



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Departamento de Física de Baixas Energias

Produção e Caracterização de Estruturas
Semicondutoras: Filmes de ZnO/Ni e
Nanofios de ZnO e GaInP

Carolina Ferreira Cerqueira

Tese de Doutorado

Orientador:

Luiz Carlos Sampaio Lima

Rio de Janeiro, 14 de Setembro de 2015

ॐ श्री महागणपतये नमः

Dedicado à

Deus, à minha família, ao meu companheiro de todos os momentos Marcos e em memória da nossa querida filha Clarisse.

Agradecimentos

Concluir esta tese de doutorado não foi nada fácil. A boa notícia é que se estou escrevendo estas linhas agora é porque sobrevivi (hehehe). A preparação deste trabalho teve muitas contribuições. Por isso, agradeço:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pelo apoio financeiro. Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), por oferecer toda uma infraestrutura para realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Luiz Sampaio, pelo incentivo e orientação. Ao professor André Pinto pela colaboração e disponibilidade. Ao professor Marco Sacillot pela colaboração e constante disponibilidade em tirar minhas dúvidas. Ao professor João Paulo pela bela administração do nanolito. Ao Alexandre Mello por manter equipamento de *Sputtering* funcionando. Ao professor Flávio pelas conversas e incentivo. Ao Loik pelas dicas e apoio no nanolito. À Valéria, Mariana e Vitor por manter os laboratórios funcionando. À Cilene, pelo seu comprometimento em relação ao MET. À Bete pela dedicação e carinho, ao Ricardo, à Vivi e ao Ronaldo por ajudar a resolver as broncas. Agradeço ao pessoal da limpeza, da portaria e do lanche por trazerem leveza a meus dias.

Agradecimento forte aos amigos de laboratório e da vida: Paulo pela eterna dedicação e amizade, ao amigo Jeovani pelo ouvido amigo e alegria. À Nai pelas trocas e incentivo. Ao Alexandre pelas dificuldades e exemplo de mente clara. Ainda, ao amigo Bruno pelo companheirismo e pela parceria na eletroquímica. À Roberta pelo ombro amigo, à Tati por compartilharmos e dividirmos bons e difíceis momentos. Dani e Anderson pela força! Ao Érico e Andréa pela companhia e alegria, respectivamente.

À professora Gloria pelo ensinamento maior. À Patrick e Ludy e a turma da sexta-feira, pelos ensinamentos, companheirismo e alegria. Às professora Valéria e Lígia pelos bons conselhos. À Carlinha, Marcely e Paty pelo apoio. Ao Mestre Corisco, Dany e demais companheiros pela força. Enfim, à todos os amigos que estavam na torcida para conclusão deste trabalho.

Á minha família pelo eterno incentivo, Mãe, Pai, irmãs, Zezé e Freud amo vocês. Ao meu fiel companheiro Marcos por compartilharmos tantos momentos, a minha filha Clarisse por me levar a ver o objetivo da vida. Amor eterno a vocês.

Agradeço e reverencio a Ordem que a tudo governa.

ॐ श्रि हनुमते नमः

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados relativos ao crescimento e caracterização de materiais semicondutores na forma de filmes e nanofios. Filmes na bicamada óxido de zinco/níquel (ZnO/Ni) produzidos por eletrodeposição apresentaram uma superfície homogênea composta por facetas hexagonais e estrutura cristalina na geometria wurtzita hexagonal. A *interface* ZnO/Ni sob medidas de curva $I \times V$ apresentou, o esperado, comportamento Schottky com altura de barreira 0,859 eV. É apresentado, ainda, o processo de crescimento de nanofios de ZnO por eletrodeposição, assim como o processo para fabricação de um dispositivo para medidas elétricas. Foram obtidos contatos ôhmicos de titânio/ouro (Ti/Au) e níquel-ferro (NiFe) com o nanofio, comprovando a eficácia de todo processo de preparação das amostra. Um novo método de deposição química a vapor organometálico (MOCVD) é proposto para produção de nanofios de fosfeto de gálio índio (GaInP) sem utilizar catalisador intencional. Os nanofios tiveram a composição química estudada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e observou-se que foi incorporada uma pequena quantidade de In nos nanofios crescidos a 70 Torr (8% In) e uma maior quantidade In nos nanofios crescidos a 740 Torr (28% In). Análises MET mostraram que a 70 Torr os nanofios crescem com estrutura cristalina cúbica de face centrada e a 740 Torr os nanofios crescem com uma estrutura politípica wurtzita/blenda de zinco. Os nanofios de GaInP apresentaram uma resistência muito alta e não foi possível passar corrente através deles. Isso se deve, provavelmente, a presença do politipismo, das maclas e da diferença de composição ao longo do nanofio.

Palavras-chave: *interface* metal/semicondutor, diodo Schottky, óxido de zinco, eletrodeposição, GaInP, MOCVD.

Abstract

This work presents results on the growth and characterization of semiconductor materials in the form of films and nanowires. Films in a bilayer ZnO / Ni produced by electrodeposition showed a homogeneous surface composed by hexagonal facets and crystalline structure in the hexagonal wurtzite geometry. The *interface* ZnO / Ni under $I \times V$ curve measures presented the expected Schottky barrier behavior with height 0,859 eV. It is also provided, the ZnO nanowires growth process also by electrodeposition, as well as the process for producing a device for electric measurement. It was possible to obtain ohmic contacts of Ti/Au and NiFe with the nanowire, proving the effectiveness of the whole sample preparation process. We have grown GaInP nanowires through a new metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) method without a intentional catalyst. The nanowires had the chemical composition studied by transmission electron microscopy (TEM) and, as expected, a small amount of In was incorporated in the grown nanowires on 70 Torr (8 %) and a larger amount in grown nanowires on 740 Torr (28 %). TEM analyzes through diffraction pattern show that under 70 Torr pressure the nanowires grow with face-centered cubic crystal structure and under 740 Torr pressure the nanowires grow with a wurtzite/zinc-blende polytypic structure. The GaInP nanowires presents a high resistance and it was not possible pass current through the nanowires. This is due, probably, the presence of polytypism, twins and different compositions along the nanowire.

Keywords: metal /semiconductor *interface*, Schottky diode, ó zinc oxide, electrodeposition, GaInP, MOCVD.

Sumário

	iii
Agradecimentos	v
	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de Abreviaturas	xv
Lista de Símbolos	xvii
Lista de Figuras	xix
1 Introdução	1
2 Revisão Teórica	7
2.1 Estrutura Cristalina dos Semicondutores	7
2.2 Estrutura de Bandas e Nível de Fermi	9
2.3 Heterojunções	11
2.4 Junção Metal/Semicondutor	12
2.5 Magnetorresistência	15
2.6 ZnO	19
2.7 GaInP	20
3 Técnicas de Preparação das Amostras	23
3.1 Eletrodeposição	23
3.1.1 Célula Eletroquímica	23
3.1.2 Transiente de Corrente	25
3.1.3 Voltamograma	26
3.1.4 Eletrodeposição do Óxido do Zinco	27
3.2 MOCVD	28

3.3	Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	29
3.4	Nanolitografia por Feixe de Elétrons	30
4	Técnicas de Caracterização das Amostras	35
4.1	Difração de Raio-X	35
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	37
4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	37
4.4	Magnetometria por Efeito Kerr Magneto-Óptico (MOKE)	39
4.5	Medidas de Transporte Eletrônico	39
5	Resultados: Filmes e Nanofios de ZnO	43
5.1	Bicamada de ZnO/Ni	43
5.1.1	Eletrodeposição da Bicamada ZnO/Ni	43
5.1.2	Composição Química e Estrutura Cristalina	48
5.1.3	Morfologia do Filme ZnO/Ni	49
5.1.4	<i>Interface</i> Ni/ZnO - Caracterização Elétrica	51
5.2	Nanofios de ZnO	54
5.2.1	Eletrodeposição dos Nanofios de ZnO	54
5.2.2	Dissolução da Membrana de Policarbonato	57
5.2.3	Caracterização Morfológica	61
5.2.4	Produção do Dispositivo para Medidas de Transporte Elétrico	62
5.2.5	Transporte Eletrônico nos Nanofios de ZnO	64
5.3	Válvula de Spin Lateral - NiFe/ZnO/NiFe	68
5.3.1	Produção da Válvula de Spin	68
5.3.2	Caracterização Elétrica <i>Interface</i> NiFe/ZnO	70
6	Resultados: Nanofios de GaInP	75
6.1	Técnica de Crescimento MOCVD/CVD	75
6.2	Mecanismo de Crescimento	79
6.3	Morfologia dos Nanofios	83
6.4	Composição Química	84
6.5	Estrutura Cristalina	88
6.6	Transporte Elétrico Através dos Nanofios de GaInP	92
6.6.1	Produção dos Contatos Elétricos	92
6.6.2	Medidas de Transporte Elétrico nos Nanofios de GaInP	95
7	Conclusões e Perspectivas	101
	Referências Bibliográficas	105

Lista de Abreviaturas

EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
OM	organometálico

Lista de Símbolos

W_m	função trabalho
ϕ_m	potencial elétrico
E_F	energia de Fermi
E_{vac}	energia de vácuo
χ	afinidade eletrônica
E_C	energia da banda de condução
ϕ_{Bn}	altura da barreira Schottky
A^*	constante de Richardson (32 A/cm ² K ²)
e	carga do elétron ($-1,6 \times 10^{-19}$ C)
k_B	constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23}$ JK ⁻¹)

Lista de Figuras

2.1	Algumas das principais células unitárias [29]	8
2.2	Duas visões diferentes da estrutura cristalina blenda de zinco e wurtzita. Conformação em diedros (a) ZB e (b) WZ. Empilhamento ao longo da direção (111) (c) ZB e (d) WZ [38]	8
2.3	Diagrama de bandas de energia para (a) um isolante, (b) um metal e (c) um semiconductor. São destacados os níveis de energia de fermi (E_F), da banda de condução (E_C) e da banda de valência (E_V)	10
2.4	Esquema do diagrama de bandas no equilíbrio térmico para semicondutores (a) intrínsecos; (b) tipo-n e (c) tipo-p.	10
2.5	Junção de dois semicondutores diferentes formando dois tipos de heterojunções. (a) tipo-I ou forquilha (do inglês <i>straddling</i>) e (b) tipo-II ou escalonada (do inglês <i>staggered</i>) [1].	11
2.6	Diagrama de bandas ideais para um metal e para um semiconductor tipo-n, (a) separados pelo vácuo e (b) numa junção após o atingir o equilíbrio.	13
2.7	Curva $I \times V$ para um diodo ideal $I = I_0(\exp(qV/k_B T) - 1)$. (a) Curva linear. (b) Curva semi-logarítmica [1].	15
2.8	Magnetoresistência anisotrópica. À direita, um gráfico mostrando o comportamento da resistividade (ρ) em função do campo H paralelo e perpendicular a corrente. À esquerda uma ilustração da interação spin-órbita que leva ao fenômeno da MRA [45].	16
2.9	Magnetização (M) das multicamadas magnéticas empilhadas; (b) MR para um dispositivo de válvula de spin (esquema no canto superior esquerdo). Dados coletados para uma camada de ZnO de 20 nm de espessura à temperatura de 2 K como função do campo magnético H no plano [34].	18
2.10	Esquema de uma válvula de spin lateral numa configuração de medida não-local. [48].	18
3.1	(a) Esquema básico de uma célula eletroquímica. A deposição do Cu ocorre através da reação de redução do cobre no cátodo e de eletrólise da água no ânodo. (b) Diagrama mostrando o circuito básico de um potenciostato.	24

3.2	Gráfico ilustrativo de um típico transiente de corrente gerado em um processo de deposição eletroquímica.	26
3.3	Representação de uma voltamograma indicando o provável início da região de depósito (V_0), o pico de redução (final da região de depósito) e o laço de nucleação.	27
3.4	Ilustração da eletrodeposição de ZnO a partir de um banho de $Zn(NO_3)_2$ que envolve a redução do nitrato por íons Zn^{2+} adsorvidos [72].	28
3.5	Esquema dos principais componentes de um <i>sputtering</i> , destacando a aplicação de uma tensão ($-V$) entre o alvo e o suporte para substrato [76].	30
3.6	Esquema ilustrando os resistes positivo e negativo [79].	31
3.7	Esquema ilustrando as principais etapas do processo de nanolitografia de padrões.	32
4.1	Esquema ilustrando a difração de feixes paralelos por planos cristalinos	36
4.2	Esquema de funcionamento de um espectrômetro de raio-X . A fonte de raio-X emite um feixe que incide sobre o cristal e a radiação difratada é contabilizada pelo detector [82].	36
4.3	Fotos do aparto experimental utilizado nas medidas elétricas. Destacando os principais componentes do sistema.	40
4.4	Fotos do aparto experimental utilizado nas medidas elétricas. (a) À esquerda controlador de temperatura e multímetro Keithley 2400, à direita, Keithley 6221/2182A; (b) amostra conectada ao porta-amostras; (c) Criostato e eletroímãs.	41
4.5	Esquema ilustrando as possíveis configurações de medida elétrica nas amostras. (i) geometria duas pontas; (ii) geometria quatro pontas e (iii) geometria falso quatro pontas.	42
5.1	Esquema mostra em (I) o substrato de Pt/Si preparado por <i>sputtering</i> ; (II) Eletrodo de trabalho (ET) montado para eletrodeposição do Ni; (III) Eletrodo de trabalho já com o filme de Ni eletrodepositado e preparado com um região de deposição menor montado para eletrodepositar o ZnO.	44
5.2	Transiente de corrente do processo de eletrodeposição de um filme de Ni a $-1,1$ V vs. SCE numa solução de 130g/L de $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ e 30g/L de H_3BO_3	45
5.3	Histerese obtida por magnetometria Kerr de um filme de Ni de 60 nm eletrodepositado.	45

5.4	Esquema da célula eletroquímica utilizada para eletrodepositar os filmes de ZnO. A célula contém os três eletrodos básicos: o eletrodo de trabalho (ET), o contra-eletrodo de platina e o Ag/AgCl como eletrodo de referência. Contém ainda um pequeno tubo de plástico para manter o fluxo de argônio em solução. Para manter temperatura da solução em 70 °C é utilizada uma camada de areia. Todo conjunto é aquecido por um prato quente e a temperatura acompanhada por um termômetro imerso na solução.	46
5.5	Ciclo voltamétrico do depósito de ZnO sobre Ni. Obtido numa solução de $Zn(NO_3)_2$ 0,01 M pH 6,0 a 70 °C. A taxa de varredura foi de 50 mV/s.	47
5.6	Típicos transientes de corrente da eletrodeposição da bicamada Ni/ZnO. (a) Transiente de corrente da eletrodeposição do filme de Ni sobre a Pt a partir de uma solução de 130 g/L de $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ e 30 g/L de H_3BO_3 sob um potencial de -1,1 V vs. SCE; (b) Transiente de corrente da eletrodeposição do filme de ZnO sobre o Ni obtido a partir de uma solução aquosa de $Zn(NO_3)_2$ 0,01 M e pH 6,0.	48
5.7	Difratograma de raio-X mostrando as fases cristalinas de uma bicamada de ZnO/Ni crescidos por eletrodeposição sobre um substrato de Pt/Si.	49
5.8	Imagem MEV de um filme de ZnO (1,5 um eletrodepositado com $V = 1,2 V$) sobre o Ni (270 nm eletrodepositado com $V = 1,1 V$) e cujo difratograma de raio-X foi apresentado na Fig. 5.7. (a) Imagem com magnificação de 2.000X; (b) Imagem com magnificação de 10.000x.	50
5.9	Imagem MEV de um filme de ZnO (1,5 um e eletrodepositado com $V = 1,2 V$) sobre o Ni (270 nm eletrodepositado com $V = 1,2 V$) . (a) Imagem com magnificação de 1.000X; (b) Imagem com magnificação de 10.000X.	50
5.10	Esquema ilustrando a bicamada de ZnO/Ni eletrodepositada sobre Pt/Si e com os contatos elétricos de Ti/Pt depositados por <i>sputtering</i> . As conexões com fios de cobre e cola prata são indicadas pelas setas pretas.	52
5.11	Curvas obtidas em uma amostra de ZnO/Ni (1,5 um/270nm). (a) $J \times V$ típica de um diodo Schottky simples. (b) Forma semi-log da curva para voltagens maiores que 0,2 V com o ajuste linear utilizado para calcular a altura da barreira.	52
5.12	Curvas $I \times V$ de uma amostra de ZnO/Ni (1,5 um/270 nm) com aplicação de campo mostrando o comportamento da corrente reversa com e sem campo magnético. (a) Curvas sem campo e com campo aplicado paralelo e perpendicular ao filme de Ni; (b) Curvas sem campo e com diferentes módulos de campos aplicados.	53

5.13	Curvas $I \times V$ de uma amostra de ZnO/Ni (1,5 $\mu\text{m}/270 \text{ nm}$) obtidas aumentando a pressão de vácuo do sistema. Um total de oito curvas partindo de um sistema sem vácuo até um sistema com pressão de $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$	54
5.14	Esquema ilustrando a membrana de polycarbonato utilizada no trabalho com 6 μm de espessura e poros com diâmetro de aproximadamente 70 nm [92].	55
5.15	Esquema ilustrando as etapas de preparação do eletrodo de trabalho para deposição dos nanofios de ZnO. (a) placa com eletrodo de Cu que será a base do eletrodo; (b) camada de cola parat num região circular delimitada por uma fita <i>kapton</i> ; (c) face da membrana com filme de Au é conectada a camada de cola prata; (d) Fita <i>kapton</i> , cola e esmalte são utilizados para delimitar apenas a região da membrana com os poros para depósito.	56
5.16	Ciclo voltamétrico de um eletrodo do tipo mostrado na Figura 5.15 obtido numa solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M pH 6,0. A taxa de varredura foi de 50 mV/s.	57
5.17	Transiente de corrente da deposição de nanofios de ZnO numa membrana de polycarbonato com poros de aproximadamente 70 nm. Eletrodeposição a partir de uma solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M pH 6,0 sob um potencial constante de (a)1,2 V e (b) 1,0 V vs Ag/AgCl.	58
5.18	Imagem MEV da face da membrana de polycarbonato após o crescimento de ZnO nos poros fechados inicialmente com um filme de Au (Ver Figura 5.15). (a) Imagem com poros quase preenchidos. (b) Maioria dos poros além do preenchimento.	58
5.19	Esquema ilustrativo das etapas de dissolução da membrana de polycarbonato com os nanofios e o filmes de Au e obtenção de uma solução de nanofios.	60
5.20	Imagens MEV de nanofios de ZnO crescidos sob um potencial constante de -1,2 V vs Ag/AgCl a partir de uma solução 0,01 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Nanofios referentes ao crescimento caracterizado pelo transiente mostrado na Figura 5.17a.	61
5.21	Imagens MEV de nanofios de ZnO crescidos sob um potencial constante de -1,0 V vs Ag/AgCl a partir de uma solução 0,01 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Nanofios referentes ao crescimento caracterizado pelo transiente mostrado na Figura 5.17b.	62
5.22	Esquema mostrando os principais passos na preparação do dispositivo para medidas de transporte elétrico nos nanofios de ZnO.	64
5.23	Imagem MEV de um dispositivo com quatro contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm) em um nanofio de ZnO.	64
5.24	Imagem MEV com maior aumento do mesmo dispositivo mostrado na Figura 5.23.	65

5.25	Diagramas ilustrativos da estrutura através da qual passa a corrente elétrica numa medida duas pontas. (a) Visão num corte transversal de um dos contatos metálicos de Ti/Au sobre o nanofio de ZnO, evidenciando que há contato da camada de Au com o nanofio. (b) Visão de cima da estrutura mostrando dois contatos de Ti/Au sobre o um nanofio de ZnO. (c) Esquema do dispositivo final através do qual passa a corrente.	66
5.26	Curva $I \times V$ experimental em um nanofio de ZnO de 80 nm de diâmetro obtida numa geometria quatro pontas a partir de contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm). Curva com comportamento típico de duas <i>interfaces</i> metal/semicondutor, ou seja, de dois diodos Schottky <i>back-to-back</i>), portanto, uma estrutura metal/semicondutor/metal (MSM).	66
5.27	Curvas $I \times V$ obtidas experimentalmente em nanofios de ZnO com diâmetro de aproximadamente 80 nm com contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm)	67
5.28	Imagens MEV de um teste de dose para um resiste de 800 nm. (a) Mostra os teste para eletrodos distanciados de 0,75 μm e 0,5 μm para diferentes larguras de eletrodos. (b) um aumento destacando o teste para eletrodos distanciados de 0,5 μm e com larguras de 0,7 μm e 1,5 μm	69
5.29	Histerese de dois eletrodos ferromagnéticos de NiFe com 0,7 μm e 1,3 μm de largura	69
5.30	Imagem MEV de uma válvula de spin lateral de um nanofio de ZnO com dois contatos de Py (140 nm) e dois de Ti/Au (140 nm/60 nm). O nanofio de ZnO foi arrancando pela ultra-som.	70
5.31	Imagem MEV de uma válvula de spin lateral de um nanofio de ZnO com dois eletrodos de contato de NiFe (140 nm) e dois de Ti/Au (140 nm/60 nm). 71	
5.32	Curvas $I \times V$ obtida na amostra preparada para ser uma válvula de spin (ver Figura 5.31). (a) Curva obtida entre os eletros de NiFe apresentando barreira para voltagens positivas e negativas; (b) Curva obtida entre os eletrodos de Ti/Au mostrando uma alta barreira a passagem da corrente. 72	
5.33	(a) Imagem MEV de uma amostra que consiste de um nanofio de ZnO com dois eletrodos de contato um de Ti/Au e outro de Py. (b) Curva $I \times V$ correspondente medida na configuração falso quatro pontas apresentando comportamento linear a passagem da corrente.	73
5.34	Curva de resistência por temperatura ($R \times T$) obtida em um nanofio de ZnO com um eletrodo de NiFe (140 nm) e outro eletrodo de Ti/Au (140 nm/60 nm) numa geometria falso quatro pontas.	73

6.1	(a) Foto do preceptor do MOCVD com oito pedaços de silício nos quais foram crescidos nanofios de GaInP. (b) Uma aproximação da primeira imagem mostrando em detalhes o pó de InP colocado sobre o Si e, em amarelo, regiões com maior densidade de nanofios.	76
6.2	Esquema ilustrativo e simplificado da técnica MOCVD utilizada neste trabalho para crescer nanofios de GaInP. À esquerda, o reator de quartzo aquecido por lâmpadas de infravermelho, dentro do reator o preceptor contendo dois substratos de Si, um deles contendo pó de InP, a seta em azul indica a entrada do N ₂ contendo o TEGa. À direita um esquema do substrato de Si após o processo de crescimento, ilustrando o pó de InP, em vermelho, e os tipos de nanofios obtidos (a) nanofios retos na forma de galho; (b) nanofios na forma de novelo de lã e (c) nanofios retos crescidos na borda do substrato.	77
6.3	Imagens MEV de nanofios crescidos em diferentes lugares do substrato (ver Figura 6.2). (a) Nanofios retos e na forma de galhos, (b) nanofios na forma de novelo de lã e (c) nanofios retos.	78
6.4	Imagens destacando a região mais alargada no início dos nanofios de GaInP. (a) Imagem MEV; (b) Imagem MET.	80
6.5	Imagens MET de nanofios apresentando uma ponta com uma cabeça comumente encontrada nos nanofios.	80
6.6	Resultado EDS/MET para um nanofio de GaInP crescido a 70 Torr. (a) Imagem STEM do nanofio indicando os dez pontos onde foram coletados os dados. (b) Gráfico mostrando a porcentagem de Ga, In e P em cada um dos dez pontos.	81
6.7	Resultado EDS/MET em um nanofio de GaInP crescido a 70 Torr. Imagem STEM indicando (a) três pontos na região da cabeça em (b) mais quatro pontos de coleta. (c) Gráfico mostrando a porcentagem de Ga, In e P em cada um dos pontos.	81
6.8	Imagens MET de nanofios crescidos a 740 Torr apresentando uma ponta com uma cabeça comumente encontrada nos nanofios.	82
6.9	Resultado EDS/MET para um nanofio de GaInP crescido a 740 Torr. (a) Imagem STEM do nanofio indicando três pontos onde foram coletados os dados. (b) Gráfico mostrando a porcentagem de Ga, In e P em cada um dos pontos.)	82
6.10	(a) Imagem STEM indicando o EDS pontual de uma esfera predominantemente de Ga e In separada do nanofio. A porcentagem atômica foi de aproximadamente 10% P, In 21% e Ga 69%. (b) Imagem STEM de uma esfera de GaIn agredada ao nanofio the nanowire. The atomic percentage was approximately 68%In and 32%Ga.	84

- 6.11 (a) Esquema mostrando três tipos de nanofios encontrados nas amostras crescidas a 70 Torr. (b)/(i) Nanofios curvos que alternam a morfologia: lisa/rugosa/lisa; (c)/(ii) nanofios curvos que alternam a morfologia: lisa/rugosa/lisa. (d)/(iii) nanofios lisos e retos 85
- 6.12 Imagens MEV mostrando três tipos de nanofios encontrados nas amostras crescidas a 740 Torr. (a) e (b) Nanofios em novelo de lâ. (c) e (d) fios retos com angulações e pequena oscilação no diâmetro. (e) e (f) nanofios lisos e retos 86
- 6.13 (a) Imagem MET de nanofio crescido a 740 Torr. (b) Aumento da região do prolongamento e da (c) cabeça do nanofio. 87
- 6.14 (a) Difratoogramas de raio-X obtidos pelo método *grazing incidence* em amostras crescidas a 70 Torr e 740 Torr. As linhas verticais indicam os valores da base de dados ICDD para os três principais picos de difração do GaP (em vermelho) e GaInP (em azul). 87
- 6.15 À esquerda, imagem STEM para uma típica análise EDS/MET de um nanofio de $Ga_{1-x}In_xP$ crescido a 70 Torr. Os dados foram coletados para as cinco posições indicadas. A tabela, à direita, mostra a quantidade de In em cada posição e os respectivos erros Δx 88
- 6.16 À esquerda, imagem STEM para uma típica análise EDS/MET de um nanofio de $Ga_{1-x}In_xP$ crescido a 740 Torr. Os dados foram coletados para as sete posições indicadas. A tabela, à direita, mostra a quantidade de In em cada posição e os respectivos erros Δx 88
- 6.17 (a) Imagem de MET de um nanofio crescido a 70 Torr. Em (b) o respectivo padrão de difração indexado como GaP com estrutura CFC e eixo de zona $\mathbf{B} = [011]$ apresentando spots relativos às maclas identificados com a letra "m". 89
- 6.18 (a) Imagem MET de um nanofio de GaP. Os respectivos mapas por nanodifração onde são indicados (b) posição da célula unitária e (c) vetor normal ao plano (111). (d) Triângulo colorido de referência. 90
- 6.19 (a) Imagem MET de um típico nanofio crescido a 740 Torr com estrutura de malcas e (b) o respectivo padrão de difração obtido na região central do nanofio. O quadrado verde indica o zoom do spot (-11-1)/(0002) spot mostrado em (c). 91
- 6.20 (a) Imagem de alta resolução mostrando a estrutura de um nanofio de GaInP com maclas em torno da direção [111]; (b) Imagem de alta resolução com maior aumento onde é possível observar a estrutura politípica WZ/ZB. Linhas vermelhas e amarelas destacam os planos atômicos da estrutura cristalina blenda de zinco e wurtzita, respectivamente. Ambas são imagens do nanofio mostrado na Figura 6.19. 92

6.21	Esquema reduzido ilustrando as etapas de produção dos contatos elétricos nos nanofios. (a)Preparação de uma solução de nanofios apartir do Si com os nanofios crescidos; (b) Gotejamento da solução de nanofios num substrato de Si previamente marcado e (c) Resultado final após etapas de litografia, <i>sputtering</i> e <i>lift-off</i> dos contatos.	94
6.22	Resultados do tratamento de superfície com o banho em HCl:Mili-Q (3:1). Imagens MET (a) Antes e (b) Depois do tratamento.	95
6.23	Resultados do tratamento de superfície com banho em HF 1%. Imagens MET (a) Antes e (b) Depois do tratamento.	95
6.24	(a) e (b) são Imagens MEV de uma mesma amostra feitas com inclinação do substrato permitindo observar melhor a qualidade dos contatos metálicos no nanofio de GaInP, os quatro contatos são de Pt/Ti/Pt. (c) e (d) são amostras com dois contatos magnéticos de Co e os outros contatos de Ti/Au.	96
6.25	Gráfico $I \times V$ típico medido nos nanofios de GaP e GaInP no equipamento 4200C.	97
6.26	Imagem por microscopia óptica de uma amostra preparada como descrito na seção 6.6.1 após aplicação de voltagem de até 10V. As setas em vermelho indicam os contatos metálicos queimado após a medida.	98
6.27	(a) Imagem MEV de contatos metálicos feitos em uma fita de Au, destacada pela linha amarela. (b) Curva $I \times V$ medida em duas pontas como indicado pelo diagrama em preto na imagem.	98
6.28	Imagem AFM 3D mostrando a topografia de um nanofio de GaInP com quatro contatos de Ti/Au	99

Capítulo 1

Introdução

O objetivo geral deste trabalho é produzir e caracterizar materiais semicondutores na forma de filmes e nanofios e estudar o transporte eletrônico nas junção do materias semicondutores com materiais metálicos e/ou ferromagnéticos. Mais especificamente, o é objetivo produzir por eletrodeposição filmes de óxido de zinco numa bicamada com níquel e caracterizar esta *interface* ZnO/Ni através de medidas de transporte eletrônico e, estender este estudo para nanofios de ZnO. Uma segunda parte do trabalho tem por objetivo propor uma nova forma de crescer nanofios de GaInP por deposição química a vapor organometálico (MOCVD) e, fazer a caracterização estrutural e de transporte eletrônico destes nanofios.

A pesquisa de semicondutores teve um grande impulso a partir do ano 1940, com a invenção do transistor. Iniciou-se, então uma grande corrida em busca de dispositivos cada vez mais rápidos e menores [1]. Semicondutores tais como o silício e o arseneto de gálio foram e são muito importantes na fabricação de dispositivos, principalmente, para compor circuitos integrados. Hoje, a aplicabilidade dos semicondutores compreende não só a eletrônica, mas também a óptico-eletrônica [2,3] e a spintrônica [4,5].

O silício apesar de ter grande aplicabilidade na fabricação de circuitos eletrônicos é um material com recombinação elétron-buraco indireta. Os semicondutores III-V podem apresentar gap de energia direto á temperatura ambiente, o que permite uma eficiente conversão de cargas em fótons, e por isso, se destacam nas aplicações óptico-eletrônicas, em relação aos materiais de gap indireto. Além disso, semicondutores III-V ternários

podem absorver energia num grande intervalo do espectro solar e do espectro de luz visível [6]. Assim, se destacam na produção de dispositivos óptico-eletrônicos, tais como, células solares [7], diodos emissores de luz (LED) [8] e lasers. O GaInP é um semicondutor ternário III-V com um *gap* de energia direto que teoricamente pode chegar até 2,2 eV à temperatura ambiente [9]. Além disso, é um material que pode apresentar *gap* direto ou indireto dependendo da fração de gálio na liga [10]. É, portanto, um material muito aplicado em dispositivos emissores de luz e células solares [8,9].

Dentre os mecanismos para crescimento epitaxial de nanofios semicondutores III-V o mais conhecido é o mecanismo VLS (*vapor-liquid-solid*), no qual gotas de uma liga metálica líquida distribuídas por um substrato são o lugar preferencial para deposição a partir do vapor funcionando como um catalisador para o processo químico envolvido [11]. Esse é considerado um mecanismo assistido por partícula. Mais recentemente, um trabalho trouxe a distinção entre dois tipos de mecanismos assistidos por partícula: crescimento assistido por uma homopartícula, se a partícula catalisadora for composta por algum elemento contido no material final desejado para o nanofio; (ii) assistido por uma heteropartícula, se a partícula catalisadora é de um material diferente do que forma o nanofio [12]. A maioria das técnicas de crescimento são do tipo assistido por uma heteropartícula. Comumente são utilizadas partículas de Au como catalisadores. Isso não é desejado porque o Au pode se difundir no material e contaminar o dispositivo final. Portanto, se busca cada vez mais a produção epitaxial de nanofios por métodos chamados auto-catalíticos, ou ainda, sem catalisador intencional. Há também trabalhos descrevendo o crescimento de nanofios sem o uso de catalisadores para os quais, no entanto, há pouco entendimento sobre o mecanismo de crescimento [12,13].

A técnica mais comumente usada para o crescimento de semicondutores III-V é a MOCVD (do inglês, *metalorganic chemical vapor-phase deposition*), inclusive em aplicações industriais. Como o próprio nome indica é um tipo de CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*). A técnica de crescimento CVD consiste na reação química de precursores na forma de vapor para formar um composto sólido depositado sobre um substrato [14]. Então, podemos dizer que MOCVD é uma técnica de crescimento CVD que utiliza gases

organometálicos como precursores.

A técnica padrão de crescimento MOCVD usa compostos organometálicos e gases hidrídicos como precursores dos elementos, ambos são tóxicos e tornam a montagem do experimento mais complexa para garantir a segurança na sua utilização e manutenção. Neste trabalho é proposta uma técnica MOCVD modificada para crescer nanofios de GaInP, na qual a fonte do material da família V, o fósforo, e de um dos elementos da família III, o índio, é um pó de InP colocado sobre o substrato. Apenas o gálio tem como fonte um composto organometálico, o trietilgálio (TEGa). Um método usando pó como precursor foi proposto para crescer nanofios de InP pela técnica CVD [15].

O crescimento de nanofios de GaInP é, geralmente, feito pelo modo assitido por heteropartícula, seja pela técnica MOCVD [6,9], seja por epitaxia por feixe molecular [16]. São raros na literatura os trabalhos que não utilizam um catalisador intencional [17,18]. A produção de nanofios de GaInP sem catalisador intencional e utilizando pó como fonte do material não foi encontrado na literatura até a publicação destes resultados na revista *Journal Crystal Growth* [19].

Um outro material que ganhou um grande espaço na pesquisa de semicondutores foi o óxido de zinco (ZnO). É um semicondutor II-IV, naturalmente tipo-n, que em geral apresenta uma estrutura cristalina wurtzita hexagonal. Possui propriedades piezoelétricas e se destaca em muitas aplicações óptico-eletrônicas pelo seu grande *gap* direto de energia, que é da ordem de 3,37 eV em temperatura ambiente. Tem aplicação na fabricação de sensores de gás, fotodiodos, fabricação de células solares, transistores piezo-étricos por emissão de campo [20–22].

Várias técnicas vêm sendo utilizadas para o crescimento de filmes de ZnO, tais como, *magnetron sputtering* rf, deposição química à vapor, epitaxia de feixe molecular e a eletrodeposição [23–25]. Dentre essas técnicas a eletrodeposição tem a vantagem de permitir a produção de filmes na temperatura ambiente e sem a necessidade de vácuo. A eletrodeposição do ZnO pode ser feita, basicamente, a partir de dois métodos. Um baseado na redução do oxigênio, cuja pesquisa vem sendo desenvolvida, principalmente, por Peulon et al. [26], e o outro baseado na redução do nitrato por Izaki et al. [27,28].

A fim de produzir dispositivos a partir dos materiais crescidos, seja filme ou nanofio, se faz necessário produzir contatos elétricos metálicos com esses materiais semicondutores. Esse contato elétrico, portanto, se dá através de uma junção metal/semicondutor (M/SC). Esta junção pode produzir dois tipos de contato: (i) contato ôhmico, caracterizado por ser livre de barreira elétrica e conseqüentemente de baixa resistividade, também chamado contato não-retificador, cuja curva $I \times V$ tem um comportamento linear; (ii) contato Schottky ou contato retificador, que sob uma diferença de potencial responde com corrente aproximadamente nula para voltagens negativas e um crescimento exponencial para voltagens positivas.

O comportamento retificador na junção metal/semicondutor foi inicialmente estudado por Braun em 1874. Wilson, em 1931, formulou a teoria de transporte em semicondutores baseada na teoria de bandas dos sólidos, que, posteriormente, foi aplicada a contatos metal-semicondutor. Em 1938, Schottky sugeriu que a barreira de potencial pode ser devida a um espaçamento de cargas no semicondutor, essa idéia baseia o modelo conhecido como barreira Schottky. Ao mesmo tempo, Mott formula um modelo teórico conhecido como barreira Mott. Em 1942, Bethe incorpora estes modelos no modelo de emissão termiônica que descreve precisamente o comportamento elétrico na junção metal/semicondutor [29]. O modelo de emissão termiônica é utilizado no presente trabalho para extrair parâmetros que caracterizam a *interface* ZnO/Ni. O comportamento ôhmico ou Schottky numa junção metal/ZnO é largamente estudado [30]. Neste trabalho apresentamos o processo de produção de filmes ZnO/Ni por deposição eletroquímica e são também discutidos resultados de transporte elétrico nesta junção. São também produzidas e analisadas a junção de nanofios de ZnO com Au, Ti e NiFe.

A junção metal ferromagnético/semicondutor (FM/SC) abre um outro leque de aplicações dos semicondutores: a spintrônica, é um campo da física da matéria condensada que tem atraído um crescente interesse das pesquisas [4]. Da mesma forma que a eletrônica utiliza a carga dos elétrons para processar sinais, a spintrônica utiliza o spin do elétron para fazer o mesmo. Dentro deste largo campo de estudos há a spintrônica de semicondutores. Um eficiente transporte e manipulação de spin em semicondutores tornam possível pro-

duzir dispositivos versáteis de armazenamento e processamento de informação. A injeção de spin em semicondutores é um desafio que tem sido amplamente estudado [5, 31–33]. O óxido de zinco além de ser um material interessante para aplicações optoeletrônicas, também o é em processamentos de informações baseadas em spin [34, 35].

O crescente interesse na produção de dispositivos cada vez menores incentivou a pesquisa não só na área de crescimento e caracterização de nanofios como também, na fabricação de dispositivos em nanoescala [36]. A nanolitografia é uma técnica muito usada na produção de dispositivos baseados em nanofios. Através de cuidadosas etapas é possível produzir contatos elétricos metálicos que viabilizam as medidas de transporte nesses nanofios. Neste trabalho os nanofios de ZnO por eletrodeposição e de GaInP produzidos por MOCVD foram caracterizados por transporte eletrônico através de contatos produzidos por etapas de nanolitografia eletrônica e por pulverização catódica.

O presente texto compreende sete capítulos. Esta introdução compõe o primeiro capítulo. No segundo capítulo é feita uma breve revisão teórica sobre os principais conceitos relacionados ao desenvolvimento do trabalho. No terceiro capítulo são detalhadas as técnicas utilizadas tanto para o crescimento dos semicondutores (Eletrodeposição e MOCVD) como para a preparação dos dispositivos para medidas de transporte elétrico (*sputtering* e nanolitografia). No quarto capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras: Difração de Raio-X, MEV, MET, MOKE e transporte elétrico. No quinto capítulo são apresentados os resultados relacionados à produção e caracterização do ZnO eletrodepositado na forma de filme na junção ZnO/Ni e na forma de nanofios. O sexto capítulo reúne todos os resultados de produção e caracterização de nanofios de GaInP crescidos por MOCVD. No sétimo, e último, capítulo são apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalho.

Capítulo 2

Revisão Teórica

2.1 Estrutura Cristalina dos Semicondutores

Basicamente o que define o cristal é a periodicidade, ou seja, uma unidade básica é repetida periodicamente. Essa unidade básica pode ser um único átomo ou um grupo de átomos ou moléculas. Dessa forma um cristal pode ser representado por uma rede de pontos na qual a cada ponto desta rede está associado uma unidade básica. Desta associação entre uma rede de pontos e uma unidade básica podemos falar em estrutura cristalina. Há diferentes tipos de estrutura cristalina que podem ser representadas pela sua célula unitária, que é a menor quantidade de átomos que uma vez repetida pode cobrir toda a rede cristalina. A Figura 2.1 mostra algumas das principais células unitárias, são elas, cúbica simples (C), cúbica de face centrada (CFC), blenda de zinco (ZB) e wurtzita hexagonal (WZ).

Muitos semicondutores apresentam a estrutura blenda de zinco, uma estrutura com rede cúbica de face centrada, na qual um átomo possui quatro vizinhos equidistantes que formam um tetraedro. A estrutura blenda de zinco pode ser entendida como duas redes cúbicas de face centrada (CFC) interpenetradas sendo uma das subredes de um átomo e a outra subrede de um outro átomo diferente, ou ainda como uma única rede CFC com dois átomos diferentes na base. Essa estrutura é muito comum nos semicondutores III-V como o GaP [37]. Outra estrutura comumente encontrada nos semicondutores é a estrutura wurtzita que pode ser entendida como duas redes hexagonais interpenetradas, ou como uma única rede hexagonal com dois átomos diferentes na base. Duas visões diferentes

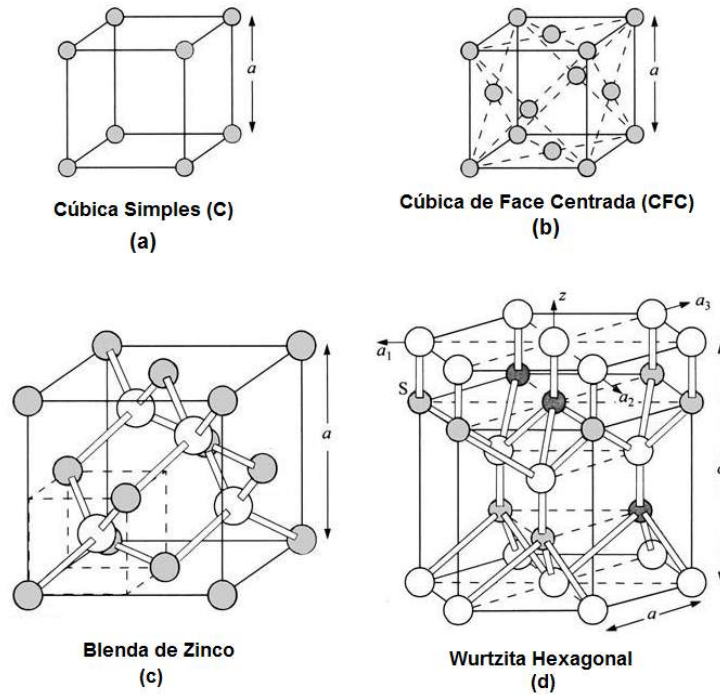


Figura 2.1: Algumas das principais células unitárias [29]

da estrutura cristalina blenda de zinco e wurtzita são mostradas na Figura 2.2. A conformação alternada da estrutura blenda de zinco e a conformação eclipsada da estrutura wurtzita são mostradas respectivamente nas Fig 2.2(a) e Fig 2.2(b). O empilhamento das camadas ao longo da direção (111) leva a uma sequência ABCABCA... para estrutura ZB e ABABABA... para WZ, ilustrado nas Figuras 2.2(c) e (d) respectivamente.

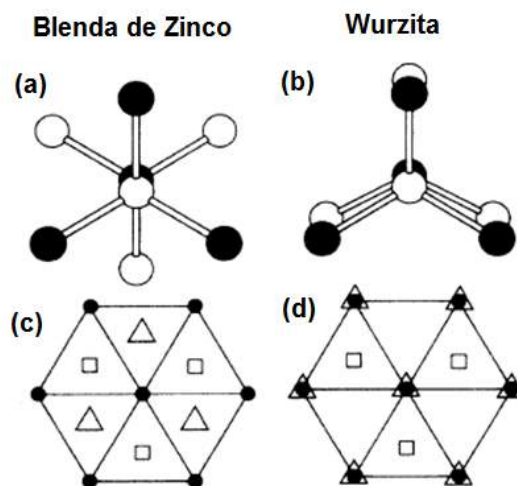


Figura 2.2: Duas visões diferentes da estrutura cristalina blenda de zinco e wurtzita. Conformação em diedros (a) ZB e (b) WZ. Empilhamento ao longo da direção (111) (c) ZB e (d) WZ [38]

Semicondutores na forma maciça apresentam frequentemente a que a estrutura cristalina cúbica blenda de zinco e algumas vezes a estrutura wurtzita hexagonal. No entanto, quando o semicondutor é crescido na forma de um nanofio é comum apresentar a mistura das duas estruturas cristalinas. Nanofios semicondutores III-V comumente apresentam um empilhamento da estrutura WZ e da estrutura ZB, é chamada estrutura politípica WZ/ZB e tem sido intensivamente estudada [39–42].

2.2 Estrutura de Bandas e Nível de Fermi

A estrutura de bandas de um sólido é formada por bandas de energia permitidas e proibidas. O estado fundamental de energia de um cristal com n elétrons é obtido preenchendo os níveis de energia de tal forma que não pode haver dois elétrons com o mesmo estado de energia, assim haverá apenas dois elétrons em cada nível de energia com spins diferentes. Após o término do preenchimento dos n elétrons, o nível mais alto de energia é o chamado nível de Fermi, caracterizado pela energia de Fermi (E_F).

A posição do nível de Fermi em um material classifica o material segundo sua condutividade entre isolante, semicondutor ou metal. No isolante o nível de Fermi está no fim de uma banda totalmente preenchida e a próxima banda está distante o suficiente para que não haja condução ao se aplicar um campo elétrico (Figura 2.3a). No metal o nível de Fermi está numa banda parcialmente preenchida de tal forma que é possível gerar uma corrente elétrica mudando os estados dos elétrons pela aplicação de um campo elétrico (Figura 2.3b). Nos semicondutores a distribuição dos elétrons acaba completando o preenchimento de uma banda (banda de valência), no entanto, a próxima banda vazia (banda de condução) está próxima o suficiente para permitir a excitação térmica de elétrons (Figura 2.3c). Ou seja, possuem um *gap* de energia (E_{gap}) da ordem de $k_B T$ (onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura) [43].

Os semicondutores podem ser intrínsecos (puros) ou dopados com íons negativos (tipo-n) ou positivos (tipo-p). O diagrama de energias mostrado na Figura 2.4a corresponde ao de um semicondutor intrínseco no qual o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de buracos na banda de valência e o nível de Fermi se encontra equidistante entre as duas bandas. Esse tipo de semicondutor é pouco utilizado em dispositivos por

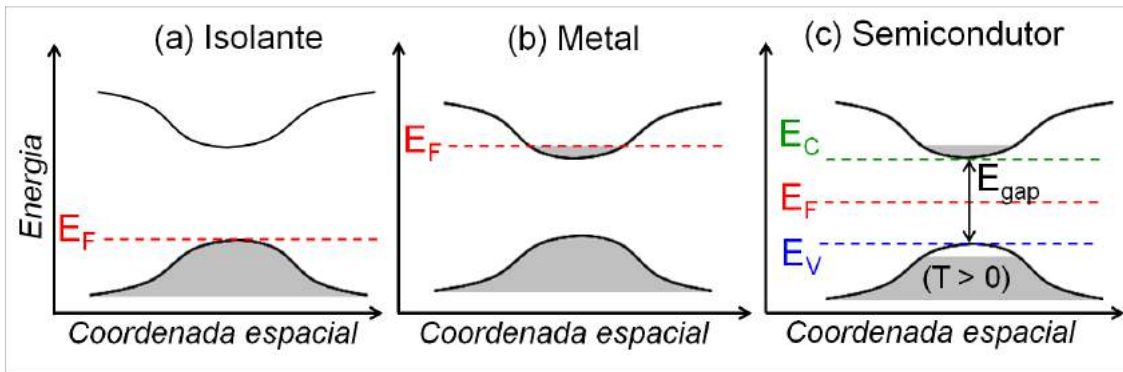


Figura 2.3: Diagrama de bandas de energia para (a) um isolante, (b) um metal e (c) um semiconductor. São destacados os níveis de energia de Fermi (E_F), da banda de condução (E_C) e da banda de valência (E_V)

apresentar baixa condutividade com grande dependência da temperatura [44].

Uma das principais características dos semicondutores é que eles podem ser dopados com diferentes tipos de impurezas e concentrações de tal forma que sua resistividade pode ser alterada. Dopar um semiconductor consiste em trocar um ou mais átomos da rede por outros átomos diferente. Se nessa troca o átomo dopante possuir um elétron a mais do que o átomo original o resultado será um semiconductor tipo-n e o nível de Fermi se encontrará mais perto da banda de condução como ilustra o diagrama de energias da Figura 2.4b. Caso contrário, se o dopante tiver um elétron a menos, o resultado será um semiconductor tipo-p e o nível de Fermi estará mais próximo da banda de valência (ver Figura 2.4c).

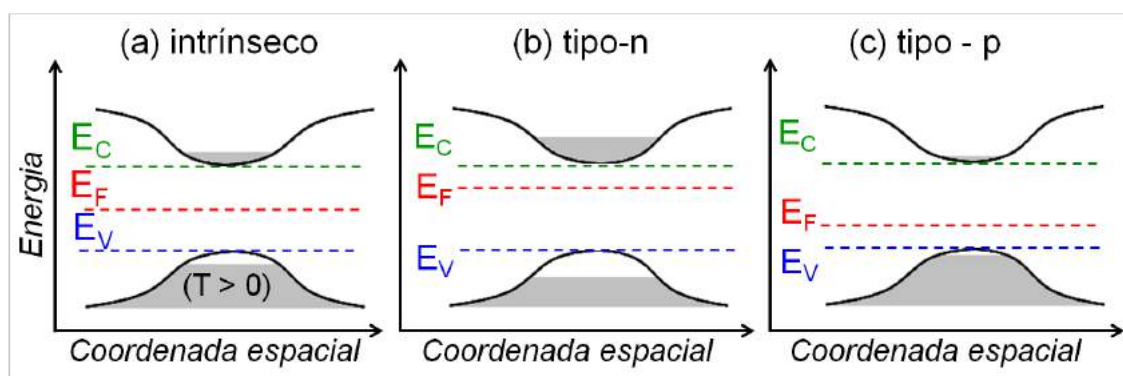


Figura 2.4: Esquema do diagrama de bandas no equilíbrio térmico para semicondutores (a) intrínsecos; (b) tipo-n e (c) tipo-p.

2.3 Heterojunções

A junção de dois semicondutores com diferentes *gaps* de energia forma uma heterojunção. Essa combinação de semicondutores diferentes gera novos fenômenos e, conseqüentemente, abre possibilidades na fabricação de dispositivos.

A diferença entre os *gaps* de energia implica em diferentes eletroafinidades dos semicondutores. De tal forma que o alinhamento das bandas de condução e valência na *interface* são determinadas pela eletroafinidade do material (χ). Esse alinhamento de bandas leva a formação de diferentes heterojunções. A Figura 2.5 mostra dois tipos de heterojunções: tipo I ou forquilha (*straddling*) e tipo II, também conhecida como escalonada (*staggered*).

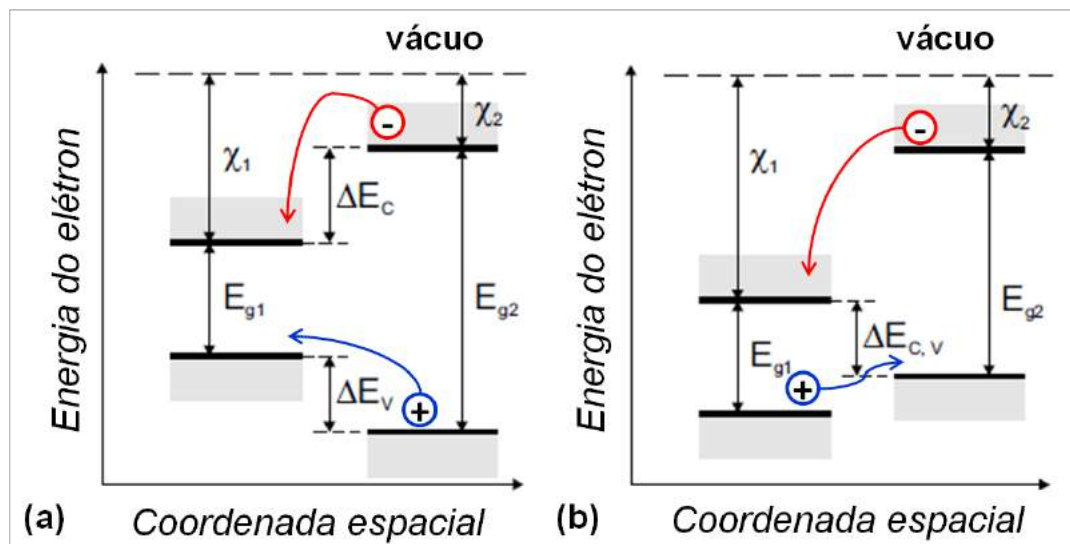


Figura 2.5: Junção de dois semicondutores diferentes formando dois tipos de heterojunções. (a) tipo-I ou forquilha (do inglês *straddling*) e (b) tipo-II ou escalonada (do inglês *staggered*) [1].

Na junção tipo-I um dos materiais possui a menor E_C , e a maior E_V , é, portanto, o material de menor *gap* de energia. Os elétrons vão preferir o estado de menor energia e, portanto, neste caso tanto elétrons como buracos irão se localizar no mesmo material, o de menor *gap*. No caso da heteroestrutura tipo-II a menor E_C está em um lado da junção e a maior E_V está no outro, assim os elétrons serão alocados na menor banda de condução e os buracos na maior banda de valência, portanto elétrons e buracos se localizam em lados diferentes da junção.

2.4 Junção Metal/Semicondutor

A contato entre um metal e um semicondutor pode ser ôhmico ou retificador. O contato ôhmico é caracterizado por uma baixa resistividade e por um comportamento linear da curva corrente por voltagem ($I \times V$). O contato retificador sob uma diferença de potencial responde com corrente aproximadamente nula para voltagens negativas e um crescimento exponencial para voltagens positivas.

Quando um metal e um semicondutor são colocados em contato é esperado um alinhamento dos níveis de Fermi destes materiais no equilíbrio. O comportamento dos materiais na junção tem uma forte dependência com a função trabalho do metal (ϕ_m) e a afinidade eletrônica do semicondutor (χ_{sc}). Quanto menor a diferença entre função trabalho e afinidade eletrônica, o contato tende a um comportamento ôhmico, quanto maior essa diferença a junção tende a um comportamento de diodo Schottky ou diodo retificador.

Função trabalho é definida como a energia necessária para extrair um elétron do nível de Fermi. É, portanto, a diferença entre a energia de vácuo (E_{vac}) e a energia de Fermi (E_F). Assim, a função trabalho do metal é dada por $W_m = -e\phi_m = E_{vac} - E_F$. Por não possuir elétrons no nível de Fermi o semicondutor é caracterizado pela sua afinidade eletrônica (χ_{sc}). Esta por sua vez é definida como a diferença entre o nível de vácuo e a energia da banda de condução (E_C), ou seja, $-e\chi_{sc} = E_{vac} - E_C$ [44]. A Figura 2.6a mostra o diagrama de energias de um metal e de um semicondutor tipo-n antes da junção, onde são indicados $-e\phi_m$ e $-e\chi_{sc}$.

Quando o contato entre metal e semicondutor tipo-n é estabelecido, com $|\phi_m| > |\chi_{sc}|$, os elétrons mais energéticos do semicondutor fluem para o metal até que os níveis de Fermi se igualem. Isso gera a barreira de potencial na vizinhança do contato que se estende por uma distância w no semicondutor, é a chamada zona de depleção. Um esquema do diagrama de energias após a junção é mostrado na Figura 2.6 (b). Numa situação ideal uma barreira Schottky se forma na *interface* e a altura da barreira ϕ_{Bn} é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor,

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi_{sc}. \quad (2.1)$$

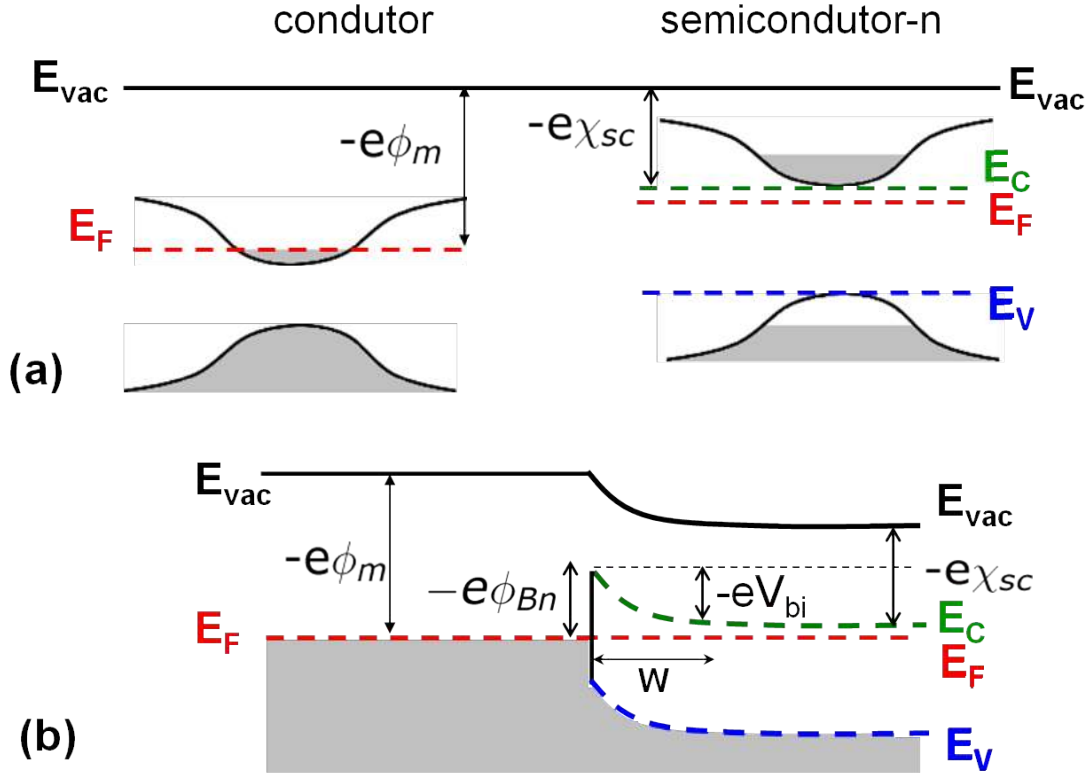


Figura 2.6: Diagrama de bandas ideais para um metal e para um semicondutor tipo-n, (a) separados pelo vácuo e (b) numa junção após o atingir o equilíbrio.

Então, um elétron para passar do metal para o semicondutor encontra uma barreira de altura (ϕ_{Bn}) , enquanto, elétrons vindos do semicondutor para o metal encontram uma barreira V_{bi} , conhecida como potencial de difusão (*built-in potential*), dada por $V_{bi} = -(\phi_{Bn} - V_n)$, onde, por definição, $-eV_n = E_C - E_F$. A barreira de potencial V_{bi} pode ser reduzida ou aumentada pela aplicação de uma voltagem externa (V). A aplicação de uma voltagem direta, ou seja, positiva relativa metal e negativa relativa ao semicondutor leva a uma diminuição da barreira V_{bi} , de tal forma a permitir a passagem de corrente. Já a aplicação de uma voltagem reversa, ou seja, negativa em relação ao metal e positiva em relação ao semicondutor leva a um aumento da barreira V_{bi} impedindo o transporte de elétrons através da junção.

Numa junção Schottky o transporte eletrônico através da barreira ocorre, principalmente, por emissão termiônica. Segundo a teoria da emissão termiônica a densidade de corrente total fluindo na junção, escrita em função da corrente de saturação J_0 , é dada pela expressão [29],

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

com,

$$J_0 = A^* T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_{Bn}}{k_B T} \right) \quad (2.3)$$

onde, A^* é a constante de Richardson (A/cm^2K^2), T é a temperatura (*Kelvin*), q é a unidade de carga elementar (C), ϕ_{Bn} é a altura da barreira Schottky (eV), k_B é a constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). O parâmetro n é o fator de idealidade e assume o valor $n = 1$, ou um pouco maior mas muito próximo de 1 [1]. Quão mais próximo de 1 melhor a qualidade do contato Schottky.

A altura da barreira Schottky pode ser calculada através da curva ($I \times V$). O cálculo é feito utilizando o primeiro termo da Eq. 2.2 que rege a densidade de corrente direta [29]. Essa expressão é utilizada na forma logarítmica,

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{qV}{nk_B T}, \quad (2.4)$$

com,

$$\ln J_0 = \ln(A^* T^2) - \frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}. \quad (2.5)$$

Curvas teóricas para voltagem direta de um diodo Schottky ideal são mostradas na Figura 2.7. O primeiro gráfico corresponde a uma curva ($I \times V$) linear com comportamento exponencial para corrente. O gráfico (b) é uma curva log-linear da primeira, ou seja, o eixo y corresponde ao valor do logaritmo da densidade de corrente. A expressão ?? na forma logarítmica é dada por,

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{qV}{nk_B T} \quad (2.6)$$

onde,

$$\ln J_0 = \ln(A^* T^2) - \frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}. \quad (2.7)$$

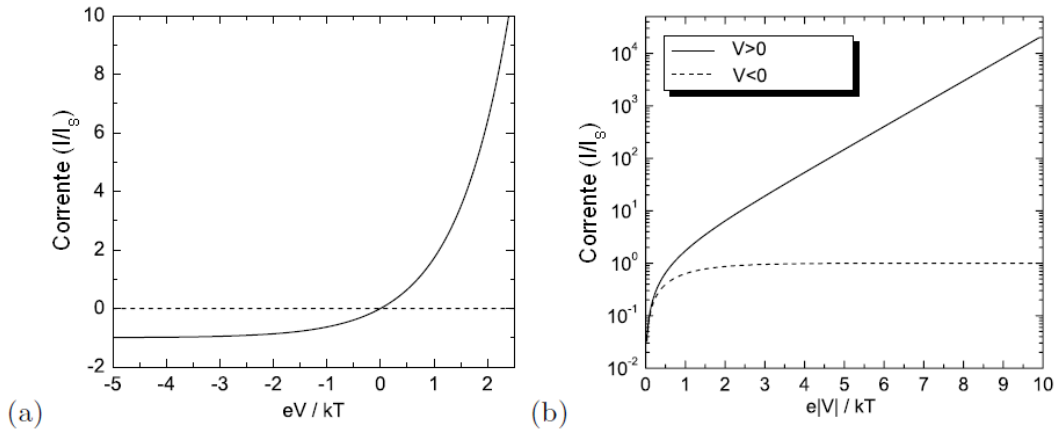


Figura 2.7: Curva $I \times V$ para um diodo ideal $I = I_0(\exp(qV/k_B T) - 1)$. (a) Curva linear. (b) Curva semi-logarítmica [1].

O gráfico log-linear da curva ($I \times V$) experimental para valores de $V > 3k_B T/q$ é ajustado linearmente. A inclinação da reta fornece o fator de idealidade n e intercepto com o eixo y fornece a altura da barreira ϕ_B .

2.5 Magnetorresistência

O fenômeno da magnetorresistência consiste no fato de que materiais magnéticos sofrem variação na resistência elétrica quando submetidos a um campo magnético. A medida da magnetorresistência (MR) é definida através das resistências a campo nulo (R_0) e a campo H aplicado (R_H) [45],

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0}. \quad (2.8)$$

Um dos tipos de magnetoresistência é a magnetoresistência anisotrópica (MRA). Efeito segundo o qual há uma mudança na resistência por cerca de 2% quando o ângulo entre a direção do campo aplicado e a corrente é alterado [45]. Essa mudança na resistência é devida a interação spin-órbita. O spin do elétron condutor interage com o momento orbital do elétron na camada 3d. A Figura 2.8 ilustra a magnetoresistência em metais ferromagnéticos. Observando o gráfico a partir de campo nulo, nota-se que há um aumento da resistência quando o campo é aplicado paralelo a direção da corrente. Neste caso, os elétrons de condução podem ser espalhados por uma maior seção de choque devida interação com o orbital do elétron 3d, como ilustrado no esquema ao lado do gráfico. No entanto, se o campo é aplicado perpendicular a direção da corrente há uma diminuição da resistência, que é devida ao fato do elétron, agora, ter um menor espalhamento pela interação com o momento orbital dos elétrons 3d.

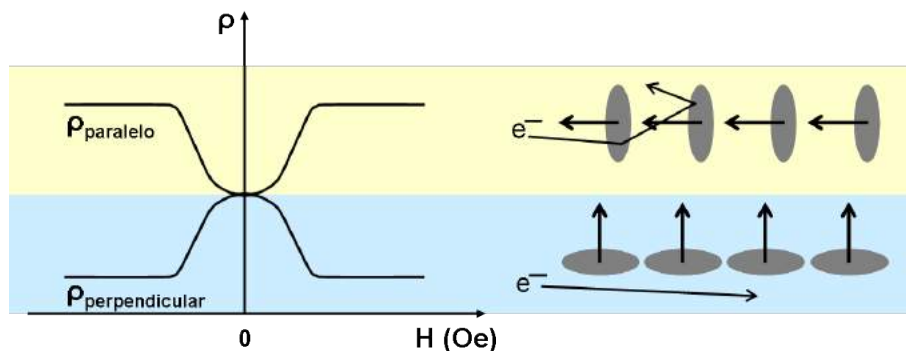


Figura 2.8: Magnetoresistência anisotrópica. À direita, um gráfico mostrando o comportamento da resistividade (ρ) em função do campo H paralelo e perpendicular a corrente. À esquerda uma ilustração da interação spin-órbita que leva ao fenômeno da MRA [45].

Outro tipo de magnetoresistência é a magnetoresistência gigante (GMR). Dada uma multicamada de materiais metálicos magnético e não-magnético, o efeito da GMR é a diferença na resistência elétrica entre os estados de magnetização paralela e anti-paralela das camadas magnéticas adjacentes. A configuração de magnetização paralela gera uma resistência menor do que a configuração anti-paralela. O efeito resulta da diferença no espalhamento do spin nas regiões com diferentes direções de magnetização [46]. A mudança entre uma configuração e outra é feita através da aplicação de um campo magnético externo. A intensidade do campo necessário para troca entre os dois estados é determinada pela força do acoplamento entre as camadas. O efeito da GMR desaparece se a espessura

da camada espassadora for maior do que o livre caminho médio dos elétrons da corrente elétrica aplicada através das camadas.

Uma aplicação do efeito de GMR é a válvula de spin, que consiste de apenas duas camadas de materiais magnéticos espaçados por um material não-magnético com espessura suficiente para tornar o acoplamento entre camadas desprezível. Neste caso a mudança na resistência ocorre para campos mais baixos, no caso do NiFe campos da ordem de 10 Oe . Um das camadas é magneticamente mole em relação a outra que pode ser dura ou ancorada por outra camada magnética com magnetização fixa numa direção. O fenômeno da válvula de spin está associado ao ângulo relativo entre a magnetização das camadas ferromagnéticas [47]. Esse sistema permite um fácil controle das propriedades magnéticas e, por isso, foi adotado na fabricação de memória magnética. O conceito de válvula de spin se estendeu à spintrônica para materiais semicondutores. A Figura 2.9 mostra uma curva de histerese e uma curva de magnetorresistência medida em uma válvula de spin vertical composta por duas camadas ferromagnéticas de colbalto e níquel separadas por um camada semicondutora de ZnO (Co/ZnO/Ni). Os campos coercivos da camada de Co e Ni são diferentes de tal forma que a histerese medida corresponde a uma soma de duas histereses com campos coercivos diferentes. A curva de MR obtida se deve aos diferentes campos coercivos do Co e do Ni.

Uma geometria comumente utilizada é a válvula de spin lateral que corresponde a um material semicondutor entre dois eletrodos de metal ferromagnético. A Figura 2.10 mostra um esquema de uma válvula de spin lateral num modo de medida não-local. Essa configuração é composta de um canal de transporte, no caso o material semicondutor, dois eletrodos magnéticos com barreira (β) espaçados de uma distância d e dois eletrodos de contato ôhmico (α). A corrente é aplicada entre um contato ôhmico e um contato com barreira. Ao passar pelo eletrodo magnético a corrente é spin polarizada gerando uma acumulação de spin na junção que vai gerar uma corrente de spin no semicondutor que, por sua vez, pode ser detectada através de uma diferença de potencial medida nos outros dois eletrodos. Na configuração local de medida apenas os contatos internos com barreira são utilizados.

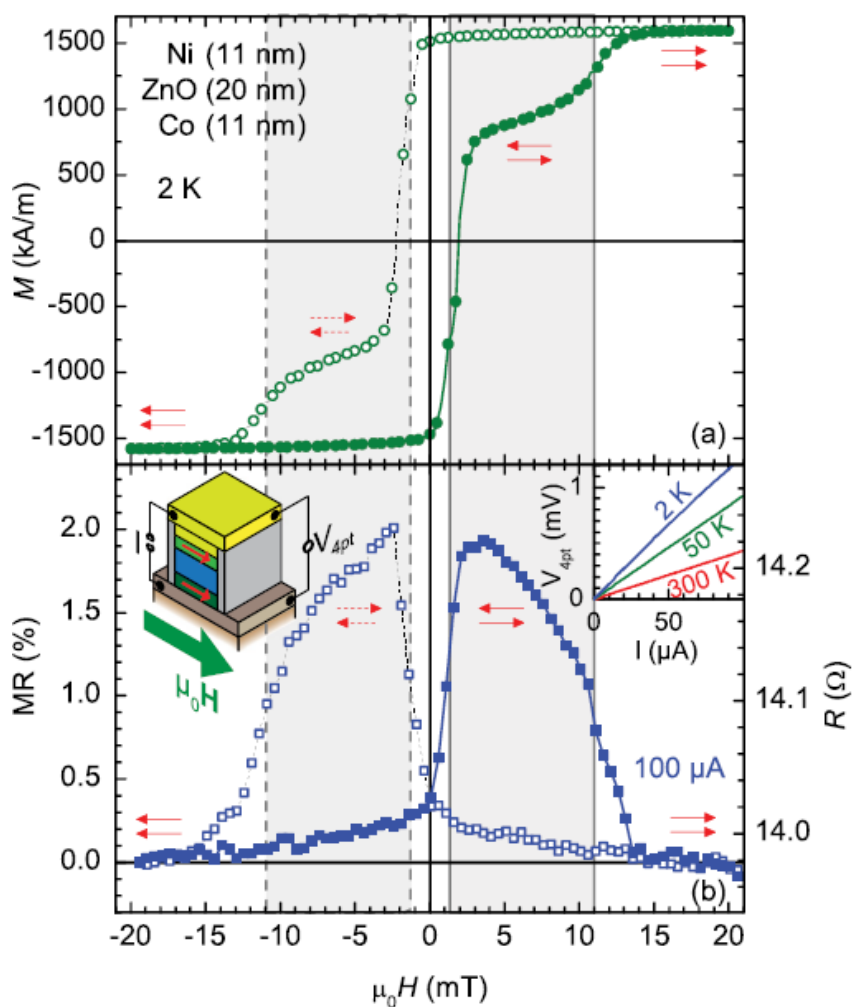


Figura 2.9: Magnetização (M) das multicamadas magnéticas empilhadas; (b) MR para um dispositivo de válvula de spin (esquema no canto superior esquerdo). Dados coletados para uma camada de ZnO de 20 nm de espessura à temperatura de 2 K como função do campo magnético H no plano [34].

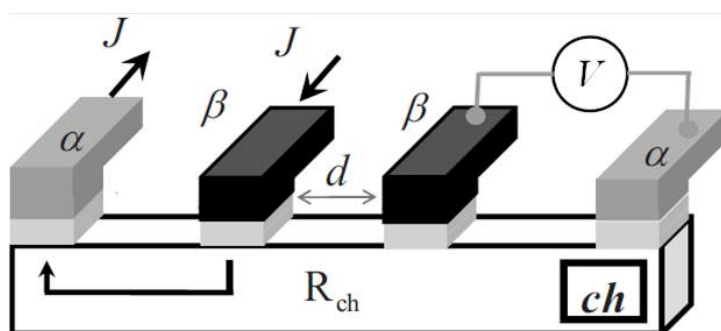


Figura 2.10: Esquema de uma válvula de spin lateral numa configuração de medida não-local. [48].

Neste trabalho foi produzida uma válvula de spin lateral utilizando como canal semicondutor um nanofio de ZnO conectado por dois eletrodos de Ti/Au e dois eletrodos internos de NiFe com diferentes larguras afim de formar a válvula de spin. No entanto, apenas medidas preliminares serão apresentadas.

2.6 ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor II-IV, sendo o zinco da família 2B e o oxigênio da família IV. É um material que tem grande aplicação na óptica eletrônica devido a seu largo e direto gap de energia, aproximadamente, 3,37 eV á temperatura ambiente, que permite aplicações no espectro do azul ao ultravioleta [49]. É comumente utilizado na fabricação de *lasers* e *nanolasers* [50, 51] e eficientes células solares [20].

A condutividade do ZnO, principalmente na forma de filmes finos, é muito sensível a exposição da superfície a vários gases [52]. Portanto, é um material com grande potencial para sensor de gás [21]. Também possui propriedades piezoelétricas podendo ser usado na conversão de energia mecânica em energia elétrica em nanoescala com a fabricação de nanogeradores [22]. Dentre outras aplicações, é um material biocompatível e estudos recentes mostram que nanoestruturas de ZnO podem promover danos em células cancerígenas [53].

Medidas de transporte eletrônico em um único nanofio de ZnO vêm sendo feitas [24, 25]. Várias técnicas vêm sendo utilizadas com o objetivo de conseguir contatos ôhmicos no ZnO com resistências cada vez menores. Contatos são depositados sob irradiação de laser ou sob condições de plasma, tratamentos térmicos após o depósito também são utilizados. Contatos ôhmicos no ZnO tipo - n têm sido feitos utilizando metalizações de Al, Ti, In, InGa, que são metais que apresentam baixa função trabalho [23]. Já metais como Pt, Au, Pd e Ag, que possuem função trabalho mais alta, são metais utilizados com o propósito de se obter um diodo Schottky [23].

Pesquisas recentes mostram que a eletrodeposição de filmes de ZnO policristalino sobre metais é uma técnica que permite uma seleção entre contato Schottky e contato ôhmico entre o metal e o ZnO apenas pelo ajuste do potencial de deposição. Tem sido mostrado também que esta seletividade se dá devida à presença de uma fina camada de

zinco que se forma no início do processo de crescimento do óxido [54]. Numa solução de pH 6,5 potenciais de deposição igual ou mais negativos que -1,1 V produzem contatos Schottky entre o metal e o ZnO eletrodepositado, enquanto potenciais entre -0,9 V e -0,7 V produziram contatos ôhmicos [55].

O filme de ZnO eletrodepositado sobre níquel leva à formação de uma barreira Schottky na junção ZnO/Ni. Alguns parâmetros do processo de eletrodeposição, tais como pH e potencial de deposição podem ser variados a fim de encontrar condições ideais que levem à formação de junções metal/ZnO com as características elétricas desejadas [54, 55]. Esse tipo de junção vem sendo estudada não só em filmes mas também em nanofios e nanobastões [56, 57].

O transporte eletrônico na junção ZnO/Ni têm sido estudado recentemente [58–60]. Alguns trabalhos verificaram o comportamento de barreira Schottky na junção ZnO/Ni depositada por pulverização catódica, por feixe molecular assistido por plasma RF ou laser pulsado [58, 59, 61]. A eletrodeposição de ZnO sobre eletrodos de Ni já foi documentada [60]. No entanto, é raro encontrar na literatura estudos sobre o transporte eletrônico na junção ZnO/Ni produzida por eletrodeposição.

2.7 GaInP

O fosfeto de gálio índio ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, GaInP ou InGaP) é uma liga ternária classificada como um semicondutor III-V, pois o Ga e o In são da família 3A e o Índio da família 5A. Os semicondutores III-V, em geral, são de grande interesse em aplicações óticas por emitirem luz na faixa do visível. O GaInP pode ter uma banda de energia direta variando entre 1,35 eV á 2,26 eV dependendo da composição do material [6]. É, portanto, um material eficiente na fabricação de diodo emissor de luz (LED) dentro do espectro do vermelho ao amarelo. É, também, uma parte padrão para fabricação de uma célula solar [62]. Além disso, o GaInP é um material muito usado em heteroestruturas com GaAs por possuírem o mesmo parâmetro de rede, além disso, apresenta uma banda de energia de aproximadamente 1,9 eV quando crescido sobre o GaAs [63]. A fosforecência inerente a esta liga faz dela um material promissor também para aplicações biológicas [64].

Nanofios de GaInP são comumente produzidos por métodos assistidos por uma se-

mente catalisadora. Há trabalhos que apresentam crescimento por deposição química a vapor organometálico (MOCVD) utilizando partículas de Au como catalisador [6, 9]. Outros por epitaxia por feixe molecular também utilizando sementes de Au [16]. São poucos os trabalhos que apresentam o crescimento de nanofios de GaInP sem a utilização de uma heteropartícula catalisadora [18]. Neste trabalho são apresentados resultados do crescimento de GaInP pela uma técnica MOCVD cuja fonte do In e do P é um pó de InP sobre o substrato, além disso, o crescimento é feito sem utilização de um catalisador intencional [19].

Em geral, materiais semicondutores III-V massivos apresentam uma estrutura cúbica blenda de zinco. Nanofios, no entanto, frequentemente apresentam uma mistura das estruturas cristalinas wurtzita hexagonal (WZ) e blenda de zinco (ZB) [16]. Estudos mostram essa mistura de estruturas cristalinas leva a uma diminuição da mobilidade e da condutividade [39, 42]. O trabalho de Wallentin et al comprova experimentalmente que numa estrutura politípica WZ/ZB os segmentos ZB são armadilhas para os portadores e controlam o transporte eletrônico em nanofios de InP [42]. Estudos mostram que o controle da razão III/V na liga pode levar ao crescimento de um nanofio exclusivamente numa estrutura cristalina wurtzita hexagonal ou blenda de zinco [40, 65]. A presença da junção WZ/ZB em alguns materiais podem levar junções com características ópticas interessantes. A caracterização morfológica e estrutural de nanofios de GaInP comprovam que estes podem apresentar uma estrutura politípica WZ/ZB [16, 66].

As junções de diferentes semicondutores geram interessantes fenômenos de *interface* que permitem a produção de dispositivos óptico-eletrônicos. As células solares, por exemplo, são normalmente compostas de uma junção p-n [67]. A dopagem de nanofios de GaInP permite a produção de junção p-n em nanoescala com características ópticas que demonstram a aplicação do GaInP como células solares e/ou diodo emissores de luz [9].

Capítulo 3

Técnicas de Preparação das Amostras

3.1 Eletrodeposição

Eletrodepositar consiste basicamente em cobrir uma superfície, em geral, com material metálico. A deposição se dá a partir de reações eletroquímicas que ocorrem através da transferência de elétrons entre um material sólido e uma solução iônica. É uma técnica muito utilizada na deposição de filmes finos e multicamadas. É possível depositar materiais metálicos, metais ferromagnéticos e semicondutores possibilitando uma vasta engenharia de dispositivos eletrônicos. Além disso, é uma técnica simples de baixo custo despertando, portanto, o constante interesse na pesquisa e na indústria. Na presente seção serão dados os conceitos básicos e necessários para o entendimento desses processos eletroquímicos.

3.1.1 Célula Eletroquímica

Para entender o processo de eletrodeposição é importante ter em mente o conceito de célula eletroquímica. De forma simples são dois eletrodos conectados por uma bateria e mergulhados em uma solução que contém os íons que se deseja depositar (solução eletrolítica), meio condutor por onde flui a corrente. Um esquema é mostrado na Figura 3.1a. Um dos eletrodos é o que será coberto pelo material, que recebe o nome de eletrodo de trabalho (ET) e é conectado ao potencial negativo da bateria (cátodo). Este eletrodo cede n elétrons a um íon metálico M^{n+} (reação de redução). Para fechar o circuito outro eletrodo é conectado ao potencial positivo da bateria (ânodo). Este é, em geral, um

eletrodo inerte que retira n elétrons da solução (reação de oxidação). Estas duas reações ocorrem simultaneamente mantendo o balanceamento de cargas do sistema, ou seja, a carga reduzida é igual a oxidada.

Para ficar mais claro vamos ver um exemplo real. Na célula eletroquímica esquematizada na Figura 3.1 a solução eletrolítica para depositar Cu é obtida a partir da dissolução do sal metálico CuSO_4 em água. O íon Cu^{2+} é atraído pelo cátodo de onde recebe dois elétrons e se reduz para Cu, ou seja,



O íon SO_4^- é atraído pelo ânodo, onde deve ocorrer numa reação de oxidação pela doação de dois elétrons para o eletrodo e dessa forma fecha o circuito da eletrodeposição. No entanto, a reação de oxidação do sulfato não é energeticamente favorável de acontecer [68]. Nesses casos em que a solução é aquosa e o ânion é um contra-eletrodo inerte a reação de oxidação mais provável é a eletrólise da água,



que forma H^+ e O_2 através da doação de dois elétrons para o ânodo.

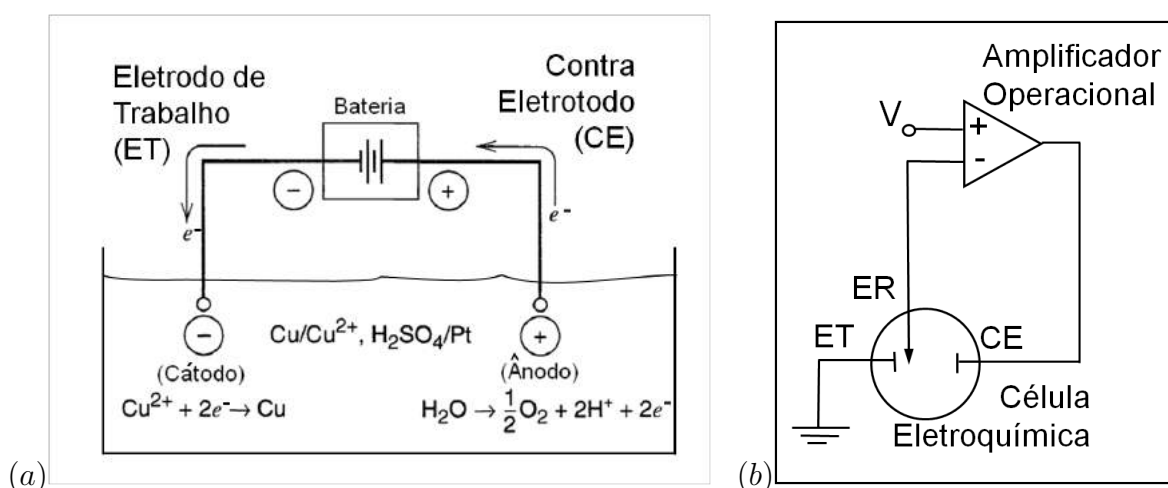


Figura 3.1: (a) Esquema básico de uma célula eletroquímica. A deposição do Cu ocorre através da reação de redução do cobre no cátodo e de eletrólise da água no ânodo. (b) Diagrama mostrando o circuito básico de um potenciostato.

O potencial no eletrodo de trabalho precisa ser medido durante processo de eletrodeposição. Como a medida de um potencial é sempre feita entre dois pontos, convencionou-se usar um terceiro eletrodo para fazer esta medida de forma mais confiável, conhecido como eletrodo de referência (ER) (ver Figura 3.1b). Dentro desses eletrodos ocorre uma reação de potencial conhecido, para poder servir de referência, a reação depende do tipo de eletrodo. Os eletrodos de referência comumente usados são o Calomelano (Hg_2Cl_2SCE) e o $Ag/AgCl$.

A eletrodeposição pode ocorrer a corrente constante (galvanostática) ou a potencial constante (potenciostática). Aqui vamos nos concentrar na eletrodeposição potenciostática que utiliza um sistema capaz de manter a voltagem no eletrodo de trabalho constante.

O diagrama da Figura 3.1b mostra o circuito eletrônico básico de um potenciostato. O principal elemento deste circuito é o amplificador operacional que através de um sistema de retroalimentação mantém a voltagem entre o eletrodo de referência (ER) e o eletrodo de trabalho (ET) igual à voltagem V aplicada ao terminal positivo [68].

3.1.2 Transiente de Corrente

Para iniciar a deposição potenciostática é necessário escolher um potencial de deposição em relação ao eletrodo de referência e o tempo de deposição (t). A corrente (I) durante a deposição é medida a cada instante de tempo e uma curva ($I \times t$) chamada transiente de corrente é gerada.

O gráfico na Figura 3.2 ilustra o comportamento típico de um transiente de corrente. A curva apresenta, tipicamente, duas regiões distintas. Inicialmente um pico de nucleação seguido, em geral, por um região de regime estacionário onde a curva é aproximadamente constante. O pico inicial se deve ao fato de que durante a formação dos primeiros núcleos no substrato ocorre um aumento da área eletroativa para a transferência de elétrons e, portanto, um aumento em módulo da corrente. Em seguida, uma região de corrente constante que corresponde a deposição propriamente dita.

Essa curva é comumente chamada de transiente de corrente. A partir dela pode-se estimar a carga eletrodepositada, e a partir da carga pode-se estimar, por exemplo, a

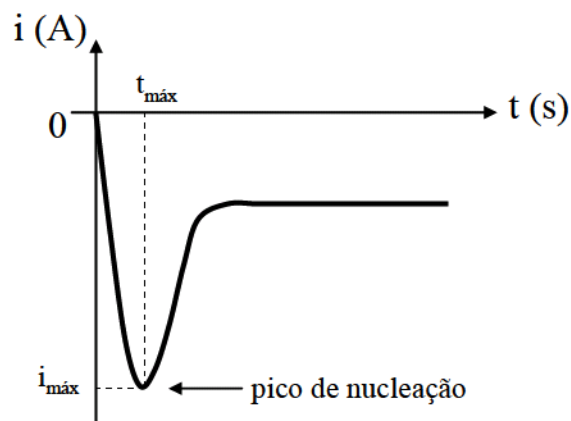


Figura 3.2: Gráfico ilustrativo de um típico transiente de corrente gerado em um processo de deposição eletroquímica.

espessura do filme depositado. Além disso, pode-se obter informações sobre o processo de nucleação e sobre o estágio de formação e crescimento do depósito [69, 70].

3.1.3 Voltamograma

Como vimos para iniciar uma eletrodeposição potencioestática é necessário escolher o potencial de deposição. Uma prática importante para decidir pelo potencial de deposição é usar a técnica de voltametria. Esta técnica consiste em fazer uma varredura por diferentes potenciais onde a cada potencial é medido o valor da corrente, gerando assim uma curva da corrente em função do potencial ($I \times V$) conhecida como voltamograma. Essa ferramenta tem uma grande importância nos procedimentos eletroquímicos, pois através dela pode-se obter informações sobre a taxa de reação no eletrodo, assim como um possível intervalo de potencial de redução de uma determinada espécie química.

Conhecendo o intervalo de voltagens no qual ocorre o depósito do material é possível escolher dentro deste o potencial de deposição. Na Figura 3.3 no ponto V_0 observa-se um aumento em módulo da corrente de deposição que culmina no pico de redução. O intervalo entre a voltagem de gatilho V_0 e a voltagem na qual ocorre o pico de redução corresponde ao intervalo onde há depósito de material. Portanto, a voltagem de deposição deve ser escolhida dentro deste intervalo.

No início do ciclo os núcleos ainda não estão formados e os íons precisam de uma maior energia para sua formação. Por isso, o aumento em módulo da corrente se dá para maiores valores em módulo da voltagem o que leva a formação do chamado laço de

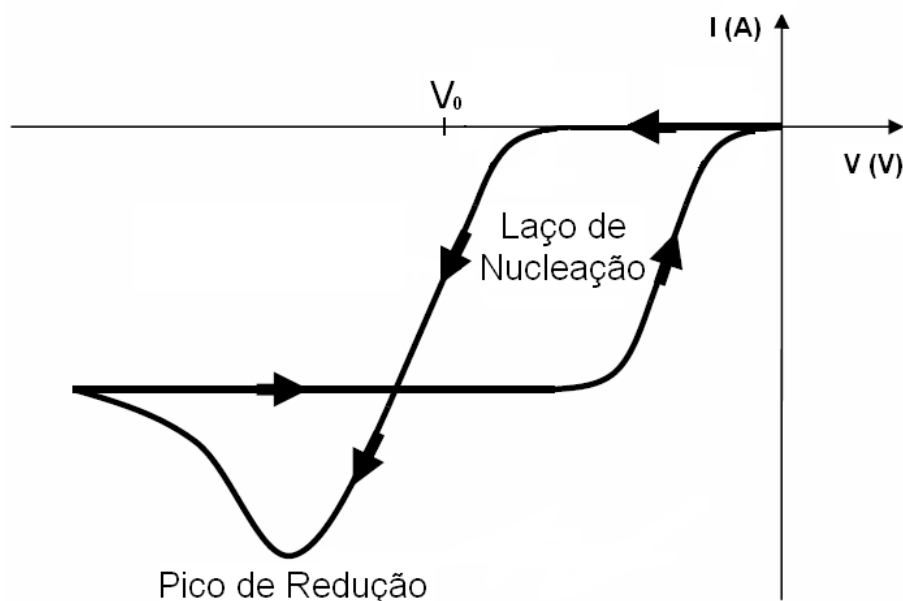


Figura 3.3: Representação de uma voltamograma indicando o provável início da região de depósito (V_0), o pico de redução (final da região de depósito) e o laço de nucleação.

nucleação, tal como indicado na Figura 3.3.

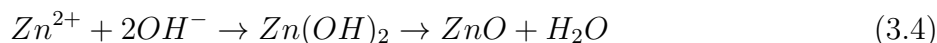
3.1.4 Eletrodeposição do Óxido do Zinco

A eletrodeposição do ZnO cristalino pode ser feita, basicamente, a partir de dois métodos. Um baseado na redução do oxigênio, cuja pesquisa vem sendo desenvolvida, principalmente, por Peulon et al. [26], e o outro baseado na redução do nitrato por Izaki et al. [27, 28].

Neste trabalho foi utilizado o método baseado na redução do nitrato [71, 72]. Neste caso a eletrodeposição do ZnO cristalino é feita a partir de uma solução de Nitrato de Zinco ($Zn(NO_3)_2$).

O processo de formação do ZnO é descrito pelas Eqs. 3.3 e 3.4 e está ilustrado na Figura 3.4. A redução do nitrato em nitrito gera a hidroxila OH^- , que é capturada pelo íon Zn^{2+} para formar o hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) na superfície do eletrodo de trabalho (Eq. 3.4). Os íons de zinco precipitam com a hidroxila e são espontaneamente desidratados em ZnO,





Essas etapas descritas pelas equações Eqs. 3.3 e 3.4 podem ser reduzidas em uma única equação,

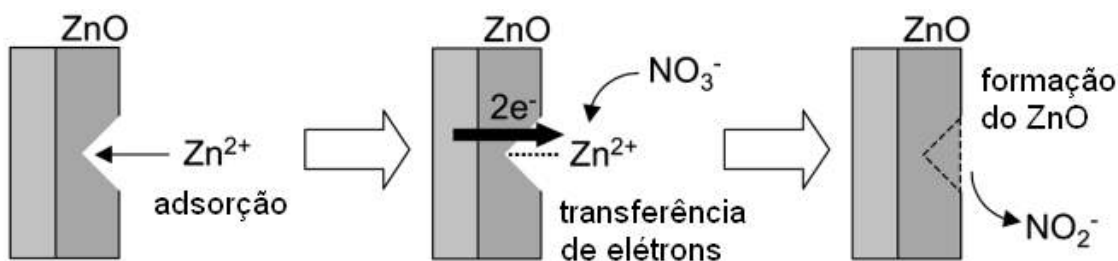


Figura 3.4: Ilustração da eletrodeposição de ZnO a partir de um banho de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ que envolve a redução do nitrato por íons Zn^{2+} adsorvidos [72].

Referências mais recentes, [28, 55], revelam que as hidroxilas geradas pela redução do nitrato aumentam o pH local e isso favorece a formação do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que, espontaneamente, se decompõe em ZnO a temperaturas maiores do que 50°C .

3.2 MOCVD

MOCVD (do inglês, *metalorganic chemical vapor deposition*) também conhecida como MOVPE (do inglês, *metal organic vapor phase epitaxy*) é uma técnica comumente utilizada no crescimento de materiais semicondutores e ligas. A principal reação química responsável pelo crescimento de estruturas através de MOCVD é a pirólise. No caso de semicondutores III-V a pirólise ocorre, em geral, entre um organometálico (OM) - precursor do elemento da família III - e um gás hidrido - precursor do elemento da família V [73] [74].

Há uma grande quantidade de compostos OM e gases hídridos utilizados em crescimentos por MOCVD. No crescimento de GaInP, comumente, se usa trietil-gálio (TEGa,

(C_2H_5)₃Ga) ou trimetil-gálio como fonte do Ga, trimetil-índio (TMIn) como fonte do índio (In) e o gás hidrido fosfina (PH_3) como fonte de fósforo (P) [73] [75]. Os compostos OM são em geral líquidos, uma exceção é o TEIn que é sólido com razoável pressão de vapor.

O sistema MOCVD é composto basicamente de um reator, cuja pressão e temperatura são controlados. O aquecimento do reator se dá através de indução magnética por radio frequência (RF), lâmpadas de infravermelho ou ultravioleta dentre outras formas. O composto organometálico é transportado até o substrato aquecido através de um gás portador, comumente hidrogênio e/ou nitrogênio. A presença dos vapores sobre o substrato devidamente aquecido conduzem a reação de pirólise o que leva a deposição do material desejado. O sistema MOCVD foi utilizado neste trabalho para o crescimento dos nanofios de GaInP.

3.3 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

A técnica de pulverização catódica, mais conhecida como *sputtering*, é uma técnica muito utilizada para deposição de filmes finos à vácuo. Permitindo a deposição de filmes metálicos, ferromagnéticos, semicondutores e mesmo isolantes.

Um equipamento de *sputtering* é composto por uma câmara de vácuo com uma entrada para o fluxo do gás argônio, um canhão onde é colocado o alvo contendo o material que se deseja depositar e um suporte para colocar o substrato onde será depositado o filme (ver Figura 3.5). Atualmente, o sistema mais comum de pulverização catódica é o magnetron Sputtering, no qual o canhão é composto por ímãs dispostos de forma a aprisionar o plasma na região próxima ao alvo.

Antes de iniciar o processo de deposição o vácuo desejado é provido na câmara, só então, um fluxo de gás argônio é injetado. Uma diferença de potencial é aplicada entre o suporte do substrato e o alvo produzindo um campo elétrico que ioniza as moléculas de argônio em íons Ar^+ , estes são acelerados em direção ao alvo. O choque dos íons Ar^+ com alvo é suficiente para arrancar átomos e moléculas neutras do material que por sua vez se depositam no substrato. A diferença de potencial aplicada pode ser DC, ou seja, uma voltagem constante, ou RF, uma voltagem alternada em radio frequência. No

caso de materiais metálicos normalmente se usa voltagem DC. Na deposição de materiais isolantes é comum utilizar uma voltagem RF para deposição a fim de evitar a efeitos de polarização do alvo isolante.

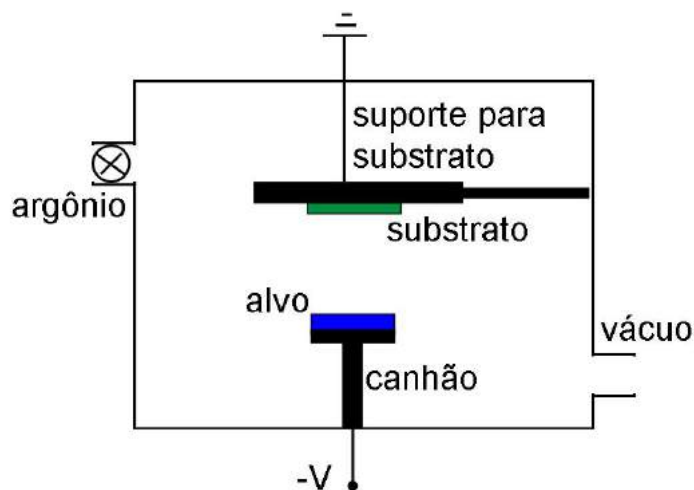


Figura 3.5: Esquema dos principais componentes de um *sputtering*, destacando a aplicação de uma tensão ($-V$) entre o alvo e o suporte para substrato [76].

O vácuo é um importante parâmetro na qualidade dos filmes depositados. A adesão dos filmes ao substrato, por exemplo, é melhor sob uma menor pressão de vácuo. A adesão pode ser melhorada pela adição de centros de nucleação no substrato [77]. É comum depositar uma pré-camada de um material, geralmente metais pesados tais como, titânio, tântalo ou cromo. Dessa forma a energia de superfície é alterada e aderência aumenta.

3.4 Nanolitografia por Feixe de Elétrons

O crescente avanço tecnológico permitindo o armazenamento de informação de forma, cada vez mais compacta, é acompanhado da necessidade de produzir dispositivos cada vez menores. Nesse contexto, surge a nanolitografia que é uma técnica capaz de produzir padrões em escala nanométrica [78].

Na maioria dos processos de nanolitografia uma resina polimérica é depositada sobre um substrato. Então, uma radiação é utilizada para mudar a estrutura do polímero. As áreas da resina atacadas pela radiação sofrem modificação estrutural de forma que elas passam a ter uma solubilidade diferente das áreas não atacadas. Essa modificação

estrutural pode aumentar ou diminuir a solubilidade ao solvente, chamado revelador. O aumento da solubilidade implica numa resina positiva, ou seja, a área exposta é retirada na etapa de revelação e o padrão final corresponde a área exposta. A diminuição da solubilidade implica em uma resina negativa na qual área exposta é mantida na etapa de revelação e a área não exposta é retirada de forma que o padrão final obtido é o negativo (oposto) do que foi exposto pelo feixe. A Figura 3.6 ilustra as etapas de fabricação desses dois tipos de processos utilizando resina positiva e negativa.

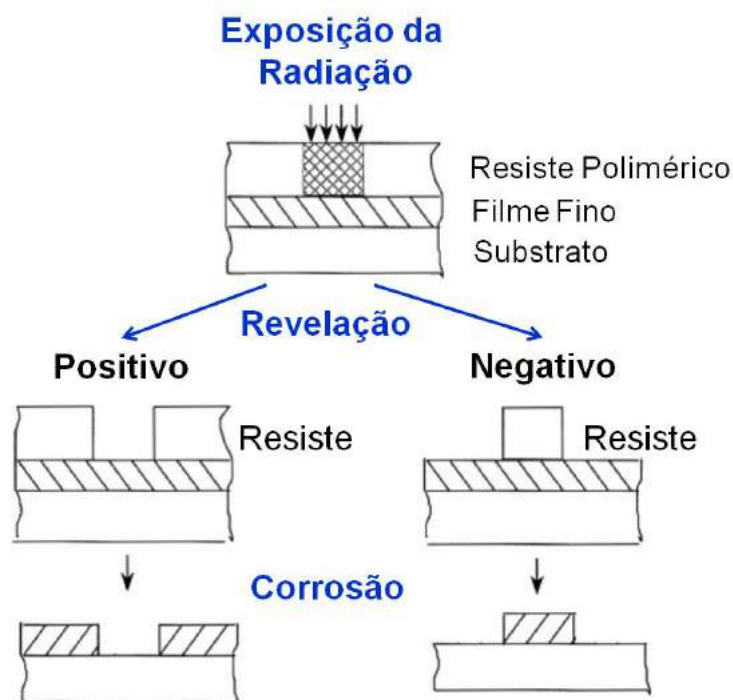


Figura 3.6: Esquema ilustrando os resistes positivo e negativo [79].

Os tipos de litografias podem ser divididos em dois tipos: os que usam e os que não usam uma máscara. Os processos que usam máscara para fazer a transferência do padrão são mais rápidos, um dos exemplos é a fotolitografia [80]. Métodos que não usam máscara têm a vantagem de poderem fazer qualquer desenho independente de máscara, no entanto, demandam mais tempo, a litografia por feixe de elétrons é um exemplo [81].

No caso da nanolitografia por feixe de elétrons (do inglês EBL-*Electron Beam Lithography*), a resina é um material sensível ao feixe de elétrons, comumente, o PMMA (Polimetacrilato de metilo, do inglês, *Polymethyl methacrylate*). As principais etapas de um processo de nanolitografia é esquematizado na Figura 3.7, este exemplifica o caso da

resina positiva.

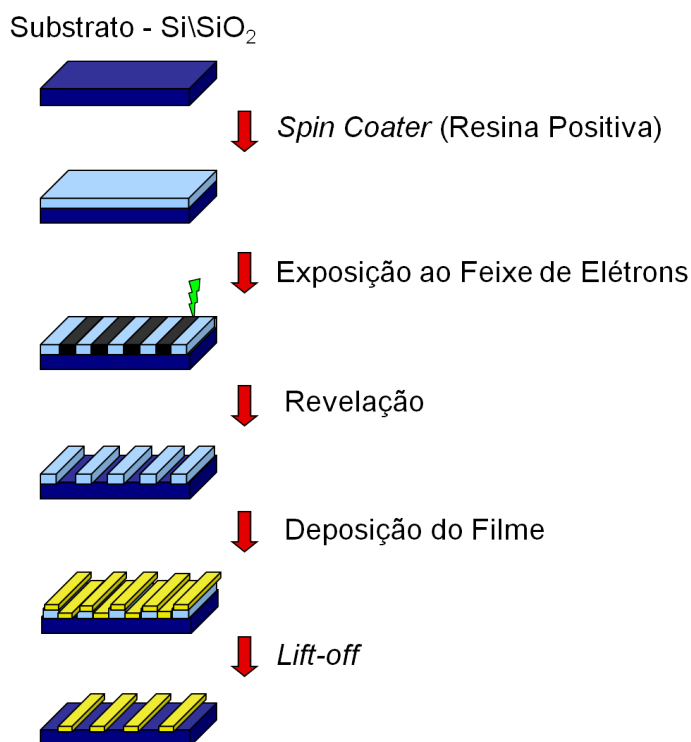


Figura 3.7: Esquema ilustrando as principais etapas do processo de nanolitografia de padrões.

Um substrato, geralmente de silício, devidamente limpo é colocado em um equipamento de *spin-coater* capaz de girar o substrato em relação a um eixo central a uma determinada velocidade durante determinado tempo. A velocidade de rotação e o tipo de resina determinam a espessura final da resina. Uma vez no *spin-coater* o substrato recebe uma quantidade de resina suficiente para cobrir a área do substrato, o equipamento é colocado para girar, por exemplo, a 4000 rpm e ao final de poucos alguns minutos obtemos um substrato coberto por um filme da resina. Após passar por uma etapa de pré-aquecimento numa chapa quente, a resina mais o substrato são levados ao equipamento de nanolitografia por feixe de elétrons onde já existe um desenho prévio do padrão que se deseja transferir. Então, um feixe de elétrons devidamente alinhado expõe as devidas regiões para formação do padrão. O substrato mais a resina, agora já exposta, são retirados do equipamento e submetidos ao processo de revelação, no qual, o substrato é mergulhado no revelador por um determinado tempo. Agora, no caso da resina positiva a região sensibilizada pelo feixe é arrancada. O próximo passo é a deposição do filme desejado, que pode ser por *sputtering* ou evaporação, por exemplo. O último

passo é o *lift-off*, neste processo a resina que restava é arrancada juntamente com o filme depositado e assim é obtido o padrão final. O sistema de litografia por feixe de elétrons utilizado foi um e.LINE fabricado pela RAITH disponível no LABNANO/CBPF. O equipamento baseia-se em um microscópio eletrônico de varredura com uma fonte de elétrons por emissão de campo que permite uma resolução de imagem de 2 nm e uma resolução de fabricação de padrões de no máximo 20 nm.

Capítulo 4

Técnicas de Caracterização das Amostras

4.1 Difração de Raio-X

A difração de raio-X é uma técnica muito importante na caracterização da estrutura cristalina do material. Aqui neste trabalho ela é utilizada para caracterizar filmes de Ni, ZnO e nanofios de ZnO e GaInP. O fenômeno de difração ocorre se a radiação utilizada tem comprimento de onda da ordem do espaçamento interplanar do material. Uma fonte de raio-X muito comum é produzida pelo bombardeamento de um alvo de Cu, com um feixe elétrons, que gera uma radiação $K\alpha_{Cu}$ de comprimento de onda de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. A formação de feixes difratados ocorre apenas se houver uma interferência construtiva entre feixes refletidos por planos paralelos. Ou seja, se a diferença de caminho óptico entre os feixes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Matematicamente, pela lei de Bragg, se d é distância entre os planos paralelos e θ o ângulo de incidência do feixe no cristal, por argumentos geométricos simples (ver Figura 4.1) é possível extrair:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{4.1}$$

Uma das formas de utilizar a lei de Bragg experimentalmente é utilizar raio-X de comprimento de onda (λ) conhecido e medir o ângulo θ , dessa forma extrair o espaçamento d . Assim, é possível esquematizar a montagem de um espectrômetro de raio-X como

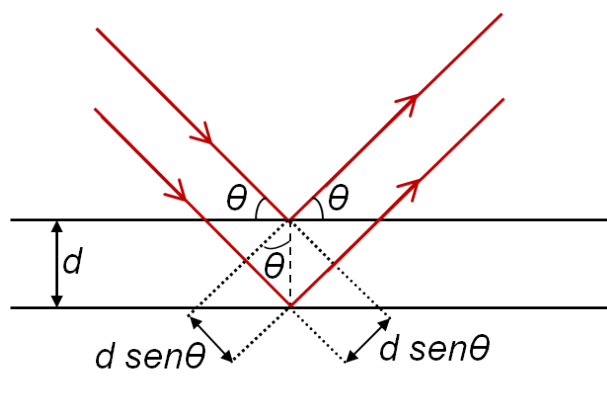


Figura 4.1: Esquema ilustrando a difração de feixes paralelos por planos cristalinos

ilustra a Figura 4.2. A fonte de raio-X e o detector de feixes difratados podem girar em relação ao centro O do espectrômetro. Dessa forma, o ângulo de incidência do feixe pode ser varrido dentro de um determinado intervalo e o detector mede a intensidade dos feixes difratados para os diferentes ângulos. Os dados assim obtidos geram um difratograma de raio-X que corresponde a um gráfico do ângulo de difração, ou ângulo de Bragg (2θ) pela intensidade do feixe difratado.

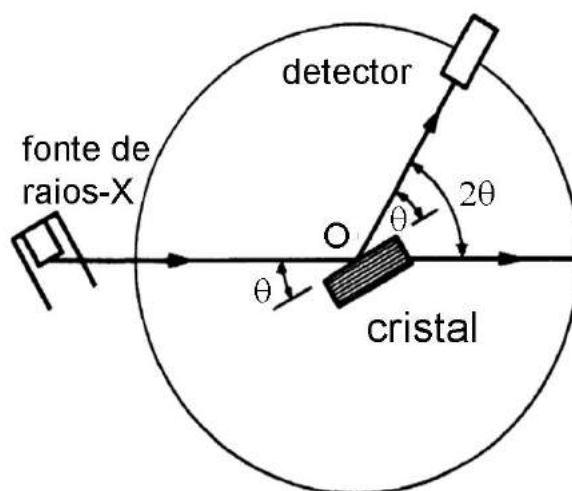


Figura 4.2: Esquema de funcionamento de um espectrômetro de raio-X . A fonte de raio-X emite um feixe que incide sobre o cristal e a radiação difratada é contabilizada pelo detector [82].

Neste trabalho a difração de raio-X foi utilizada para saber quais são os planos cristalinos presentes na amostra e através de comparações com banco de dados, tal como o ICSD, que contém várias fichas cristalográficas dos mais diversos materiais foi possível identificar o material analisado. O difratômetro utilizado para as medidas foi o HR X' Pert PRO-MRD da PANalytical do laboratório de raio-X do CBPF. Algumas medidas

foram feitas utilizando a geometria $\theta - 2\theta$ com a radiação $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda λ dado por 1,54056Å.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual uma fonte de elétrons, geralmente, um filamento de tungstênio com emissão termiônica ou um canhão por emissão de campo (FEG) produz um feixe de elétrons que é acelerado até uma energia, que varia de 1 keV a 30 KeV. O feixe é varrido em uma região da amostra. Da interação elétron-amostra são emitidos diferentes tipo de sinais que são detectados com diferentes fins. Os mais importantes são os elétrons secundários que permitem uma imagem fiel a topografia e os retro-espalhados que permitem um imagem com contraste de número atômico [83,84]. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para caracterização morfológica de superfícies ou regiões próximas da superfície, através de imagens com resolução da ordem do nanômetro. A maioria das imagens apresentadas nesse trabalho foram feitas em um MEV-FEG com resolução de imagem de 2 nm. Mas também foi utilizado um MEV analítico de baixo vácuo JEOL JSM-6490LV com resolução de imagem de 5 nm equipado com um EDS (do inglês, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Ambos disponíveis no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LabNano) que se encontra no CBPF/MCTI. A microscopia eletrônica de varredura foi uma técnica muito útil neste trabalho, pois permitiu a caracterização da morfologia dos materiais crescidos por eletrodeposição e por MOCVD. Também foi possível acompanhar com precisão a topografia dos dispositivos produzidos por litografia eletrônica.

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta muito poderosa de caracterização em escala nanoscopia com resolução da ordem de 0,3 nm. Muito utilizada na caracterização estrutural e química de materiais. Neste trabalho a análise por microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada, principalmente, na caracterização dos nanofios de GaInP a fim de determinar a estrutura e a composição química dos nanofios crescido. Com esse objetivo foram utilizadas imagens acompanhadas de padrão de difração, imagens de

alta resolução, mapeamento por nanodifração e EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) um canhão de elétrons produz um feixe de elétrons que é acelerado até voltagens entre 100 keV e 400 keV. Esse feixe é direcionado através de lentes eletromagnéticas a uma amostra suficientemente fina. O feixe interage com a amostra e parte dos elétrons são retroespalhados e a maior parte dos elétrons é espalhada para frente de forma a atravessar amostra. Estes últimos são novamente conduzidos através de conjunto de lentes até formar uma imagem numa tela fluorescente ou gerar um padrão de difração, dependendo apenas se o microscópio está no modo imagem ou no modo difração, que implica apenas na remoção/adição de aberturas. Os estudos por transmissão foram feitos no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução JEOL 2100F disponível no LabNano (CBPF/MCTI). Possui uma fonte de elétrons de emissão por campo (FEG) operando a 200 keV. As imagens de campo claro assim como as imagens de alta resolução foram geradas a partir de sinais capturados por uma Câmara CCD (11 Mpixel GATAN Orius Camera). Também foi utilizada o Sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) Noran Seven e o sistema de mapeamento de nanodifração com precessão NANOMEGAS Digistar. Este equipamento também opera no modo de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy). Grande parte das análises foram feitas em colaboração com o professor André Pinto, mas por fim aprendi a utilizar a maioria das funções do MET utilizadas neste trabalho, podendo dar continuidade ao trabalho de forma independente. A indexação dos padrões de difração assim como as análises das imagens de alta resolução foram feitas com o *software Digital Micrograph*. Programa dedicado a estes tipos de análises. A identificação dos mapas por nanodifração foi feita através do *software* da ASTAR que permite uma simulação dos mapas de difração com ajuste dos vários parâmetros de aquisição utilizando como base bancos de dados gerados pelas fichas cristalográficas do material analisado (CIF-Crystallographic Information Framework).

4.4 Magnetometria por Efeito Kerr Magneto-Óptico (MOKE)

A descoberta do primeiro efeito magnético-óptico foi realizada por Faraday, quando percebeu que a luz linearmente polarizada muda sua polarização quando se propaga em um meio magnético. Um efeito semelhante foi observado por John Kerr, o chamado efeito kerr magneto-óptico (MOKE) que consiste na mudança de polarização da luz ao ser refletida por um meio magnético. Em mais detalhes, uma luz linearmente polarizada que incide numa superfície magnetizada é refletida elipticamente polarizada com o eixo maior da elipse rotacionado em relação a polarização da luz incidente [85]. A montagem experimental do magnetômetro MOKE pode ser feita em três geometrias diferentes: polar, transversal e longitudinal. Denominação dada pela orientação relativa ao plano de incidência e ao plano da superfície da amostra. Assim, por exemplo, se a magnetização é paralela ao plano da amostra e ao plano de polarização da luz o efeito Kerr é longitudinal. As medidas apresentadas neste trabalho foram feitas em um MOKE no modo focalizado desenvolvido na geometria longitudinal [86]. Essa geometria é utilizada para medir amostras com anisotropia no plano. O sistema foi utilizado com objetivo de medir ciclos de histerese magnética em filmes e nanoestruturas produzidas neste trabalho.

4.5 Medidas de Transporte Eletrônico

O aparato experimental utilizado para as medidas elétricas é esquematizado na Figura 4.3. Três modelos diferentes de multímetros foram utilizados ao longo do trabalho. Para as medidas dos filmes Ni/ZnO foi utilizado o Keithley 2400. Para os nanofios de ZnO e GaInP foram utilizados tanto o nanovoltímetro Keithley 6221/2182A como sistema de caracterização de semicondutores 4200-SCS.

Nas medidas de resistência a diferentes temperaturas utilizou-se um criostato de ciclo fechado de hélio da Janis capaz de chegar a temperatura de até 6,5 K. Este é controlado por um controlador de temperatura (Lake Shore Cryotronics 331) e tem acoplado a ele uma bomba de vácuo. Para as medidas com campo magnético um eletroímã que é alimentado por uma fonte de corrente Kepco e cuja intensidade de campo foi medida por uma sonda Hall (0,1T - 0,01V). A voltagem medida pela sonda Hall é enviada a um multímetro

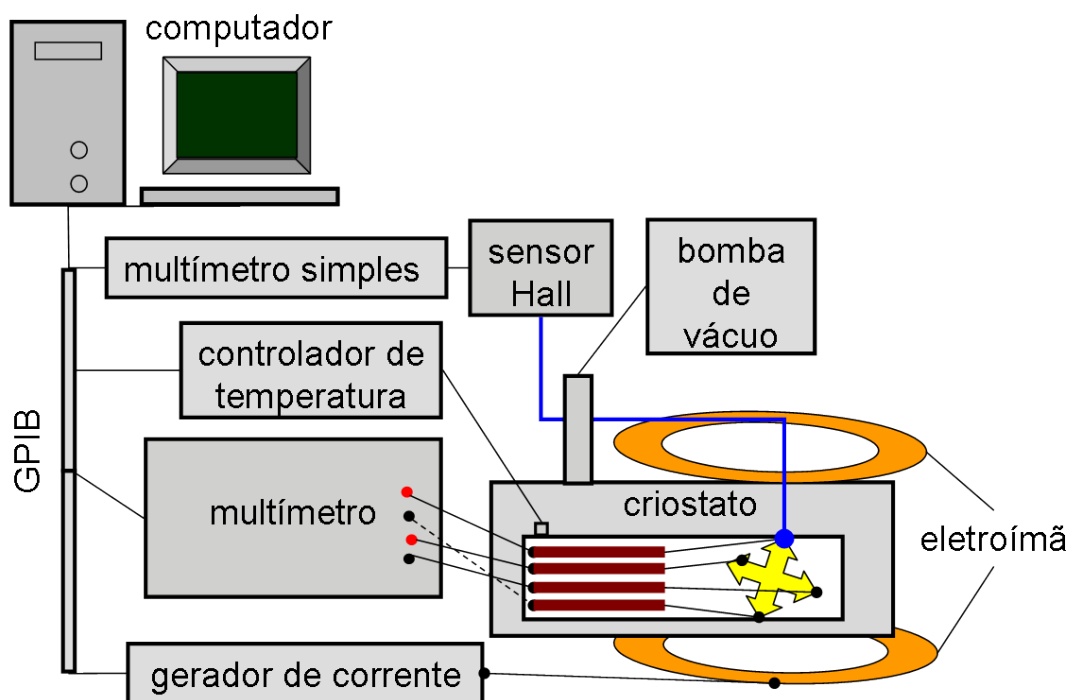


Figura 4.3: Fotos do aparato experimental utilizado nas medidas elétricas. Destacando os principais componentes do sistema.

(Keithley 2400) que, por sua vez, envia esta informação ao computador através de uma interface GPIB. Uma foto do aparato experimental utilizado para efetuar as medidas é mostrada na Figura 4.4. Em (a) uma estante com o multímetro, nanovoltímetro (Keithley 2182A), fonte de corrente (Keithley 6221), controlador de temperatura e o computador. Em (b) uma foto do porta-amostras já com uma amostra conectada. A conexão elétrica entre amostra e porta amostra é feita com fios de ouro através de uma solda a base de ultra-som (HYBOND). Em (c) Uma foto de todo aparato, incluindo os eletro-ímãs e o criostato.

Para os sistemas de medidas que utilizaram o Keithley 2400, o nanovoltímetro Keithley 6221/2182A ou o controlador de temperatura (Lake Shore Cryotronics 331) foram desenvolvidos programas em *labview* para automatizar o sistema. O Keithley 4200-SCS é um sistema de caracterização de semicondutores comercial que já possui computador e *software* para medidas $I \times V$. Ele foi acoplado ao criostato para as medidas das curvas $I \times V$ nos nanofios de ZnO e GaInP. No Keithley 6221/2182A a corrente é aplicada pela fonte de corrente (6221) e a voltagem medida pelo nanovoltímetro (2182A). Esse sistema

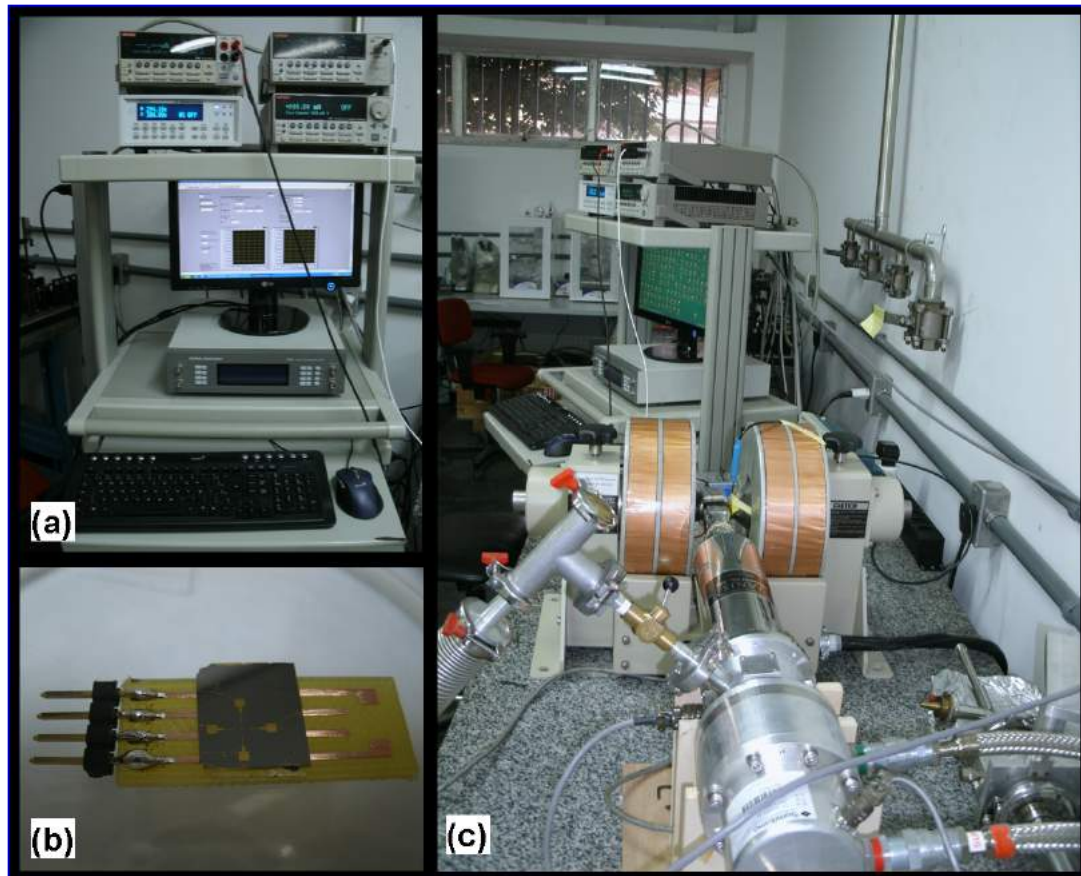


Figura 4.4: Fotos do aparto experimental utilizado nas medidas elétricas. (a) À esquerda controlador de temperatura e multímetro Keithley 2400, à direita, Keithley 6221/2182A; (b) amostra conectada ao porta-amostras; (c) Criostato e eletroímãs.

permite a utilização do modo delta de medida. No modo delta a fonte de corrente produz pulsos de corrente com uma determinada amplitude $[i - low, i - high]$ que são aplicados na amostra e o nanovoltímetro faz a medida em cada nível de corrente, $i - high$ e $i - low$, um algoritmo de média móvel de três pontos foi aplicado [87]. As medidas elétricas podem ser feitas em três configurações diferentes: (i) geometria duas pontas: apenas dois eletrodos são conectados a amostra, cada um é utilizado para aplicar corrente e medir voltagem (ou vice-versa); (ii) geometria quatro pontas, na qual, a voltagem é aplicada em dois eletrodos e a corrente medida em outros dois eletrodos e (iii) geometria falso quatro pontas: voltagem e corrente são aplicados no mesmo eletrodo, no entanto, as quatro conexões são feitas na amostra. A Figura 4.5 ilustra as três configurações de medida elétrica que foram utilizadas neste trabalho.

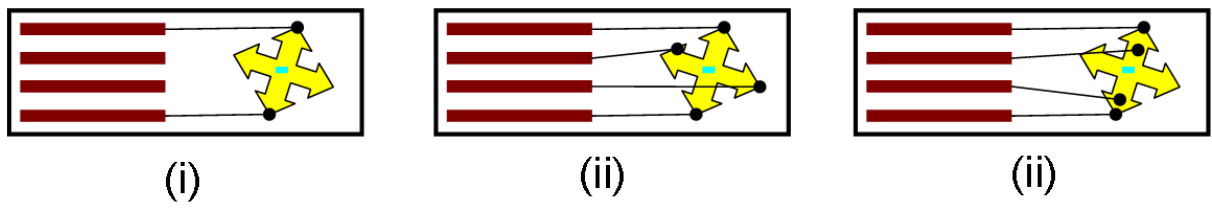


Figura 4.5: Esquema ilustrando as possíveis configurações de medida elétrica nas amostras. (i) geometria duas pontas; (ii) geometria quatro pontas e (iii) geometria falso quatro pontas.

Capítulo 5

Resultados: Filmes e Nanofios de ZnO

O processo de eletrodeposição de ZnO foi iniciado em meu trabalho de mestrado onde foi estudada a *interface* óxido de zinco/platina (ZnO/Pt) com variação do potencial de eletrodeposição do ZnO. Dando continuidade passamos a estudar a *interface* ZnO/Ni. Níquel foi escolhido dentre outros materiais magnéticos por ser esperada uma maior barreira Schottky com o ZnO devido ao seu alto valor da função trabalho $\phi = 5,2 eV$. Os estudos com o processo de eletrodeposição do ZnO foi estendido ao processo de produção de nanofios. Os resultados são apresentados neste capítulo.

5.1 Bicamada de ZnO/Ni

5.1.1 Eletrodeposição da Bicamada ZnO/Ni

Eletrodeposição do Filme de Ni

A bicamada ZnO/Ni foi preparada por eletrodeposição. O primeiro passo no processo de eletrodeposição é a preparação do eletrodo de trabalho (ET) onde será depositado o material. Aqui utilizamos um substrato de silício coberto por um filme de platina com espessura de $10 nm$ depositado por *sputtering*. Para eletrodeposição do níquel uma área circular de $0,193 cm^2$ é delimitada por uma fita *kapton* deixando livre uma região para anexar uma pinça metálica que fará o contato elétrico com o filme de Pt. Uma esquema ilustrando o eletrodo utilizado para eletrodeposição do Ni é mostrado na Figura 5.1.

A eletrodeposição do Ni foi feita a partir de uma solução aquosa compostas de 130g/L de Sulfato de Níquel ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) e 30g/L de ácido bórico (H_3BO_3) com pH de 3,4. As

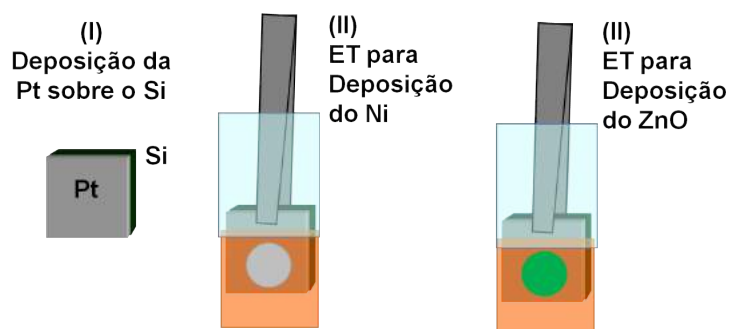


Figura 5.1: Esquema mostra em (I) o substrato de Pt/Si preparado por *sputtering*; (II) Eletrodo de trabalho (ET) montado para eletrodeposição do Ni; (III) Eletrodo de trabalho já com o filme de Ni eletrodepositado e preparado com um região de deposição menor montado para eletrodepositar o ZnO.

soluções utilizadas são sempre preparadas usando reagentes sólidos analíticos diluídos em água *Mili-Q* $18,2\text{ M}\Omega\text{cm}$. O Calomelano (SCE) foi utilizado como eletrodo de referência e um eletrodo de platina foi utilizado como contra-eletrodo. Assim está descrita a célula eletroquímica para deposição do Ni.

Um transiente de corrente típico obtido no processo de eletrodeposição dos filmes de Ni sob um potencial constante de $-1,1\text{ V vs. SCE}$ é mostrado na Figura 5.2. Após o período de nucleação o módulo da densidade de corrente se mantém próximo de $0,6\text{ mA/cm}^2$. O valor da carga eletrodepositada obtido a partir da integral da curva $I \times V$ é $Q = 45,00\text{ mC}$. A espessura do filme de filme de Ni é de aproximadamente 60 nm .

A histerese magnética dos filmes de Ni eletrodepositados foram extraídas por magnetometria Kerr (ver Figura 5.3). A curva mostra que o campo de saturação do filme de Ni é de aproximadamente, 50 Oe , e o campo coercivo é de, aproximadamente, 22 Oe .

Eletrodeposição do Filme de ZnO

Imediatamente depois do depósito do filme de Ni, este é utilizado como eletrodo de trabalho para o depósito do filme de óxido de zinco (ZnO), tal como ilustra a Figura 5.1c. Antes de iniciar a eletrodeposição do filme de ZnO o eletrodo de trabalho é lavado cuidadosamente em água *Mili-Q*. A célula eletroquímica para deposição do ZnO já fica preparada aguardando para iniciar o depósito, evitando dessa forma alongar o tempo entre os dois depósitos.

A eletrodeposição do ZnO é mais complexa do que a do Ni. São necessários tempera-

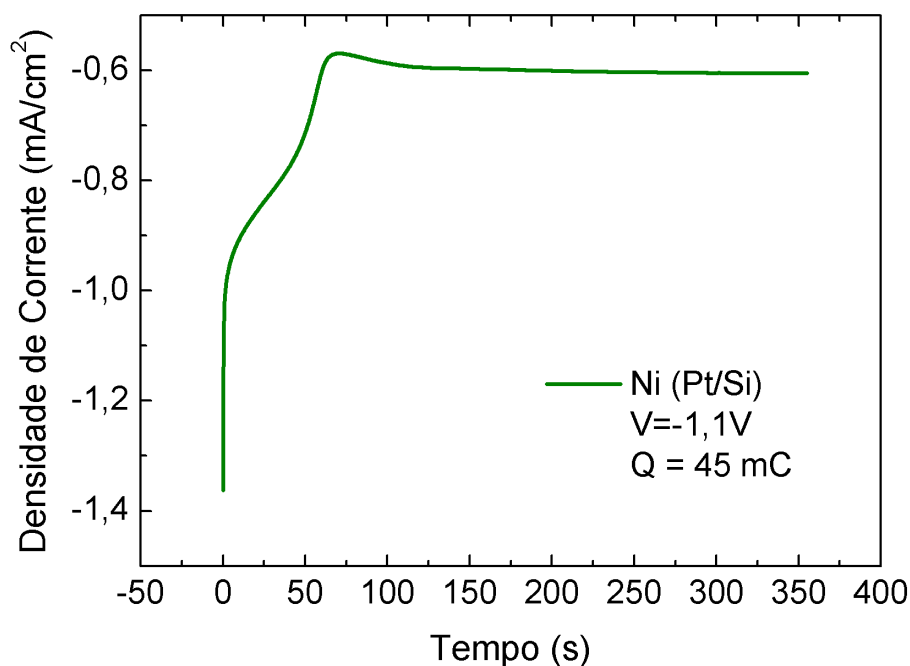


Figura 5.2: Transiente de corrente do processo de eletrodeposição de um filme de Ni a $-1,1$ V vs. SCE numa solução de 130g/L de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 30g/L de H_3BO_3

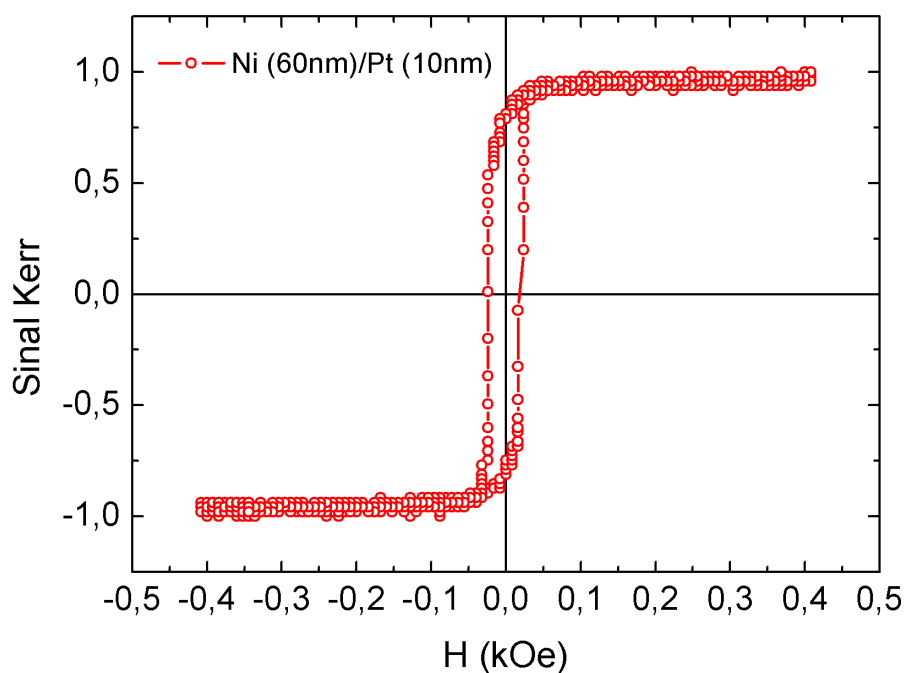


Figura 5.3: Histerese obtida por magnetometria Kerr de um filme de Ni de 60 nm eletrodeposicionado.

tura e pH ideais para formação do ZnO. Um esquema da célula eletroquímica utilizada neste trabalho para deposição do ZnO é mostrada na Figura 5.4. O eletrodo de trabalho agora é o filme de Ni (Ni/Pt/Si). O eletrodo de referência é o cloreto de prata (Ag/AgCl) e o contra-eletródo é um eletrodo de platina.

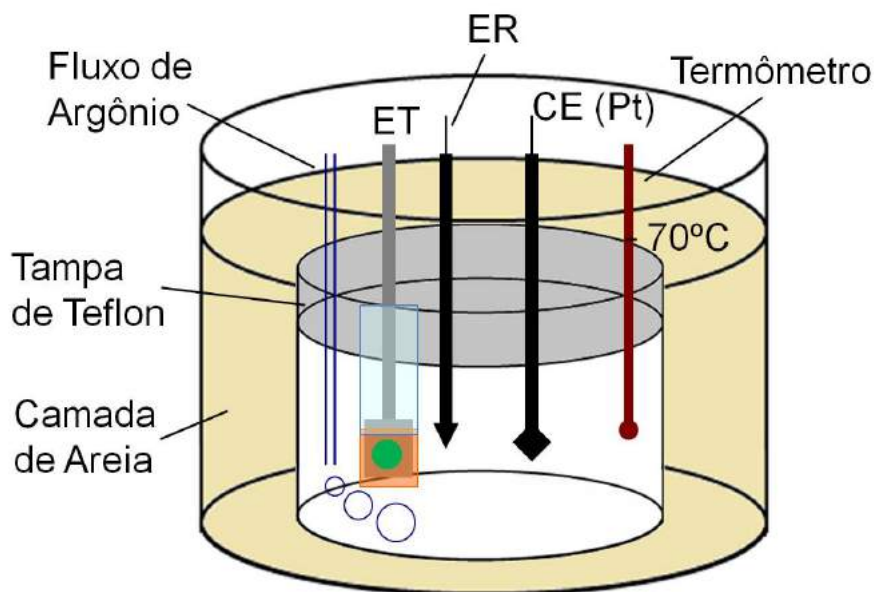


Figura 5.4: Esquema da célula eletroquímica utilizada para eletrodepositar os filmes de ZnO. A célula contém os três eletrodos básicos: o eletrodo de trabalho (ET), o contra-eletrólise (CE) de platina e o Ag/AgCl como eletrodo de referência. Contém ainda um pequeno tubo de plástico para manter o fluxo de argônio em solução. Para manter a temperatura da solução em $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ é utilizada uma camada de areia. Todo o conjunto é aquecido por um prato quente e a temperatura é acompanhada por um termômetro imerso na solução.

A solução eletrolítica utilizada foi uma solução aquosa de $0,01\text{ M}$ de Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e $\text{pH } 6,0$ [88]. O pH foi ajustado a partir de uma solução de $\text{NaOH } 0,1\text{M}$. Com base no fato de que maiores potenciais de deposição levam a formação de diodos com barreiras mais eficientes [55, 89], os filmes produzidos neste trabalho foram depositados com potencial $V = -1,2\text{ V}$ vs. Ag/AgCl.

A formação do ZnO exige o ajuste de mais alguns parâmetros da solução como temperatura e densidade de oxigênio diluído. Assim, foi adicionada à célula eletroquímica o fluxo de argônio que é mantido 5 min antes e durante todo o tempo de deposição. Além disso, para manter a solução a uma temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ o becker, contendo a solução, é colocado em "banho-térmico" de areia de praia aquecido por um prato quente. A temperatura é acompanhada por um termômetro imerso na solução. Todos os componentes da célula eletroquímica são mantidos a uma distância constante garantida pelo uso de uma tampa de *teflon* com furos para entrada de cada componente. Isso contribuiu muito para a reprodução dos depósitos.

Um ciclo voltamétrico do depósito de ZnO sobre um eletrodo de Ni/Pt/Si é apresen-

tado na Figura 5.5. A curva foi obtida a uma taxa de 50 mV/s numa solução eletrolítica de $0,01 \text{ M}$ de Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e pH 6,0 a 70°C . Ou seja, nas mesmas condições descritas no esquema da Figura 5.4. Neste voltamograma não se observa o pico de oxidação do Zn, provavelmente, devido a formação de uma barreira Schottky na interface do substrato de silício e a camada metálica (Ni/Pt/Si), pois, exclusivamente, neste caso o contato elétrico foi feito com uma pasta de InGa entre o eletrodo e substrato de silício. A camada de óxido da superfície foi removida imediatamente antes da deposição com ácido fluorídrico (HF). Este é um voltamograma típico da eletrodeposição de ZnO sobre Ni. A primeira seta em $-0,7 \text{ V}$ marca o início da região de deposição de ZnO que culmina no pico de redução em $-1,34 \text{ V}$. Assim as duas setas indicadas no gráfico delimitam o intervalo de deposição do ZnO sobre o eletrodo de Ni.

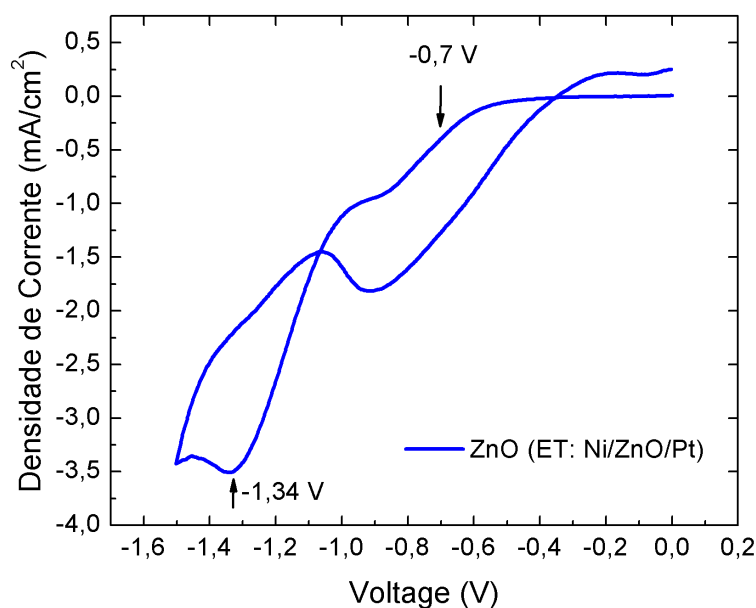


Figura 5.5: Ciclo voltamétrico do depósito de ZnO sobre Ni. Obtido numa solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ M}$ pH 6,0 a 70°C . A taxa de varredura foi de 50 mV/s .

Transientes de Corrente da bicamada de ZnO/Ni

A eletrodeposição da bicamada ZnO/Ni é feita a partir de duas soluções eletrolíticas separadas. Os transientes de corrente da eletrodeposição do filme de Ni sobre platina e do filme de ZnO sobre o Ni são mostrado na Figura 5.6 (a) e (b), respectivamente. O filme de Ni foi crescido sob um potencial de $-1,1 \text{ V}$ vs. SCE e a carga depositada foi de 80 mC que gerou um filme de, aproximadamente, 100 nm de espessura. O filme de ZnO

foi depositado sob um potencial de $-1,2\text{ V}$ vs. Ag/AgCl , a carga eletrodepositada foi de $0,420\text{ C}$ que gerou um filme de, aproximadamente, $1,5\text{ }\mu\text{m}$ de espessura.

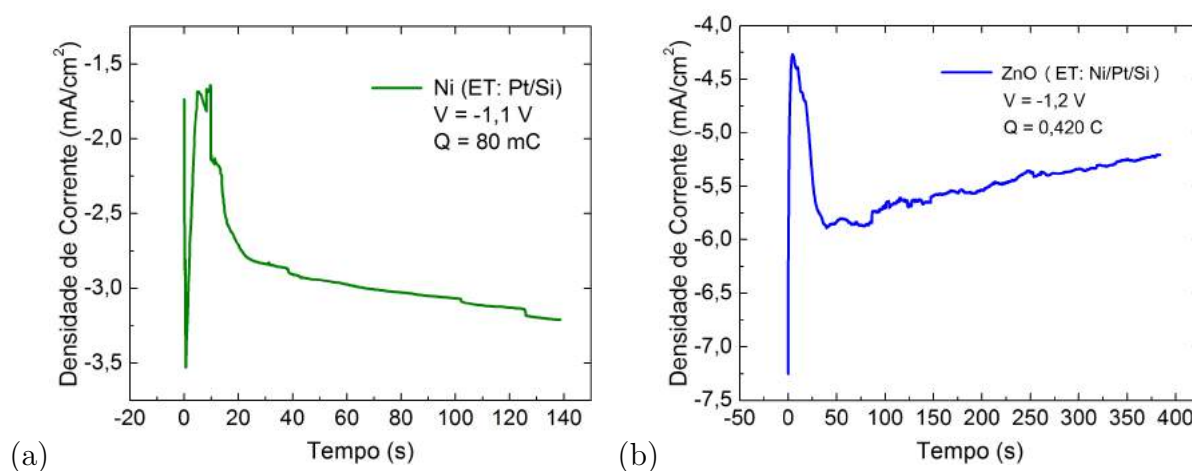


Figura 5.6: Típicos transientes de corrente da eletrodeposição da bicamada Ni/ZnO. (a) Transiente de corrente da eletrodeposição do filme de Ni sobre a Pt a partir de uma solução de 130 g/L de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 30 g/L de H_3BO_3 sob um potencial de $-1,1\text{ V}$ vs. SCE; (b) Transiente de corrente da eletrodeposição do filme de ZnO sobre o Ni obtido a partir de uma solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $0,01\text{ M}$ e pH $6,0$.

5.1.2 Composição Química e Estrutura Cristalina

A caracterização da composição química e da estrutura cristalina da bicamada ZnO/Ni foi feita através de análises de raio-X. Os difratogramas foram obtidos na geometria $\theta - 2\theta$ com a radiação $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda λ dado por $1,54056\text{ \AA}$. O difratograma de raio-X tipicamente encontrado nas bicamadas de ZnO/Ni crescidos sobre um substrato com Pt 10 nm é mostrado na Figura 5.7. O Ni foi eletrodepositado a um potencial de $-1,1\text{ V}$ vs. SCE e o ZnO a um potencial de $-1,2\text{ V}$ vs. Ag/AgCl . As linhas tracejadas, em verde, mostram os valores para os picos de difração do Ni cristalino e as linhas pontilhadas em vermelho mostram os valores para os picos de difração do ZnO cristalino. Foram tomadas como referência fichas cristalográficas do banco de dados (ICDD - *International Centre for Diffraction Data*). O asterisco indica o pico relativo ao substrato de Pt/Si. Foram encontrados dois picos relativos ao Ni cristalino, que cresceu, preferencialmente, na direção (012), mas também foi encontrado um pequeno pico na direção (111) que corresponde a uma estrutura cúbica policristalina do Ni. Essa caracterização comprova também a deposição do ZnO policristalino desde que foram

encontrados pelo menos três picos mais intensos relativos às fase (002), (100) e (101) do ZnO cristalino com geometria wurtzita hexagonal.

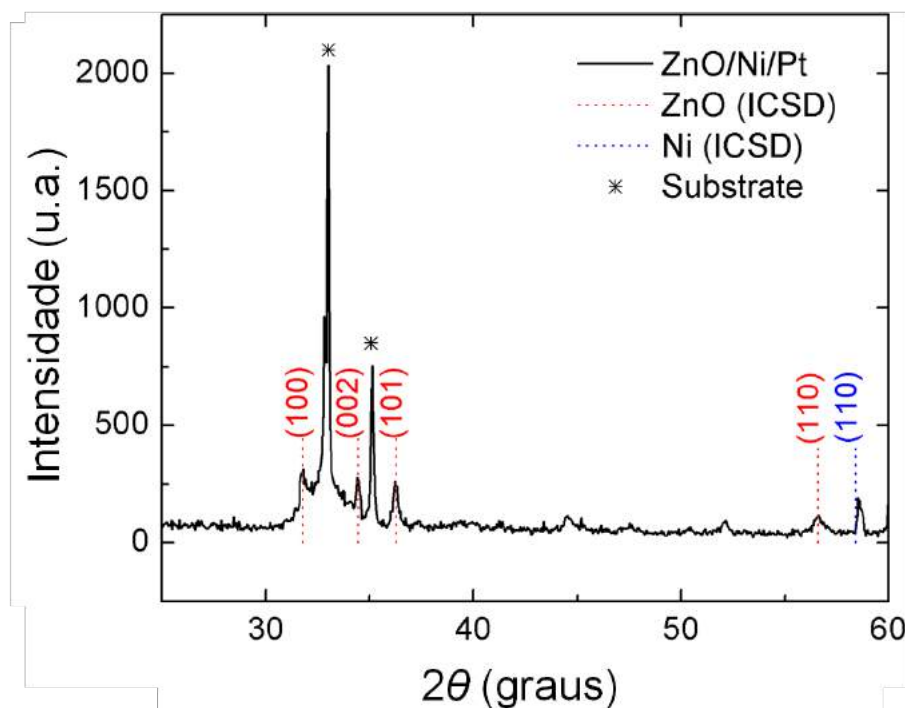


Figura 5.7: Difratoograma de raio-X mostrando as fases cristalinas de uma bicamada de ZnO/Ni crescidos por eletrodeposição sobre um substrato de Pt/Si.

5.1.3 Morfologia do Filme ZnO/Ni

A morfologia dos filmes de ZnO eletrodepositado sobre um filme de Ni também eletrodepositado foi analisada para diferentes potenciais de deposição do Ni. Os resultados apresentados nesta seção são para filmes de ZnO/Ni com as espessuras $1500\text{ nm}/270\text{ nm}$. A Figura 5.8 mostra imagens MEV com diferentes aumentos para um filme de ZnO eletrodepositado a $-1,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ sobre um filme de Ni eletrodepositado a $-1,1\text{ V vs. SCE}$. A imagem de menor aumento mostra que o filme cresce de forma homogênea. Na imagem de maior aumento são observadas facetas hexagonais que medem, aproximadamente, $5\text{ }\mu\text{m}$ de comprimento e 180 nm de espessura.

A Figura 5.9 mostra imagens MEV com diferentes aumentos para um filme de ZnO também eletrodepositado a $-1,2\text{ V vs Ag/AgCl}$ sobre um filme de Ni, agora, eletrodepositado a $-1,2\text{ V vs. SCE}$. A imagem de menor aumento mostra que o filme cresce de forma homogênea sendo possível observar a formação de aglomerados de, aproximadamente,

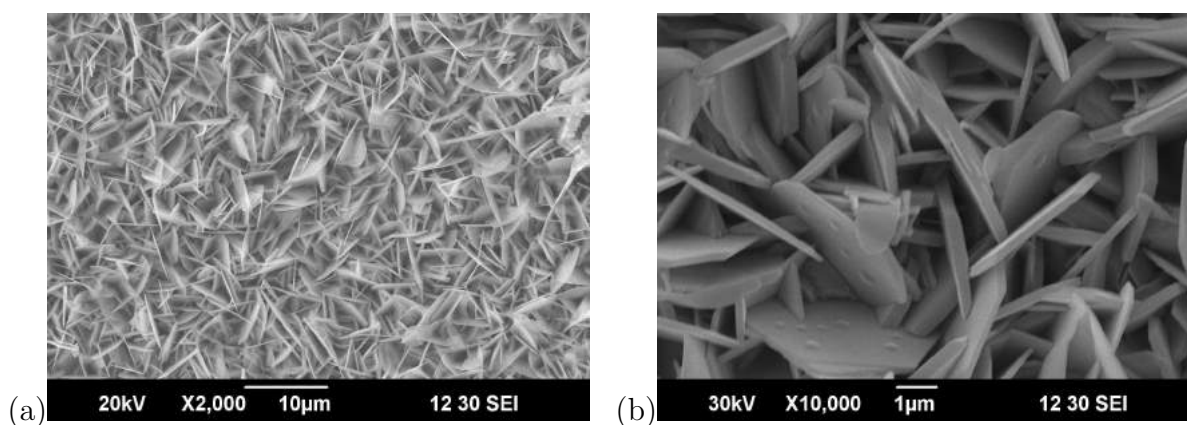


Figura 5.8: Imagem MEV de um filme de ZnO (1,5 μm eletrodepositado com $V = 1,2\text{ V}$) sobre o Ni (270 nm eletrodepositado com $V = 1,1\text{ V}$) e cujo difratograma de raio-X foi apresentado na Fig. 5.7. (a) Imagem com magnificação de 2.000X; (b) Imagem com magnificação de 10.000x.

6 μm de diâmetro. Na imagem de maior aumento observa-se que os aglomerados são formado também por facetas hexagonais que neste caso variam de 2 a 5 μm de comprimento e, aproximadamente, 100 nm de espessura.

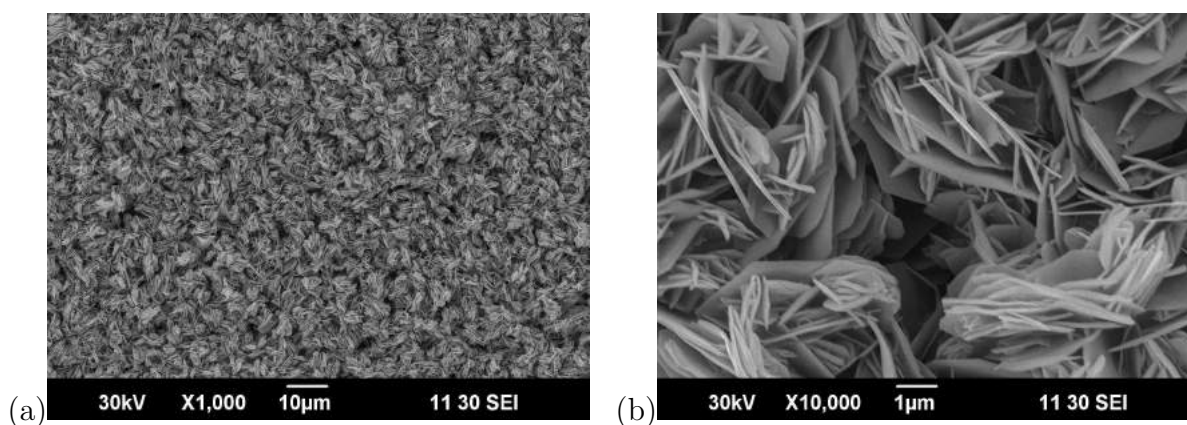


Figura 5.9: Imagem MEV de um filme de ZnO (1,5 μm e eletrodepositado com $V = 1,2\text{ V}$) sobre o Ni (270 nm eletrodepositado com $V = 1,2\text{ V}$) . (a) Imagem com magnificação de 1.000X; (b) Imagem com magnificação de 10.000X.

A observação cuidadosa das imagens apresentadas nas Fig. 5.8 e Fig. 5.9 mostram comportamentos semelhantes na morfologia, tais como a presença de elementos facetados por toda amostra e um comportamento homogêneo do ponto de vista do menor aumento observado. No entanto, apresentam também algumas diferenças morfológicas significativas, tais como nas diferenças nas dimensões das facetas e a formação de aglomerado apenas nos filmes de ZnO crecidos sob Ni ($V=1,2\text{ V}$). Essas diferenças podem

ser atribuídas a mudança no potencial de deposição do filme de Ni entre os dois tipo de amostra.

5.1.4 Interface Ni/ZnO - Caracterização Elétrica

A interface entre um semicondutor e um metal pode formar um contato Schottky ou um contato ôhmico dependendo da relação entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor. Muitos trabalhos são desenvolvidos com o objetivo de se produzir sistematicamente contatos ôhmicos ou Schottky no ZnO [54]. Metalizações de Al, Ti, In, InGa, que são metais com baixa função trabalho, são comumente utilizados para se obter contato ôhmico no ZnO tipo-n. Já o contato Schottky é obtido, principalmente, com os metais Pt, Au, Pd e Ag, que possuem função trabalho mais alta [23]. Recentemente, a interface do ZnO com metais magnéticos tem despertado muito interesse devido as amplas aplicações na fabricação de sensores e transistores [58].

O eletrodo utilizado para eletrodepositar a bicamada ZnO/Ni foi um substrato de Si coberto com um material metálico, ouro (Au) ou platina (Pt), portanto, temos ZnO/Ni/Pt/Si (Ver 5.10). A fim de caracterizar eletricamente a *interface* ZnO/Ni um contato ôhmico de Ti/Pt (50nm/50nm) com área circular de 0,022 cm² foi depositado por *sputtering* sobre a camada de ZnO, utilizando uma máscara sobre a amostra. Um fio de cobre foi utilizado para conectar o contato ôhmico (Pt/Ti) a um terminal do porta-amostra e outro fio de cobre é conectado do filme de platina (utilizado como eletrodo para o Ni) até o porta-amostra. Essas conexões dos fios de cobre com os filmes de platina foram feitas com cola prata. Um esquema da amostra após todos os passos de preparação é mostrado na Figura 5.10. As medidas elétricas foram feitas utilizando um multímetro Keithley 2400 manipulado por programas em LABVIEW numa configuração de medida duas pontas.

A curva da densidade de corrente J pela voltagem V ($J \times V$) mostrada na Figura 5.11a foi medida em uma bicamada ZnO/Ni ($1,5 \mu/270 \text{ nm}$). Como esperado, encontrou-se um comportamento de diodo Schottky simples. Ou seja, o contato de Ti/Pt é aproximadamente ôhmico enquanto a interface ZnO/Ni apresenta uma barreira Schottky. A altura da barreira foi medida considerando o modelo de transporte termiônico através do método

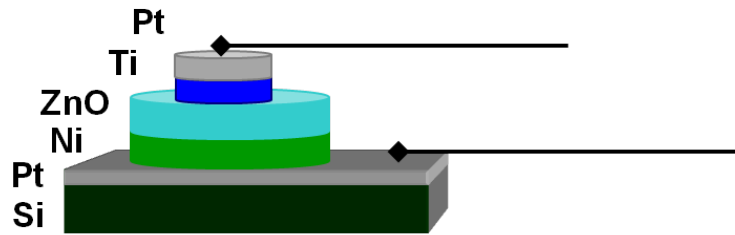


Figura 5.10: Esquema ilustrando a bicamada de ZnO/Ni eletrodepositada sobre Pt/Si e com os contatos elétricos de Ti/Pt depositados por *sputtering*. As conexões com fios de cobre e cola prata são indicadas pelas setas pretas.

da curva $J \times V$ detalhado na seção 2.4. O ajuste linear da curva $J \times V$ na forma semi-log é mostrado na Figura 5.11b. O intercepto com o eixo y e a inclinação da reta encontrados pelo ajustes e o uso da Eq. 2.7 permitiram encontrar os valores de altura de barreira $\phi_B = 0,859 \pm 0,004 eV$ e o fator de idealidade $n = 4,5 \pm 0,1$.

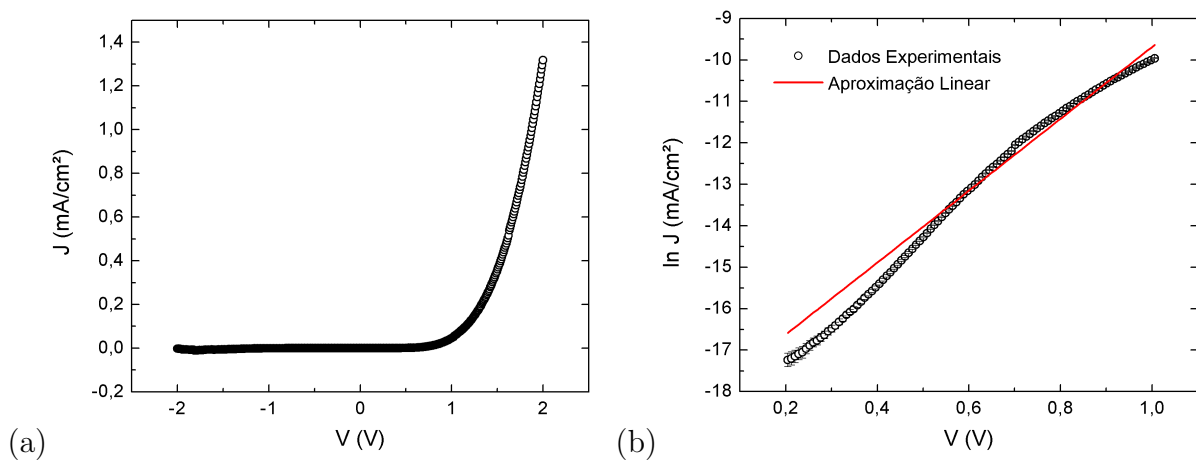


Figura 5.11: Curvas obtidas em uma amostra de ZnO/Ni (1,5 μm /270nm). (a) $J \times V$ típica de um diodo Schottky simples. (b) Forma semi-log da curva para tensões maiores que 0,2 V com o ajuste linear utilizado para calcular a altura da barreira.

Os valores de barreira para interface ZnO/Ni encontrados na literatura variam de 0,6 eV a 0,9 eV [59,61]. O valor encontrado neste trabalho arredondado para uma casa decimal foi 0,9 eV é considerado, portanto, um valor dentre os mais altos obtidos na literatura. Considerando que o objetivo para aplicações é obter altos valores de barreira podemos dizer que foi possível obter um bom contato Schottky entre os filmes de ZnO e Ni eletrodepositados.

Com o objetivo de estudar o comportamento da barreira sob aplicação de campo magnético foram extraídas curvas $I \times V$ aplicando campo magnético de 2 kOe paralelo

e perpendicular ao filme de Ni. As curvas obtidas são mostradas na Figura 5.12. Em comparação com a curva $I \times V$ sem aplicação de campo, foi observada uma pequena mudança no transporte de corrente direto com o campo aplicado perpendicular ao filme e nenhuma mudança foi observada com campo paralelo. Essa mudança ocorre apenas para voltagens maiores do que 1,5 V e é devida a AMR do Ni. A Figura 5.12b mostra as curvas para três valores de campo aplicado novamente é observada um pequena alteração a partir de 1,5 V entre as curvas com e sem aplicação de campo. Essas alterações observadas são muito pequenas de tal forma que não há mudança no valor calculado da altura da barreira Schottky com a aplicação do campo magnético.

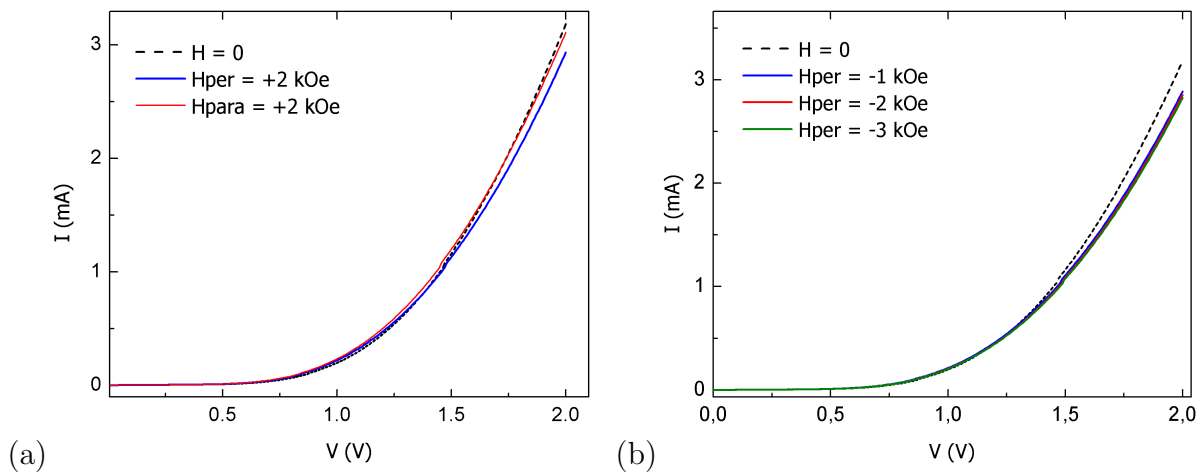


Figura 5.12: Curvas $I \times V$ de uma amostra de ZnO/Ni (1,5 $\mu\text{m}/270$ nm) com aplicação de campo mostrando o comportamento da corrente reversa com e sem campo magnético. (a) Curvas sem campo e com campo aplicado paralelo e perpendicular ao filme de Ni; (b) Curvas sem campo e com diferentes módulos de campos aplicados.

A dependência da resistividade do ZnO com a umidade relativa tem sido intensivamente estudada devido a aplicação na fabricação de sensores. Os estudos mostram que a resistividade do ZnO aumenta com a diminuição da umidade relativa [90, 91]. Neste trabalho foi feito um estudo do comportamento da barreira com a variação do vácuo do sistema. A Figura 5.13 mostra oito curvas obtidas diminuindo a pressão de vácuo do sistema, ou seja, diminuindo a umidade na interface ZnO/Ni. Podemos neste caso observar uma pequena variação na altura da barreira que assume valores de $0,859 \pm 0,004$ eV para curva obtida sem vácuo e $0,895 \pm 0,004$ eV para curva com pressão de vácuo 1×10^{-5} Torr.

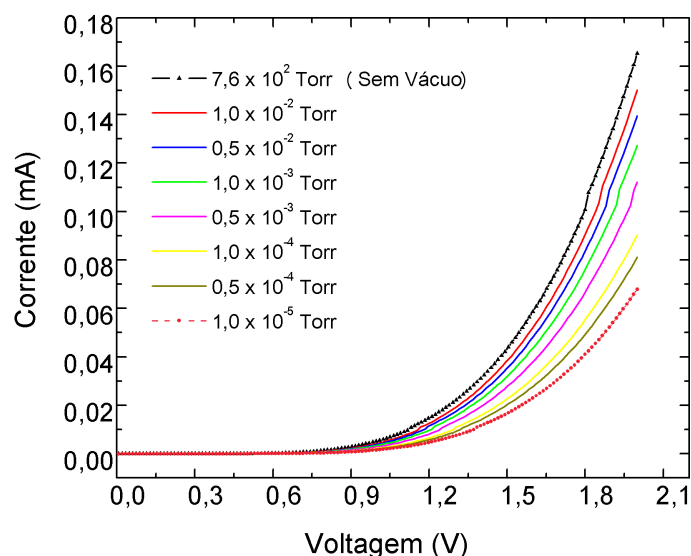


Figura 5.13: Curvas $I \times V$ de uma amostra de ZnO/Ni (1,5 $\mu\text{m}/270\text{ nm}$) obtidas aumentando a pressão de vácuo do sistema. Um total de oito curvas partindo de um sistema sem vácuo até um sistema com pressão de 1×10^{-5} Torr.

5.2 Nanofios de ZnO

Com base no processo já estabelecido para eletrodeposição de filmes de ZnO discutido na seção 5.1 foi desenvolvido um processo para eletrodeposição de nanofios de ZnO. O processo de preparação de dispositivos para medida de transporte elétrico também foi desenvolvido. Desde o crescimento dos fios até as medidas de transporte seguiram-se as etapas: (i) eletrodeposição dos nanofios; (ii) dissolução da membrana; (iii) caracterização morfológica dos nanofios dissolvidos; (iv) preparação do dispositivo por nanolitografia e deposição dos filmes e (v) medidas de transporte.

5.2.1 Eletrodeposição dos Nanofios de ZnO

Os nanofios de ZnO foram crescidos em membranas de policarbonato com espessura de 6 μm e poros nominais de 30 nm mas com valor real de aproximadamente 70 nm. É uma membrana comercial que vem na forma circular com diâmetro de 3,5 cm. Um esquema ilustrando as características da membrana é mostrado na Figura 5.14.

Na montagem da célula eletroquímica para deposição dos nanofios de ZnO o primeiro passo é a preparação do eletrodo de trabalho. Aqui foi utilizado um quarto da membrana que foi cortada com uma tesoura. Uma camada de 200 nm de Au foi depositada por

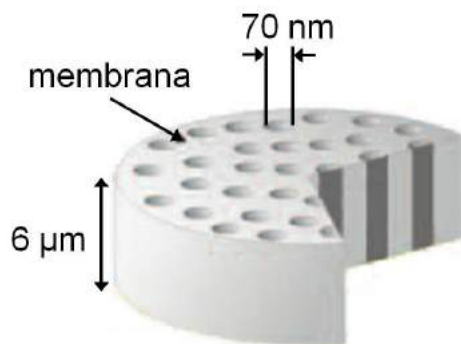


Figura 5.14: Esquema ilustrando a membrana de polycarbonato utilizada no trabalho com 6 μm de espessura e poros com diâmetro de aproximadamente 70 nm [92].

sputtering em apenas uma das faces da membrana. Essa camada de Au é grossa o suficiente para fechar todos os poros e é utilizada para fazer o contato elétrico para eletrodeposição e a outra face da membrana fica com os poros abertos para receber os íons do material. As etapas seguintes de preparação do eletrodo de trabalho seguiu os passos ilustrados na Figura 5.15. Uma placa de cobre previamente confeccionada de forma a encaixar no nosso aparato de eletrodeposição servirá como base para montagem do eletrodo de trabalho (Fig. 5.15a). Um pedaço de fita *kapton* no qual foi feito um furo circular é colado na região com mais Cu. Este furo recebe uma camada de cola prata, isso garante que a região de contato com o filme de Au seja sempre a mesma (Fig. 5.15b). A membrana de polycarbonato com a parte do filme de Au para baixo é anexada com a cola prata ao eletrodo de Cu e segura por fita dupla face na placa (Fig. 5.15c). Deixamos secar a cola prata antes de partir para próxima etapa para assim garantir um melhor contato elétrico. Em seguida para isolar toda região que não é para depósito foi colocada fita *kapton* ao redor cobrindo toda a base deixando apenas os poros da membrana para fora (Fig. 5.15d). Para garantir que não haverá vazamento de solução para região atrás da membrana foi utilizada cola em todos os contornos da fita. Essa cola seria suficiente se a solução utilizada não fosse aquecida a 70°C . Então, uma camada de esmalte é adicionada sobre a cola garantindo o isolamento. Após a secagem da cola e do esmalte o eletrodo de trabalho está pronto para ser utilizado.

A célula eletroquímica utilizada para deposição dos nanofios foi composta do eletrodo de trabalho como descrito acima, um eletrodo de cloreto de prata (Ag/AgCl) como ele-

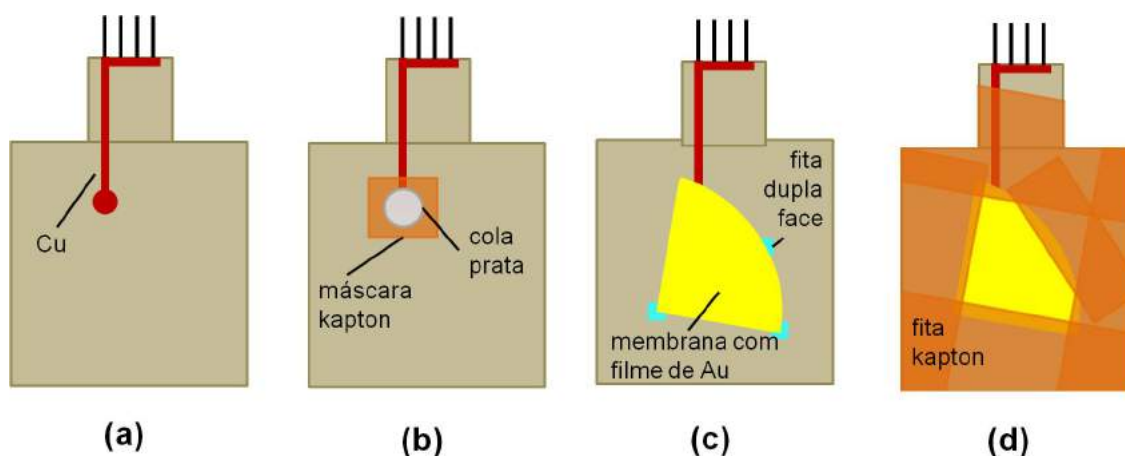


Figura 5.15: Esquema ilustrando as etapas de preparação do eletrodo de trabalho para deposição dos nanofios de ZnO. (a) placa com eletrodo de Cu que será a base do eletrodo; (b) camada de cola parat num região circular delimitada por uma fita kapton; (c) face da membrana com filme de Au é conectada a camada de cola prata; (d) Fita kapton, cola e esmalte são utilizados para delimitar apenas a região da membrana com os poros para depósito.

trodo de referência, um eletrodo de platina como contra-eletrodo e uma solução aquosa de Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 0,01 M com pH 6,0 ajustado com NaOH mantida a 70°C e com borbulhamento de argônio. Assim a célula eletroquímica utilizada é a mesma esquematizada na Figura 5.4 trocando apenas o eletrodo de trabalho pela membrana porosa com o filme de Au em uma das faces.

O voltamograma mostrado na Figura 5.16 foi obtido nas condições descritas acima. Observa-se um aumento da corrente em $-0,8\text{V}$ seguido de uma região aparentemente constante, mas num aumento maior desta região observa-se uma queda de corrente (aumento em módulo) para voltagens menores. Essa corresponde a região de deposição do ZnO [60, 93]. Para voltagens maiores do que $1,2\text{V}$, observa-se uma queda muito mais abrupta da corrente que a primeira, na verdade um aumento em módulo abrupto da corrente. O pico observado em torno de $-0,6\text{V}$ é devida a oxidação do Zn dessa vez observado porque a deposição é feita sobre o Au, um metal, e portanto, não há nenhuma barreira como no caso do voltamograma mostrado na Figura 5.5. As diferenças entre estes dois voltamogramas se devem principalmente ao fato da grande diferença entre os eletrodos de trabalho, além de serem de materiais diferentes eles têm formas muito distintas.

A partir dos resultados obtidos com a eletrodeposição de filmes de ZnO observamos

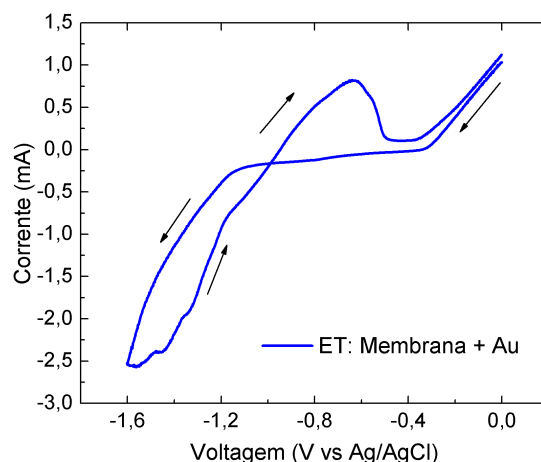


Figura 5.16: Ciclo voltamétrico de um eletrodo do tipo mostrado na Figura 5.15 obtido numa solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M pH 6,0. A taxa de varredura foi de 50 mV/s.

que maiores valores de voltagem produziam contatos com maiores valores de barreira Schottky. Assim, foi feito um primeiro teste de eletrodeposição dos nanofios de ZnO na membrana de policarbonato sob um potencial constante de -1,2 V vs Ag/AgCl. O transiente de corrente é mostrado na Figura 5.17a. A corrente de deposição foi de aproximadamente -1,3 mA. Com 200 s de deposição já observa-se um pico de corrente devido a uma maior área de deposição indicando que parte dos poros da membrana já foram preenchidos do material eletrodepositado e está sendo formado um filme por cima da membrana. Este é o momento de interromper a deposição. A Figura 5.17b mostra um segundo transiente de corrente obtido nas mesmas condições mudando apenas o potencial de deposição que agora é -1,0 V vs Ag/AgCl. A corrente de deposição agora é, aproximadamente, 0,05 mA e uma mudança grande na velocidade de deposição é observada. Apenas depois de 2 horas de deposição é possível observar um pequeno aumento da corrente de deposição. Como a velocidade de deposição é menor, o aumento de corrente é também mais suave. Essa velocidade de crescimento tem uma forte influência na morfologia dos nanofios obtidos, tal como veremos na seção 5.2.3.

5.2.2 Dissolução da Membrana de Policarbonato

Uma imagem MEV da membrana de policarbonato após o crescimento dos nanofios é mostrada na Figura 5.18a. Essa imagem mostra alguns poros preenchidos, outros quase preenchidos. Para o processo de dissolução da membrana ser eficaz não se deve deixar

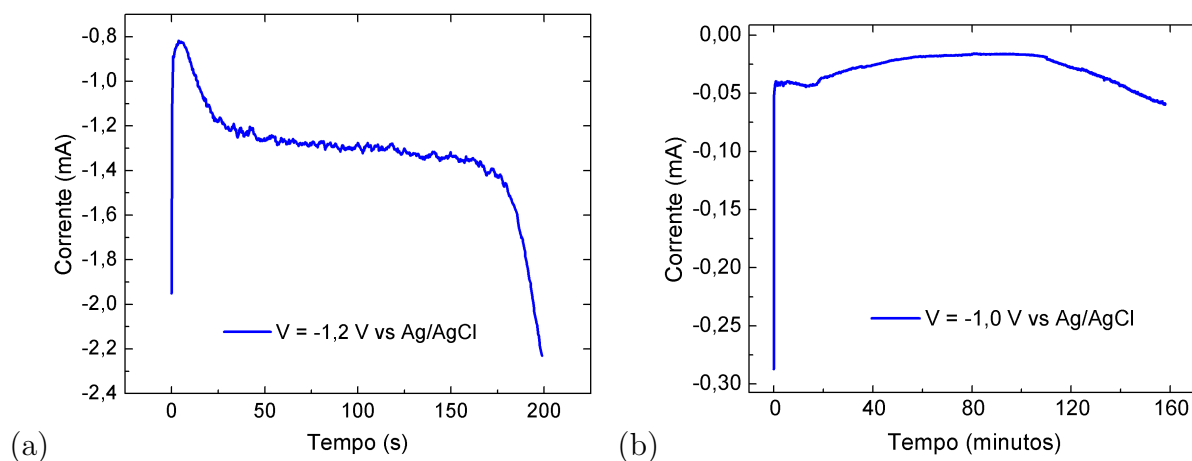


Figura 5.17: Transiente de corrente da deposição de nanofios de ZnO numa membrana de policarbonato com poros de aproximadamente 70 nm. Eletrodeposição a partir de uma solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M pH 6,0 sob um potencial constante de (a) 1,2 V e (b) 1,0 V vs Ag/AgCl.

crescer muito além do início da queda de corrente pois neste caso se formará um filme em cima da membrana que pode dificultar ou mesmo impedir a sua dissolução. A Figura 5.18b mostra uma imagem MEV da membrana com aumento de 1000X na qual observa-se uma maior quantidade de poros além do preenchimento.

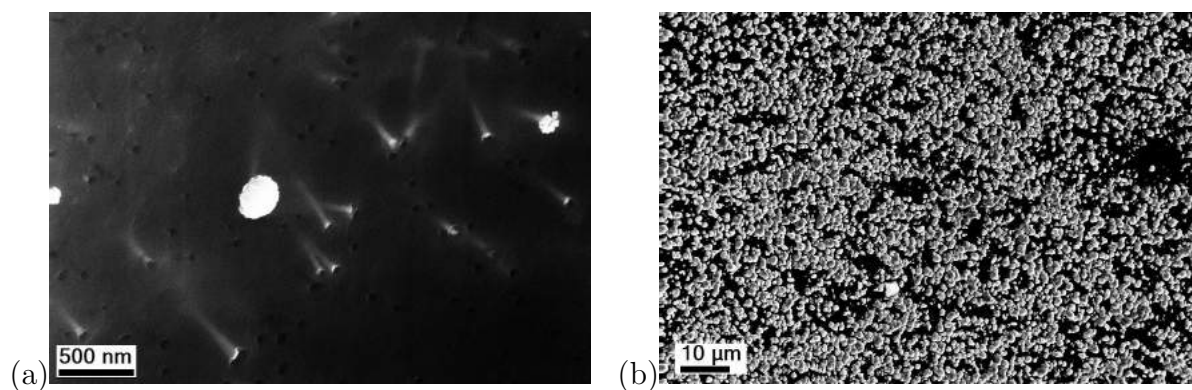


Figura 5.18: Imagem MEV da face da membrana de policarbonato após o crescimento de ZnO nos poros fechados inicialmente com um filme de Au (Ver Figura 5.15). (a) Imagem com poros quase preenchidos. (b) Maioria dos poros além do preenchimento.

Uma vez feito o depósito dos nanofios a amostra (membrana+filme de Au+ nanofios) deve ser imediatamente seca com argônio ou nitrogênio. Com a ajuda de um bisturi a amostra é retirada da placa, a região com cola prata deve ser descartada, apenas 1/3 da amostra passará pelo processo de dissolução por vez.

Esta é uma etapa de dissolução da membrana é muito importante para o sucesso do

processo de preraração das amostras. É preciso obter ao fim desta etapa nanofios limpos o suficiente para garantir um bom contato elétrico.

O solvente orgânico utilizado para dissolver a membrana de policarbonato foi o diclorometano. Por ser tóxico todo processo de dissolução da membrana foi feito em uma capela e com o uso adequado dos equipamentos de proteção. O processo de dissolução passou por várias modificações, mas sempre com base neste mesmo solvente. Os primeiros testes foram feitos com nanofios magnéticos de níquel, pois o conjunto de nanofios era mais fácil de ser visualizados a olho nu (cor preta). Já os nanofios de ZnO são transparentes no conjunto é possível ver uma cor esbranquiçada, mais difícil de visualizar.

As etapas que por fim levaram a uma satisfatória dissolução da membrana e obtenção de uma solução de nanofios limpos são (ver Figura 5.19):

- i) Após o processo de eletrodeposição terminar, e com a certeza de que a membrana está seca, colocar 1/3 da membrana depositada dentro de um *ependorf*;
- ii) Pingar cuidadosamente diclorometano no *ependorf* com uma pipeta descartável de forma a cobrir toda a membrana. Evite a agitação da solução nesta etapa;
- iii) Se ficar observando verá que em cerca de 5 minutos os nanofios vão soltando do filme de Au. É possível notar a olho nú porque a cor do filme de Au volta a cor original. Movimentos suaves de inversão do *ependorf* podem ajudar neste processo. Isso para evitar que o filme de Au se desfaça;
- iv) Após 10 minutos retirar o filme de Au com uma pinça cuidadosamente. Agora temos apenas diclorometano, membrana e nanofios no *ependorf*, talvez alguns resquícios do filme de Au.;
- v) Agitar o *ependorf* algumas vezes na mão para espalhar os nanofios e colocar sob agitação por 5 minutos num banho de ultra-som;
- vi) Retirar o *ependorf* da ultra-som e colocar numa centrífuga por 5 minutos;
- vii) Ao retirar da centrífuga evitar movimentos bruscos de forma a manter os nanofios

na região mais baixa do *ependorf* e usar uma pipeta para retirar o diclorometando sujo de membrana sempre deixando um pouco para evitar sugar os nanofios

viii) Colocar diclorometano limpo no *ependorf*

(...) Repetir interativamente as etapas v, vi, vii e viii 5 vezes. (...)

ix) Após a quinta troca de diclorometando logo após a centrifuga agitar algumas vezes com a mão e pingar no substrato desejado cerca de 3 gotas de 2 ul. O substrato já deve estar em um *spin-coater* que deve ser acionado imediatamente após o gotejamento em 4000 rpm;

x) Por fim, o substrato com os nanofios dispersos passa por uma limpeza num *plasma-cleaner*. É utilizado plasma de argônio por 9 minutos.

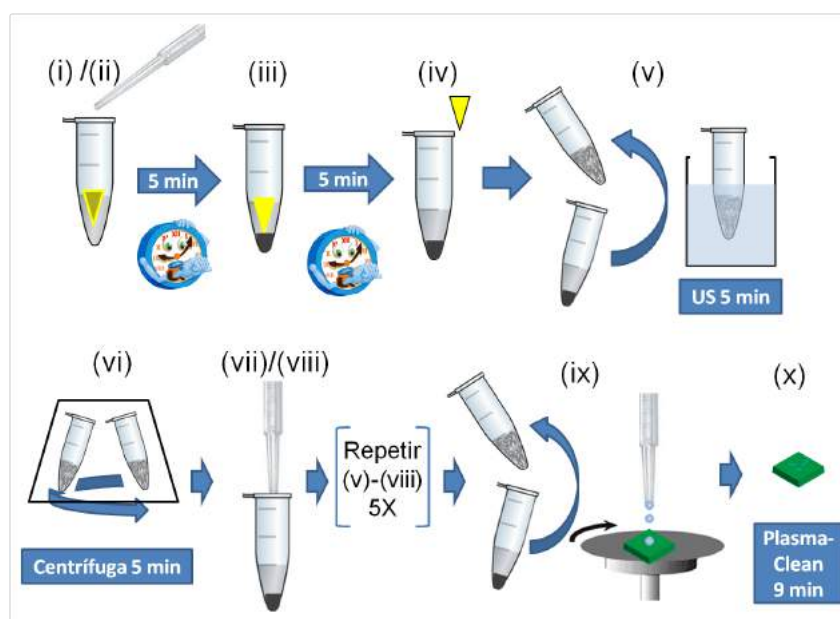


Figura 5.19: Esquema ilustrativo das etapas de dissolução da membrana de policarbonato com os nanofios e o filmes de Au e obtenção de uma solução de nanofios.

Até chegarmos a esta receita satisfatória, vários testes foram feitos. Dentre os quais, o tempo em cada etapa, o cuidado com o filme de Au, o uso ou não da ultra-som, a etapa de *plasma-clean*. Esta receita final é um resultado que viabiliza os trabalhos de caracterização estrutural e elétrica dos nanofios.

5.2.3 Caracterização Morfológica

Após passar pelo processo de dissolução da membrana a morfologia dos nanofios de ZnO agora espalhados em um substrato de Si foi analisada através de imagens MEV. Os nanofios crescidos a 1,2 V vs Ag/AgCl são mostrados na Figura 5.20. Eram esperados nanofios com, aproximadamente, 6 μm , no entanto, encontramos no máximo estruturas com 2 μm e várias outras com tamanho menor. Os nanofios apresentam uma estrutura muito rugosa e aparentemente quebradiça. Esta má formação dos nanofios ocorreu, provavelmente, porque o potencial de -1,2 V levou a uma velocidade de crescimento muito alta para formação dos nanofios.

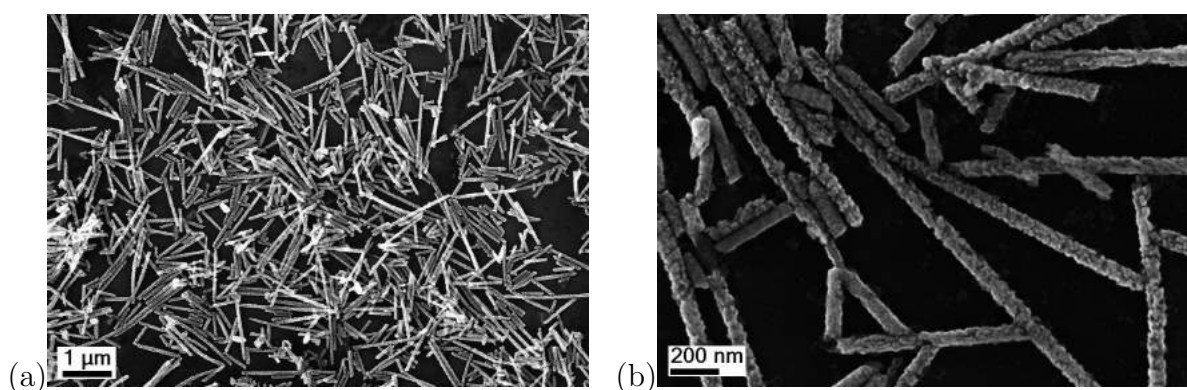


Figura 5.20: Imagens MEV de nanofios de ZnO crescidos sob um potencial constante de -1,2 V vs Ag/AgCl a partir de uma solução 0,01 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Nanofios referentes ao crescimento caracterizado pelo transiente mostrado na Figura 5.17a.

Na tentativa de obter nanofios mais homogêneos e de maior comprimento foi feito o crescimento sob potencial de deposição mais baixo, diminuindo assim a velocidade da deposição. A Figura 5.21 mostra nanofios crescidos a um potencial constante de -1,0 V vs Ag/AgCl referentes a curva de deposição mostrada na Figura 5.17b. Desta vez os nanofios apresentaram uma morfologia mais homogênea, com diâmetro variando entre 70 nm e 80 nm e comprimento de, aproximadamente, 4 μm . Esta morfologia é satisfatória para continuar com a caracterização eletrônica dos dos nanofios de ZnO.

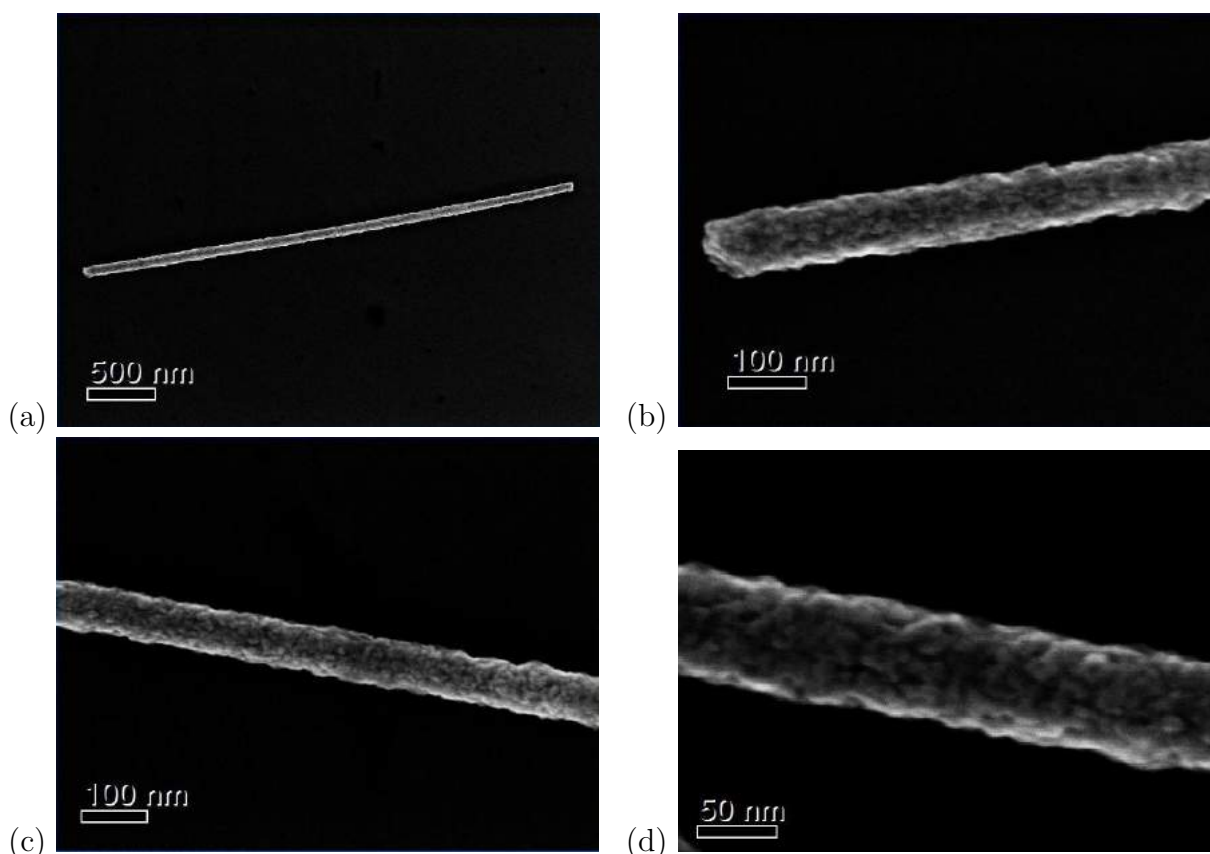


Figura 5.21: Imagens MEV de nanofios de ZnO crescidos sob um potencial constante de $-1,0\text{ V}$ vs Ag/AgCl a partir de uma solução $0,01\text{ M}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Nanofios referentes ao crescimento caracterizado pelo transiente mostrado na Figura 5.17b.

5.2.4 Produção do Dispositivo para Medidas de Transporte Elétrico

A caracterização elétrica dos nanofios é um dos objetivos do trabalho. Assim, desenvolvemos também o processo para produzir os dispositivos a fim de caracterizar o transporte eletrônico nos nanofios. Os principais passos na preparação do dispositivo, são (ver Figura 5.22):

- i) Obtenção de uma solução de nanofios a partir do processo de dissolução da membrana de policarbonato (Fig. 5.22a);
- ii) Banho ultrassônico por cinco minutos para soltar os nanofios e gotejamento da solução num substrato previamente preparado com marcações e os *pads* de contato maiores preparados por litografia óptica (ver Fig. 5.22b).
- iii) Através do MEV do equipamento de nanolitografia os nanofios melhor posicionados

são localizados, ou seja, anota-se as posições XY dos mesmos;

- iv) O substrato com os nanofios é levado ao *plasma cleaner* onde é aplicado um plasma de argônio por 9 min;
- v) Resina sensível a elétrons é colocada sobre o substrato com os nanofios com ajuda do *spin-coater* 4000 rpm que gera uma camada de resina de 250 nm;
- vi) Os contatos entre os nanofios e os *pads* de contatos são desenhados em um arquivo e a exposição é feita por nanolitografia eletrônica.
- vii) A revelação é feita utilizando uma solução a 70% de álcool isopropílico em água Mili-Q na qual a amostra é imersa por 60 s e imediatamente seca com nitrogênio.
- viii) No equipamento de *sputtering* é feito um plasma *etching* de argônio a uma potência de 35 W durante 3 min. Quando o vácuo atinge cerca de 8×10^{-8} Torr é feita a deposição de Ti/Au;
- ix) *Lift-off*: Deixar mergulhado em acetona de um dia para o outro. No dia seguinte é usada cuidadosamente a ultrassom em três rápidos mergulhos para evitar arrancar os nanofios (Importtante!!!);
- x) Para finalizar o processo foram feitos contatos com fio de Au através da Hybond entre os *pads* da amostra e o porta-amostra.

Seguindo estes passos obtém-se um dispositivo para medidas elétricas nos nanofios, como mostrado na Figura 5.22c. Esse processo viabiliza a caracterização elétrica do nanofio de ZnO assim como das contatos elétricos ZnO/Ti/Au. Uma imagem mostrando o dispositivo final para medida de transporte elétrico no nanofio de ZnO após todas as etapas de preparação é mostrado na Figura 5.23. Uma imagem com maior aumento é mostrada na Figura 5.24.

Os substratos marcados com *pads* de contato foram gentilmente cedidos pelo pesquisador da PUC, Loik. A quem agradeço, pois a utilização desses substratos reduziu em até 5 vezes o tempo de preparação das amostras, principalmente, o tempo de uso da

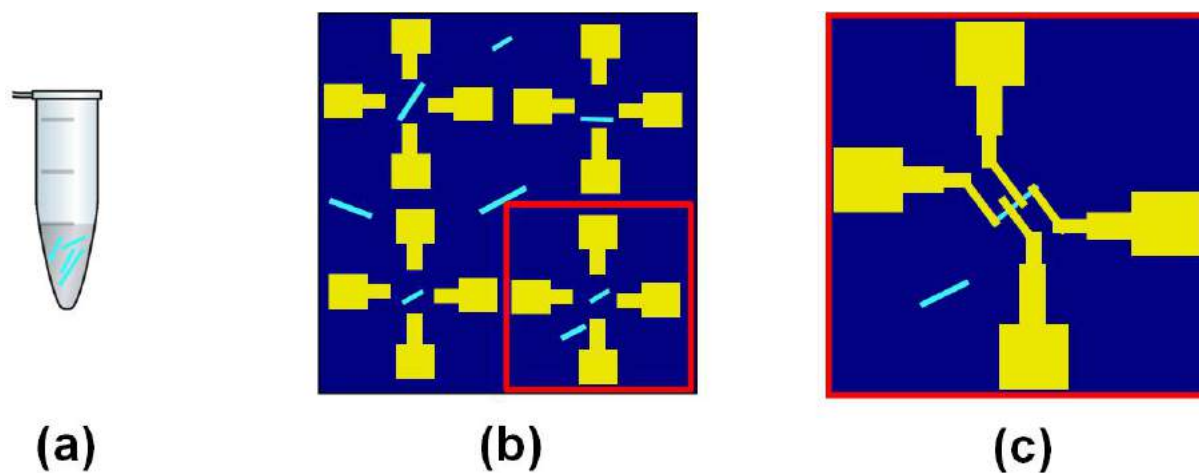


Figura 5.22: Esquema mostrando os principais passos na preparação do dispositivo para medidas de transporte elétrico nos nanofios de ZnO.

nanolitografia eletrônica. Para viabilizar a preparação destes substratos no CBPF basta apenas preparar uma máscara com o desenho dos contatos e utilizar a litografia óptica para preparação dos *pads* maiores.

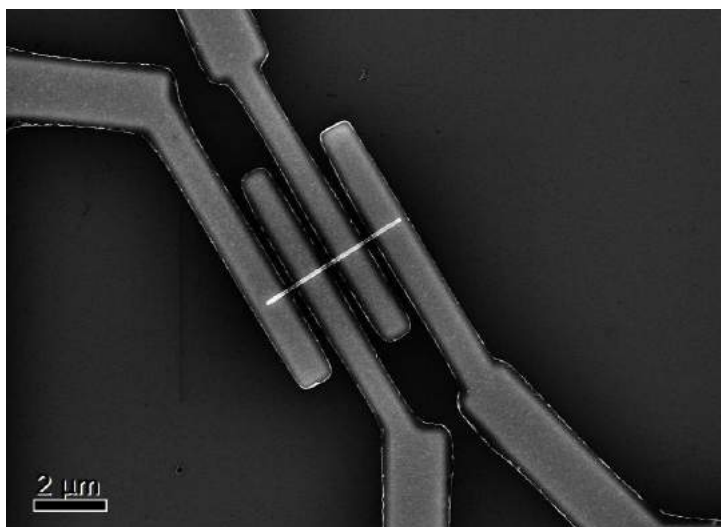


Figura 5.23: Imagem MEV de um dispositivo com quatro contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm) em um nanofio de ZnO.

5.2.5 Transporte Eletrônico nos Nanofios de ZnO

O transporte elétrico numa *interface* metal/semicondutor pode apresentar comportamento ôhmico ou Schottky. Para estudar o transporte eletrônico através do nanofio de ZnO se faz necessário buscar um metal que permita um contato ôhmico com o ZnO.

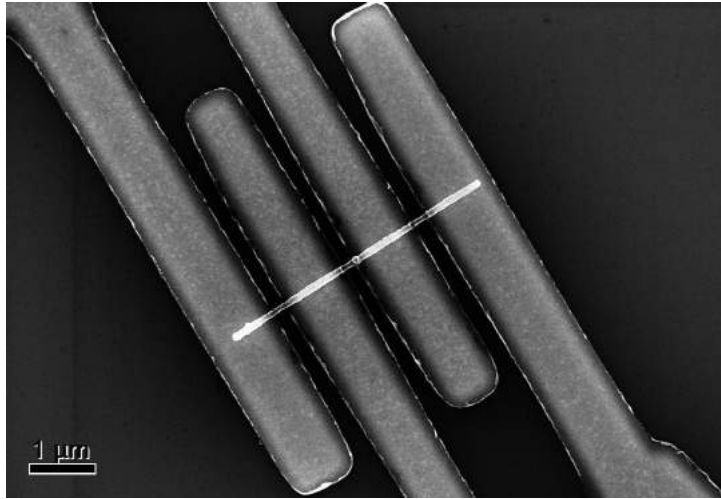


Figura 5.24: Imagem MEV com maior aumento do mesmo dispositivo mostrado na Figura 5.23.

Contatos ôhmicos no ZnO tipo-n podem ser feitos utilizando metalizações de Al, Ti, In, InGa, que são metais que apresentam baixa função trabalho. Já metais como Pt, Au, Pd e Ag, que possuem função trabalho mais alta, são metais utilizados com o propósito de se conseguir um diodo Schottky [23].

A fim de obter contato ôhmico com o nanofio, utilizamos neste trabalho contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm) depositados por pulverização catódica. Os nanofios de ZnO apresentam um diâmetro entre 70 nm e 80 nm. As medidas elétricas nos nanofios de ZnO foram feitas utilizando o equipamento 4200 SCS da Keithley, aplicando uma varredura de voltagem de -1,0 V a 1,0 V à temperatura ambiente. A Figura 5.25 ilustra a estrutura na qual as medidas elétricas foram feitas. A Fig. 5.25a apresenta uma visão num corte transversal de um dos contatos metálicos de Ti/Au sobre o nanofio de ZnO. Na Fig 5.25b uma visão de cima da estrutura é apresentada com dois contatos de Ti/Au sobre o nanofio de ZnO.

A Figura 5.26 mostra uma curva $I \times V$ medida numa geometria falso quatro pontas obtida numa amostra cuja imagem MEV destacando as quatro pontas metálicas sobre o nanofio está na Figura 5.24. A corrente apresenta um comportamento exponencial tanto para voltagens diretas como para voltagens reversas. Comportamento típico de uma estrutura metal/semicondutor/metal, ou seja, dois diodos Schottky *back-to-back* [94]. O mesmo acontece se as medidas são feitas numa geometria falso quatro pontas (ver seção

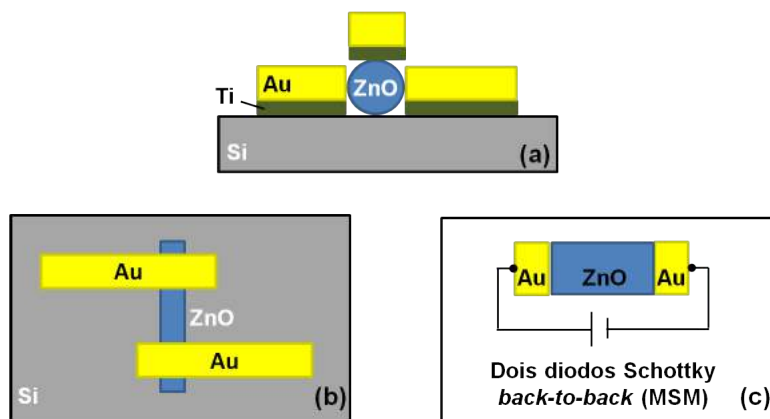


Figura 5.25: Diagramas ilustrativos da estrutura através da qual passa a corrente elétrica numa medida duas pontas. (a) Visão num corte transversal de um dos contatos metálicos de Ti/Au sobre o nanofio de ZnO, evidenciando que há contato da camada de Au com o nanofio. (b) Visão de cima da estrutura mostrando dois contatos de Ti/Au sobre o um nanofio de ZnO. (c) Esquema do dispositivo final através do qual passa a corrente.

4.5 para melhor explicação sobre a geometria falso quatro pontas). Assim, concluímos que os quatro contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm) apresentam uma barreira Schottky com o nanofio de ZnO. Provavelmente, estamos medindo a estrutura Au/ZnO/Au que corresponde a uma estrutura do tipo MSM.

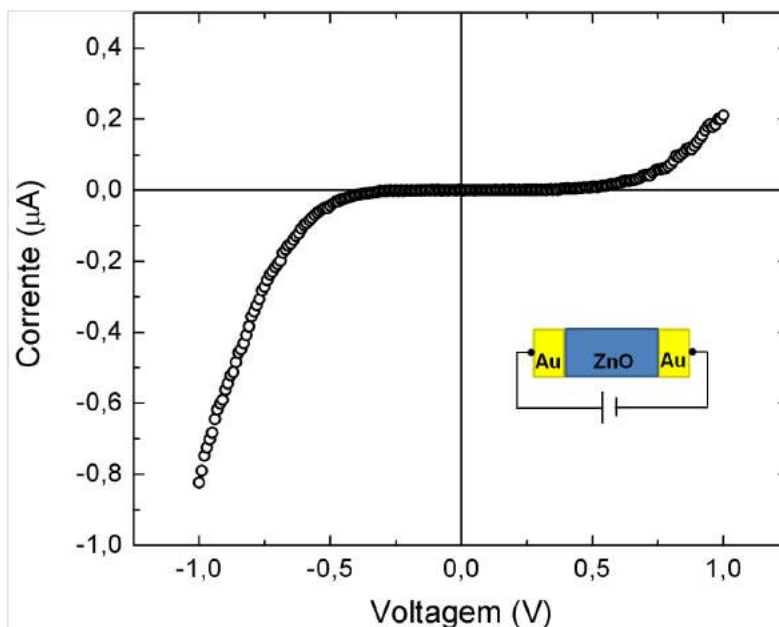


Figura 5.26: Curva $I \times V$ experimental em um nanofio de ZnO de 80 nm de diâmetro obtida numa geometria quatro pontas a partir de contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm). Curva com comportamento típico de duas *interfaces* metal/semicondutor, ou seja, de dois diodos Schottky *back-to-back*), portanto, uma estrutura metal/semicondutor/metal (MSM).

Outras medidas de curvas $I \times V$ feitas em amostras semelhantes apresentaram o mesmo comportamento de dois diodo Schottky *back-to-back* entre os contatos de Ti/Au e o nanofios de ZnO. Observando as três curvas mostradas no gráfico da Figura 5.27 nota-se que todas apresentam o comportamento exponencial da corrente para voltagens diretas e reversas o que evidencia a presença da barreira para os dois sentidos da corrente. As alturas das barreiras são diferentes para as três amostras.

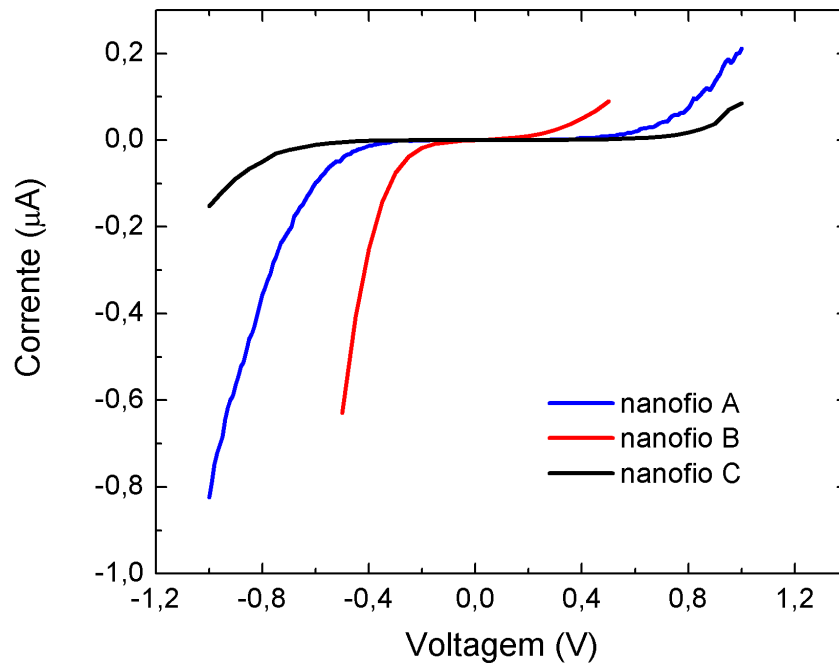


Figura 5.27: Curvas $I \times V$ obtidas experimentalmente em nanofios de ZnO com diâmetro de aproximadamente 80 nm com contatos de Ti/Au (20 nm/60 nm)

Observando esses resultados concluímos que o objetivo inicial de obter um contato ôhmico entre o nanofio de ZnO e o contato de Ti/Au não foi alcançando para os parâmetros usados. Isso se deve, principalmente, por que a camada de Ti de espessura 20 nm é pequena comparada aos 80 nm de diâmetro do nanofio. Dessa forma, a camada de Au (60 nm) entrou em contato com o ZnO gerando a barreira Schottky. A ilustração na Figura 5.25a evidencia essa forte possibilidade de haver contato da camada de Au com o nanofio de ZnO. Como a corrente passa entre dois eletrodos de contatos iguais para fazer a medida (Ver Fig5.25b) a estrutura que está sendo medida é composta de duas interfaces metal/semicondutor conectadas *back-to-back*, ou seja, uma estrutura, metal/semicondutor/metal (MSM), neste caso, (Au/ZnO/Au) como mostra a Figura 5.25c.

Apesar de não termos obtidos contatos ôhmicos com o nanofio de ZnO. Já é um resultado muito importante ter obtido as curvas de transporte eletrônico para os nanofios medidos. Pois isso comprova o sucesso das etapas de dissolução da membrana e preparação do dispositivo para medidas elétricas. Para conseguir um contato ôhmico foi utilizada uma camada de Ti mais espessa, como veremos nos próximos resultados.

5.3 Válvula de Spin Lateral - NiFe/ZnO/NiFe

Com objetivo de estudar o transporte de spin em nanofios semicondutores de ZnO foram produzidas válvulas de spin laterais utilizando o nanofio semicondutor como canal de transmissão da corrente de spin. A injeção/detecção da corrente de spin seria feita através de contatos ferromagnéticos com barreira Schottky e dois contatos ôhmicos numa geometria de medida quatro pontas que permite medir a magnetoresistência local e não-local.

5.3.1 Produção da Válvula de Spin

A preparação das válvulas de spin seguiram uma sequência muito parecida com a descrita na seção 5.2.4, no entanto, as etapas de (v)-(ix) são executadas duas vezes, estas correspondem ao processo de litografia eletrônica dos contatos. Uma primeira etapa para fazer os contatos ferromagnéticos e uma segunda etapa para fazer os contatos de Ti/Au. Dois eletrodos de contatos de Ti/Au ficam em contato direto com o nanofio os outros dois ficam em contato com os eletrodos ferromagnéticos. Assim, somando as espessuras do eletrodo ferromagnético de NiFe (140 nm) com o de Ti/Au (140 nm/60 nm) surge a necessidade de utilizar uma resina mais espessa do que o que utilizamos até então. Neste caso foi utilizado a resina de (800 nm).

Inicialmente foi feito um teste de dose com a estrutura dos eletrodos em diferentes ângulos, com diferentes larguras e diferentes distâncias. Uma imagem de um dos teste de dose feito para a resina de 800 nm é mostrado na Figura 5.28.

Uma curva de histerese foi obtida para os eletrodos de NiFe com $0,7 \mu\text{m}$ e $1,3 \mu\text{m}$ de largura através de medidas Kerr. A curva extraída é mostrada na Figura 5.29. Uma curva típica de eletrodos para compor válvula de spin, que corresponde a soma de duas histereses

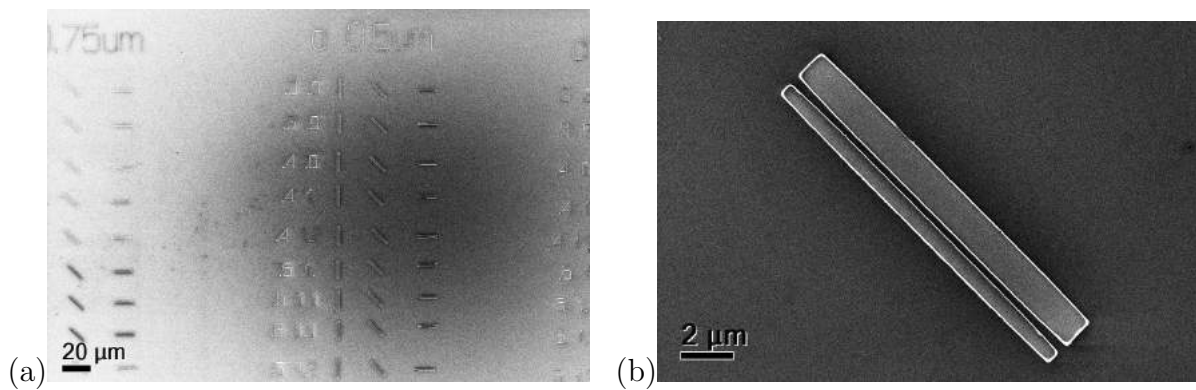


Figura 5.28: Imagens MEV de um teste de dose para um resiste de 800 nm. (a) Mostra os teste para eletrodos distanciados de 0,75 μm e 0,5 μm para diferentes larguras de eletrodos. (b) um aumento destacando o teste para eletrodos distanciados de 0,5 μm e com larguras de 0,7 μm e 1,5 μm

com campos coercivos diferentes [34]. Os campos coercivos são de, aproximadamente, 16 Oe e 83 Oe, sendo o menor campo associado ao giro de magnetização do eletrodo mais largo e o maior associado ao eletrodo mais fino.

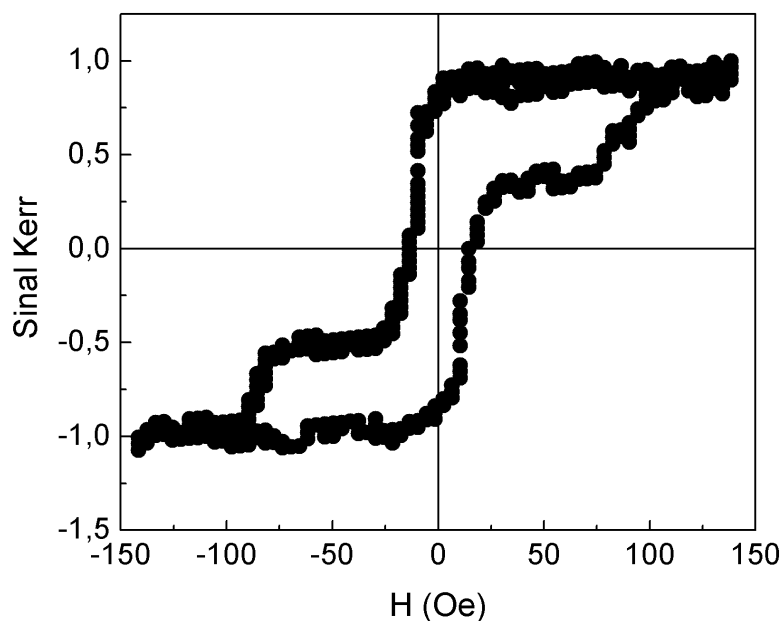


Figura 5.29: Histerese de dois eletrodos ferromagnéticos de NiFe com 0,7 μm e 1,3 μm de largura

Todos esses mesmos testes foram feitos para eletrodos de Ni, já que inicialmente nosso objetivo era estudar a *interface* ZnO/Ni. No entanto, a histerese obtida com os eletrodos de Ni não correspondia a uma válvula de spin, mas a uma histerese simples. Provavelmente, por que o campo máximo de 2k Oe não foi suficiente para girar a magnetização

do eletrodo mais fino pois o Ni é um material mais duro que o NiFe.

Qualquer mudança no processo de produção das amostras acarreta outras alterações por vezes não previstas. No caso dessas amostras devido às duas etapas de litografia e a resina mais grossa o tempo de ultrassom foi aumentado. Apesar desse procedimento ter sido testado no teste de dose e ter funcionando bem, não foi previsto que a ultrassom forte poderia arrancar o nanofio. Foi o que aconteceu com algumas amostras todo processo funcionou, no entanto, o nanofio de ZnO foi arrancado (ver Figura 5.30). Além disso, não é indicado o ultrassom forte ou prolongado, pois mesmo que não arranque o nanofio pode interferir nas medidas elétricas.

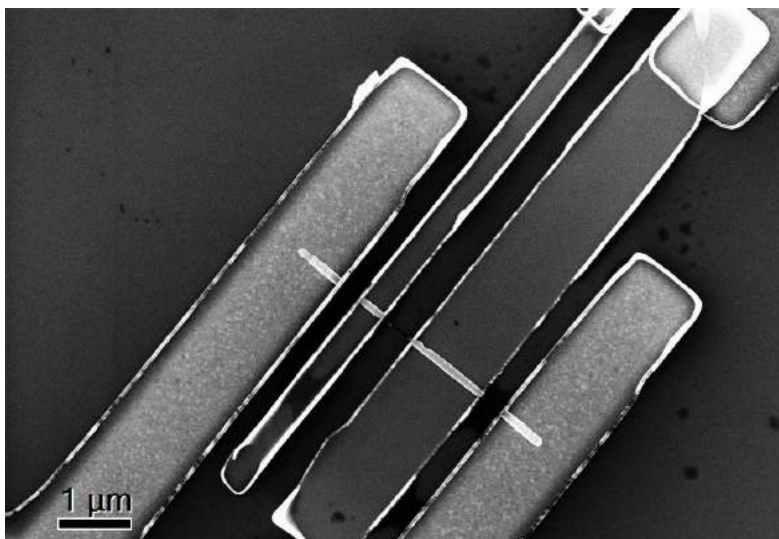


Figura 5.30: Imagem MEV de uma válvula de spin lateral de um nanofio de ZnO com dois contatos de Py (140 nm) e dois de Ti/Au (140 nm/60 nm). O nanofio de ZnO foi arrancado pela ultra-som.

Outras amostras que seguiram o mesmo procedimento de preparação tal como mostrado acima foram melhor sucedidas. A Figura 5.31 mostra uma imagem MEV de uma válvula de spin com nanofio de ZnO e os quatro eletrodos de contato dois de NiFe (140 nm) e dois de Ti/Au (140 nm/60 nm).

5.3.2 Caracterização Elétrica *Interface* NiFe/ZnO

As medidas de transporte elétrico nos nanofios com contato de NiFe e Ti/Au foram feitas utilizando dois sistemas de medidas diferentes. As curvas $I \times V$ foram feitas através do Keithley 4200 SCS e as medidas com temperatura foram feitas utilizando o Keithley

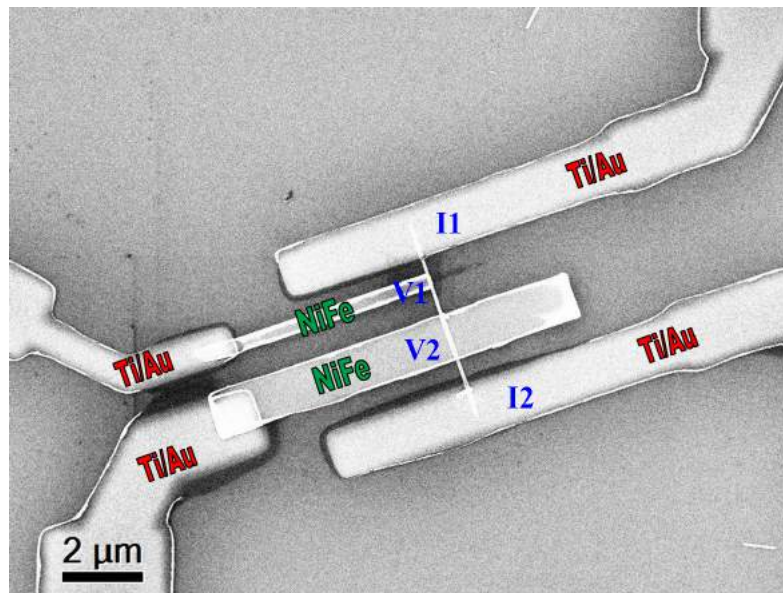


Figura 5.31: Imagem MEV de uma válvula de spin lateral de um nanofio de ZnO com dois eletrodos de contato de NiFe (140 nm) e dois de Ti/Au (140 nm/60 nm).

6221/2182A.

Medidas elétricas numa geometria quatro pontas foram feitas na válvula de spin mostrada na Figura 5.31, no entanto, não foi possível passar corrente pelo nanofio nesta geometria. Então, para testar os contatos de NiFe e Ti/Au separadamente foram efetuadas medidas na geometria de duas pontas. Aplicando corrente e medindo a tensão entre os eletrodos de NiFe (V1,V2) foi obtida a curva $I \times V$ mostrada na Figura 5.32a, é uma curva com barreira nas duas direções de corrente, ou seja, para voltagens positivas e negativas.

A medida na geometria de duas pontas entre os eletrodos de Ti/Au (I1, I2) gerou o gráfico mostrado na Figura 5.32b. O gráfico mostra corrente nula para voltagens positivas e corrente da ordem de pico âmper para voltagens negativas. Esse comportamento explica porque não foi obtida medida a quatro pontas. O contato do eletrodo com o fio apresenta uma barreira alta à passagem da corrente. Esta não é curva típica de uma barreira Schottky entre Au e ZnO, o comportamento encontrado se deve, provavelmente, a um mau contato entre nanofio e a camada metálica. A produção de amostra passa por várias etapas muito delicadas, nas quais a sujeira assim como resquícios de resiste ou membrana podem levar a formação de um contato mal sucedido como o referente a curva mostrada

na Figura 5.32b.

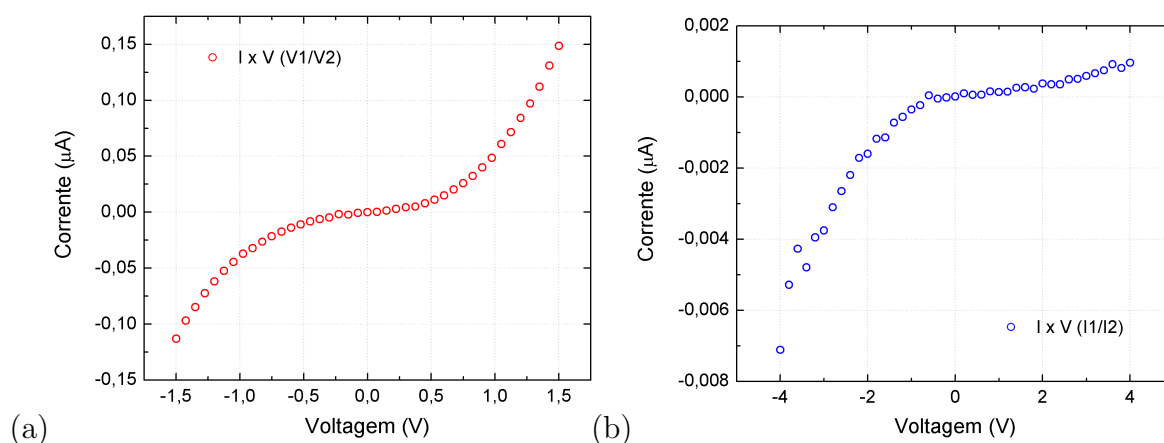


Figura 5.32: Curvas $I \times V$ obtida na amostra preparada para ser uma válvula de spin (ver Figura 5.31). (a) Curva obtida entre os eletros de NiFe apresentando barreira para voltagens positivas e negativas; (b) Curva obtida entre os eletrodos de Ti/Au mostrando uma alta barreira a passagem da corrente.

Outra medida na geometria falso quatro pontas foi feita na amostra apresentada na Figura 5.33a. A amostra contém apenas dois contatos no nanofio de ZnO um de Ti/Au e o segundo de NiFe. Aplicando a corrente e medindo a tensão entre estes eletrodos foi obtida a curva $I \times V$ mostrada na Figura 5.33b. A curva apresenta um comportamento linear, isso implica que obtivemos um contato ôhmico entre a camada de Ti/Au (140 nm/60 nm) e o nanofio de ZnO assim como na *interface* NiFe/ZnO. A partir do ajuste linear da curva foi obtido o valor da resistência do nanofio $R = 100 \text{ k}\Omega$ e a resistividade calculada foi de $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Este valor condiz com valores de resistividade encontrados na literatura para nanofios de ZnO, e é considerado um baixo valor de resistividade [95].

Neste trabalho a caracterização elétrica dos nanofios de ZnO segue com medidas de resistência (R) por temperatura (T). Para tal foi utilizado um criostato de ciclo fechado de Hélio que resfria até 6,5 K e o nanovoltímetro Keithley 6221 acoplado ao 2182A no modo delta de medida (para mais detalhes ver seção 4.5).

Uma curva $R \times T$ obtida na amostra apresentada na Figura 5.33 numa configuração de falso quatro pontas é mostrada na Figura 5.34. A medida foi feita no intervalo de 15 K a 295 K, a resistência apresenta um comportamento crescente com a diminuição da temperatura. A dependência da resistência com a temperatura em nanofios de ZnO é

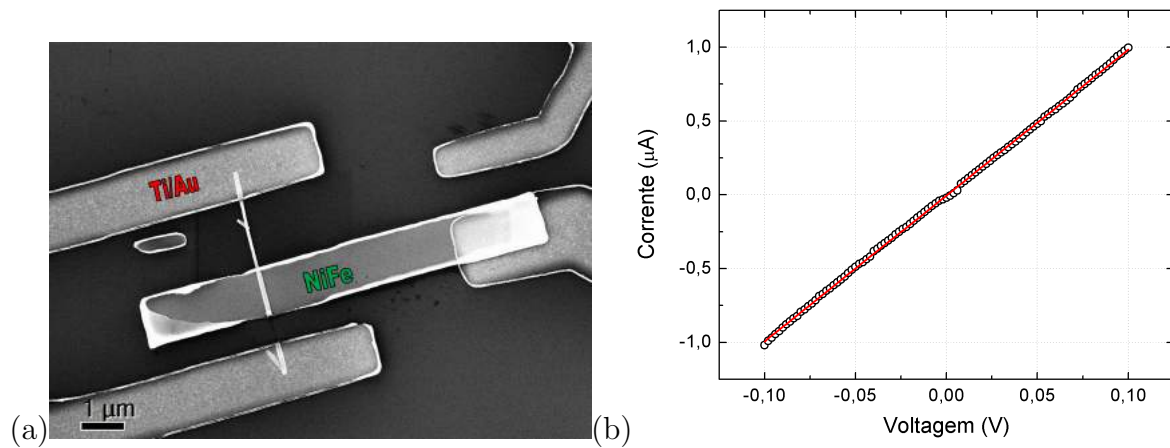


Figura 5.33: (a) Imagem MEV de uma amostra que consiste de um nanofio de ZnO com dois eletrodos de contato um de Ti/Au e outro de Py. (b) Curva $I \times V$ correspondente medida na configuração falso quatro pontas apresentando comportamento linear a passagem da corrente.

comumente descrita por modelos segundo os quais a resistividade aumenta com a diminuição da temperatura [96]. No intervalo de 95 K a 165 K as medidas flutuam. É comum não conseguir medir a resistência nesse intervalo de temperatura, provavelmente, devido a algum efeito térmico o contato é perdido e depois volta a funcionar.

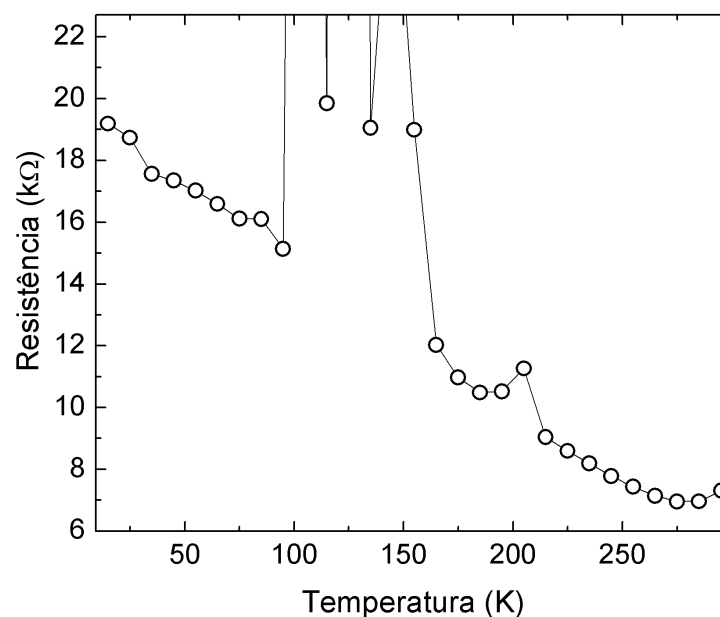


Figura 5.34: Curva de resistência por temperatura ($R \times T$) obtida em um nanofio de ZnO com um eletrodo de NiFe (140 nm) e outro eletrodo de Ti/Au (140 nm/60 nm) numa geometria falso quatro pontas.

O ajuste final no processo de preparação de amostra foi o aumento da espessura da camada de Ti, a partir do qual foi possível estabelecer um contato ôhmico com o nanofio

de ZnO. Além disso, foi observado que a *interface* ZnO/NiFe pode apresentar transporte elétrico livre de barreira. Na literatura são raros os estudos sobre transporte elétrico através da *interface* ZnO/NiFe.

Para finalizar este capítulo dos resultados obtidos a partir da eletrodeposição de ZnO um pequeno resumo. O estudo da junção Ni/ZnO na forma de filmes crescidos por eletrodeposição é raro na literatura, portanto estes resultados vêm contribuir muito numa possível publicação. Apresentamos resultados de ZnO eletrodepositado na forma de filmes e nanofios com a mesma técnica, utilizando os mesmos parâmetros. Boas contribuições podem vir da comparação sistemática das medidas de transporte em filmes e nanofios. Agora esse estudo é possível pois o presente trabalho traz etapas muito claras de como obter amostras para medidas de transporte eletrônico tanto em filmes como em nanofios de ZnO obtidos por eletrodeposição. Inclusive estudar e comparar os fenômenos de transporte elétrico numa junção com materiais magnéticos.

Capítulo 6

Resultados: Nanofios de GaInP

Serão apresentados neste capítulo os resultados sobre o crescimento de nanofios de GaInP pela técnica de deposição química a vapor organometálico (MOCVD) sem utilização de um catalisador intencional e utilizando um pó de InP como fonte dos elementos In e P. Esses resultados foram publicados na revista *Journal Crystal Growth* [19]. Os nanofios foram produzidos em colaboração com o professor Marco Sacillot do departamento de física da Universidade Federal de Pernambuco.

6.1 Técnica de Crescimento MOCVD/CVD

A técnica para crescimento de nanofios de GaInP aqui proposta se baseia no transporte do organometálico (OM) trietilgálio (TEGa) na fase de vapor, que é carregado pelo gás N_2 para o substrato de Si. O TEGa reage com a pressão de vapor do pó de (In, P) produzindo os nanofios [97, 98]. Dado que a fonte de Ga é um OM podemos dizer que é uma técnica MOCVD. No entanto, a fonte do In e do P é a pressão de vapor originada da evaporação do pó de InP, e, por isso, é também um processo de deposição química a vapor (*Chemical vapor deposition*, CVD). Assim, a técnica de deposição proposta é considerada um técnica MOCVD/CVD.

Os nanofios foram crescidos num equipamento MOCVD feito artesanalmente, ou seja, não comercial, equipado com TEGa (1 *sccm*, do inglês, *standard cubic centimeters per minute*) como fonte de Ga [99]. A temperatura de crescimento (550°C - 700°C e a pressão no reator (70 – 740 Torr) foram os principais parâmetros usados no processo de crescimento do nanofio, principalmente, para definir a quantidade de In ou Ga na liga

(Ga,In)P.

A técnica consiste, basicamente, em espalhar pó de InP sobre um substrato de Si que é, então, colocado em um reator de quartzo horizontal. Lâmpadas de infravermelho são usadas para aquecer o reator de quartzo e, por conseguinte aquecem o substrato de Si contendo pó de InP. O gás portador utilizado é o nitrogênio que passa por um cilindro contendo o OM TEGa (a -15°C) para produzir o vapor precursor do Ga. Então, esse vapor chega a câmara do reator e atinge o substrato onde reage com o vapor dos átomos de In e P. O processo dura de 10 a 30 minutos. Os nanofios crescem ao redor do pó de InP, como esperado, mas também nas laterais do substrato. Mesmo entre os substrato, onde não contém pó de InP são crescidos nanofios. Isso ocorre por causa do transporte térmico de vapor dos elementos químicos no método CVD, que com as condições usadas aqui é cerca de poucos centímetros [97,100]. A Figura 6.1a mostra uma foto do preceptor com oito pedaços de silício imediatamente após uma etapa de crescimento de nanofios de GaInP. Na Figura 6.1b apenas uma aproximação da primeira foto na qual é possível ver, em mais detalhes, o pó de InP colocado sobre o substrato de Si e, em amarelo, as regiões do substrato com maior densidade de nanofios.

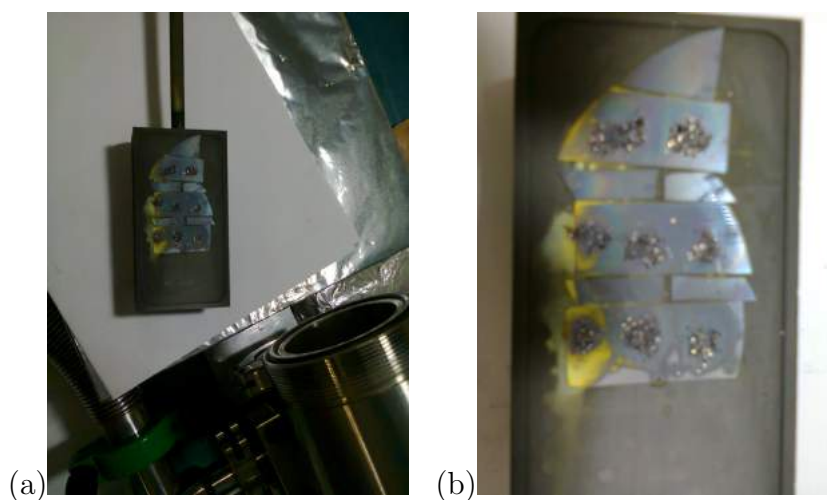


Figura 6.1: (a) Foto do preceptor do MOCVD com oito pedaços de silício nos quais foram crescidos nanofios de GaInP. (b) Uma aproximação da primeira imagem mostrando em detalhes o pó de InP colocado sobre o Si e, em amarelo, regiões com maior densidade de nanofios.

Um esquema ilustrativo da técnica e do produto de um crescimento é mostrado na Figura 6.2. À esquerda, um esquema do reator de quartzo aquecido por lâmpadas de

infravermelho, dentro do reator o preceptor com dois substratos de silício, um deles contendo o pó de InP e outro não, a seta azul indica a entrada do vapor precursor de Ga ($N_2 + TEGa$). À direita um esquema do substrato de Si em detalhes após o processo de crescimento, ilustrando o pó de InP colocado sobre o substrato, em vermelho, e os diferentes tipo de fios crescidos: (a) nanofios retos na forma de galhos; (b) na forma de novelo de lã e (c) nanofios retos crescidos na borda do substrato.

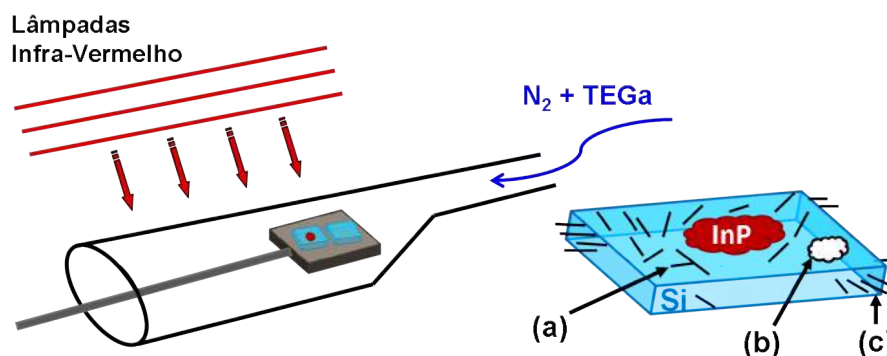


Figura 6.2: Esquema ilustrativo e simplificado da técnica MOCVD utilizada neste trabalho para crescer nanofios de GaInP. À esquerda, o reator de quartzo aquecido por lâmpadas de infravermelho, dentro do reator o preceptor contendo dois substratos de Si, um deles contendo pó de InP, a seta em azul indica a entrada do N_2 contendo o TEGa. À direita um esquema do substrato de Si após o processo de crescimento, ilustrando o pó de InP, em vermelho, e os tipos de nanofios obtidos (a) nanofios retos na forma de galho; (b) nanofios na forma de novelo de lã e (c) nanofios retos crescidos na borda do substrato.

A Figura 6.3 mostra imagens MEV das estruturas obtidas, exemplificando, os tipos enumerados no esquema da Figura 6.2: nanofios retos na forma de galhos (Fig. 6.3a); nanofios em novelo de lã (Fig. 6.3b) e nanofios retos crescidos na borda do substrato (Fig. 6.3c).

Os nanofios de GaInP analisados neste trabalho foram crescidos em duas etapas, uma primeira etapa de 3 minutos a 550°C e pressão do reator de 740 Torr, igual para os dois tipos de crescimento. E uma segunda etapa de 15 minutos a 700°C sendo a pressão 740Torr para um tipo de crescimento e 70 Torr para um segundo tipo de crescimento. A primeira etapa é utilizada no início de todos os crescimentos porque se observou com a experiência que estes parâmetros iniciais levam ao crescimento de uma maior quantidade de fios. Então, pressão no reator na segunda etapa de crescimento define os dois tipos de amostras as quais iremos nos referir como nanofios crescidos a 740Torr e nanofios crescidos

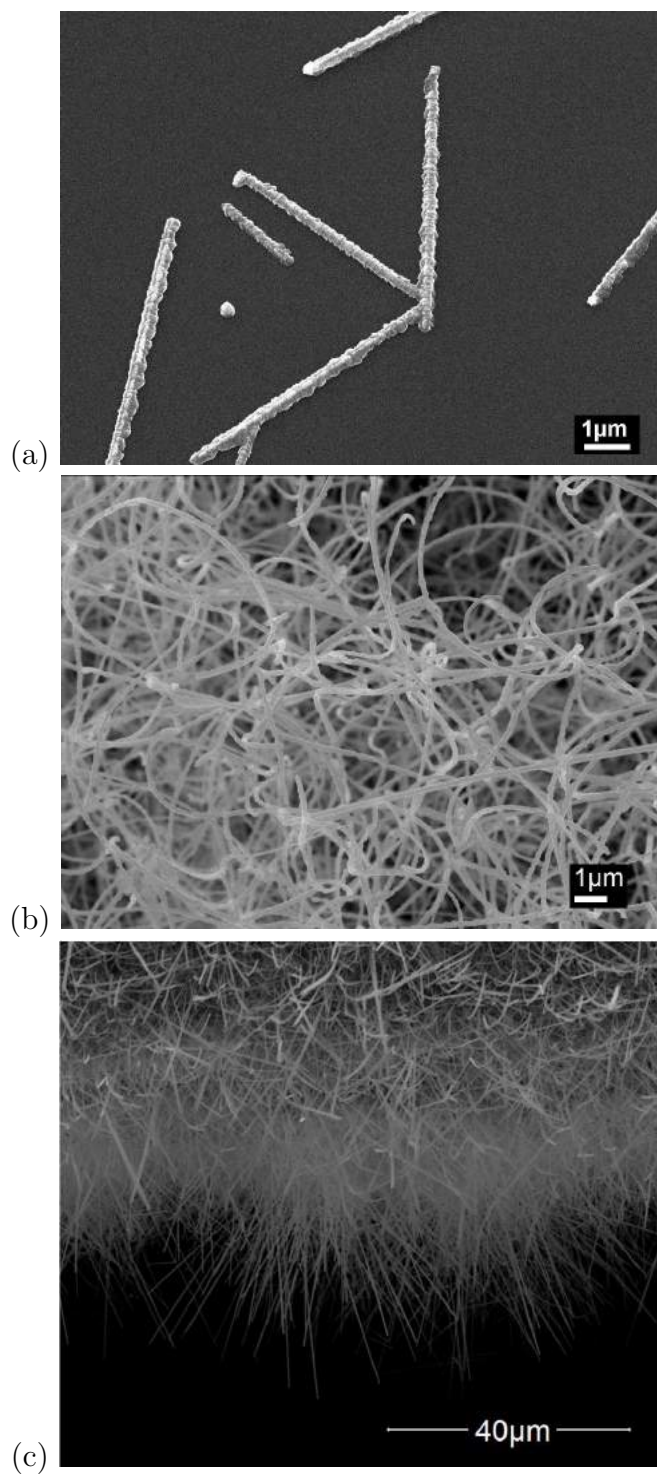


Figura 6.3: Imagens MEV de nanofios crescidos em diferentes lugares do substrato (ver Figura 6.2). (a) Nanofios retos e na forma de galhos, (b) nanofios na forma de novelo de lã e (c) nanofios retos.

a 70Torr.

6.2 Mecanismo de Crescimento

MOCVD é uma técnica muito usada no crescimento de nanofios de GaInP, em geral, no modo de crescimento assistido por partícula [6, 10, 101, 102]. No entanto, crescimentos sem uso de catalisadores são de grande interesse, pois não há contaminação dos nanofios crescidos pela semente catalisadora [12, 13]. O método utilizado neste trabalho não utiliza nenhum catalisador intencional.

Considerando o método proposto aqui, o ponto de partida para o crescimento dos nanofios de GaInP é dado pelo aquecimento do reator, que leva o pó de InP a evaporar e formar um vapor de In e P. Ao mesmo tempo, a pirólise das moléculas organometálicas produzem Ga metálico que é depositado sobre o substrato. Da interação das moléculas de Ga, In e P com o substrato inicia-se processo de crescimento dos nanofios [17, 99, 103].

Em relação à taxa de fluxo TEGa, foram feitos alguns experimentos, aumentando a sua pressão parcial de 1 a 3 sccm (do inglês, *standard cubic centimeters per minute*). O resultado principal é o aumento da taxa de crescimento de nanofios e da sua densidade na superfície do substrato. Isso indica que a espécie organometálica é uma das principais candidatas a servirem de ponto de partida para o sítio de nucleação dos nanofios. Além disso, não podemos descartar a presença de espécies de In que iniciam a sua evaporação a temperaturas próximas de 350°C e pode se associar a espécies de Ga para ajudar no crescimento do nanofio.

Com o objetivo de investigar a nucleação e/ou o mecanismo de crescimento dos nanofios foram feitas imagens MEV, STEM e análises MET/EDS buscando possíveis regiões com diferente composição e/ou morfologia que indicasse a presença de algum catalisador no processo de crescimento dos nanofios de GaInP. Comumente foi encontrada uma região com maior volume na parte do nanofio que fica em contato com o silício, a qual vamos nos referir aqui como região da cabeça do nanofio. As imagens mostradas em Fig. 6.4a e Fig. 6.4b destacam essa região do nanofio através de imagens MEV e MET, respectivamente. Outras imagens MET destacando cabeças de nanofio crescidos a 70 Torr são mostradas na Fig. 6.5a e na Fig. 6.5b. A Figura 6.5c é um aumento da Fig. 6.5a destacando o início da cabeça do nanofio.

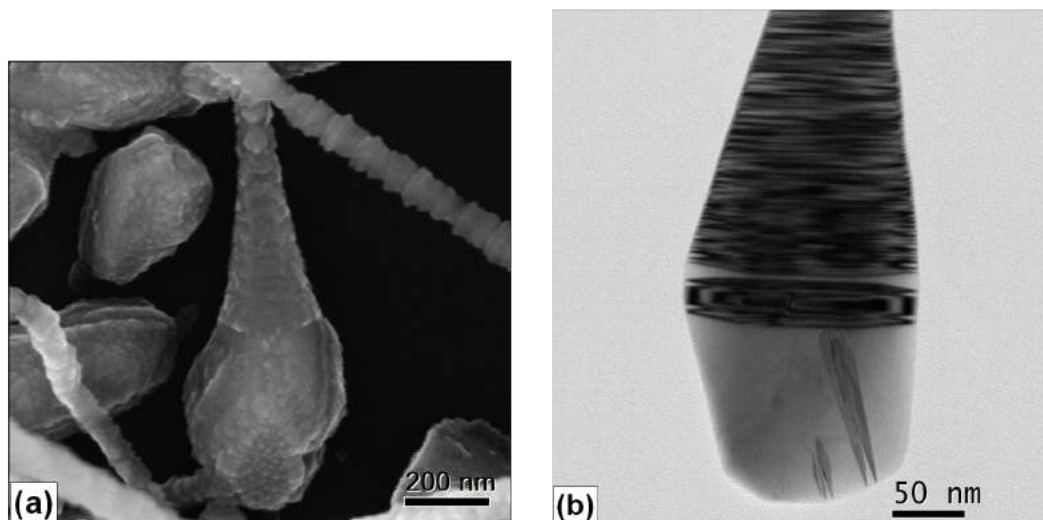


Figura 6.4: Imagens destacando a região mais alargada no início dos nanofios de GaInP. (a) Imagem MEV; (b) Imagem MET.

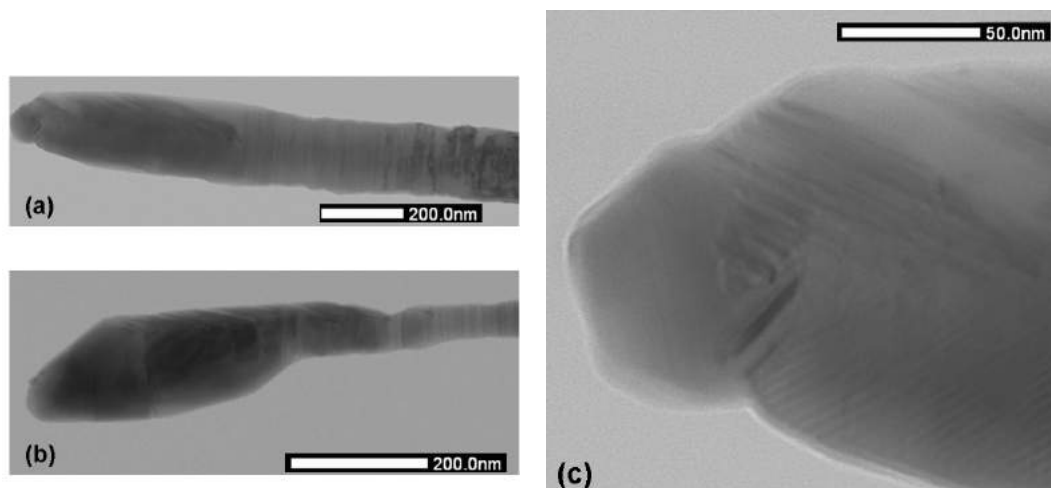


Figura 6.5: Imagens MET de nanofios apresentando uma ponta com uma cabeça comumente encontrada nos nanofios.

A composição química dessa região da cabeça do nanofio foi analisada através de EDS/MET pontuais. A Figura 6.6 apresenta uma imagem STEM (imagem obtidas no modo varredura do MET) indicando os pontos onde foi feita cada aquisição. A imagem é acompanhada de um gráfico mostrando a porcentagem de Ga, In e P em cada ponto. É possível observar que do *ponto1* para os demais pontos há uma queda na porcentagem de In e Ga e um aumento na porcentagem de P.

A Figura 6.7 mostra uma análise EDS em um nanofio crescido a 70 Torr. Duas imagens STEM são mostradas, a primeira é um aumento da segunda destacando região

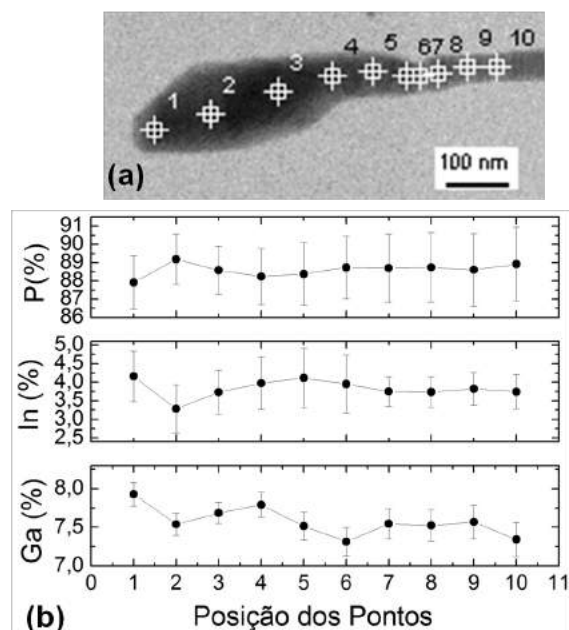


Figura 6.6: Resultado EDS/MET para um nanofio de GaInP crescido a 70 Torr. (a) Imagem STEM do nanofio indicando os dez pontos onde foram coletados os dados. (b) Gráfico mostrando a porcentagem de Ga, In e P em cada um dos dez pontos.

da cabeça. Os dados percentuais de Ga, In e P são apresentados no gráfico da Fig.6.7c.

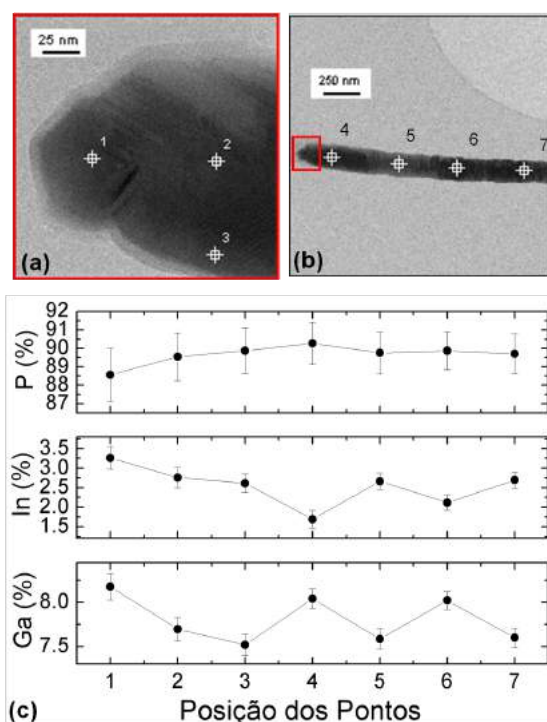


Figura 6.7: Resultado EDS/MET em um nanofio de GaInP crescido a 70 Torr. Imagem STEM indicando (a) três pontos na região da cabeça em (b) mais quatro pontos de coleta. (c) Gráfico mostrando a porcentagem de Ga, In e P em cada um dos pontos.

Essa mesma estrutura mais larga na ponta do nanofio que estamos chamando de cabeça também foi observada nos nanofios crescidos a 740 Torr. Como esperado, afinal nos três primeiros minutos de crescimento são usados os mesmos parâmetros. A Figura 6.8 apresenta duas imagens de nanofios crescidos a 740 Torr que também apresentam cabeça numa das pontas.

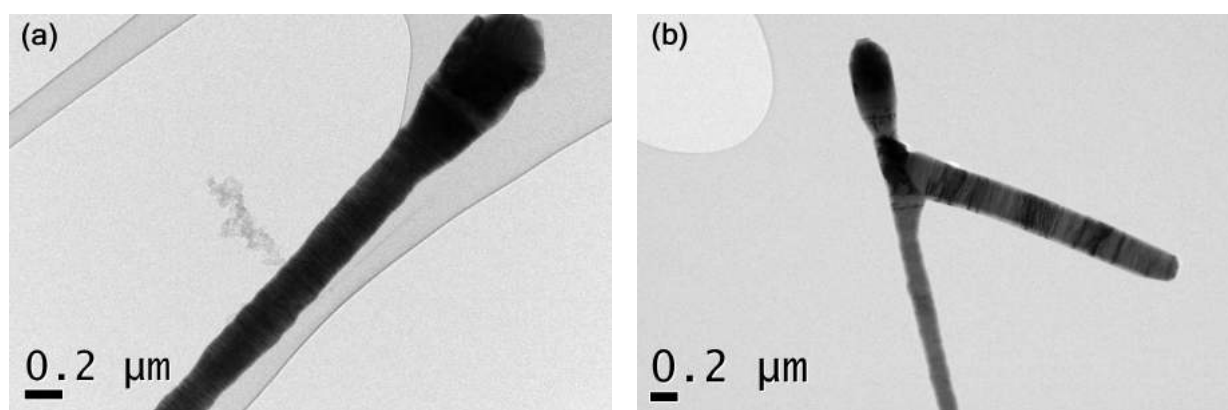


Figura 6.8: Imagens MET de nanofios crescidos a 740 Torr apresentando uma ponta com uma cabeça comumente encontrada nos nanofios.

Também foram feitas análises EDS em nanofios crescidos a 740 Torr. A Figura 6.9a apresenta uma imagem STEM indicando três pontos onde foram coletados os dados EDS. Os resultados são apresentados no gráfico na Figura 6.9b. O *ponto1* é na cabeça do nanofio apresenta uma maior quantidade de In que decresce ao longo do fio.

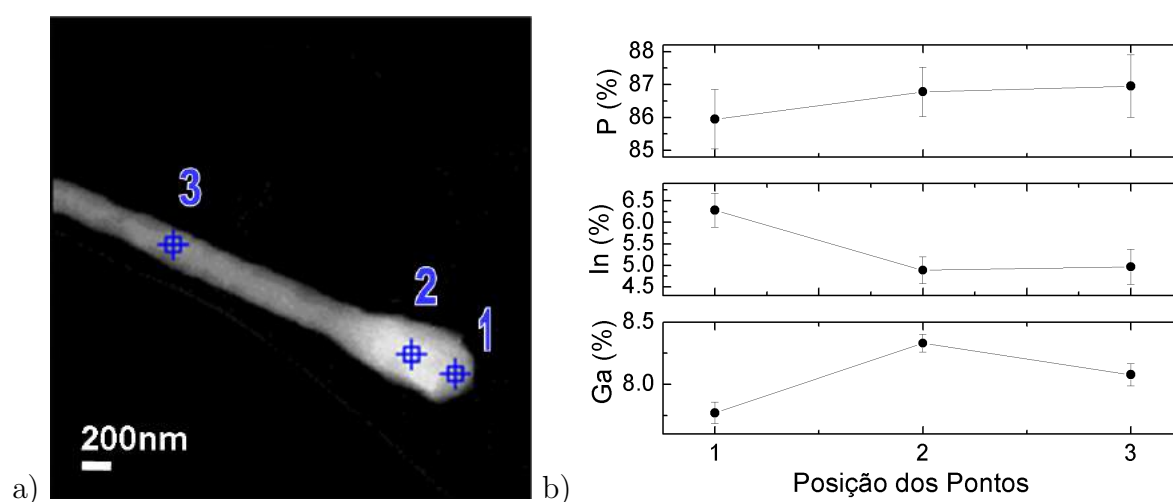


Figura 6.9: Resultado EDS/MET para um nanofio de GaInP crescido a 740 Torr. (a) Imagem STEM do nanofio indicando três pontos onde foram coletados os dados. (b) Gráfico mostrando a porcentagem de Ga, In e P em cada um dos pontos.)

As análises EDS/MET na cabeça dos nanofios indicam uma maior concentração de In na cabeça do nanofio quando comparado com o prolongamento. Além disso, o aumento do In é acompanhado da diminuição do P. Mas essa alteração é muito pequena e não indica necessariamente que há uma nucleação a partir do In.

Os nanofios analisados no MET não são analisados direto no substrato onde foram crescidos. Na preparação das amostras para as análises MET um pedaço de, aproximadamente, $3 \times 3 \text{ mm}$ do substrato de Si com os nanofios crescidos é clivado e colocado em um *ependorf* com $0,5 \text{ ml}$ de álcool isopropílico, que por sua vez é levado a um banho ultrasônico por 20 minutos. Dessa forma é obtida uma solução de nanofios que é gotejada em uma redinha de cobre própria para MET.

Os nanofios foram analisados por EDS/MET e, em geral, nenhum catalisador ou diferentes composições foram encontradas nas pontas dos nanofios. No entanto, foram encontradas esferas, predominantemente, de Ga e In separadas dos nanofios como a mostrada na Figura 6.10a. Neste EDS pontual a porcentagem atômica foi de, aproximadamente, Ga 69%, In 21% e P 10%. Raramente, mas foi também encontrada a esfera de GaIn agregada a ponta do nanofio como mostra a Figura 6.10b. Neste caso o resultado EDS foi de, aproximadamente, 68%In and 32%Ga. Essas análises reforçam a indicação de que o In se associa ao Ga para participar da fase de nucleação dos nanofios.

6.3 Morfologia dos Nanofios

A morfologia dos nanofios crescidos foram analisados através de um mapeamento MEV. Ou seja, com os nanofios ainda no silício onde foram crescidos foi registrado através de imagens MEV os tipos de nanofios com diferentes morfologias.

Nas amostras crescidas a 70 Torr foram encontrados, principalmente, três tipos de nanofios que estão esquematizados na Figura 6.11(a): (i) nanofios curvos que alteram entre liso/rugoso/liso (Fig. 6.11(b)); (ii) nanofios retos que alternam a morfologia entre liso/rugoso/liso; (iii) nanofios lisos. Os diâmetros dos nanofios variam de 40 nm até 500 nm .

Nas amostras crescidas a 740 Torr foram observados três tipos de nanofios: (i) nanofios que crescem na forma de novelos de lã, em geral lisos e com diâmetro constante (ver Fig.

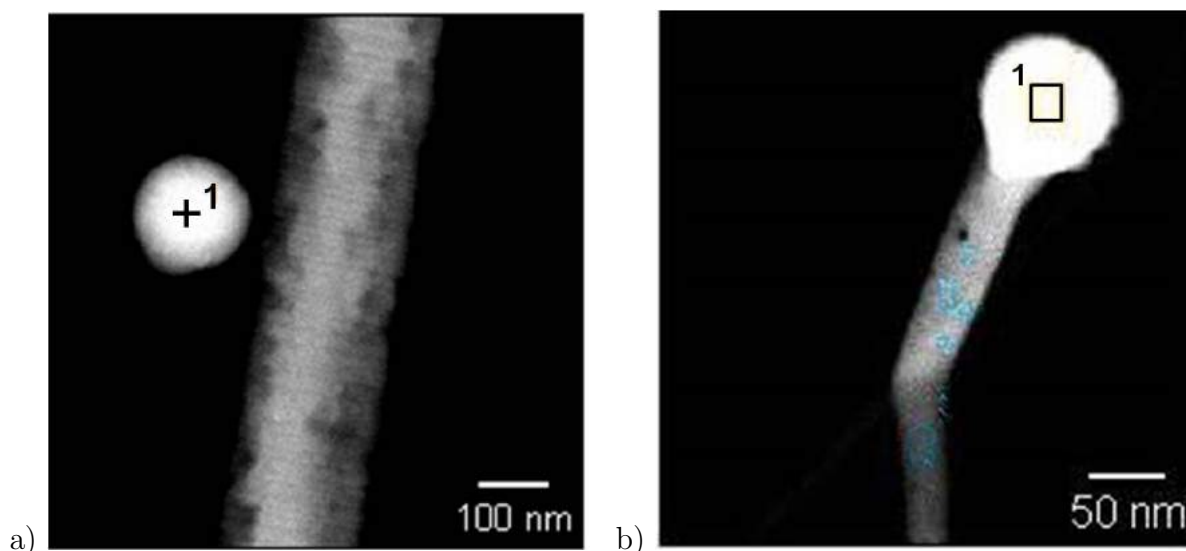


Figura 6.10: (a) Imagem STEM indicando o EDS pontual de uma esfera predominantemente de Ga e In separada do nanofio. A porcentagem atômica foi de aproximadamente 10% P, In 21% e Ga 69%. (b) Imagem STEM de uma esfera de GaIn agredada ao nanofio the nanowire. The atomic percentage was approximately 68%In and 32%Ga.

6.12a e b); (ii) nanofios retos podendo apresentar angulações e pequenas oscilações no diâmetro (ver Fig. 6.12c e d) e (iii) nanofios retos e lisos (ver Fig. 6.12d e e). Estes nanofios apresentam diâmetro entre 20 nm e 200 nm.

Uma imagem MET de um típico nanofio reto crescido a 740 Torr é mostrada na Figura 6.13a. Um aumento das regiões do prolongamento do fio e da cabeça são mostradas nas Figuras 6.13b e c, respectivamente. O nanofio apresenta maclas da ordem de nanômetros ao longo do fio.

Como é possível notar através das imagens MEV os dois tipos de crescimento (70 e 740 Torr) permitem a formação de uma grande quantidade de nanofios. Mas fica claro também que para um mesmo tempo de crescimento são obtidos uma maior quantidade de nanofios no crescimento a 70 Torr do que no crescimento a 740 Torr. Não necessariamente fios maiores, apenas em maior quantidade.

6.4 Composição Química

A composição química dos nanofios foi, primeiro, estudada através de medidas de difração de raio-X. A geometria utilizada foi a de incidência razante (do inglês, *grazing incidence*), no qual a incidência do feixe é feita com um ângulo fixo a baixos ângulos [104].

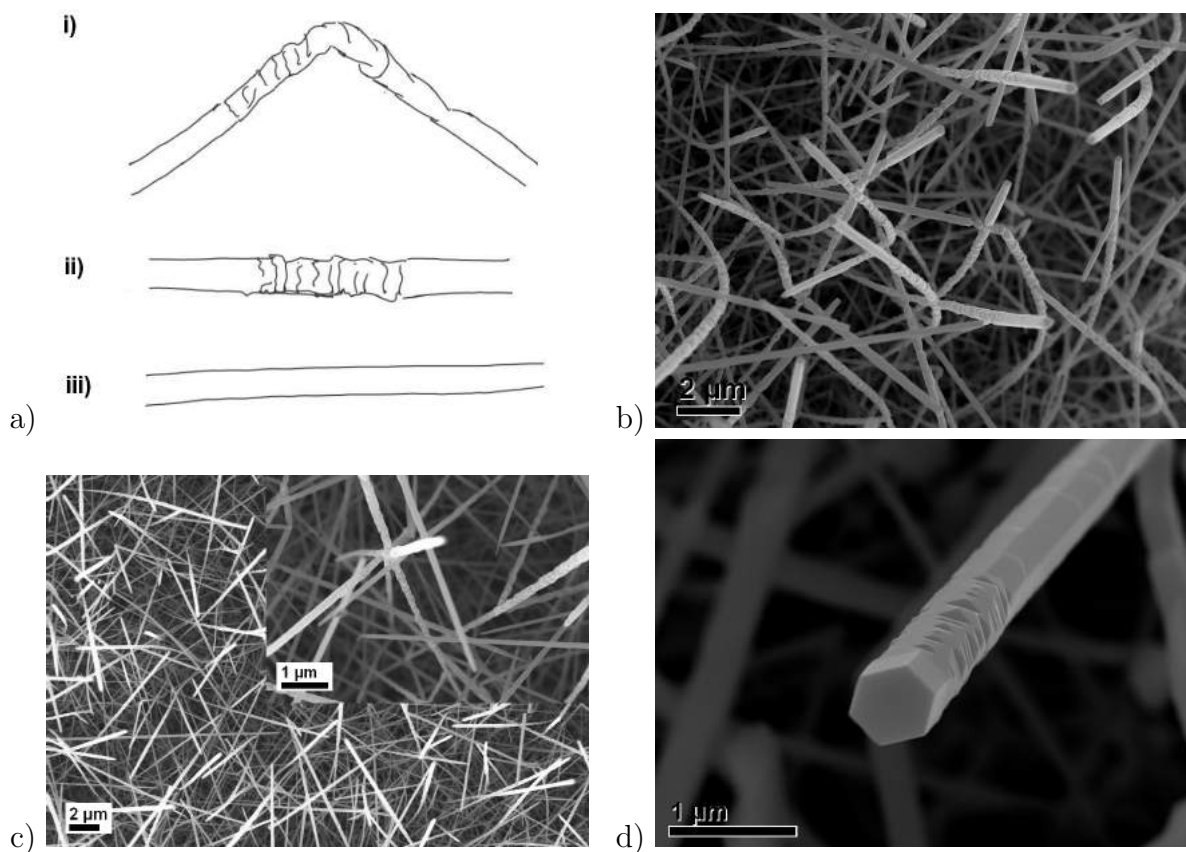


Figura 6.11: (a) Esquema mostrando três tipos de nanofios encontrados nas amostras crescidas a 70 Torr. (b)/(i) Nanofios curvos que alternam a morfologia: lisa/rugosa/lisa; (c)/(ii) nanofios curvos que alternam a morfologia: lisa/rugosa/lisa. (d)/(iii) nanofios lisos e retos

Esse método foi escolhido para evitar sinais de alta intensidade oriundos do substrato de silício. As medidas foram feitas nas amostras como crescidas, ou seja, no silício com nanofios crescidos.

Vários difratogramas com diferentes ângulos de incidência e *step* foram obtidos em amostras crescidas a 70 Torr e a 740 Torr. No entanto, não foi observada diferença significativa entre os padrões de difração. A Figura 6.14a mostra típicos difratogramas de raio-X obtidos nas amostras crescidas a 70 Torr e 740 Torr. O ângulo de incidência utilizado foi 1 grau e o *step* 0,005. Os picos identificados em vermelho são referentes a ficha do GaP, em azul as posições referentes a ficha do $Ga_{0,5}In_{0,5}P$. O parâmetro de rede foi calculado a partir dos três picos mais intensos obtidos por ajuste de uma curva *Voigt* (soma de gaussiana e uma lorentziana) que se ajustou melhor aos dados do que uma simples gaussiana. O parâmetro de rede encontrado foi de $5,454 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Na Figura

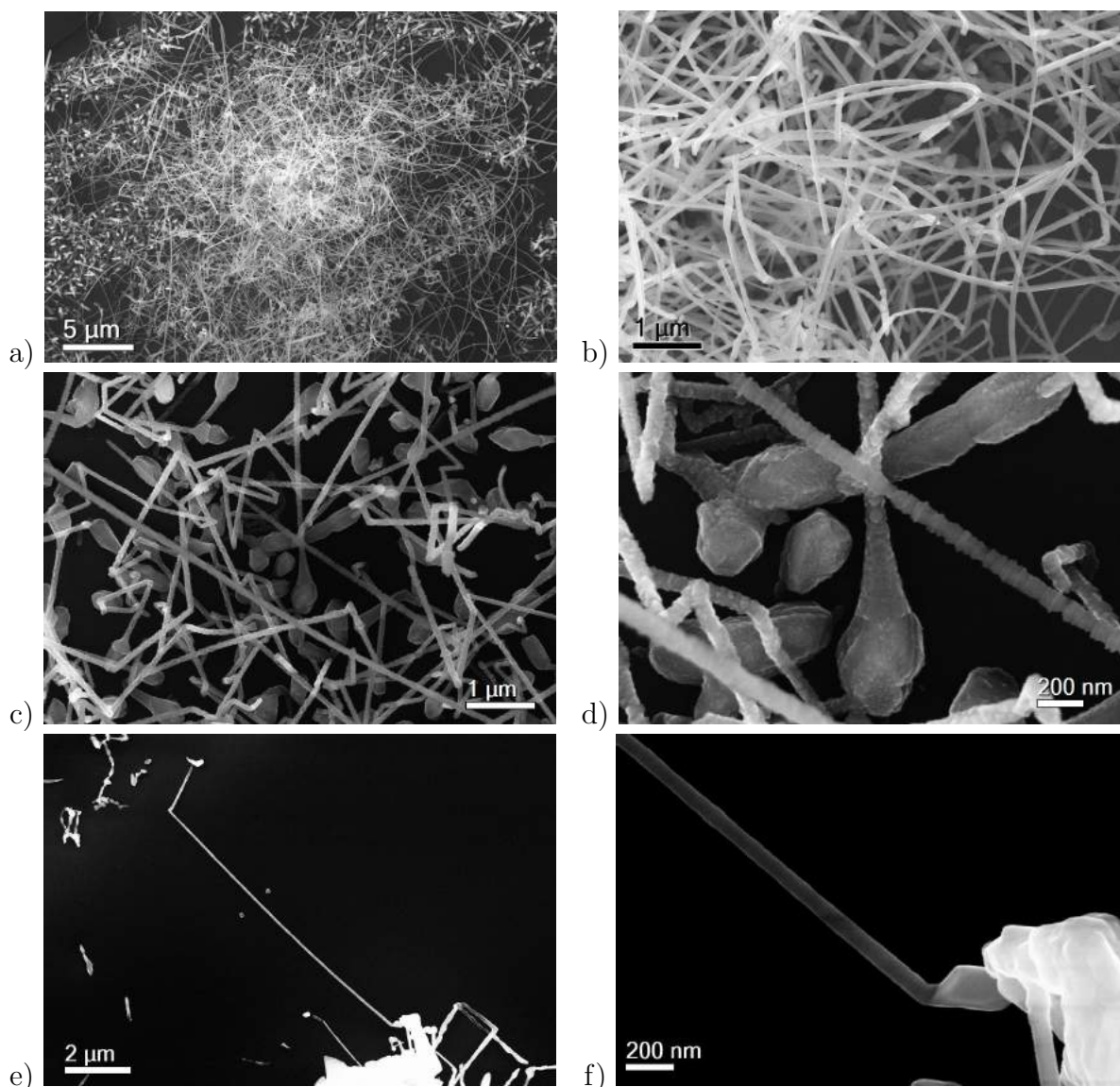


Figura 6.12: Imagens MEV mostrando três tipos de nanofios encontrados nas amostras crescidas a 740 Torr. (a) e (b) Nanofios em novelo de lã. (c) e (d) fios retos com angulações e pequena oscilação no diâmetro. (e) e (f) nanofios lisos e retos

6.14(b) um *zoom* do segundo pico mais intenso para melhor visualização da identificação dos picos e do ajuste.

A partir da comparação dos difratogramas não foi possível detectar a presença do In nos nanofios. E, portanto, uma diferença entre as amostras crescidas a 70 Torr e 740 Torr também não foi detectada. Isso ocorreu provavelmente porque esta análise é feita em toda a área do substrato e as amostras não apresentam um comportamento homogêneo em todo o substrato. Um dos motivos para não homogeneidade é a distância em relação ao pó de InP colocado sobre o substrato. Outro motivo pode ser a diferença de temperatura

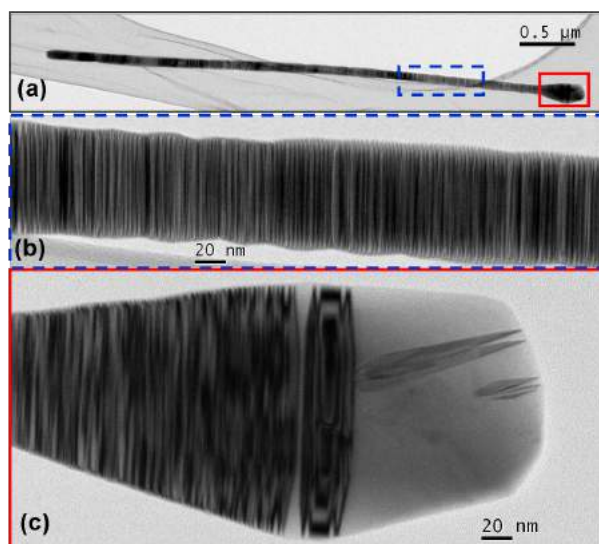


Figura 6.13: (a) Imagem MET de nanofio crescido a 740 Torr. (b) Aumento da região do prolongamento e da (c) cabeça do nanofio.

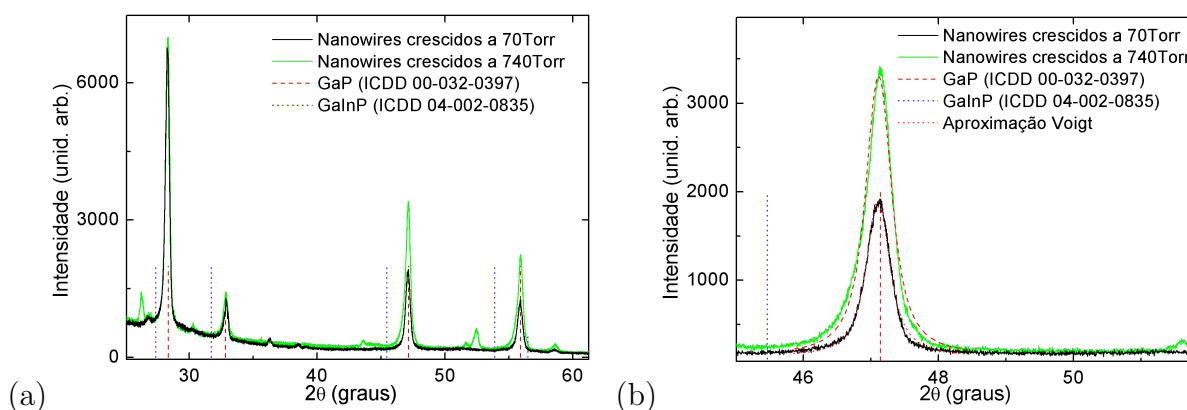
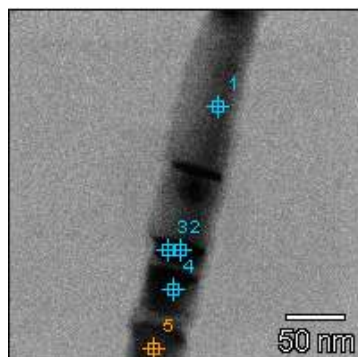


Figura 6.14: (a) Difratogramas de raio-X obtidos pelo método *grazing incidence* em amostras crescidas a 70Torr e 740Torr. As linhas verticais indicam os valores da base de dados ICDD para os três principais picos de difração do GaP (em vermelho) e GaInP (em azul).

entre regiões do substrato.

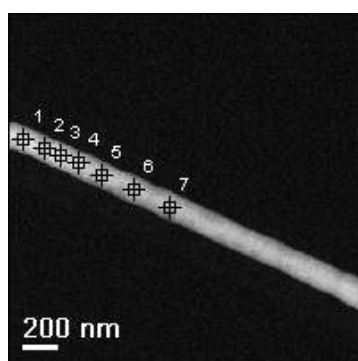
Continuando estudo da composição química passamos a analisar fios individuais através de medidas EDS no MET. Como esperado foi identificada a presença de Ga, In e P nos nanofios. A Figura 6.15 mostra a imagem de um nanofio de $Ga_{1-x}In_xP$ crescido a 70 Torr. Foram coletados dados em cinco posições e os respectivos valores são mostrados na tabela ao lado. A quantidade de In indicado por x é um valor entre 0 e 1 que representa a quantidade percentual de In complementar a quantidade de Ga($1 - x$). Segundo esta análise o percentual médio de In nos nanofios crescidos a 70 Torr é de 0,08 com erro

médio de 0,04. Da mesma forma são mostrados na Figura 6.16 os resultados de medidas EDS para um nanofio de $Ga_{1-x}In_xP$ crescido a 740 Torr. O percentual médio de In neste caso é de 0,28 com erro médio de 0,04.



Pontos	x	Δx
1	0,04	0,07
2	0,12	0,06
3	0,06	0,03
4	0,05	0,03
5	0,14	0,03

Figura 6.15: À esquerda, imagem STEM para uma típica análise EDS/MET de um nanofio de $Ga_{1-x}In_xP$ crescido a 70 Torr. Os dados foram coletados para as cinco posições indicadas. A tabela, à direita, mostra a quantidade de In em cada posição e os respectivos erros Δx .



Pontos	x	Δx
1	0,30	0,05
2	0,23	0,03
3	0,39	0,05
4	0,24	0,03
5	0,23	0,03
6	0,29	0,06
7	0,28	0,06

Figura 6.16: À esquerda, imagem STEM para uma típica análise EDS/MET de um nanofio de $Ga_{1-x}In_xP$ crescido a 740 Torr. Os dados foram coletados para as sete posições indicadas. A tabela, à direita, mostra a quantidade de In em cada posição e os respectivos erros Δx .

Assim, com a análise EDS foi possível observar uma diferença significativa na quantidade de In entre os nanofios crescidos a 70 Torr e 740 Torr. Como esperado a menor pressão levou a menor e quase insignificante quantidade de In incorporada ao nanofio.

6.5 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina dos nanofios de GaInP crescidos por MOCVD foi analisada por várias ferramentas MET, extração de padrões de difração, mapeamento por nanodifração e/ou por imagens de alta resolução (HRTEM).

Uma imagem MET de um nanofio crescido a 70 Torr é mostrado na Figura 6.17a. O respectivo padrão de difração obtido no centro do nanofio é mostrado na Fig.6.17b.

O padrão de difração foi identificado como GaP com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e eixo de zona (eixo paralelo ao eixo óptico do microscópio) $\mathbf{B} = [011]$. Os spots duplos que aparecem no padrão de difração revelam a presença de maclas ao longo do nanofio. As maclas são muito comuns em nanofio semicondutores III-V [15,40,41,105,106].

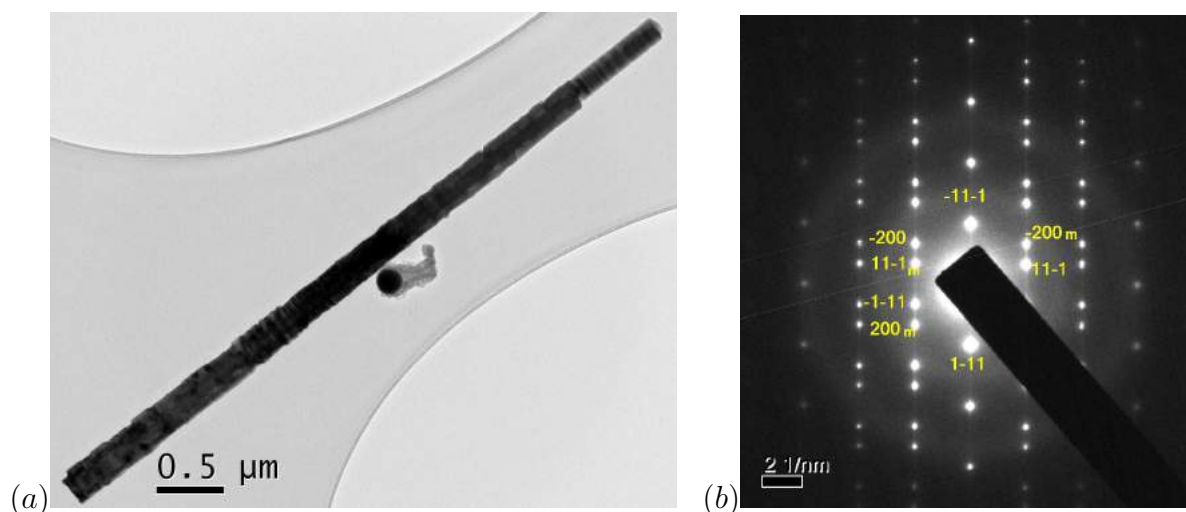


Figura 6.17: (a) Imagem de MET de um nanofio crescido a 70 Torr. Em (b) o respectivo padrão de difração indexado como GaP com estrutura CFC e eixo de zona $\mathbf{B} = [011]$ apresentando spots relativos as maclas identificados com a letra "m".

Para uma análise mais detalhadas das maclas foi feito um mapeamento por nanodifração. O equipamento utilizado para esta análise foi o MET Jeol 2100F equipado com um Nanomegas/ASTAR automatizado com o sistema Crystal Orientation Microscopy (ACOM). Para obtenção desses mapas o feixe de elétrons do MET é focado na amostra em uma *probe* da ordem de nanômetros que varre uma determinada região da amostra. Os mapas foram obtidos com uma *probe* de 1 nm e um *step* de 2 nm, o que foi suficiente para resolver as maclas como mostram os resultados na Figura 6.18. O mapa em (b) destaca a posição das células unitárias em duas maclas consecutivas em (c) são destacadas os vetores normais ao plano (111) ambos deixam evidente que há uma rotação da estrutura cristalina em relação ao eixo [111]. Assim a identificação dos mapas através de bancos de dados gerados a partir de fichas de GaP comprovou que os nanofios crescem na simetria CFC com a presença de maclas que rotacionam de 60° em torno da direção de crescimento [111].

Muitos nanofios crescidos à 740 Torr também tiveram a estrutura cristalina analisada

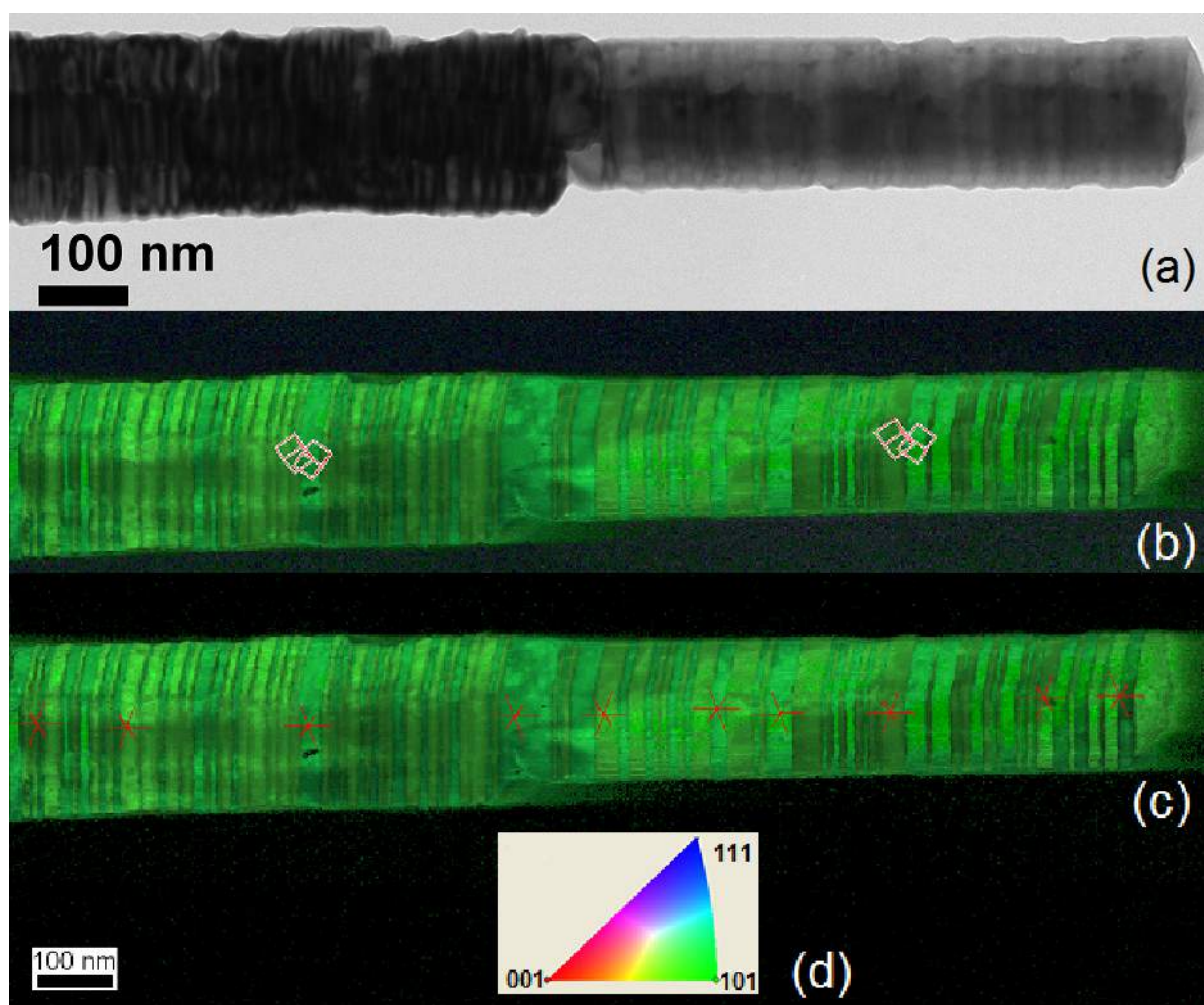


Figura 6.18: (a) Imagem MET de um nanofio de GaP. Os respectivos mapas por nanodifração onde são indicados (b) posição da célula unitária e (c) vetor normal ao plano (111). (d) Triângulo colorido de referência.

através de padrões de difração e imagens de alta resolução. Um resultado típico é mostrado na Figura 6.19. O nanofio mostrado na imagem MET da Fig.6.19a apresenta linhas claras e escuras que sugerem uma estrutura de maclas ao longo da direção de crescimento do cristal que é confirmada pela imagem de alta resolução do mesmo nanofio (ver Figura 6.20), na qual é possível ver maclas com aproximadamente 3 nm de espessura. Um padrão de difração adquirido no centro do nanofio é mostrado na Figura 6.19b. A indexação do padrão de difração é ambígua entre as estruturas wurtzita (WZ) e blenda de zinco (ZB) com eixos de zona $[2-1-10]$ e $[110]$, respectivamente. Os *spots* que aparecem aos pares representam as maclas em torno da direção $[111]$, o alongamento observado nesses spots pode ser interpretado como uma politípica estrutura WZ/ZB. Na imagem MET de alta

resolução mostrada na Figura 6.20 são destacadas as regiões WZ (linhas em amarelo) e ZB (linhas em vermelho) que confirma que os fios crescem em uma estrutura mista WZ/ZB. Este tipo de estrutura é comumente encontrado em nanofios semicondutores III-V [39–42].

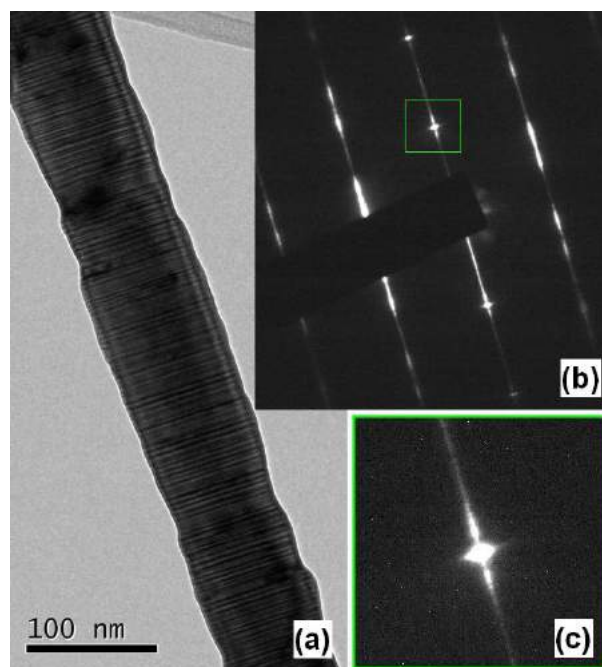


Figura 6.19: (a) Imagem MET de um típico nanofio crescido a 740 Torr com estrutura de malcas e (b) o respectivo padrão de difração obtido na região central do nanofio. O quadrado verde indica o zoom do spot $(-11-1)/(0002)$ spot mostrado em (c).

Como foi observado no resultado EDS apresentado na Figura 6.16 há uma variação da quantidade de In ao longo do nanofio. Esta variação também é sugerida pelo padrão de difração. O quadrado verde na Figura 6.19b destaca o spot de difração $(0002)_{WZ}/(-11-1)_{ZB}$. Neste spot não é esperado muito alongamento devido ao politipismo, pois as distâncias interplanares dos planos $(0002)_{WZ}$ e $(-11-1)_{ZB}$ são muito similares. Observando o aumento do spot mostrado na Figura 6.19c é possível ver outros *spots* menores que são limitados a cima e a baixo pelo espaçamento interplanar do GaP e do InP, respectivamente. Este pode ser um indicativo de que há ao longo do nanofio uma estrutura do tipo $Ga_{1-x}In_xP/Ga_{1-y}In_yP$ (com $x \neq y$).

As análises MET mostram que a 70 Torr crescem nanofios de GaP com estrutura cristalina CFC e a 740 Torr crescem nanofios de GaInP com uma estrutura mista WZ/ZB

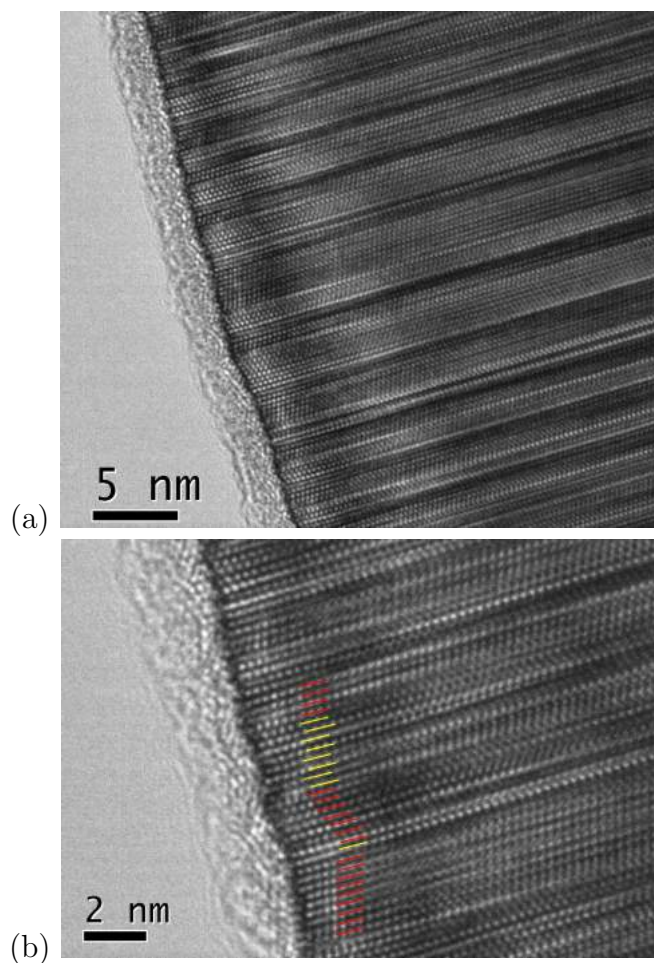


Figura 6.20: (a) Imagem de alta resolução mostrando a estrutura de um nanofio de GaInP com maclas em torno da direção [111]; (b) Imagem de alta resolução com maior aumento onde é possível observar a estrutura politípica WZ/ZB. Linhas vermelhas e amarelas destacam os planos atômicos da estrutura cristalina blenda de zinco e wurtzita, respectivamente. Ambas são imagens do nanofio mostrado na Figura 6.19.

como apenas como a estrutura zinco blende. Este resultado é esperado, pois é conhecido que maiores pressões levam a uma maior incorporação do In. Para materiais maciços não se espera a incorporação do In sob a pressão de 70 Torr ou menores, os pequenos valores encontrados pelo EDS provavelmente ocorrem porque estamos diante de um crescimento de nanoestruturas.

6.6 Transporte Elétrico Através dos Nanofios de GaInP

6.6.1 Produção dos Contatos Elétricos

O processo de produção dos contatos elétricos nos nanofios de GaInP para caracterização elétrica foi feito através de várias etapas incluindo nanolitografia por feixe de

elétrons, *sputtering* e tratamento de superfície. As etapas para obter um dispositivo para medidas elétricas nos nanofios de GaInP são detalhadas nos itens abaixo:

- i) Padronização, por nanolitografia eletrônica, de uma grade com marcações numeradas em um substrato de silício Si/SiO₂ (200 nm) Figura 6.21;
- ii) Os nanofios como crescidos são retirados do Si de forma a gerar uma solução de nanofios. Um pedaço de aproximadamente 3 × 3 mm de silício e nanofios é colocado dentro de um *ependorf* mergulhado em 0,5 ml de álcool isopropílico e agitado por 20 min num banho ultrassônico;
- iii) A solução de nanofios é gotejada no Si que já contém as marcações;
- iv) Utilizando o MEV do equipamento de nanolitografia são localizados cerca de 4 nanofios que têm suas posições XY marcadas;
- v) Resina positiva de 250 nm é colocado sobre o Si agora com as marcações e os nanofios já localizados;
- vi) Exposição e revelação dos contatos, seguido de tratamento térmico da resina: $T = 110^{\circ}\text{C}$ por 30 min num forno de convecção. Esta etapa é necessária para que a resina suporte *etching* químico em ácido;
- vii) *Etching* químico em ácido seguido de imediata inserção em vácuo no equipamento para *sputtering* onde é feito um plasma *etching* de argônio a uma potência 35 W durante 3 min, em seguida num vácuo de, aproximadamente, 8×10^{-8} é feita a deposição de um filme de Pt/Ti/Pt (25 nm/25 nm/25 nm) ou Ti/Au (20 nm/65 nm), os dois tipos de contato foram testado;
- viii) *Lift-off* em acetona. (Testado com e sem ultrassom. Rápido (cerca de 15min) e de um dia para o outro (mais comum));
- ix) Tratamento térmico em forno tubular em atmosfera de nitrogênio. Foram testadas temperaturas de 400 °C (tempo de 4 min, 8 min e 16 min) e 440 °C (tempo de 10 s, 4 min e 30 min); O objetivo do tratamento térmico no caso do eletrodo Pt/Ti/Pt

é difundir a Pt através do nanofio para diminuir a resistência de contato [66] e no caso do contato de Ti/Au simplesmente tentar diminuir a resistência de contato;

- x) Para finalizar o processo foram feitos contatos entre os *pads* da amostra e o porta-amostra com fio de Au através da Hybond.

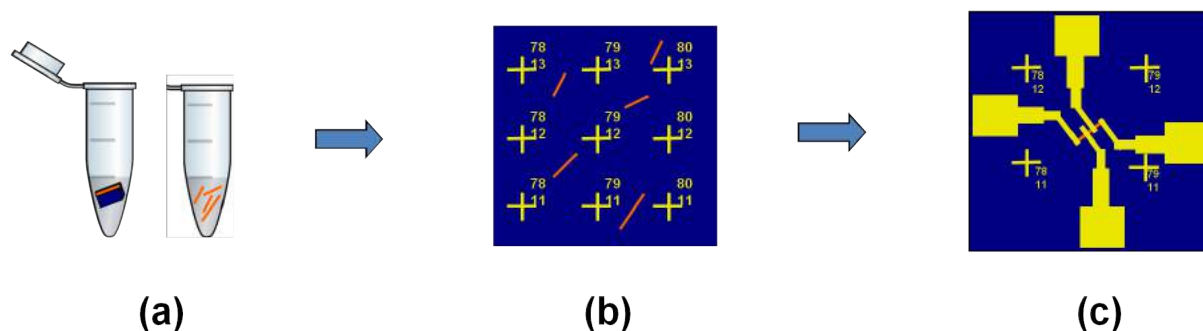


Figura 6.21: Esquema reduzido ilustrando as etapas de produção dos contatos elétricos nos nanofios. (a) Preparação de uma solução de nanofios a partir do Si com os nanofios crescidos; (b) Gotejamento da solução de nanofios num substrato de Si previamente marcado e (c) Resultado final após etapas de litografia, *sputtering* e *lift-off* dos contatos.

O processo descrito acima foi sendo adaptado e aprimorado a fim de obter baixa resistência de contato com o nanofio de GaInP. Foram testados, por exemplo, dois tipos de *etching* químico (i) HF 1% e HF 5% $t = 25, 35$ s e (ii) HCl:H₂O = 3:1; $t = 1$ a 3 min. O *etching* químico foi utilizado como objetivo de remover o óxido que envolve os nanofios e poderiam estar impedindo as medidas elétricas [66,107]. Os testes consistiam de observar o nanofio no MEV antes e depois do *etching*. Com MEV não era possível precisar quanto estava sendo removido dos nanofios, no entanto, observamos que num *etching* de 3 min um dos fios que dissolveu totalmente. Para melhor caracterizar esta etapa da preparação de amostras passamos a fazer o mesmo teste agora utilizando o MET para observar os nanofios antes e depois do tratamento. Foi testado o tratamento de superfície com o banho em HCl:Mili-Q (3:1) e em HF(1%) água Mili-Q. A Figura 6.22 mostra resultados para o tratamento químico com HCl. Enquanto a Figura 6.23 mostra imagens antes e depois do tratamento com HF. Em ambos os casos observa-se uma redução do diâmetro do nanofio de aproximadamente 2 nm. Assim, ambos foram testados na produção dos contatos.

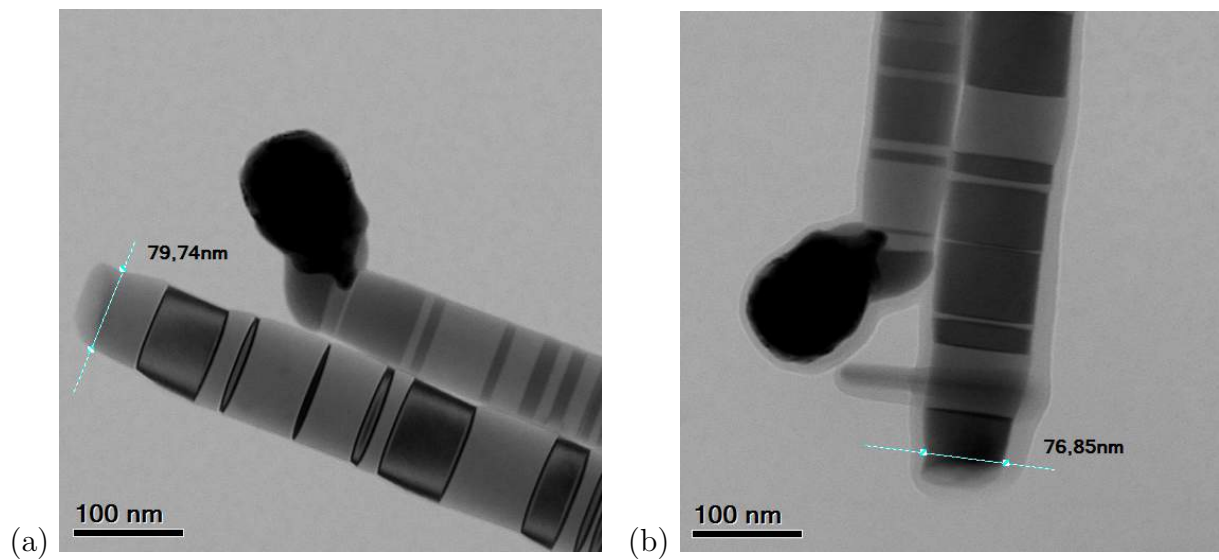


Figura 6.22: Resultados do tratamento de superfície com o banho em HCl:Mili-Q (3:1). Imagens MET (a) Antes e (b) Depois do tratamento.

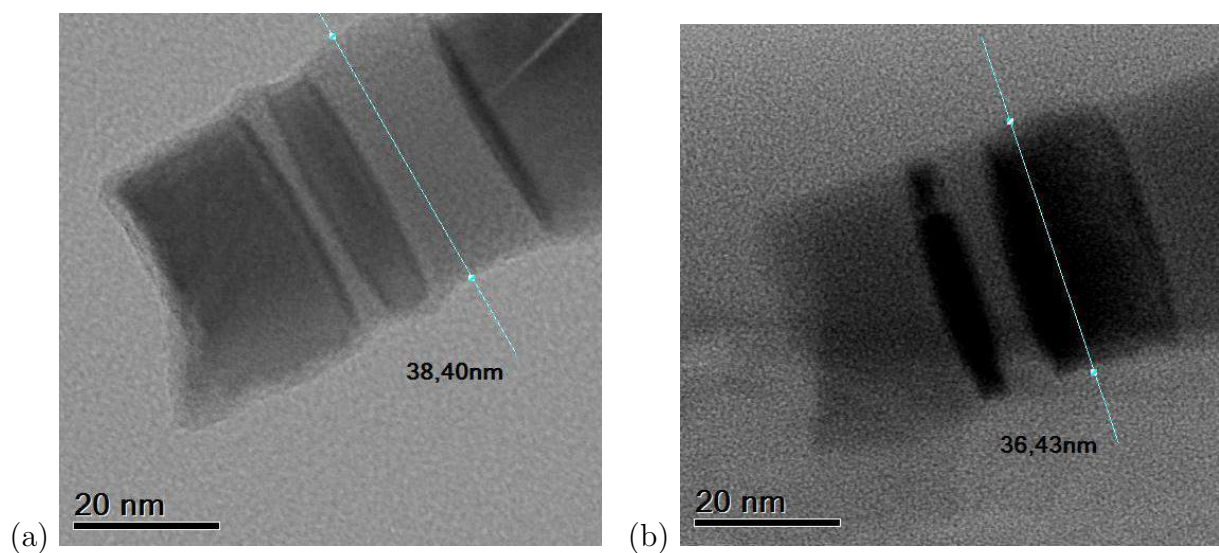


Figura 6.23: Resultados do tratamento de superfície com banho em HF 1%. Imagens MET (a) Antes e (b) Depois do tratamento.

6.6.2 Medidas de Transporte Elétrico nos Nanofios de GaInP

Várias amostras foram preparadas com o objetivo caracterizar os nanofios através da passagem de corrente elétrica. A Figura 6.24 mostra algumas das amostras preparadas para nanofios de GaInP. Como podemos observar o processo de preparação da amostra já está bem amadurecido. As Figuras 6.24 (c) e (d) mostram imagens MEV de amostras preparadas com uma etapa a mais de litografia, e portanto, *sputtering* e *lift-off* para

assim produzir os dois contatos magnéticos de cobalto além dos contatos de Ti/Au.

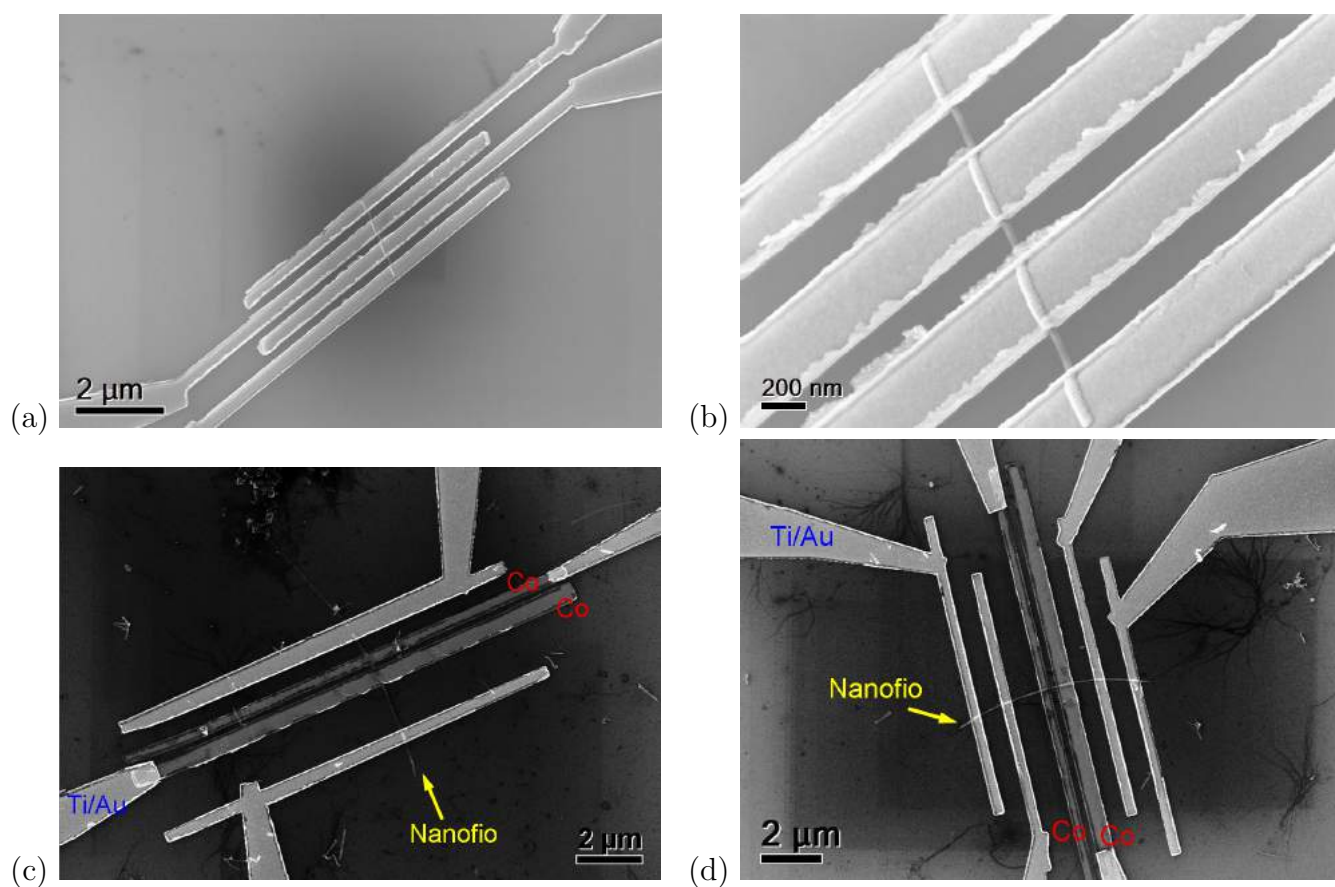


Figura 6.24: (a) e (b) são Imagens MEV de uma mesma amostra feitas com inclinação do substrato permitindo observar melhor a qualidade dos contatos metálicos no nanofio de GaInP, os quatro contatos são de Pt/Ti/Pt. (c) e (d) são amostras com dois contatos magnéticos de Co e os outros contatos de Ti/Au.

No entanto, seja nas amostras com ou sem tratamento de superfície, seja nas amostras com ou sem tratamento térmico, seja numa medida a duas pontas ou quatro pontas o comportamento encontrado foi sempre o de um material isolante. As medidas obtidas são similares as medidas quando não há amostra no equipamento de medida. Foram medidas cerca de 30 amostras.

As curva $I \times V$ medidas apresentaram diferentes comportamentos quando medidas nos diferentes equipamentos. No nanovoltímetro (Keithley 6221/2182A) uma voltagem era medida sem aplicação de qualquer corrente, essa voltagem não podia ser compensada pois ela aumentava com o tempo. Assim, cada vez que tentávamos medir uma curva $I \times V$ obtínhamos um comportamento diferente e nunca uma esperada curva ôhmica ou

mesmo uma barreira. No equipamento 4200 SCS uma curva típica obtida é mostrada na Figura 6.25. Curvas similares são obtidas quando não há amostra sendo medida.

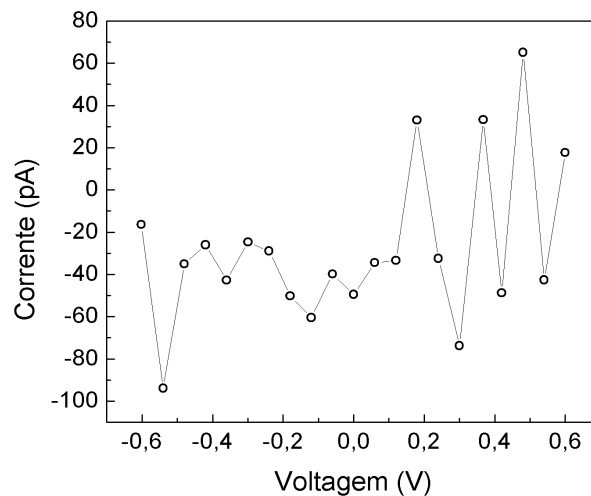


Figura 6.25: Gráfico $I \times V$ típico medido nos nanofios de GaP e GaInP no equipamento 4200C.

A Figura 6.26 mostra uma imagem feita num microscópio óptico de uma amostra após as medidas elétricas na qual chegou-se a aplicar 10 V. Ou seja, foi aplicada uma voltagem suficiente para queimar os contatos metálicos sem, ainda, ser possível passar corrente através do nanofio.

Todo o processo de preparação de amostra foi testado para uma fita de Au. Foram utilizadas as próprias cruzes de alinhamento da grade de Ti/Au no mesmo substrato onde outros quatro nanofios de GaInP receberam seus contatos elétricos. Uma imagem MEV dos contatos na fita de Au e a respectiva curva $I \times V$ medida são mostradas na Figura 6.27a e b, respectivamente. A curva medida para a fita de Au mostra que o processo de preparação funciona, e se não estamos conseguindo passar corrente nos nanofios de GaInP é muito provável que os nanofios sejam muito resistivos, ou mesmo, isolantes.

A fim de investigar o porquê de não ser possível passar corrente nos nanofios foram feitas análises das amostras no Microscópio de Força Atômica (AFM). Inicialmente, foram feitas imagens da topografia da amostra (Figura 6.28). As imagens não revelaram nenhum problema topológico que impedisse a medida elétrica. Como é possível observar a camada que forma os eletrodos de contato cobre totalmente o nanofio.

Trabalhos recentes indicam que o politipismo (presença de mais um tipo de estru-

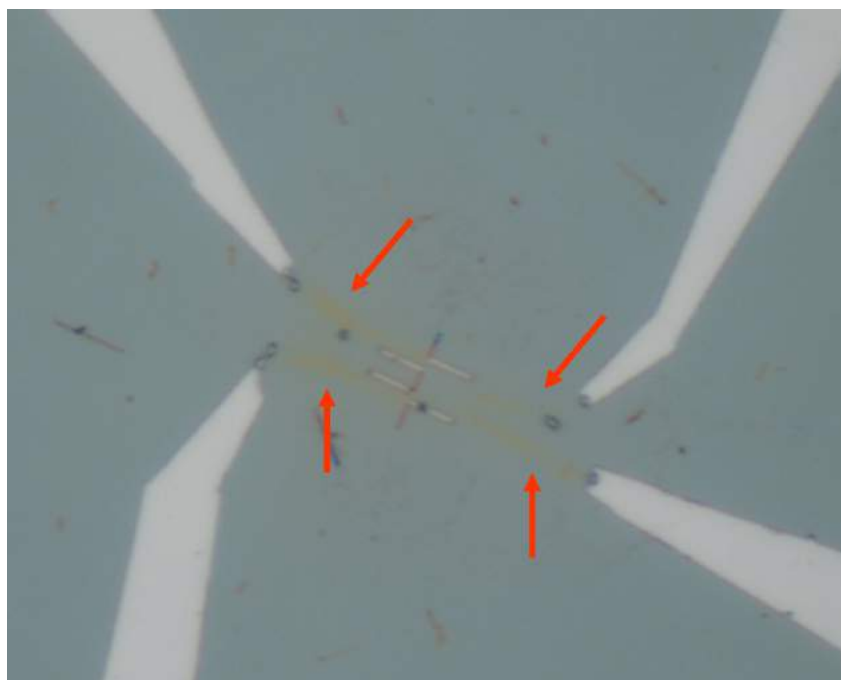


Figura 6.26: Imagem por microscopia óptica de uma amostra preparada como descrito na seção 6.6.1 após aplicação de voltagem de até 10V. As setas em vermelho indicam os contatos metálicos queimado após a medida.

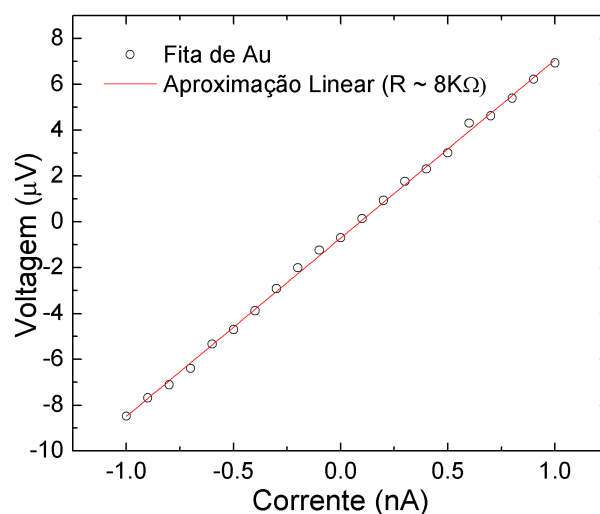
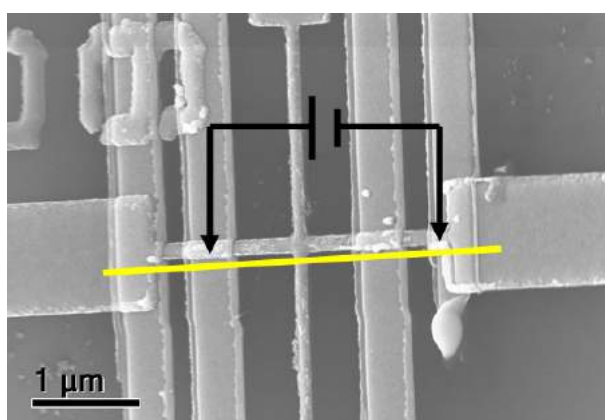


Figura 6.27: (a) Imagem MEV de contatos metálicos feitos em uma fita de Au, destacada pela linha amarela. (b) Curva $I \times V$ medida em duas pontas como indicado pelo diagrama em preto na imagem.

tura cristalina, por exemplo blenda de zinco e wurtzita) pode reduzir a mobilidade e condutividade do material [39, 42]. Jesper Wallentin e colaboradores mostraram experimental e teoricamente que a estrutura cristalina domina a condutividade em nanofios de InP [39]. Embora materiais III-V maciços apresentem comumente estrutura cristalina cúbica blenda de zinco (ZB), nanofios frequentemente apresentam uma mistura de ZB e

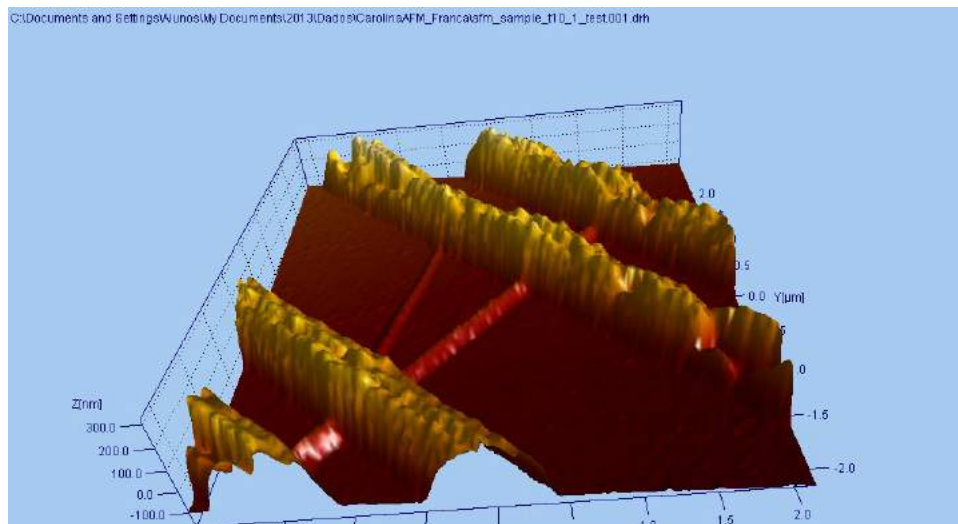


Figura 6.28: Imagem AFM 3D mostrando a topografia de um nanofio de GaInP com quatro contatos de Ti/Au

wurtzita (WZ). Como os nanofios crescem axialmente camadas monocristalinas de ZB e WZ são formadas.

Foi verificado na seção 6.5 deste trabalho que os nanofios de GaInP aqui produzidos apresentam o politipismo WZ/ZB. É conhecido que a presença da estrutura WZ em um nanofio predominantemente ZB pode aumentar a resistividade elétrica do material em até duas ordens de grandeza [42]. Além disso, defeitos de empilhamento tais como as maclas encontradas nos nanofios aqui analisados funcionam como centros espalhadores de elétrons numa estrutura 1D [108], sendo mais um fator para diminuir a condutividade do nanofio. Um terceiro fator é a variação de composição de In ao longo do nanofio como mostrou as análises EDS (Fig. 6.16) e o padrão de difração (Fig. 6.19). Essa variação leva a formação de *interfaces* tipo-II ao longo do nanofio que dificulta a passagem da corrente pois há barreiras, nos dois sentidos, para elétrons e para buracos.

O processo de preparação dos contatos elétricos para nanofios de GaInP foi testado e usado tanto em nanofios de Au como nos nanofios semicondutores de ZnO sendo possível efetuar medidas de transporte elétrico em ambos. Assim sendo, concluímos que os nanofios produzidos aqui devem apresentar uma resistência muito alta a corrente apresentando, portanto, um comportamento isolante. Esse comportamento isolante foi justificado por algumas características da estrutura cristalina dos nanofios, tais como, politipismo, maclas e variação de composição ao longo da direção de crescimento do nanofio.

O método MOCVD/CVD proposto é uma alternativa mais simples de crescimento de nanofios de GaInP. Nenhuma semente catalisadora foi utilizada no crescimento. No entanto, encontramos indícios de que uma possível semente de In está funcionando como semente catalisadora. Dessa forma, não há contaminação por materiais catalisadores diferentes, já que o In é um produto do próprio processo de crescimento. Além disso, foi possível produzir nanofios com diferentes quantidades de In em sua estrutura variando apenas a pressão do reator durante a deposição. A estrutura cristalina dos nanofios foram estudadas revelando um estrutura cúbica de corpo centrado para os nanofios crescidos a 70 Torr e a presença do politipismo wurtzita/blenda de zinco ao longo dos nanofios crescidos a 740 Torr. As tentativas e formas de fazer medidas elétricas foram muitas, no entanto, os nanofios apresentam uma resistência muito alta a corrente que justificada por algumas características da estrutura cristalina.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi estudado o crescimento de semicondutores na forma de filmes e nanofios por dois diferentes métodos, a eletrodeposição e a deposição química a vapor organometálico (MOCVD). Foram produzidos filmes em bicamadas de ZnO/Ni e nanofios de ZnO por eletrodeposição, e, ainda, nanofios de GaInP por MOCVD. Os semicondutores produzidos foram caracterizados estrutural e eletricamente. Também foi estudado o transporte eletrônico através da junção do filme de ZnO com Ni e com Ti/Pt. Além disso, foi caracterizado eletricamente o contato do nanofio de ZnO com eletrodos de Ti/Au e NiFe e o contato de nanofios de GaInP com eletrodos de Ti/Au, Pt/Ti/Pt e Co.

Os filmes de ZnO eletrodepositados sobre Ni apresentaram uma superfície homogênea formada por facetas hexagonais. As análises de raio-X comprovaram a estrutura cristalina na geometria cúbica para níquel e wurtzita hexagonal para o óxido de zinco. Foi obtido um contato ôhmico com o filme de ZnO com uma bicamada Ti/Pt depositada por *sputtering*. A *interface* ZnO/Ni apresentou um comportamento de barreira Schottky. As curvas $I \times V$ foram ajustadas a partir do modelo de emissão termiônica e foram encontrados os valores de altura de barreira $\phi_B = (0,859 \pm 0,004)$ eV e fator de idealidade $n = 4,5 \pm 0,1$. Um alto valor de barreira e um fator de idealidade não tão grande quando comparados com os encontrados na literatura, implica que foi possível obter um bom contato Schottky entre os filmes de ZnO e Ni. A altura da barreira não sofreu alteração com aplicação de campo elétrico externo de até 3 kOe, mas observou-se uma pequena variação na curva $I \times V$ devida a AMR do filme de Ni. A dependência da resistividade do ZnO com a umidade

relativa foi comprovada através de curvas obtidas para diferentes pressões de vácuo nas quais obteve-se uma variação de 0,036 eV na altura da barreira ZnO/Ni.

As mesmas condições utilizadas para eletrodeposição dos filmes de ZnO foi aplicado para eletrodeposição de nanofios de ZnO numa membrana de policarbonato. No entanto, o menor potencial capaz de crescer nanofios com morfologia adequada para medidas elétricas foi de -1,0 V vs Ag/AgCl. Foram obtidos nanofios com morfologia homogênea com diâmetro variando entre 70 nm e 80 nm e comprimento de aproximadamente 4 μ m. Um eficaz processo de dissolução da membrana de policarbonato foi conseguido com base em lavagens com diclorometano. A eficácia da dissolução assim como da preparação do dispositivo para medidas de transporte foram comprovadas pela caracterização elétrica. Eletrodos de Ti/Au (20 nm/60 nm) sobre os nanofios de ZnO geraram curvas $I \times V$ com barreira Schottky para voltagens positivas e negativas. No entanto, ao utilizar eletrodos de Ti/Au (140 nm/60 nm) (ou seja, uma camada mais espessa de titânio), foi possível obter contato ôhmico com o nanofio de ZnO. Medidas de $R \times T$ foram obtidas comprovando o comportamento semicondutor dos nanofios crescidos.

Foi desenvolvido com sucesso um processo de preparação de uma dispositivo para medidas de transporte em nanofios de ZnO. Processo que vai desde a preparação do nanofio por eletrodeposição em membranas de policarbonato, dissolução dessa membrana e técnica de nanolitografia para produção dos contatos elétricos. Foram preparadas amostras com objetivo de fazer medidas de transporte de spin em nanofios de ZnO, no entanto, os resultados ainda são preliminares. Foi obtida uma curva de histerese dos eletrodos ferromagnéticos que apresentou um comportamento típico de eletrodos para compor um válvula de spin. Através das medidas elétricas, foi observado que a junção ZnO/NiFe pode apresentar comportamento ôhmico. Em trabalhos futuros, com o objetivo de continuar os estudos de transporte de spin no nanofio de ZnO, propomos projetar uma barreira túnel entre o ZnO e o NiFe para viabilizar a injeção de spin.

Uma outra proposta de trabalho futuro consiste em estudar de forma sistemática o transporte eletrônico na junção Ni/ZnO na forma de filmes e na forma de nanofio a fim de comparar os resultados e trazer contribuições relativas ao transporte eletrônico em

estruturas unidimensionais e bidimensionais.

No referente a eletrodeposição é possível ainda aperfeiçoar o processo a fim de obter um nanofio de Ni/ZnO/Ni para se obter uma válvula e spin a partir de diferentes comprimidos do Ni. A junção Ni/ZnO ainda é pouco estudada, principalmente, produzida por eletrodeposição e, ainda menos, na forma de nanoestruturas.

Foi apresentado também neste trabalho um novo método de crescimento MOCVD/CVD baseado numa modificação da técnica MOCVD para obter nanofios semicondutores de GaInP. O mecanismo de crescimento foi investigado e os resultados sugerem a participação de uma semente de In no processo de crescimento. Com este método foi possível obter uma grande quantidade de nanofios tanto para crescimentos a pressão de 70 Torr como a pressão de 740 Torr. Como esperado foi incorporada uma menor quantidade de In nos nanofios crescidos 70 Torr (8% In) e uma maior quantidade nos nanofios crescidos a 740 Torr (28% In). As análises MET mostram que a 70 Torr os nanofios crescem com estrutura cristalina cúbica de face centrada e a 740 Torr os nanofios crescem com uma estrutura politépica wurtzita/blenda de zinco.

A técnica MOCVD padrão utilizaria um gás hidrido como fonte do fósforo, e mais um organoletálico como fonte do índio. O que este trabalho traz como principal resultado, ainda não encontrado na literatura é uma técnica MOCVD/CVD de deposição de nanofios de GaInP no qual se usa um pó de InP sobre o substrato como fonte de In e P. A vantagem é que o sistema para esse tipo de crescimento é mais simples e utiliza menos substâncias tóxicas. Além disso, o método proposto também se destaca por não utilizar um catalisador intencional como faz a maioria dos crescimentos de nanofios por MOCVD evitando assim contaminação por uma semente de outro material. Estes resultados foram publicados no *Journal of Crystal Growth* [19].

A caracterização elétrica dos nanofios de GaInP mostrou que os nanofios são muito resistivos ou mesmo isolantes. A razão foi atribuída a alguns fatores estruturais que diminuem a mobilidade do elétron dentro do nanofio, tais como: a estrutura politépica; a presença das maclas ao longo da direção de crescimento do nanofio; a variação de composição de In ao longo do nanofio gerando possíveis *interface* tipo-II ao longo do

nanofio. Um possível trabalho futuro é dopar os nanofios de GaInP afim de obter nanofios menos resistivos e viabilizar o transporte elétrico nesses nanofios.

Este trabalho apresentou duas técnicas de crescimento de nanofios, ambas simples e com aplicação industrial. Além disso, foi desenvolvido todo o processo de fabricação de um dispositivo para estudo de transporte elétrico em nanofios. Foi possível conseguir contatos ôhmicos com o ZnO na forma de filmes e nanofios eletrodepositados com os mesmos parâmetros. Esses resultados viabilizam estudos experimentais de efeitos de transporte eletrônico no ZnO eletrodepositado em estruturas unidimensionais e bidimensionais, inclusive numa junção com material magnético.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Grundmann. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Editora livraria da fisica, São Paulo. [xix](#), [1](#), [11](#), [14](#), [15](#)
- [2] Matt Law, Joshua Goldberger, and Peidong Yang. Semiconductor nanowires and nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 34(1):83–122, 2004. [1](#)
- [3] Charles M. Lieber. Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology. *MRS Bulletin*, 36:1052–1063, 12 2011. [1](#)
- [4] F. Pulizzi. Spintronics. *Nature Materials*, 11(367):–, 2012. [1](#), [4](#)
- [5] A. Fert and H. Jaffres. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor. *Phys. Rev. B*, 64:184420, Oct 2001. [1](#), [5](#)
- [6] D Jacobsson, J M Persson, D Kriegner, T Etzelstorfer, J Wallentin, J B Wagner, J Stangl, L Samuelson, K Deppert, and M T Borgström. Particle-assisted $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ nanowire growth for designed bandgap structures. *Nanotechnology*, 23(24):245601, 2012. [2](#), [3](#), [20](#), [21](#), [79](#)
- [7] R. R. LaPierre, A. C. E. Chia, S. J. Gibson, C. M. Haapamaki, J. Boulanger, R. Yee, P. Kuyanov, J. Zhang, N. Tajik, N. Jewell, and K. M. A. Rahman. III-V nanowire photovoltaics: Review of design for high efficiency. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 7(10):n/a–n/a, 2013. [2](#)
- [8] C Patrik T Svensson, Thomas Martensson, Johanna Tragardh, Christina Larsson, Michael Rask, Dan Hessman, Lars Samuelson, and Jonas Ohlsson. Monolithic GaAs/InGaP nanowire light emitting diodes on silicon. *Nanotechnology*, 19(30):305201, 2008. [2](#)

- [9] Jesper Wallentin, Laura Barrutia Poncela, Anna M. Jansson, Kilian Mergenthaler, Martin Ek, Daniel Jacobsson, L. Reine Wallenberg, Knut Deppert, Lars Samuelson, Dan Hessman, and Magnus T. Borgström. Single GaInP nanowire p-i-n junctions near the direct to indirect bandgap crossover point. *Applied Physics Letters*, 100(25):–, 2012. [2](#), [3](#), [21](#)
- [10] Jesper Wallentin, Laura Barrutia Poncela, Anna M. Jansson, Kilian Mergenthaler, Martin Ek, Daniel Jacobsson, L. Reine Wallenberg, Knut Deppert, Lars Samuelson, Dan Hessman, and Magnus T. Borgström. Single GaInP nanowire p-i-n junctions near the direct to indirect bandgap crossover point. *Applied Physics Letters*, 100(25):251103, 2012. [2](#), [79](#)
- [11] R.S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5), 1964. [2](#)
- [12] Bernhard Mandl, Julian Stangl, Emelie Hilner, Alexei A. Zakharov, Karla Hillerich, Anil W. Dey, Lars Samuelson, Gunther Bauer, Knut Deppert, and Anders Mikkelsen. Growth mechanism of self-catalyzed group iii-v nanowires. *Nano Letters*, 10(11):4443–4449, 2010. PMID: 20939507. [2](#), [79](#)
- [13] M. Pozuelo, S.V. Prikhodko, R. Grantab, H. Zhou, L. Gao, S.D. Sitzman, V. Gambin, V.B. Shenoy, R.F. Hicks, and S. Kodambaka. Zinblendes to wurtzites transition during the self-catalyzed growth of InP nanostructures. *Journal of Crystal Growth*, 312. [2](#), [79](#)
- [14] C.A. Dorval Dion and J.R. Tavares. Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review). *Powder Technology*, 239(0):484 – 491, 2013. [2](#)
- [15] Yanlong Yu, Yisong Zhao, Faming Gao, and Li Hou. Synthesis of InP semiconductor nanowires containing stacking faults structure. *Materials Letters*, 107(0):178 – 180, 2013. [3](#), [89](#)

- [16] A Fakhr, Y M Haddara, and R R LaPierre. Dependence of ingap nanowire morphology and structure on molecular beam epitaxy growth conditions. *Nanotechnology*, 21(16):165601, 2010. [3](#), [21](#)
- [17] P. Cheyssac, M. Sacilotti, and G. Patriarche. Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials. *Journal of Applied Physics*, 100(4):044315, 2006. [3](#), [79](#)
- [18] J. Tatebayashi, G. Mariani, A. Lin, R. F. Hicks, and D. L. Huffaker. Optical characteristics of GaInP/GaP double-heterostructure core-shell nanowires embedded in polydimethylsiloxane membranes. *Applied Physics Letters*, 96(25), 2010. [3](#), [21](#)
- [19] Carolina F. Cerqueira, Bartolomeu C. Viana, Cleanio da Luz-Lima, Nestor Perea-Lopez, Mauricio Terrones, Eduardo H.L. Falcão, Anderson S.L. Gomes, Remi Chassagnon, André L. Pinto, Luiz C. Sampaio, and Marco Sacilotti. (ga,in)p nanowires grown without intentional catalyst. *Journal of Crystal Growth*, 431:72 – 78, 2015. [3](#), [21](#), [75](#), [103](#)
- [20] MATT LAW, LORI E. GREENE, JUSTIN C. JOHNSON, RICHARD SAYKALLY, and PEIDONG YANG. Nanowire dye-sensitized solar cells. *nature materials*, 4. [3](#), [19](#)
- [21] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters*, 84(18), 2004. [3](#), [19](#)
- [22] Zhong Lin Wang and Jinhui Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312(5771):242–246, 2006. [3](#), [19](#)
- [23] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005. [3](#), [19](#), [51](#), [65](#)

- [24] Zhi-Min Liao, Kai-Jian Liu, Jing-Min Zhang, Jun Xu, and Da-Peng Yu. Effect of surface states on electron transport in individual ZnO nanowires. *Physics Letters A*, 367(3):207 – 210, 2007. [3](#), [19](#)
- [25] Qi Zhang, Junjie Qi, Ya Yang, Yunhua Huang, Xin Li, and Yue Zhang. Electrical breakdown of ZnO nanowires in metal-semiconductor-metal structure. *Applied Physics Letters*, 96(25):253112, 2010. [3](#), [19](#)
- [26] Sophie Peulon and Daniel Lincot. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3):864–874, 1998. [3](#), [27](#)
- [27] Masanobu Izaki and Takashi Omi. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters*, 68(17):2439–2440, 1996. [3](#), [27](#)
- [28] Masanobu Izaki and Junichi Katayama. Characterization of boron-incorporated zinc oxide film chemically prepared from an aqueous solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1):210–213, 2000. [3](#), [27](#), [28](#)
- [29] S. Sze; K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, second edition, 2006. [xix](#), [4](#), [8](#), [13](#), [14](#)
- [30] Leonard J. Brillson and Yicheng Lu. ZnO schottky barriers and ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*, 109(12):–, 2011. [4](#)
- [31] Supriyo Datta and Biswajit Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7), 1990. [5](#)
- [32] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Phys. Rev. B*, 62:R4790–R4793, Aug 2000. [5](#)
- [33] E. I. Rashba. Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. *Phys. Rev. B*, 62:R16267–R16270, Dec 2000.

- [34] Matthias Althammer, Eva-Maria Karrer-Muller, Sebastian T. B. Goennenwein, Matthias Opel, and Rudolf Gross. Spin transport and spin dephasing in zinc oxide. *Applied Physics Letters*, 101(8):–, 2012. [xix](#), [5](#), [18](#), [69](#)
- [35] Megan C. Prestgard and Ashutosh Tiwari. Observation of the inverse spin hall effect in ZnO thin films: An all-electrical approach to spin injection and detection. *Applied Physics Letters*, 104(12), 2014. [5](#)
- [36] N. Wang, Y. Cai, and R.Q. Zhang. Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering: R. Reports*, 60:1–51, 2008. [5](#)
- [37] Jae-Ryoung Kim, Byoung-Kye Kim, Jeong-O Lee, Jinhee Kim, Han Jong Seo, Cheol Jin Lee, and Ju-Jin Kim. Electrical properties of individual single-crystalline gallium phosphide nanowires with an outer oxide shell. *Nanotechnology*, 15(11):1397, 2004. [7](#)
- [38] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and Alex Zunger. Zinc-blende wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 46:10086–10097, Oct 1992. [xix](#), [8](#)
- [39] Jesper Wallentin, Martin Ek, L. Reine Wallenberg, Lars Samuelson, and Magnus T. Borgstrom. Electron trapping in InP nanowire FETs with stacking faults. *Nano Letters*, 12(1):151–155, 2012. [9](#), [21](#), [91](#), [98](#)
- [40] Elena Husanu, Daniele Ercolani, Mauro Gemmi, and Lucia Sorba. Growth of defect-free GaP nanowires. *Nanotechnology*, 25(20):205601, 2014. [9](#), [21](#), [89](#), [91](#)
- [41] Daniel Jacobsson, Sebastian Lehmann, and Kimberly A. Dick. Crystal structure tuning in GaAs nanowires using HCl. *Nanoscale*, 6:8257–8264, 2014. [9](#), [89](#), [91](#)
- [42] Claes Thelander, Philippe Caroff, Sébastien Plissard, Anil W. Dey, and Kimberly A. Dick. Effects of crystal phase mixing on the electrical properties of InAs nanowires. *Nano Letters*, 11(6):2424–2429, 2011. [9](#), [21](#), [91](#), [98](#), [99](#)
- [43] Ivan S. Oliveira ; Vitor L. B. de Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editora livraria da fisica, São Paulo. [9](#)

- [44] S. M. Rezende. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Editora livraria da fisica, São Paulo. 10, 12
- [45] Nicola A. Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge, Germany. xix, 15, 16
- [46] Alberto P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. Springer, Berlin. 16
- [47] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 43:1297–1300, Jan 1991. 17
- [48] H. Jaffres, J.-M. George, and A. Fert. Spin transport in multiterminal devices: Large spin signals in devices with confined geometry. *Phys. Rev. B*, 82:140408, Oct 2010. xix, 18
- [49] D.G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1):86 – 96, 1960. 19
- [50] Mariano A Zimmerler, Federico Capasso, Sven M’uller, and Carsten Ronning. Optically pumped nanowire lasers: invited review. *Semiconductor Science and Technology*, 25(2):024001, 2010. 19
- [51] Michael H. Huang, Samuel Mao, Henning Feick, Haoquan Yan, Yiying Wu, Hannes Kind, Eicke Weber, Richard Russo, and Peidong Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292(5523):1897–1899, 2001. 19
- [52] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, 2009. 19
- [53] Rizwan Wahab, Neha Kaushik, Farheen Khan, Nagendra Kumar, Kaushik, Eun Ha Choi, Javed Musarrat, and Abdulaziz A. Al-Khedhairi. Self-styled ZnO nanostructures promotes the cancer cell damage and supresses the epithelial phenotype of glioblastoma. 19

- [54] Shawn Chatman, Bernard J. Ryan, and Kristin M. Poduska. Selective formation of ohmic junctions and Schottky barriers with electrodeposited ZnO. *Applied Physics Letters*, 92(1):012103, 2008. [20](#), [51](#)
- [55] Shawn Chatman and Kristin M. Poduska. The effect of synthesis conditions and humidity on current-voltage relations in electrodeposited ZnO-based schottky junctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(3):552–558, 2009. [20](#), [28](#), [46](#)
- [56] Min-Suk Oh, Dae-Kue Hwang, Jae-Hong Lim, Yong-Seok Choi, and Seong-Ju Park. Improvement of Pt Schottky contacts to n-type ZnO by KrF excimer laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 91(4):042109, 2007. [20](#)
- [57] M. Shafiei, J. Yu, R. Arsat, K. Kalantar-zadeh, E. Comini, M. Ferroni, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski. Reversed bias Pt/nanostructured ZnO Schottky diode with enhanced electric field for hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146(2):507 – 512, 2010. Selected Papers from the 13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose - ISOEN 2009. [20](#)
- [58] Kim Guan Saw, Sau Siong Tneh, Gaik Leng Tan, Fong Kwong Yam, Sha Shiong Ng, and Zainuriah Hassan. Ohmic-rectifying conversion of Ni contacts on ZnO and the possible determination of ZnO thin film surface polarity. *PLoS ONE*, 9, 01 2014. [20](#), [51](#)
- [59] S.J. Young, L.W. Ji, S.J. Chang, and Y.K. Su. ZnO metalsemiconductor-metal ultraviolet sensors with various contact electrodes. *Journal of Crystal Growth*, 293(1):43 – 47, 2006. [20](#), [52](#)
- [60] E.B. Chubenko, A.A. Klyshko, V.P. Bondarenko, and M. Balucani. Electrochemical deposition of zinc oxide on a thin nickel buffer layer on silicon substrates. *Electrochimica Acta*, 56(11):4031 – 4036, 2011. [20](#), [56](#)
- [61] Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Ken Nakahara, Hideaki Maruta, Tetsuhiro Tanabe, Masao Kamiya, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono. Fabrication and photores-

- ponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, pNiO and nZnO. *Applied Physics Letters*, 83(5), 2003. 20, 52
- [62] C.M. Fetzer, X.Q. Liu, J. Chang, W. Hong, A. Palmer, D. Bhusari, B. Jun, M. Lau, and H. Lee. 20
- [63] J. M. Olson, R. K. Ahrenkiel, D. J. Dunlavy, Brian Keyes, and A. E. Kibbler. Ultralow recombination velocity at Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs heterointerfaces. *Applied Physics Letters*, 55(12), 1989. 20
- [64] Karl Adolphsson, Henrik Persson, Jesper Wallentin, Stina Oredsson, Lars Samuelson, Jonas O. Tegenfeldt, Magnus T. Borgström, and Christelle N. Prinz. Fluorescent nanowire heterostructures as a versatile tool for biology applications. *Nano Letters*, 13(10):4728–4732, 2013. 20
- [65] S. Assali, I. Zardo, S. Plissard, D. Kriegner, M. A. Verheijen, G. Bauer, A. Meijerink, A. Belabbes, F. Bechstedt, J. E. M. Haverkort, and E. P. A. M. Bakkers. Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires. *Nano Letters*, 13(4):1559–1563, 2013. 21
- [66] E Nebauer, M Mai, J Würfl, and W Österle. Au/Pt/Ti/Pt base contacts to n-InGaP/p + -GaAs for self-passivating HBT ledge structures. *Semiconductor Science and Technology*, 15(8):818, 2000. 21, 94
- [67] Allon I. Hochbaum and Peidong Yang. Semiconductor nanowires for energy conversion. *Chemical Reviews*, 110(1):527–546, 2010. PMID: 19817361. 21
- [68] A. A. Pasa; M. L. Munford. *Electrodeposition Encyclopedia of Chemical Processing*, volume I. Taylor & Francis Group, New York, 2006. 24, 25
- [69] R. Zandonay. Preparação e caracterização de filmes finos de cobalto em silício tipo p. *Dissertação de mestrado*, 2007. 26
- [70] M. L. Munford. Cobalto em silício tipo n monocristalino. *Dissertação de mestrado*, 1998. 26

- [71] Tsukasa Yoshida, Masashi Tochimoto, Derck Schlettwein, Dieter Wohrle, Takashi Sugiura, and Hideki Minoura. Self-assembly of zinc oxide thin films modified with tetrasulfonated metallophthalocyanines by one-step electrodeposition. *Chemistry of Materials*, 11(10):2657–2667, 1999. [27](#)
- [72] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, and H. Minoura. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films*, 451-452:166 – 169, 2004. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference. [xx](#), [27](#), [28](#)
- [73] J.J. Coleman. Metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic devices. *Proceedings of the IEEE*, 85(11):1715–1729, Nov 1997. [28](#), [29](#)
- [74] Elena Husanu, Daniele Ercolani, Mauro Gemmi, and Lucia Sorba. Growth of defect-free GaP nanowires. *Nanotechnology*, 25(20):205601, 2014. [28](#)
- [75] R. T. Lee, J. K. Shurtleff, C. M. Fetzer, G. B. Stringfellow, S. Lee, and T. Y. Seong. Surfactant controlled growth of gainp by organometallic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 87(8):3730–3735, 2000. [29](#)
- [76] M. Ohring. *The Material Science of Thin Films*. Academic Press, London, 1992. [xx](#), [30](#)
- [77] K. Wasa; S. Hayakawa. *Handbook of Sputter Deposition Technology. Principles, Technology and Applications*. Noyes Publications, New Jersey, reprint edition, 1992. [30](#)
- [78] Alongkorn Pimpin and Werayut Srituravanich. Review on micro- and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal*, 16(1), 2011. [30](#)
- [79] Massimiliano Di Ventra, Stephane Evoy, and James R. Hefflin Jr. *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. Kluwer Academic, Boston, in print edition, 2004. [xx](#), [31](#)

- [80] R.F. Pease and S.Y. Chou. Lithography and other patterning techniques for future electronics. *Proceedings of the IEEE*, 96(2):248–270, Feb 2008. 31
- [81] C Vieu, F Carcenac, A Pepin, Y Chen, M Mejias, A Lebib, L Manin Ferlazzo, L Couraud, and H Launois. Electron beam lithography: resolution limits and applications. *Applied Surface Science*, 164. 31
- [82] B. D. Cullity; S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, New York, third edition, 1956. xx, 36
- [83] P. J. Goodhew ; J. Humphreys ; R. Beanland. *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, New York, second edition, 2001. 37
- [84] D. B. Williams; C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy. Textbook for Materials Science*. Springer, New York, second edition, 2009. 37
- [85] A. Y. Takeuchi. *Técnicas de Medidas Magnéticas*. Livraria da Física, Rio de Janeiro - CBPF, primeira edition, 2010. 39
- [86] J. Brandão. *Dinâmica de paredes de domínio com vórtice em linhas de Permalloy com defeitos triangulares*, volume Tese de Doutorado. CBPF, Rio de Janeiro, 2014. 39
- [87] *Model 6220 DC Current Source. Model 6221 AC and DC Current Source. User's Manual*. Keithley Instruments, Ohio, U.S.A. 41
- [88] Tingting Ren, Holly R. Baker, and Kristin M. Poduska. Optical absorption edge shifts in electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 515(20-21):7976 – 7983, 2007. 46
- [89] C. F. Cerqueira. Propriedades estruturais e de transporte eletrônico de filmes de zno eletrodepositado sobre pt. *Dissertação de mestrado*, 2010. 46
- [90] F Fang, J Futter, A Markwitz, and J Kennedy. Uv and humidity sensing properties of zno nanorods prepared by the arc discharge method. *Nanotechnology*, 20(24):245502, 2009. 53

- [91] Yongsheng Zhang, Ke Yu, Desheng Jiang, Ziqiang Zhu, Haoran Geng, and Laiqiang Luo. Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor. *Applied Surface Science*, 242(1-2):212 – 217, 2005. [53](#)
- [92] T. L. Wade and J.-E. Wegrowe. Template synthesis of nanomaterials. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 29:3–22, 1 2005. [xxii](#), [55](#)
- [93] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, and H. Minoura. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films*, 451-452(0):166 – 169, 2004. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference. [56](#)
- [94] J.B.D. Soole and H. Schumacher. InGaAs metal-semiconductor-metal photodetectors for long wavelength optical communications. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 27(3):737–752, Mar 1991. [65](#)
- [95] J H He, P H Chang, C Y Chen, and K T Tsai. Electrical and optoelectronic characterization of a ZnO nanowire contacted by focused-ion-beam-deposited pt. *Nanotechnology*, 20(13):135701, 2009. [72](#)
- [96] Yong-Jun Ma, Ze Zhang, Feng Zhou, Li Lu, Aizi Jin, and Changzhi Gu. Hopping conduction in single zno nanowires. *Nanotechnology*, 16(6):746, 2005. [73](#)
- [97] Boris I. Kharisov, Oxana V. Kharissova, and Miguel Jose-Yacamán. Nanostructures with animal-like shapes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(18):8289–8309, 2010. [75](#), [76](#)
- [98] Yanlong Yu, Yisong Zhao, Faming Gao, and Li Hou. Synthesis of InP semiconductor nanowires containing stacking faults structure. *Materials Letters*, 107(0):178 – 180, 2013. [75](#)
- [99] M. Sacilotti, P. Cheyssac, G. Patriarche, J. Decobert, Th. Chiamonte, L.P. Cardoso, M.F. Pillis, M.J. Brasil, F. Iikawa, M. Nakaema, Y. Lacroute, J.C. Vial,

- and F. Donatini. Organometallic precursors as catalyst to grow three-dimensional micro/nanostructures: Spheres, clusters & wires. *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23):9104 – 9108, 2007. [75](#), [79](#)
- [100] M. Sacilotti, R. A. Masut, and A. P. Roth. Stabilization of InP substrate under annealing in the presence of GaAs. *Applied Physics Letters*, 48(7):481–483, 1986. [76](#)
- [101] C Patrik T Svensson, Thomas Mårtensson, Johanna Trägårdh, Christina Larsson, Michael Rask, Dan Hessman, Lars Samuelson, and Jonas Ohlsson. Monolithic GaAs/InGaP nanowire light emitting diodes on silicon. *Nanotechnology*, 19(30):305201, 2008. [79](#)
- [102] D. Kriegner, J.M. Persson, T. Etzelstorfer, D. Jacobsson, J. Wallentin, J.B. Wagner, K. Deppert, M.T. Borgström, and J. Stangl. Structural investigation of GaInP nanowires using X-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 543(0):100 – 105, 2013. [79](#)
- [103] Bernhard Mandl, Julian Stangl, Emelie Hilner, Alexei A. Zakharov, Karla Hillerich, Anil W. Dey, Lars Samuelson, Günther Bauer, Knut Deppert, and Anders Mikkelsen. Growth mechanism of self-catalyzed group III-V nanowires. *Nano Letters*, 10(11):4443–4449, 2010. [79](#)
- [104] David Simeone, Gianguido Baldinozzi, Dominique Gosset, Sophie Le Caer, and Jean-François Bérar. Grazing incidence X-ray diffraction for the study of polycrystalline layers. *Thin Solid Films*, 530(0):9 – 13, 2013. 6th Size-Strain International Conference Diffraction analysis of the microstructure of materials. [84](#)
- [105] Tim Burgess, Steffen Breuer, Philippe Caroff, Jennifer Wong-Leung, Qiang Gao, Hark Hoe Tan, and Chennupati Jagadish. Twinning superlattice formation in GaAs nanowires. *ACS Nano*, 7(9):8105–8114, 2013. [89](#)
- [106] Rienk E. Algra, Marcel A. Verheijen, Magnus T. Borgstrom, Lou-Fe Feiner, George Immink, Willem J. P. van Enkevort, Elias Vlieg, and Erik P. A. M. Bakkers.

Twinning superlattices in indium phosphide nanowire. *Nature*, 456:369–372, 2008.

[89](#)

[107] Tamotsu Hashizume and Toshiya Saitoh. Natural oxides on air-exposed and chemically treated InGaP surfaces grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 78(16):2318–2320, 2001. [94](#)

[108] M. D. Stiles and D. R. Hamann. Electron transmission through silicon stacking faults. *Phys. Rev. B*, 41:5280–5282, Mar 1990. [99](#)