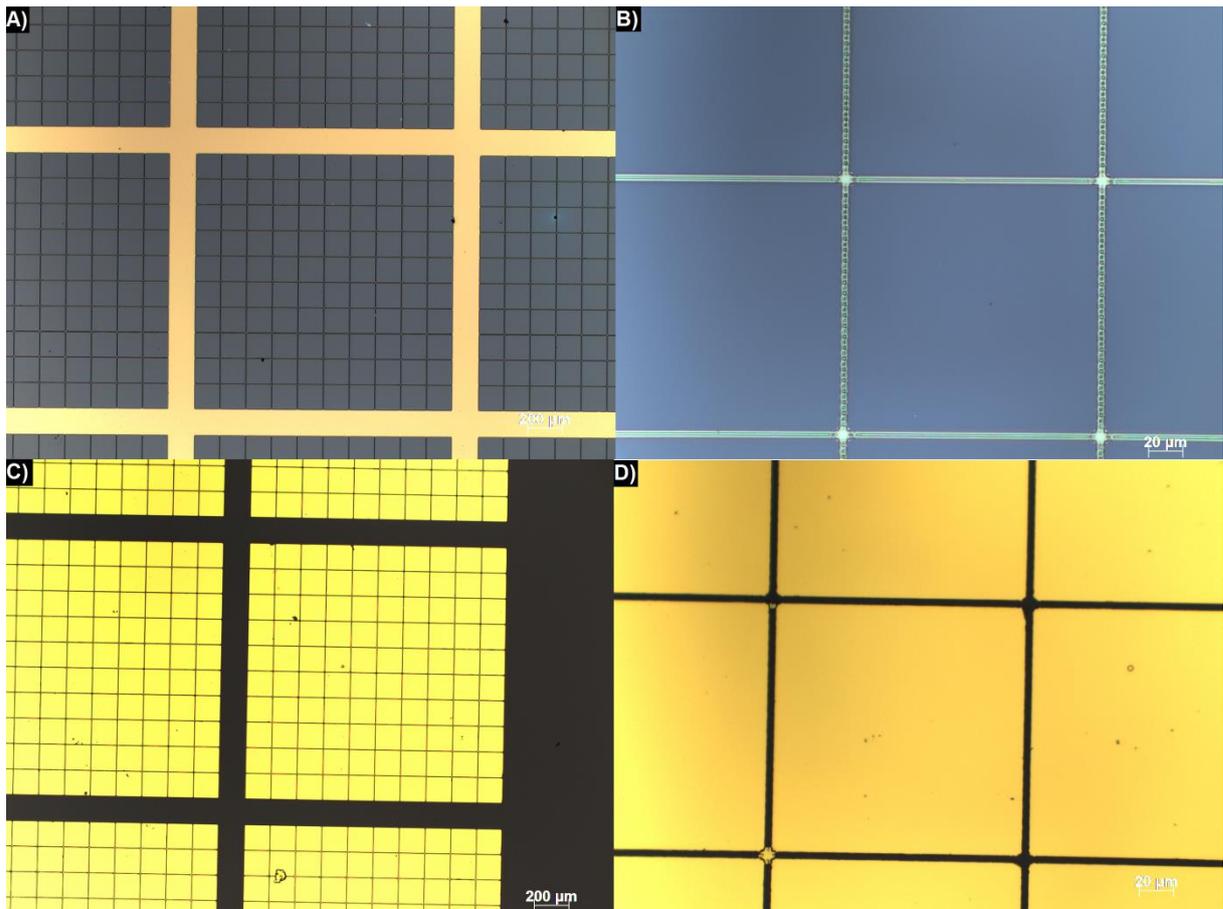


Figura 34: Análise por microscopia óptica da fabricação do dispositivo: a) e b) wafer após a revelação do photoresist; c) e d) wafer após deposição dos filmes com o *lift-off* já realizado.

Sobre esse dispositivo, foi pingada uma dispersão das nanoestruturas conforme descrito anteriormente. Uma inspeção detalhada utilizando MEV foi realizada para identificação dos *pads* com contatos de nanofios. A figura 35 apresenta alguns que não formaram o contato adequado entre os *pads*. A figura 35d mostra um contato realizado por dois nanofios que se tocaram. Tal como descrito anteriormente, o processo executado é estatístico, dependendo de um eventual contato entre dois *pads* via um nanofio disperso.

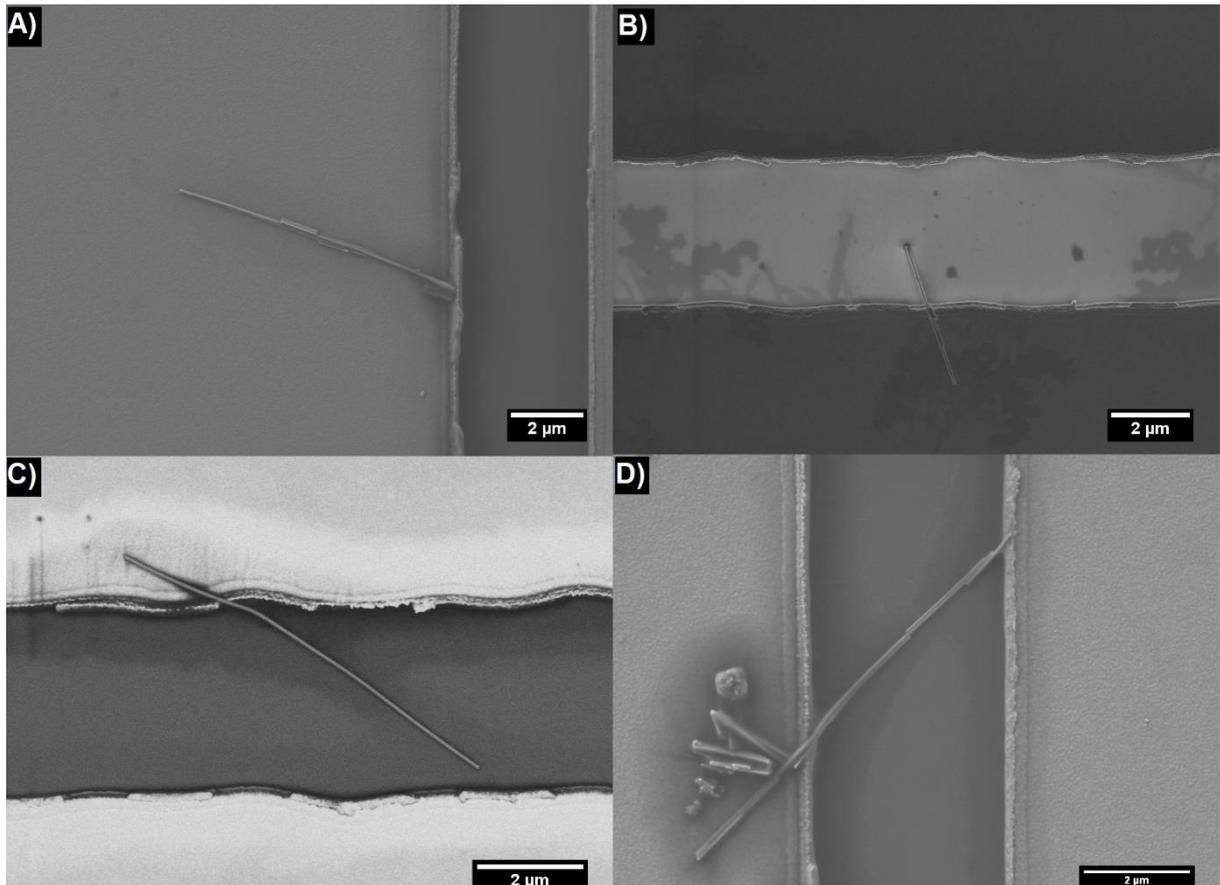


Figura 35: Análise de MEV para identificação de nanofios que formem contatos: a) e b) nanofios que não fizeram contato; c) nanofio sem contato em imagem por elétrons retroespalhados; d) contato entre os dois pads realizado pela junção de dois nanofios.

Apenas um nanofio formando contato entre dois *pads* foi identificado em todo substrato. A figura 36 apresenta o nanofio em detalhes. Infelizmente, estes *pads* não estavam isolados entre si por problemas no *lift-off*. Um método de retirada de material através do FIB foi tentado. A figura 37a exibe a posição deste nanofio mostrando os problemas no *lift-off* nos *pads*. A figura 37b expõe a mesma região após o procedimento de FIB.

Cabe salientar que apenas um dispositivo foi fabricado neste trabalho, necessitando de novos processos para obter maior êxito. O intuito, neste momento, foi mostrar uma abordagem simplificada de fabricação de um dispositivo de contatos via nanofios.

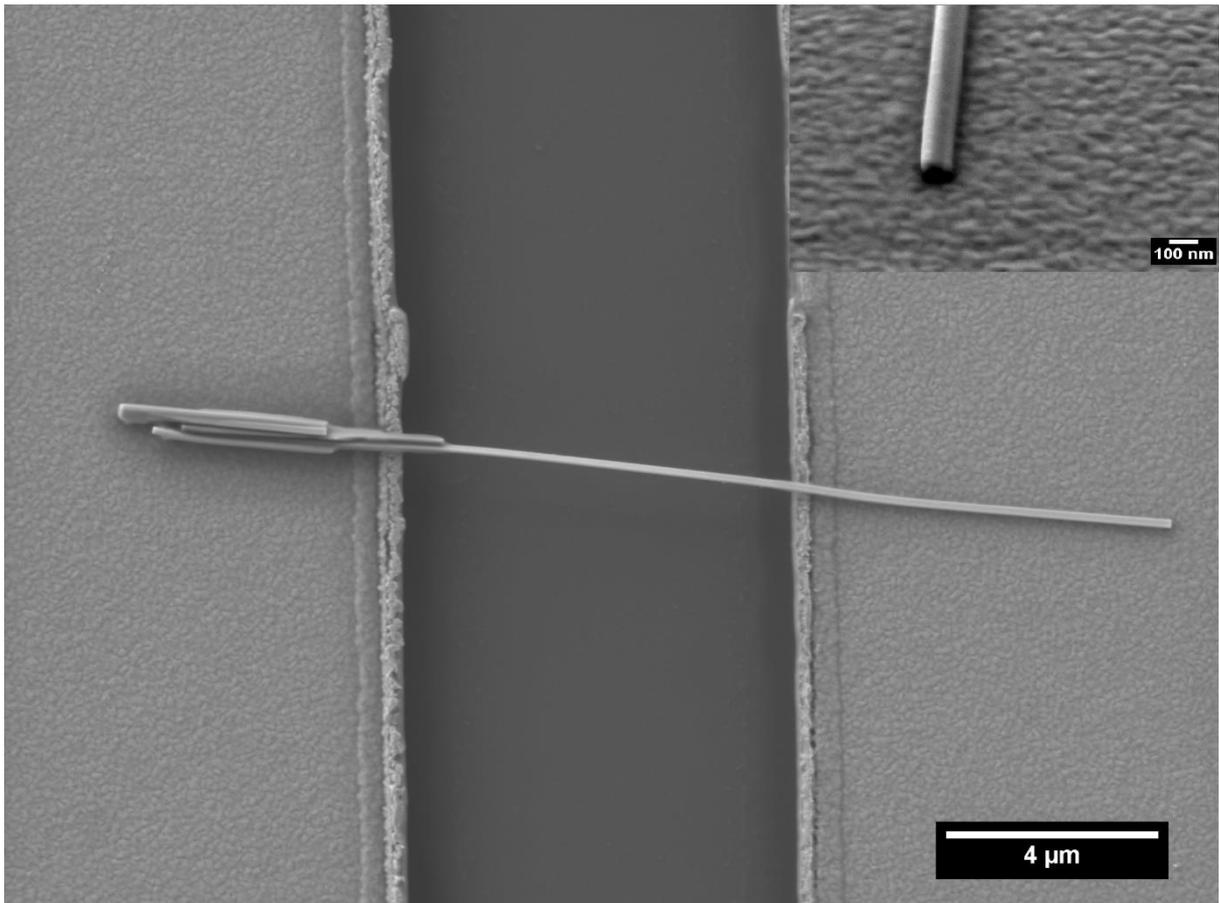


Figura 36: Nanofio formando um contato entre dois pads. No inset, a ponta em detalhe.

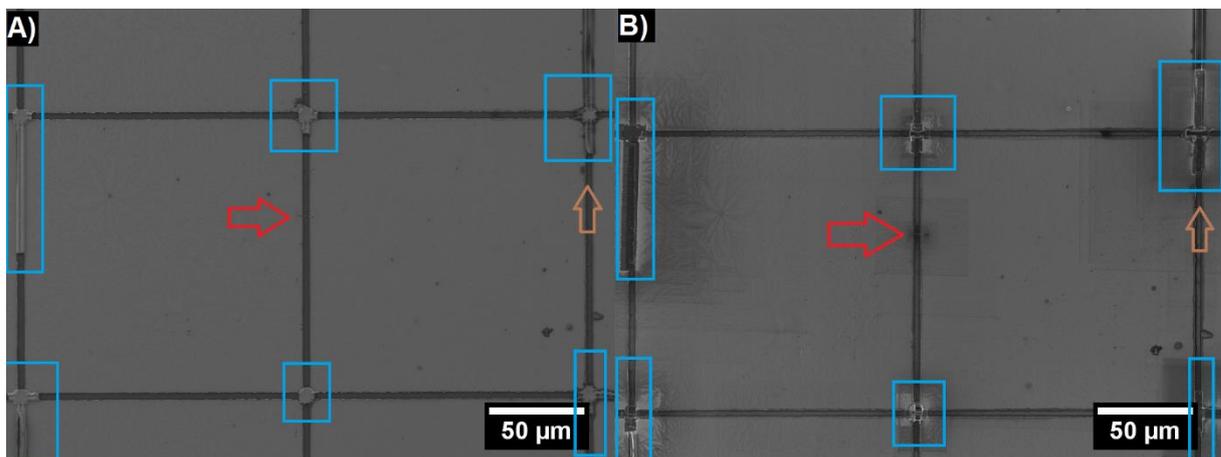


Figura 37: Comparação do campo antes e depois do FIB. a) a seta vermelha indica a posição do nanofio nos pads. Em azul, estão destacadas as partes dos filmes metálicos que não foram removidos na etapa de *lift-off*. A seta marrom indica a posição do contato formado por dois nanofios, o mesmo da figura 36d. b) apresenta o mesmo campo após a remoção dos filmes através do FIB.

4.4 MEDIDAS ELÉTRICAS

O resultado das medidas elétricas do dispositivo está representado na figura 38. Nela, estão mostradas as curvas de corrente por tensão medidas em três casos. A curva verde é a medida elétrica em um par de *pads* nos quais o processo de *lift-off* foi bem-sucedido. Nota-se que a corrente é extremamente baixa, ficando sempre abaixo do valor de 1 pA. Basicamente, os valores se encontram abaixo do limite de detecção do sistema, indicando que não há contato residual entre os *pads* analisados

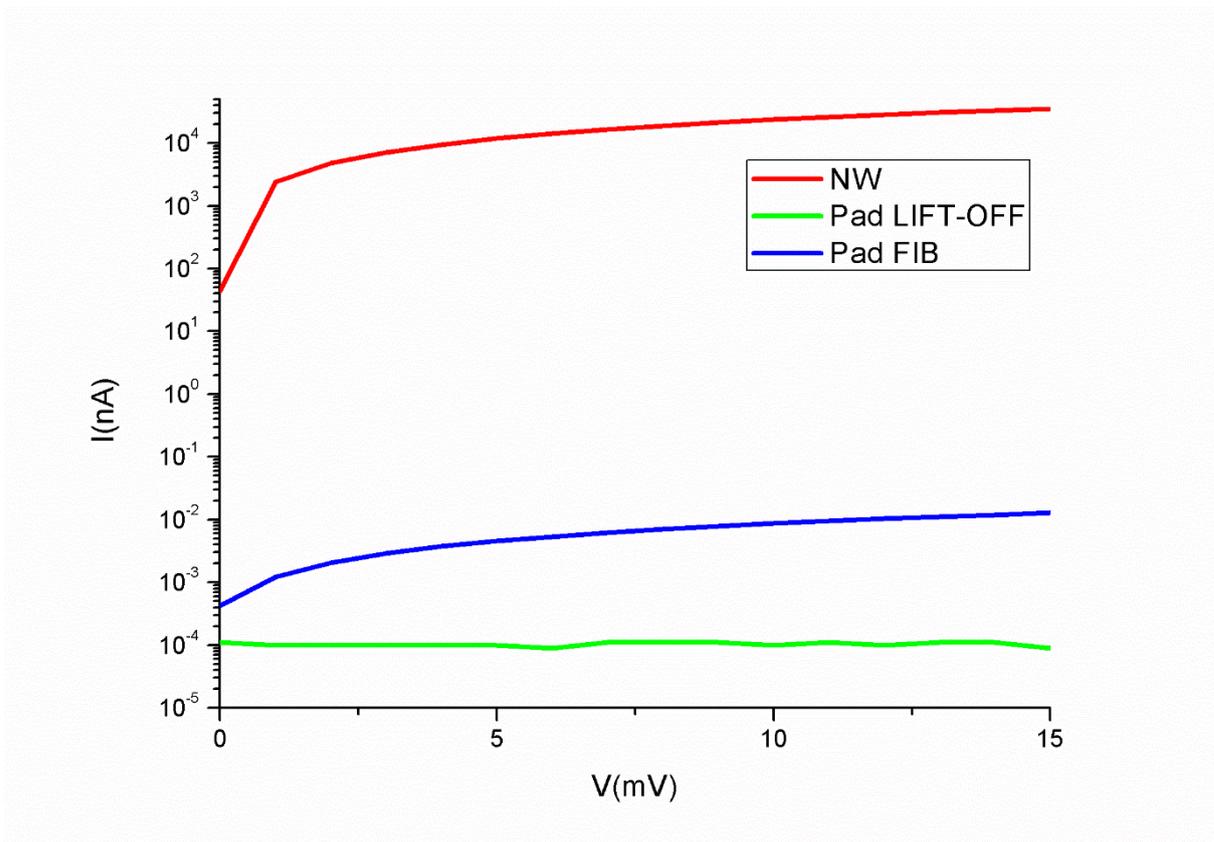


Figura 38: Resumo das medidas elétricas.

A curva azul representa o comportamento da corrente em *pads* que foram isolados posteriormente na etapa de FIB. Percebe-se que a corrente tem uma resposta linear com a tensão aplicada, com correntes na faixa de pA. A diferença nesta curva em comparação com a curva anterior é atribuída a possíveis resíduos contactando os *pads* isolados por FIB. Os resíduos

podem ser decorrentes do próprio processo de redeposição durante a etapa de *milling*, ou o isolamento insuficiente por parte do processo executado.

A curva vermelha apresenta a medida nos *pads* em que o nanofio realizou contato. A corrente tem um comportamento linear. No entanto, as correntes medidas são muito superiores aos valores encontrados na literatura. Nanofios de ZnO com diâmetros semelhantes apresentam correntes de saturação na ordem de 100 nA (31,40).

Embora a abordagem de fabricação do dispositivo apresentada seja executável, os resultados ainda dependem da otimização dos processos de fabricação, tornando-se, apenas uma demonstração no atual trabalho. Quando executada com êxito, a configuração apresentada pode ser analisada eletricamente em diferentes ambientes, afim de testar o comportamento de sensoriamento de nanofios submetidos a diferentes processos de passivação ou geração de defeitos.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, obteve-se nanofios de óxido de zinco sintetizados a partir do mecanismo Vapor-Líquido-Sólido. Um processo de síntese padronizado foi repetido com sucesso. Os nanofios foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), fotoluminescência (PL), difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os resultados de MEV mostram as características morfológicas dos nanofios e a qualidade das sínteses. A análise de EDS confirma a composição dos nanofios. Esta análise não permitiu a identificação de ouro na amostra. O resultado da medida de XRD permite inferir que o cristal é ZnO *wurtzita* e que os mesmos cresceram alinhados na direção *c*. A microscopia eletrônica de transmissão corroborou o caráter monocristalino dos nanofios, bem como a orientação de crescimento observada nos difratogramas de raios X. Embora as análises de alta-resolução mostrem cristais de alta qualidade, a identificação de defeitos pontuais não é diretamente possível pela técnica.

As análises de fotoluminescência (PL) das amostras como sintetizadas apresentam relações variadas de intensidades entre as emissões NBE e DLE, a despeito de sua síntese seguir um processo padronizado. As diferenças nos espectros de PL não podem ser atribuídas a diferentes razões de aspecto das amostras. As diferenças nos espectros devem então ser causadas pela diferença de concentração de defeitos intrínsecos.

Os nanofios submetidos a tratamentos via plasma de oxigênio foram analisados através de medidas de PL em temperatura ambiente. Os resultados indicam claramente o efeito de diminuição da intensidade da emissão de níveis profundos. Observa-se também que a diminuição percentual da razão entre a emissão de níveis profundos (DLE) e a emissão próxima

à banda (NBE) obedece a uma relação aproximadamente linear com a potência de plasma. Acredita-se que o plasma de oxigênio seja capaz de passivar os defeitos responsáveis pela luminescência no verde. Considera-se mais provável que esses defeitos sejam as vacâncias de oxigênio.

Este resultado não foi encontrado na literatura, embora estudos semelhantes tenham sido realizados. Tal comportamento complementa as medidas de condução elétrica de nanofios submetidos a diferentes tratamentos de plasma (53). Complementa, também, as medidas de fotoluminescência em nanopartículas de óxido de zinco submetidos a diferentes tratamentos de plasma encontradas em (54).

O efeito de passivação observado nos nanofios tratada via plasma pode ser utilizado futuramente para realizar quantitativamente alterações nas características elétricas e de reatividade dessas nanoestruturas. Particularmente, este processo pode ser aplicado na modulação de sensibilidade de sensores à base de nanofios de ZnO.

O atual trabalho demonstra, como exemplo, uma abordagem de fabricação de um dispositivo simplificado para caracterização elétrica dos nanofios sintetizados e tratados. O único dispositivo confeccionado apresentou falhas de fabricação, não sendo possível a caracterização elétrica adequada dos nanofios. Embora o processo de transferência dos nanofios para o substrato com os contatos tenha ocorrido com êxito, problemas de resíduo durante a fabricação dos contatos acarretaram no curto-circuito dos respectivos *pads* utilizados para medida elétrica.

Em trabalhos futuros, diferentes abordagens de fabricação dos dispositivos poderão ser otimizadas, desde a confecção de contatos de nanofios individuais via litografia por feixe de elétrons, até o uso de percolação entre múltiplos nanofios. Outras arquiteturas de dispositivos também serão testadas, como medidas com quatro terminais, e a montagem de um dispositivo

tipo FET (*field effect transistor*), no qual poderá ser modelada a resposta elétrica em função de um potencial de porta.

Quanto às modificações de superfície dos nanofios de ZnO, serão estudados os efeitos do tempo de exposição ao plasma no espectro de PL dos nanofios. Complementarmente, serão avaliadas diferentes atmosferas de plasma e seus efeitos no espectro de PL dos nanofios.

Análises do comportamento elétrico dos nanofios modificados serão realizadas, buscando testar a modulação da sensibilidade dos mesmos em aplicações de sensoriamento em atmosferas específicas.

6 REFERÊNCIAS

- 1 Natelson, D. **Nanostructures and Nanotechnology**. Cambridge University Press, 2015.
- 2 Craighead, H. Future lab-on-a-chip technologies for interrogating individual molecules. **Nature**, v. 442, n. 7101, p. 387–393, 2006.
- 3 Ozgur, U.; Hofstetter, D.; et al. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. **Proceedings of the IEEE**, v. 98, n. 7, p. 1255–1268, 2010.
- 4 Kolmakov, A.; Moskovits, M. CHEMICAL SENSING AND CATALYSIS BY ONE-DIMENSIONAL METAL-OXIDE NANOSTRUCTURES. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 151–180, 2004.
- 5 Janotti, A.; Walle, C.G. Van de Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.
- 6 Morkoç, H., Özgür, Ü. General Properties of ZnO. In: **Zinc Oxide**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 1–76.
- 7 Wang, Z.L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. **Materials Science and Engineering R**, v. 64, p. 33–71, 2009.
- 8 Zhou, B.J.; Xu, N.; et al. Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids : A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures **. **Adv. Mater.**, p. 2432–2435, 2006.
- 9 Li, Z.; Yang, R.; et al. Cellular Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires Cellular Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. November, p. 20114–20117, 2008.
- 10 Desgreniers, S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 21, p. 14102–14105, 1998.
- 11 Karzel, H.; Potzel, W.; et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. **Phys. Rev. B**, v. 53, n. 17, p. 11425–11438, 1996.

- 12 Reeber, R.R.; Heat, C.N.O.I. Lattice parameters of ZnO from 4 . 2 ° to 296 ° K. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 13, 1970.
- 13 Gerward, L.; Olsen, J.S. The High-Pressure Phase of Zincite ZnO ZnO ZnO. **J. Synchrotron Rad.**, p. 233–235, 1995.
- 14 Perillat-Merceroz, G.; Thierry, R.; et al. Compared growth mechanisms of Zn-polar ZnO nanowires on O-polar ZnO and on sapphire. **Nanotechnology**, v. 23, n. 12, p. 125702, 2012.
- 15 Tao, J., Batzil, M. Surface Science Studies of Metal Oxide Gas Sensing Materials. In: **Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors**. 2013, p. 35–97.
- 16 Vogel, D.; Krüger, P.; et al. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. **Phys. Rev. B**, v. 52, n. 20, p. R14316--R14319, 1995.
- 17 Janotti, A.; Walle, C.G. de; et al. Native point defects in ZnO. **Phys. Rev. B**, v. 76, n. 16, p. 165202, 2007.
- 18 Varshni, Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. **Physica**, v. 34, n. 1, p. 149–154, 1967.
- 19 Morkoç, H., Özgür, Ü. Doping of ZnO. In: **Zinc Oxide**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 245–275.
- 20 Lu, J.G.; Chang, P.; et al. Quasi-one-dimensional metal oxide materials — Synthesis , properties and applications. **Materials Science and Engineering R**, v. 52, p. 49–91, 2006.
- 21 Utsch, B.; Hausmann, A. Halleffekt und Leitfähigkeitsmessungen an Zinkoxid-Einkristallen mit Sauerstofflücken als Donatoren. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 21, n. 1, p. 27–31, 1975.
- 22 Hausmann, A.; Utsch, B. Sauerstofflücken als Donatoren in Zinkoxid. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 21, n. 3, p. 217–220, 1975.
- 23 Janotti, A.; Walle, C.G. Van De Oxygen vacancies in ZnO. **Applied Physics Letters**, v.

87, n. 12, p. 1–3, 2005.

24 Janotti, A.; Walle, C.G. Van De New insights into the role of native point defects in ZnO. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, n. 1, p. 58–65, 2006.

25 Vanheusden, K.; Warren, W.L.; et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7983, 1996.

26 Cox, S.F.J.; Davis, E.A.; et al. Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, n. 12, p. 2601–2604, 2001.

27 Grundmann, M. **The Physics of Semiconductors**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

28 Ding, Y.; Wang, Z.L. Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires. **Micron**, v. 40, n. 3, p. 335–342, 2009.

29 Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. **Solid state physics**. Saunders College, 1976.

30 Morkoç, H., Özgür, Ü. Optical Properties. In: **Zinc Oxide**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 131–244.

31 Inês Lisevski Sombrio, C. (2015). Síntese , Engenharia de Defeitos e Caracterização Óptica de Nanofios de ZnO.

32 Cauduro, A.L.F. (2012). Síntese , Fotoluminescência e Caracterização Elétrica de Nanoestruturas de ZnO. *Programa de Pós-graduação em Microeletrônica*.

33 Pelant, I.; Valenta, J. **Luminescence Spectroscopy of Semiconductors**. OUP Oxford, 2012.

34 Ha, B.; Ham, H.; et al. Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O₂ and Ar annealing. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 10, p. 2453–2456, 2008.

35 SJ, P. Quantum confinement observed in ZnO/ZnMgO nanorod heterostructures. **Adv. Mater.**, v. 15, p. 526, 2003.

36 Chang, P.-C.; Chien, C.-J.; et al. Finite size effect in ZnO nanowires. **Applied Physics**

Letters, v. 90, n. 11, p. 113101, 2007.

37 Cauduro, A.L.F.; Sombrio, C.I.L.; et al. Engineering of the photoluminescence of ZnO nanowires by different growth and annealing environments. **SBMicro 2015 - 30th Symposium on Microelectronics Technology and Devices**, 2015.

38 Chen, C.W.; Chen, K.H.; et al. Anomalous blueshift in emission spectra of ZnO nanorods with sizes beyond quantum confinement regime. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 24, 2006.

39 Ra, H.; Choi, K.; et al. Fabrication of ZnO Nanowires Using Nanoscale Spacer Lithography for Gas Sensors. **Small**, v. 4, n. 8, p. 1105–1109, 2008.

40 Fan, Z., Lu, J.G. Metal Oxide Nanowires: Fundamentals and Sensor Applications. In: M Carpenter, S Mathur, et al. (Ed.); **Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors**. Springer Science +Business Media New York, 2013,

41 Zhang, Y.; Ram, M.K.; et al. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.

42 Wang, Z.L. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide : A New Nanomaterial Family for Nanotechnology. v. 2, n. 10, p. 1987–1992, 2008.

43 Fort, A.; Mugnaini, M.; et al. Metal-oxide nanowire sensors for CO detection: Characterization and modeling. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 148, n. 1, p. 283–291, 2010.

44 Kaur, M.; Jain, N.; et al. Room-temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 133, n. 2, p. 456–461, 2008.

45 ZL, W. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. **Appl. Phys. Lett.**, v. 81, p. 1869, 2002.

46 Wei, S.; Yu, Y.; et al. CO gas sensing of Pd-doped ZnO nano fi bers synthesized by electrospinning method. **Materials Letters**, v. 64, n. 21, p. 2284–2286, 2010.

- 47 CW, Z.; Zhang, D.; et al. Doping dependent NH₃ sensing of indium oxide nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 9, p. 1845, 2003.
- 48 Yogeswaran, U.; Chen, S.-M. A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material. **Sensors**, v. 8, n. 1, p. 290, 2008.
- 49 Pearton, S.J., Norton, D., et al. ZnO Nanowires for Gas and Bio-Chemical Sensing. In: M. Carpenter, A Kolmakov, et al. (Ed.); **Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors**. Springer Science +Business Media New York, 2013,
- 50 Wang, C.; Chu, X.; et al. Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, n. 1, p. 320–323, 2006.
- 51 Gurlo, A. Insights into the Mechanism of Gas Sensor Operation. In: M Carpenter, S Mathur, et al. (Ed.); **Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensorst**. Springer Science +Business Media New York, 2013,
- 52 Choi, S.-W.; Kim, S.S. Room temperature CO sensing of selectively grown networked ZnO nanowires by Pd nanodot functionalization. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 168, p. 8–13, 2012.
- 53 Ra, H.W.; Khan, R.; et al. Effects of surface modification of the individual ZnO nanowire with oxygen plasma treatment. **Materials Letters**, v. 63, n. 28, p. 2516–2519, 2009.
- 54 Faber, H.; Hirschmann, J.; et al. Impact of oxygen plasma treatment on the device performance of zinc oxide nanoparticle-based thin-film transistors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1693–1696, 2012.
- 55 Sharma, A.; Singh, B.P.; et al. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route. **Surface Science**, v. 606, n. 3–4, p. L13–L17, 2012.
- 56 Wagner, R.S.; Ellis, W.C. Vapor- liquid solid mechanism of single crystal growth. **Appl.**

Phys. Lett., v. 4, n. 1964, p. 53–55, 1964.

57 Pan, Z.W.; Dai, Z.R.; et al. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, v. 291, n. 5510, p. 1947–1949, 2001.

58 Huang, M.H.; Wu, Y.; et al. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires. **Advanced Materials**, n. 2, p. 113–116, 2001.

59 Song, J.; Wang, X.; et al. Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 20, p. 9869–72, 2005.

60 Dick, B.; Brett, M.J.; et al. Controlled growth of periodic pillars by glancing angle deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 21, n. 1, p. 23, 2003.

61 Wu, Y.; Yang, P. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 13, p. 3165–3166, 2001.

62 Panciera, F.; Chou, Y.-C.; et al. Synthesis of nanostructures in nanowires using sequential catalyst reactions. **Nat Mater**, v. 14, n. 8, p. 820–825, 2015.

63 Dalal, S.H.; Baptista, D.L.; et al. Controllable growth of vertically aligned zinc oxide nanowires using vapour deposition. **Nanotechnology**, v. 17, n. 19, p. 4811, 2006.

64 Sun, Y.-F.; Liu, S.-B.; et al. Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. **Sensors**, v. 12, n. 3, p. 2610, 2012.

65 Kolasinski, K.W. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 10, n. 3–4, p. 182–191, 2006.

66 Goldstein, J.; Newbury, D.; et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 2003.

67 Sombrio, G. (2016). Foto e eletroluminescência de filmes de nitreto de silício não

estequiométrico depositados por sputtering reativo.

68 J. Als-Nielsen and D. McMorrow. **Elements of Modern X-Ray Physics**. 2001.

69 Ladd, M.; Palmer, R. **Structure determination by x-ray crystallography**. Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2013.

70 Williams, D.B.; Carter, C.B. **Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science**. Springer Science +Business Media New York, 2009.

71 Canto, B. (2014). Fabricação de Dispositivos com contato Túnel para a spintrônica de Grafeno.

72 Behrisch, R.; Eckstein, W. Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Theshold to MeV energies. **Topics in Applied Physics**, v. 110, p. 1–526, 2007.

73 Giannuzzi, L. a.; Stevie, F. a. **Introduction To Focused Ion**. Springer Science +Business Media New York, 2005.

74 Heo, Y.W.; Norton, D.P.; et al. ZnO nanowire growth and devices. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 47, n. 1–2, p. 1–47, 2004.

75 Yang, S.; Tian, X.; et al. In-situ optical transmission electron microscope study of exciton phonon replicas in ZnO nanowires by cathodoluminescence. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 7, 2014.

76 Yang, B.P.; Yan, H.; et al. Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties **. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 5, p. 323–331, 2002.