



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Processamento e caracterização de nanofios de InGaP e heterojunções túnel para aplicação em células solares

TESE DE DOUTORADO

Renato Teixeira Mourão

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

Orientador: Mauricio Pamplona Pires

Co-Orientadora: Patricia Lustoza de Souza

Co-Orientador: Magnus Tarlé Borgström

Rio de Janeiro

05/2017

# Processamento e caracterização de nanofios de InGaP e hetero junções túnel para aplicação em células solares

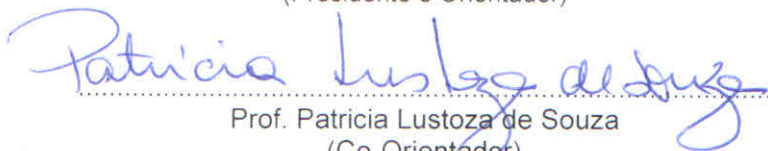
**Renato Teixeira Mourão**

Mauricio Pamplona Pires  
Patricia Lustoza de Souza

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

Aprovada por:

  
Prof. Mauricio Pamplona Pires  
(Presidente e Orientador)

  
Prof. Patricia Lustoza de Souza  
(Co-Orientador)

  
Prof. Paulo Sergio Soares Guimarães

  
Prof. João Paulo Sinnecker

  
Prof. Andrea Brito Latgé

  
Prof. Rodrigo Barbosa Capaz

## CIP - Catalogação na Publicação

M929p Mourão, Renato Teixeira  
Processamento e caracterização de nanofios de InGaP e heterojunções túnel para aplicação em células solares / Renato Teixeira Mourão. -- Rio de Janeiro, 2017.  
163 f.

Orientador: Mauricio Pamplona Pires.  
Coorientadora: Patricia Lustoza de Souza.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Programa de Pós Graduação em Física, 2017.

1. Células solares. 2. Semicondutores. 3. Nanofios. 4. MOVPE. 5. Junções túnel. I. Pires, Mauricio Pamplona, orient. II. Souza, Patricia Lustoza de, coorient. III. Título.

## RESUMO

Processamento e caracterização de nanofios de InGaP e heterojunções túnel para aplicação em células solares

Renato Teixeira Mourão

Orientador: Mauricio Pamplona Pires

Co-Orientadora: Patricia Lustoza de Souza

Co-Orientador: Magnus Tarlé Borgström

Resumo da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

Nesta tese foram estudados materiais semicondutores baseados em nanofios para a aplicação em células solares de múltipla junção com alta eficiência. O trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira consistiu no processamento e caracterização de nanofios de InGaP para atingir níveis degenerados de dopagem tipo  $n$ , utilizando  $TESn$  e  $H_2S$  como dopantes. A outra foi a aplicação dos resultados obtidos para produzir e caracterizar as junções túnel que unem as subunidades da célula solar. Os nanofios crescidos foram transferidos mecanicamente de seus substratos de origem para novos substratos de silício sobre os quais foram processados na forma de dispositivos. O processamento envolveu litografia ótica, corrosão por íons reativos, nano litografia por feixe de elétrons e evaporação térmica de metais. Os dispositivos finais consistem de nanofios processados individualmente. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram: difração de raios-X, fotoluminescência, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia por dispersão em energia, resistividade a quatro fios, transistor de efeito de campo e efeito Hall. Foram atingidos níveis de dopagem desde  $1,1 \times 10^{16} cm^{-3}$  (nível intrínseco) até  $1,9 \times 10^{18} cm^{-3}$  utilizando o  $TESn$  e  $1,1 \times 10^{19} cm^{-3}$  utilizando o  $H_2S$ , ambos com níveis degenerados. Também foram obtidas estruturas que apresentaram comportamento do tipo túnel (Esaki) em heterojunções de  $InGaP - InP$ , um resultado bastante importante e promissor.



Palavras-chave: células solares, nanofios, MOVPE, junções túnel.

Rio de Janeiro

05/2017

# ABSTRACT

Processing and characterization of InGaP nanowires and tunnel heterojunctions for solar cells

Renato Teixeira Mourão

Orientador: Mauricio Pamplona Pires

Co-Orientadora: Patricia Lustoza de Souza

Co-Orientador: Magnus Tarlé Borgström

*Abstract* da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

In this thesis we have investigated nanowires based on semiconductor materials for application in high efficiency multi junction solar cells. This work was divided in two stages. The first consisted in the processing and characterization of *InGaP* nanowires to achieve degenerated *n* doping, using *TESn* and *H<sub>2</sub>S* as dopants. The other was the application of the obtained results to produce and characterize the tunnel junctions that couple each sub unit in the solar cell. The nanowires were mechanically transferred from their host substrates to new silicon ones over which they were processed as devices. The processing involved optical lithography, reactive ion etching, electron beam lithography and metallic thermal evaporation. The final processed devices consisted of individually contacted nanowires. The main characterization techniques were: x-ray diffraction, photoluminescence, energy dispersive spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, four probes resistivity, nanowires field effect transistor and Hall effect. The doping levels achieved went from  $1,1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  (intrinsic level) up to  $1,9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  using *TESn* and  $1,1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  using *H<sub>2</sub>S*, both degenerated levels. Also, structures that presented tunnel like behavior (Esaki) were achieved in heterojunctions made of *InGaP – InP*, a very promising and important result.

Keywords: solar cells, semiconductors, nanowires, MOVPE, tunnel junctions

Rio de Janeiro

05/2017

# Agradecimentos

Esta tese de doutorado não seria possível sem a colaboração de um grande número de pessoas.

Gostaria de agradecer aos professores Mauricio Pamplona Pires e Patricia Lustoza de Souza pela orientação. Ambos são excelentes profissionais, grandes pesquisadores e me ensinaram muito ao longo dos anos em que trabalhamos juntos.

Agradeço também pela orientação do professor Magnus Tarlé Borgström que foi meu orientador no exterior, também um excelente profissional e pesquisador.

Também agradeço aos meus colegas de trabalho da UFRJ, do LabSem e da Universidade de Lund.

À toda a minha família e amigos que me apoiaram durante esta grande fase da minha vida.

Sobretudo agradeço à Gabriela Macedo de Avila Negreiros por todo apoio, suporte e por estar presente nos melhores momentos de nossas vidas.

## Prefácio

Esta tese trata do estudo de nanofios para aplicação em células solares e está dividida em seis capítulos principais, referências bibliográficas e apêndices. No capítulo introdutório estão descritas as motivações para o estudo das células solares de múltipla junção, além dos objetivos da tese. No capítulo sobre nanofios fazemos uma retomada histórica das primeiras estruturas observadas, os *whiskers*, uma descrição do método de crescimento em reatores de MOVPE, as vantagens da aplicação de nanofios em dispositivos e os desafios envolvidos. Em seguida descrevemos as etapas de processamento para fabricar um dispositivo com os nanofios crescidos. Depois é descrito o funcionamento dos diodos túnel e as técnicas de caracterização empregadas para medir dispositivos baseados em nanofios. O penúltimo capítulo trata das análises dos resultados obtidos e o último das conclusões que foram obtidas ao final do trabalho.

O trabalho se iniciou na Universidade de Lund (Suécia), através do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES. No exterior o autor trabalhou sob orientação do professor Magnus Tarlé Borgströme aprendeu as técnicas de processamento e caracterização das nanoestruturas. Ao retornar ao Brasil, o autor deu continuidade ao trabalho na UFRJ, tendo forte colaboração da PUC-Rio.

# Sumário

<b>Conteúdo</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Potencial energético solar . . . . .	1
1.2 Células solares . . . . .	2
1.3 Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) . . . . .	6
1.4 Objetivos . . . . .	6
1.5 Organização da tese . . . . .	7
<b>2 Nanofios</b>	<b>8</b>
2.1 Retomada histórica . . . . .	8
2.2 Crescimento . . . . .	10
2.2.1 Método VLS e crescimento de nanofios . . . . .	11
2.3 Deposição das nanopartículas por nano impressão . . . . .	13
2.4 Vantagens em relação aos filmes finos . . . . .	16
2.5 Desafios na produção dos nanofios . . . . .	17
2.5.1 Incorporação de materiais . . . . .	18
2.5.2 Defeitos morfológicos . . . . .	19
2.5.3 Incorporação de dopantes . . . . .	22
2.5.4 Caracterização e processamento . . . . .	24
2.5.5 Desafios no processo de medida dos nanofios . . . . .	24
2.6 Células solares com nanofios . . . . .	25
2.7 Diodos túnel em nanofios . . . . .	26
<b>3 Processamento</b>	<b>28</b>
3.1 Transferência para a grade de medida . . . . .	28

3.1.1	Grade, ou substrato, de transferência . . . . .	29
3.2	Camada de levantamento . . . . .	32
3.2.1	Aplicação da resina foto sensível . . . . .	33
3.2.2	Litografia ótica . . . . .	34
3.2.3	Corrosão por íons reativos . . . . .	38
3.3	Nano litografia por feixe de elétrons . . . . .	39
3.3.1	Desenho dos contatos elétricos . . . . .	40
3.3.2	Aplicação da resina sensível a um feixe de elétrons . . . . .	42
3.3.3	Equipamento de nanolitografia por feixe de elétrons . . . . .	44
3.3.4	Revelação . . . . .	45
3.4	Metalização . . . . .	46
3.4.1	Remoção de óxidos nativos . . . . .	46
3.4.2	Evaporadora de metais . . . . .	48
3.4.3	<i>Lift off</i> . . . . .	50
3.5	Recozimento térmico . . . . .	52
3.6	Micro soldas . . . . .	53
3.7	Resumo das etapas do processamento . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Diodos túnel e técnicas de caracterização por transporte</b>	<b>57</b>
4.1	Diodos túnel . . . . .	57
4.1.1	Funcionamento de um diodo túnel . . . . .	58
4.1.2	Modelagem de curvas $I \times V$ em diodos túnel . . . . .	62
4.2	Técnicas de caracterização por transporte . . . . .	64
4.2.1	Resistividade a quatro fios . . . . .	65
4.2.2	Medida da resistência de contato . . . . .	67
4.2.3	Efeito de campo . . . . .	68
4.2.4	Efeito Hall . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Análise dos Resultados</b>	<b>79</b>
5.1	Estudo da incorporação de dopantes em nanofios de InGaP . . . . .	79
5.1.1	Caracterização quanto à composição e à estrutura cristalina . . . . .	82
5.1.2	Caracterização por fotoluminescência . . . . .	91
5.1.3	Medidas de transporte . . . . .	94
5.2	Diodos túnel . . . . .	100
5.2.1	Primeiros dispositivos . . . . .	100
5.3	Novas estruturas para obter diodos túnel . . . . .	108
<b>6</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras</b>	<b>123</b>

<b>7</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>126</b>
<b>A</b>	<b>Outras técnicas de caracterização</b>	<b>131</b>
A.1	Refletância ótica <i>in-situ</i> . . . . .	131
A.2	Difração de raios-X . . . . .	132
A.3	Fotoluminescência . . . . .	135
A.4	Microscopia eletrônica . . . . .	136
A.4.1	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	137
A.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão . . . . .	137
A.4.3	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia . . . . .	137
<b>B</b>	<b>Nanofios crescidos no reator do Brasil</b>	<b>138</b>
<b>C</b>	<b>Tabela de correspondência para os nomes originais das amostras</b>	<b>140</b>

# Lista de Figuras

1.1	Figura representativa do potencial energético das fonte renováveis existentes, se fossem totalmente convertidas em energia elétrica. A energia solar mostra-se muitas ordens de grandeza superior a todas as outras. . . . .	2
1.2	Princípio de funcionamento de uma célula solar de junção $p-n$ . Fótons são absorvidos na região de depleção onde criam pares elétron-buraco. Esses pares são acelerados em direções opostas pelo campo elétrico $\varepsilon$ da própria junção. . . . .	3
1.3	Evolução da eficiência nas células solares. Fonte: NREL (National Renewable Energy Lab). . . . .	4
1.4	Aproveitamento do espectro solar em CS de junção simples (a) e em junções triplas (b) [5]. . . . .	5
2.1	Defeitos na forma de nanofios nas facetas do GaAs. (a) Os defeitos estão indicados na figura. (Retirado de [8]). (b) Imagem tomada sobre outro crescimento com o objetivo de caracterizar os defeitos [9]. Os nanofios estão orientados na direção cristalográfica $\langle 111 \rangle B$ . . . . .	9
2.2	Diagrama esquemático dos elementos básicos de um reator de MOVPE. Os insumos podem variar dependendo da aplicação. Figura retirada da dissertação de mestrado do próprio autor [16]. . . . .	10
2.3	Esquema do crescimento de nanofios pelo método VLS. (a) Substrato tratado com as nanopartículas de ouro. (b) A partícula de ouro torna-se uma mistura eutética, líquida, ao ser aquecida e sofre uma interdifusão com os materiais do substrato. (c) Ao absorver os componentes da fase de vapor, a partícula torna-se uma solução supersaturada. (d) Os componentes da mistura eutética precipitam sob a partícula de ouro, formando os nanofios. . . . .	12
2.4	Vias de crescimento no método VLS. O crescimento ocorre em três vias: axial, radial e sobre o substrato. . . . .	13



- 2.5 Esquema resumido do processo de nano impressão para definir o padrão de evaporação das nano partículas de Au. (a) O substrato com a resina é aquecido. (b) O carimbo é pressionado sobre o substrato. (c) Após a amostra ser resfriada e o carimbo removido, a resina se contrai, deixando o formato das nano partículas moldado no substrato. 14
- 2.6 Nanofios obtidos a partir de um substrato tratado com nanopartículas por nano impressão. . . . . 15
- 2.7 Processos relevantes envolvidos no crescimento pelo método VLS. (1) Difusão da fase gasosa. (2) Reações de dissociação na partícula de ouro ou superfície do fio. (3) Difusão dos reagentes através da partícula de ouro. (4) Formação do semiconductor na interface líquido-sólido. (5) Adsorção do precursores no substrato ou na superfície do fio. (6) Difusão na superfície. (7) Crescimento nas paredes. (8) Crescimento de um filme no substrato. . . . . 18
- 2.8 Esquema de exemplos de degradação morfológica de um nanofio. (a) Nanofio com a morfologia axial desejada e formado por três diferentes materiais genéricos:  $A$ ,  $B$  e  $C$ . (b) O efeito de tapering pode produzir um curto elétrico entre o topo e a base através do material  $C$ . (c) Nanofio afetado pelo efeito de dobramento. . . . . 19
- 2.9 Controle do efeito de alargamento da base através da corrosão *in-situ* com  $HCl$  [36]. Os nanofios são de  $InP$ , com  $80nm$  de diâmetro e crescidos a  $450^{\circ}C$ . A fração molar  $\chi_{HCl}$  variou nas figuras (a) a (c) de 0,  $1.7 \times 10^{-5}$  e  $2.9 \times 10^{-5}$ , respectivamente. A barra de escala mede  $1\mu m$ . . . . . 20
- 2.10 Efeitos do  $HCl$  sobre o comprimento, alargamento e volume dos nanofios [36]. (a) O comprimento é representado como quadrados e o alargamento (razão entre o diâmetro da base e do topo) como triângulos. (b) Volume dos nanofios. . . . . 20
- 2.11 Morfologia de dois nanofios crescidos sob as mesmas condições [38] com segmentos de  $InAs - InP - InAs$ . (a) Nanofio sem dobramento. (b) O dobramento ocorreu na interface entre o  $InAs$  crescido sobre um segmento de  $InP$ . É possível observar uma face cristalina que está inclinada na nova direção de crescimento. (c) Redução na probabilidade de formação de dobramentos com o aumento na pressão do precursor de  $In$ . . . . . 21

2.12	Efeitos do fluxo de dopantes no comprimento final dos nanofios de <i>InP</i> . O efeito do <i>TESn</i> e do <i>DEZn</i> são pequenos, causando apenas uma pequena diminuição na taxa de crescimento. Para <i>H<sub>2</sub>S</i> e o <i>DMZn</i> a taxa cresce exponencialmente [52]. . . . .	23
2.13	(a) Nanofio de <i>InGaP</i> antes de realizar medidas elétricas. (b) Ao realizar medidas elétricas, as flutuações da rede elétrica queimaram o fio, inutilizando-o. As barras branca têm uma largura de <i>450nm</i> e a amostra estava inclinada de $30^\circ$ durante a tomada das imagens. . . .	25
2.14	Processo de fabricação de células solares baseadas em nanofios [46]. . .	26
2.15	Diodo túnel obtido em nanofios de <i>InP – GaAs</i> . As medidas foram tomadas a diferentes temperaturas [31]. . . . .	26
3.1	Processo de transferência dos nanofios para a grade. (a) Pano de sala limpa preparado com uma borda pontiaguda. (b) Remoção de parte dos nanofios por fricção do pano com o substrato. (c) A grade é tocada levemente com o pano para transferir os nanofios. . . . .	29
3.2	Grades de medida utilizadas para a transferência de nanofios. (a) Aumento de 2,5x. O retângulo vermelho corresponde a região da imagem seguinte. (b) Aumento de 10x. O retângulo vermelho corresponde a região da imagem seguinte. (c) Aumento de 1000x (microscopia eletrônica de varredura). Esta imagem corresponde ao campo de escrita 9. Neste campo, os nanofios transferidos podem ser vistos. . . . .	30
3.3	Diagrama de um corte transversal das grades passando por dois contatos de ouro. . . . .	31
3.4	(a) Em vermelho estão circuladas as figuras de alinhamento do campo de escrita número 9 em uma grade. (b) Imagem ampliada de uma das figuras de alinhamento na imagem ao lado. . . . .	32
3.5	Diagrama de um perfil da camada de levantamento já totalmente formada ao redor do nanofio. . . . .	33
3.6	Aplicação da resina foto sensível à amostra. . . . .	34
3.7	(a) Amostra na qual uma camada de resina foto sensível foi aplicada. (b) Máscara com o padrão é posicionada sobre a amostra. (c) Amostra é exposta à radiação ultra violeta. (d) Regiões expostas ao ultra violeta são sensibilizadas e removidas na revelação. O padrão da máscara é transferido à amostra. . . . .	35
3.8	Alinhadora de máscaras utilizada. . . . .	36

3.9	Processo de revelação. (a) Amostra com resina sensibilizada. (b) Utilização da solução reveladora <i>MF319</i> para remover seletivamente a resina. (c) Remoção dos resíduos da solução reveladora utilizando água deionizada. . . . .	37
3.10	Seção reta de uma grade com camada de levantamento passando pelo eixo de um nanofio. (a) Perfil da resina após finalizada a revelação, mas sem a corrosão por íons reativos. O nanofio está completamente recoberto. (b) Perfil após a corrosão. O nanofio está parcialmente recoberto. . . . .	38
3.11	(a) Equipamento de corrosão por íons reativos Trion T2. (b) Esquema de operação da corrosão. . . . .	39
3.12	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um campo de escrita onde contatos foram projetados. É possível observar nanofios que foram mecanicamente transferidos para este campo de escrita. (b) Mesmo campo de escrita mostrado em (a), mas com os contatos já projetados mostrados em vermelho. Note o alinhamento através das cruzes nos quatro cantos da imagem. A largura destas imagens é de aproximadamente $110\mu m$ . . . . .	41
3.13	Processo de limpeza antes da aplicação da resina de nanolitografia. (a) Limpeza com acetona. (b) Limpeza com IPA. (c) Jato de nitrogênio para evaporar o IPA. . . . .	42
3.14	Esquema da seção reta da amostra durante as etapas do processo de nanolitografia. (a) Amostra recoberta pela resina <i>PMMA</i> . (b) Amostra durante o processo de nanolitografia. A resina sensibilizada é mostrada em tonalidade mais escura. (c) Amostra após o processo de revelação. . . . .	43
3.15	Equipamento de nanolitografia Raith 150. . . . .	44
3.16	Equipamento para remoção de resíduos de <i>PMMA</i> por plasma de oxigênio. . . . .	46
3.17	Processo de remoção de óxidos nativos. (a) A amostra é submersa em uma solução de <i>HF</i> na proporção de 1 : 10 em um béquer de teflon. (b) Após a etapa (a) a amostra é submersa em água deionizada para remover os resíduos do <i>HF</i> . (c) Um jato de nitrogênio é utilizado ao final para remover mecanicamente os resíduos da água. . . . .	47
3.18	Diagrama esquemático do funcionamento da evaporadora de metais. . . . .	49

3.19	Etapas antes e depois da evaporação. (a) Amostra antes da evaporação. A resina do EBL, sensível aos elétrons, recobre o substrato na forma do padrão dos contatos. (b) Amostra após completado o processo da evaporação. O metal recobre toda a superfície da amostra e da resina. (c) Amostra após passar pelo processo de <i>lift off</i> para remover o excesso de resina, mantendo apenas o metal em contato direto com o substrato. . . . .	51
3.20	Equipamento de recozimento térmico utilizado. . . . .	52
3.21	Imagem de uma amostra fixada sobre um <i>chip carrier</i> com tinta prata e seis micro soldas realizadas. . . . .	53
3.22	Esquema de um corte de perfil da amostra soldada e fixada sobre o <i>chip carrier</i> . . . . .	54
3.23	Imagens de uma amostra ao longo das etapas de processamento. (a) Nanofios crescidos. (b) Substrato de transferência para os nanofios, aumento de $2,5\times$ . (c) O retângulo vermelho em (b) está ampliado nesta imagem. Aumento de $10\times$ . (d) Imagem ampliada da região em vermelho de (c). Nanofios já transferidos. (e) Contatos elétricos desenhados através do programa <i>EBL builder</i> . (f,g) Contatos após a evaporação e <i>lift off</i> . (h) Amostra no <i>chip carrier</i> após realizadas seis micro soldas. . . . .	56
4.1	Junção túnel acoplando as diferentes junções nas células solares <i>tandem</i> . (a) Célula de múltipla junção com contato tipo $p$ no topo. (b) Célula com contato tipo $n$ no topo. . . . .	58
4.2	Diagrama de bandas dos semicondutores. (a) Semicondutor intrínseco. (b) Semicondutor degenerado tipo $N$ . (c) Semicondutor degenerado tipo $P$ . . . . .	59
4.3	Funcionamento do diodo túnel. (a) Polarização reversa ( $V < 0$ ). Uma corrente de tunelamento aparece imediatamente após a aplicação da tensão. (b) Diodo túnel em equilíbrio ( $V = 0$ ). (c-e) Polarização direta ( $V > 0$ ). . . . .	60
4.4	Característica $I \times V$ do diodo túnel. (a) Escala linear. (b) Escala semi logarítmica com o módulo da corrente $I$ . . . . .	61
4.5	Modelo para a simulação de um diodo túnel. O modelo leva em conta a presença de uma resistência $R$ em série com o diodo túnel e uma resistência parasítica $R_p$ em paralelo com a fonte de tensão $V$ . . . . .	62
4.6	Solução gráfica das equações 4.4 e 4.5. A interseção entre as curvas fornece a tensão $V_d$ sobre o diodo. . . . .	63

4.7	Contatos definidos nas amostras para medidas de resistividade, efeito de campo e efeito Hall. (a) Esquema dos contatos e denominação de cada um. (b) Imagem de MEV de um nanofio processado com os contatos. . . . .	64
4.8	Esquema da medida de resistência a quatro fios. . . . .	66
4.9	Esquema da medida de resistência de contato utilizando quatro fios. . . . .	67
4.10	Camada de óxidos na grade sob o nanofio. A base da grade é metali- zada com ouro e forma o terminal “backgate”. . . . .	69
4.11	Exemplo de resultado em uma medida típica de efeito de campo em nanofios. O gráfico mostra medidas feitas aumentando a tensão no gate ( $-30$ a $30V$ ), em vermelho, e diminuindo-a ( $30$ a $-30V$ ), em azul. As linhas tracejadas indicam o coeficiente angular que foi utilizado no cálculo da transcondutância $g_m$ do dispositivo. . . . .	70
4.12	Vista esquemática do experimento de efeito Hall. . . . .	73
4.13	Medidas típicas da tensão Hall como função do campo magnético aplicado. . . . .	74
4.14	Seção reta de um fio passando pelo centro dos contatos “C1C2”. Para um ponto no topo do fio, a distância entre os contatos é $W_{C1C2}$ , já para pontos próximos à camada de levantamento, a distância é aproximadamente igual ao diâmetro. . . . .	75
4.15	(a) Visão de perfil de um nanofio com os contatos definidos. As dis- tâncias relevantes na simulação são o comprimento da região ativa $L$ e as distâncias entre os pares de contatos $C$ , $D$ e $E$ até a extremidade. (b) Visão superior. As distâncias relevantes são as sobreposições dos contatos $w_{C1}$ , $w_{C2}$ , $w_{D1}$ , $w_{D2}$ , $w_{E1}$ e $w_{E2}$ sobre o fio. . . . .	77
4.16	Comparação entre as medidas de efeito Hall simuladas (quadrados pretos) e a medida experimental (estrela vermelha indicada por linhas tracejadas). Os dados mostrados são para o valor de campo magnético $B = 2T$ . . . . .	78
5.1	Resultado da medida do comprimento dos nanofios através de medi- das de refletância durante o crescimento. . . . .	80
5.2	Esquema dos nanofios de InGaP crescidos. Os nanofios apresentam um segmento inicial de InP, segmentos de contato no topo e na base e um segmento central no qual a dopagem foi estudada. . . . .	80
5.3	Nanofios crescidos sobre o substrato tratado com partículas de ouro. A amostra mostrada é a DopSn2 e o precursor dopante no segmento central foi $TESn$ com fração molar $\chi_{TESn} = 3.0 \times 10^{-6}$ . . . . .	82

5.4	Resultados das medidas de difração de raios-X nas amostras dopadas por $H_2S$ . As frações molares utilizadas variaram de 0 até $3,1 \times 10^{-5}$ e os picos referentes ao substrato de ( $InP$ ) e ao nanofio ( $In_xGa_{1-x}P$ ) estão indicados na figura. . . . .	83
5.5	Resultados das medidas de difração de raios-X nas amostras dopadas por $TESn$ . Os picos referentes ao substrato de ( $InP$ ) e ao nanofio ( $In_xGa_{1-x}P$ ) estão indicados na figura. . . . .	84
5.6	Comparação entre resultados das medidas de difração de raios-X, nas amostras intrínsecas (DopSn1 e DopS1), nas séries de dopagem com $TESn$ e $H_2S$ . . . . .	84
5.7	Nanofio utilizado nas medidas de EDX. Podemos observar na imagem a marcação das cinco posições, ao longo do fio, onde as medidas foram tomadas. Observamos também a marcação na partícula de ouro. Este fio em particular corresponde a uma amostra intrínseca ( $\chi = 0$ ). A barra branca no canto inferior esquerdo mede $200nm$ . . . . .	85
5.8	Imagens microscopia eletrônica de transmissão na amostra DopSn1. ( $\chi_{TESn, H_2S} = 0$ ). . . . .	88
5.9	Imagens microscopia eletrônica de transmissão na amostra DopSn9. ( $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$ ). . . . .	89
5.10	Imagens microscopia de transmissão na amostra DopS9. ( $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ ). . . . .	90
5.11	Resultados das medidas de PL para amostras dopadas por $H_2S$ a $77K$ . 91	
5.12	Resultados das medidas de PL a $4K$ para dois fatores de potência de excitação: 1 e 0,03. Cada espectro foi tomado para um único nanofio (w1). . . . .	92
5.13	(a) Resultados das medidas de resistividade a quatro fios à temperatura ambiente. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos do leitor. (b) Variação da resistividade ao longo do eixo dos nanofios. Os dois valores de resistividade para $\chi_{TESn} = 3,0 \times 10^{-6}$ significam apenas que duas amostras com o mesmo fluxo de dopantes foram crescidas e estão sendo comparadas. . . . .	95
5.14	Resultados das medidas de efeito Hall para os precursores dopantes $TESn$ e $H_2S$ . Para ambos os precursores dopantes existe uma saturação clara. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos do leitor. . . . .	96

5.15	Comparação entre os resultados das medidas de efeito de campo e efeito Hall nos nanofios dopados com $TESn$ . As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos do leitor. . . . .	97
5.16	(a) Microcopia eletrônica de um nanofio com contato <i>gate</i> superior. (b) Corte transversal esquemático da configuração em (a). Figura retirada de [62]. . . . .	98
5.17	Resultados das medidas da resistência de contato como função da concentração de dopantes nos nanofios de $InGaP$ . As linhas são apenas guias para os olhos. No gráfico está indicado qual o dopante para cada valor de dopagem. . . . .	99
5.18	Resultados das medidas da resistividade de contato como função da concentração de dopantes nos nanofios de $InGaP$ . As linhas são apenas guias para os olhos. . . . .	100
5.19	Esquema da estrutura das primeiras amostras de teste. (a) DT1. (b) DT2. (c) DT3. (d) DT4. . . . .	101
5.20	Estruturas de contatos evaporados nas junções túnel. Contato tipo $p$ (lado direito das figuras) geralmente é mais rugoso que o tipo $n$ (lado esquerdo). O diâmetro dos fios é de aproximadamente $200nm$ . (a) Configuração com dois contatos: “A” e “B”. Note a diferença na morfologia dos fios entre o lado $p$ e o $n$ . (b) Configuração com quatro contatos: “A”, “B”, “C” e “D”. . . . .	102
5.21	(a) Curvas $I \times V$ dos nanofios na amostra DT1 (figura 5.19(a)). O efeito tipo Esaki não foi observado em nenhum deles. (b) Medidas de efeito de campo sobre os nanofios na amostra DT1. O comportamento da curva, redução da corrente com o aumento da tensão no <i>gate</i> , indica uma predominância de um canal tipo $p$ na junção, que é o lado menos dopado. . . . .	104
5.22	Curvas $I \times V$ dos nanofios na amostra DT1 após o recozimento térmico.	105
5.23	Curvas $I \times V$ (a) e resultados das medidas de efeito de campo (b) na amostra DT2 (figura 5.19(b)). . . . .	106
5.24	Curvas $I \times V$ (a) e resultados das medidas de efeito de campo (b) na amostra DT3 (figura 5.19(c)). . . . .	107
5.25	Curvas $I \times V$ (a) e resultados das medidas de efeito de campo (b) na amostra DT4 (figura 5.19(d)). . . . .	108
5.26	Esquema da estrutura das novas amostras de teste. (a) <b>DT5</b> . (b) DT6. (c) <b>DT7</b> . (d) DT8. (e) <b>DT9</b> . Em negrito estão indicadas as amostras em que se observou diodos túnel. . . . .	109

5.27	Esquema da estrutura das novas amostras com o diagrama dos fluxos de precursores. O eixo horizontal representa o tempo e o vertical a fração molar do precursor. Nos intervalos em que a fração molar do precursor é zero a indicação “ $\chi = 0$ ” no gráfico. Os eixos são meramente ilustrativos e refletem apenas como o fluxo do precursor variou no tempo. (a) <b>DT5</b> . (b) DT6. (c) <b>DT7</b> . (d) DT8. (e) <b>DT9</b> .	113
5.28	Curvas $I \times V$ das amostras DT6 e DT8. Nenhum comportamento tipo Esaki foi observado. . . . .	114
5.29	Curvas $I \times V$ da amostra DT5. (a) Efeito Esaki observado, a estrutura da amostra está mostrada na figura 5.26(a). (b) Comparação entre resultados das medidas antes e depois do recozimento térmico. . . . .	115
5.30	Imagens de MEV de um nanofio da amostra DT5 antes do recozimento (a) e após (b). Na imagem (b) a região esbranquiçada no lado direito do fio (lado $p$ ) indica onde a interdifusão do $Zn$ dos contatos para o fio ocorreu com mais intensidade. . . . .	116
5.31	Comportamento de diodo túnel observado na amostra DT7, cuja estrutura está mostrada na figura 5.26(c). . . . .	117
5.32	Imagens de MEV de um nanofio da amostra DT7 antes do recozimento (a) e após (b). Na imagem (b) a região esbranquiçada no lado direito do fio (lado $p$ ) indica onde a interdifusão do $Zn$ dos contatos para o fio ocorreu com mais intensidade . . . . .	118
5.33	Comportamento de diodo túnel na amostra DT9, cuja estrutura está mostrada na figura 5.26(e). . . . .	118
5.34	Curvas $I \times V$ de um nanofio da amostra DT9 que não demonstrou a presença do efeito Esaki a temperatura ambiente ( $293K$ ), no entanto, baixando-se a temperatura, o efeito Esaki começa a aparecer. Os resultados estão mostrados em escala logarítmica (a) e também linear (b), ampliada na região de resistência negativa diferencial. . . . .	120
5.35	Ajuste da curva teórica do diodo túnel aos dos dados experimentais coletados para a amostra DT9. O ajuste se aproximou da curva medida apenas para as regiões de maior tensão direta. . . . .	121
5.36	Resultado da medida de um diodo comum 1N4148, em série com um resistor de $100K\Omega$ . O ajuste da curva simulada aos dados foi excelente e forneceu um valor para $R$ muito próximo do utilizado na medida. . . . .	122



A.1	Medidas do comprimento do nanofios de <i>InP</i> através da refletância ótica <i>in-situ</i> . (a) , Transientes para o comprimento de onda $455nm$ sem correção de background. (b) Mesma medida de (a) mas com a correção de <i>background</i> . (c) Após a identificação dos mínimos e máximos, a informação é convertida em comprimento do nanofio [53].	132
A.2	Tubo de emissão de raios-X. Elétrons são acelerados contra um alvo, na colisão a energia cinética perdida é convertida em raios-X. . . . .	133
A.3	Orientações de eixos e diagrama simplificado do aparato de difração de raios-X . . . . .	133
A.4	Resultados típicos da medida de difração de raios-X em nanofios de InGaP sobre um substrato, os picos estão indicados na figura. . . . .	134
A.5	Processo de fotoluminescência em semicondutores maciços (a) e em uma estrutura do tipo ponto quântico (b) quando irradiados com fótons de energia $\hbar\omega$ . (a) Em semicondutores maciços a energia dos fótons reemitidos é exatamente igual a diferença de energia entre a banda de condução e de valência ( <i>gap</i> ) $\hbar\omega'$ . (b) Em estruturas do tipo ponto quântico a energia dos fótons reemitidos depende dos níveis eletrônicos confinados. . . . .	135
A.6	Montagem do experimento de fotoluminescência na UFRJ. . . . .	136
B.1	Nanofios crescidos no reator de MOVPE da PUC-Rio utilizando nanopartículas na forma de um colóide. . . . .	139

# Lista de Tabelas

5.1	Frações molares dos dopantes nas amostras. . . . .	81
5.2	Resultados obtidos para a composição do $In_xGa_{1-x}P$ nas medida de difração de raios-X. . . . .	83
5.3	Resultados obtidos para o $In_xGa_{1-x}P$ na medida de EDX. Amostras com três diferentes valores de fração molar, no segmento central, foram medidas; intrínseca ( $\chi_{TESn} = 0$ , amostra DopSn1), dopagem mais alta com $Sn$ ( $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$ , amostra DopSn9) e dopagem mais alta com $S$ ( $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ , amostra DopS9). A composição foi medida em cinco regiões diferentes do nanofio, desde a base até o topo, e também na partícula de ouro. . . . .	86
5.4	Frações molares dos gases precursores nas amostras DT5 a DT9. Por simplicidade, a fração molar do $HCl$ foi omitida. A fração molar do $PH_3$ foi constante em todas as etapas e igual a $6,92 \times 10^{-3}$ . Em negrito estão indicadas as amostras em que se observou diodos túnel. . . . .	111
C.1	Relação entre os nomes utilizados para as amostras com os seus nomes originais. Esta tabela é referente às amostras para o estudo de dopagem com $Sn$ e $S$ . . . . .	140
C.2	Relação entre os nomes utilizados para as amostras com os seus nomes originais. Esta tabela é referente às amostras para o estudo de diodos túnel. . . . .	141

# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo inicial vamos introduzir as motivações para o estudo de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência e seu funcionamento, as principais dificuldades tecnológicas envolvidas na fabricação e os objetivos da tese.

### 1.1 Potencial energético solar

Existem diversas fontes de energia que são renováveis, ou seja, com as quais não existe uma preocupação com o esgotamento de suas reservas e há um menor impacto ambiental quando comparadas aos combustíveis fósseis. Dentre as fontes de energia renováveis podemos citar as energias das marés, hidroelétricas, eólica, geotérmicas, bioenergias e solar. Todas estas formas são muito estudadas e empregadas na produção de energia elétrica.

Os principais estudos que envolvem tais fontes de energia são formas de tornar mais eficiente e barato o seu aproveitamento. Neste cenário, a energia solar se destaca em termos do potencial energético.

A figura 1.1 ilustra o potencial energético das fontes de energia renováveis. Como podemos observar, a energia solar apresenta um potencial energético muitas ordens de grandeza superior a qualquer uma das outras ( $120000TW$ ). Levando em conta estes dados, vemos ainda que a maioria das fontes renováveis, mesmo quando somadas, não seriam capazes de suprir a demanda energética global, que supera  $15TW$ . A energia solar é portanto a mais promissora, sendo a forma de energia mais estudada atualmente.

Uma das formas de aproveitamento da energia solar é através da sua conversão em energia elétrica através de células solares, cujo funcionamento será descrito a seguir.

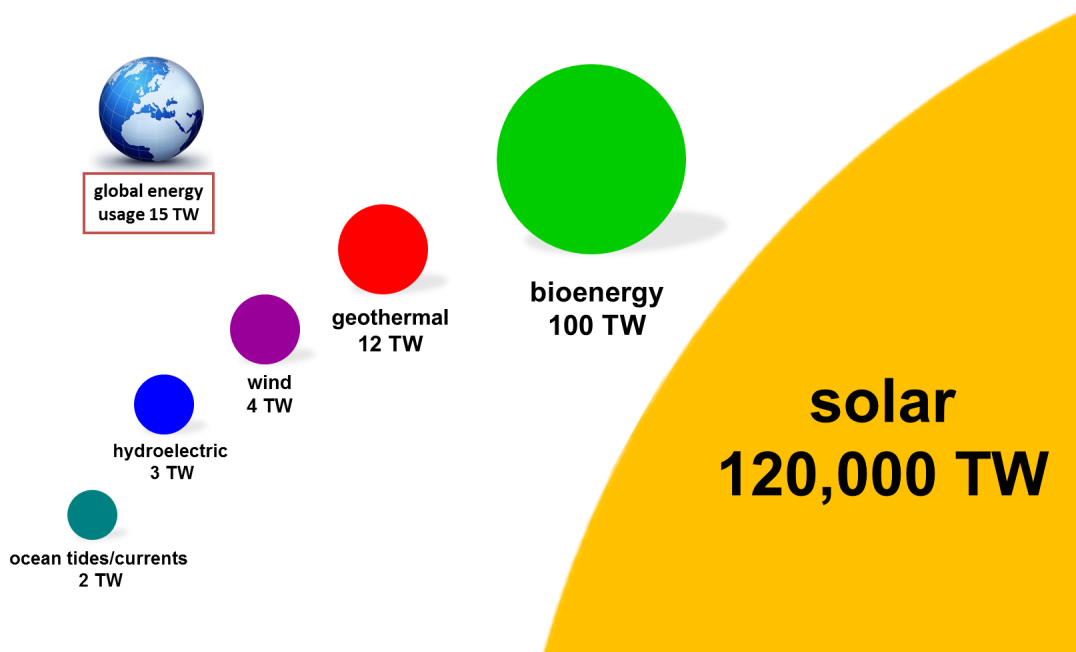


Figura 1.1: Figura representativa do potencial energético das fonte renováveis existentes, se fossem totalmente convertidas em energia elétrica. A energia solar mostra-se muitas ordens de grandeza superior a todas as outras.

## 1.2 Células solares

A energia luminosa irradiada pelo sol pode ser convertida em elétrica por meio de dispositivos semicondutores conhecidos como *células solares* (CS). A energia elétrica numa CS é produzida através da geração de pares elétron-buraco na região de depleção de uma junção  $p-n$  (*efeito fotovoltaico*), esses pares são criados devido à absorção dos fótons ( $\hbar\omega_g$ ), conforme mostra a figura 1.2. Logo após sua criação, cada tipo de portador é acelerado em sentidos opostos pelo campo elétrico  $\varepsilon$  da junção, elétrons no sentido  $p \rightarrow n$  e buracos no sentido  $n \rightarrow p$ . O resultado é uma corrente elétrica com sentido oposto ao convencional de uma junção  $p-n$ , podendo alimentar um circuito externo conectado entre seus terminais.

De uma forma geral, as CS podem ser divididas em três categorias, denominadas por gerações. A evolução das eficiências ao longo do tempo está mostrada na figura 1.3. A primeira geração abrange as CS de silício mono ( $c-Si$ ) e policristalino ( $p-Si$ ), sendo produzidas em escala comercial. Apesar de possuírem uma eficiência razoável (cerca de 20 e 10%, respectivamente) apresentam um custo de fabricação elevado, pois requerem uma alta pureza para o silício. Na tentativa de reduzir os custos, as CS de segunda geração se baseiam na tecnologia de filmes finos sobre substratos mais baratos. Os materiais mais comuns utilizados nestes filmes são: silício amorfo

(*a-Si*), telureto de cádmio (*CdTe*), cobre-índio-selênio (*CIS*) e cobre-índio-gálio-selênio (*CIGS*). Atualmente estão nos primeiros estágios da escala comercial.

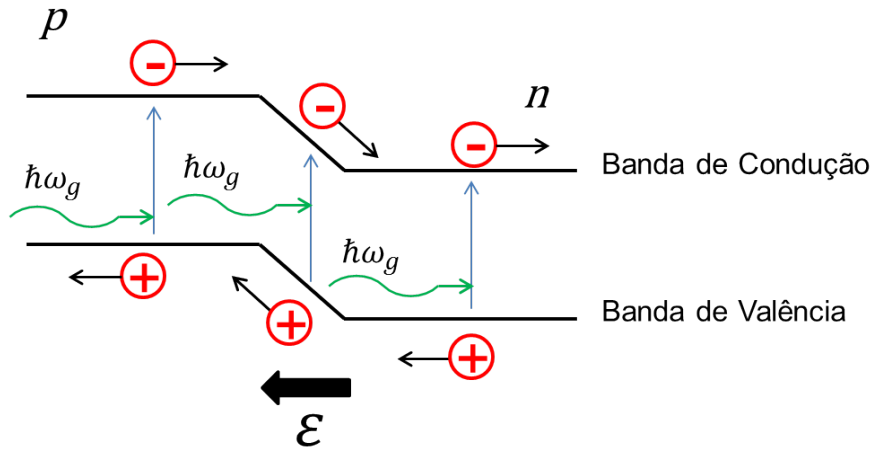


Figura 1.2: Princípio de funcionamento de uma célula solar de junção *p-n*. Fótons são absorvidos na região de depleção onde criam pares elétron-buraco. Esses pares são acelerados em direções opostas pelo campo elétrico  $\varepsilon$  da própria junção.

Nas CS, e nos dispositivos semicondutores em geral, para um fóton ser absorvido e criar um par elétron-buraco, ele deve possuir uma energia mínima  $E_g = \hbar\omega_g$  que corresponde à diferença entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência (energia de *gap*) do semiconductor. Além disso, fótons com energia muito maior que  $E_g$  produzem pares que perdem parte de sua energia por termalização, de modo que parte da energia destes fótons não contribui para a corrente elétrica [1]. Por esse motivo as CS com um único *gap* são capazes de aproveitar, eficientemente, apenas uma pequena faixa do espectro solar, conforme mostrado na figura 1.4(a). Uma maneira de tornar a faixa de absorção mais ampla, aumentando assim a eficiência, é através de estruturas capazes de absorver fótons com diferentes energias, aproveitando ao máximo toda a extensão do espectro solar. É esse o conceito por trás das *células solares de terceira geração*. Uma das características da terceira geração é a potencialidade em superar o limite Shockley-Queisser [2], que consiste na máxima eficiência teórica para uma célula solar com uma única junção *p-n* ( $\approx 30\%$ ).

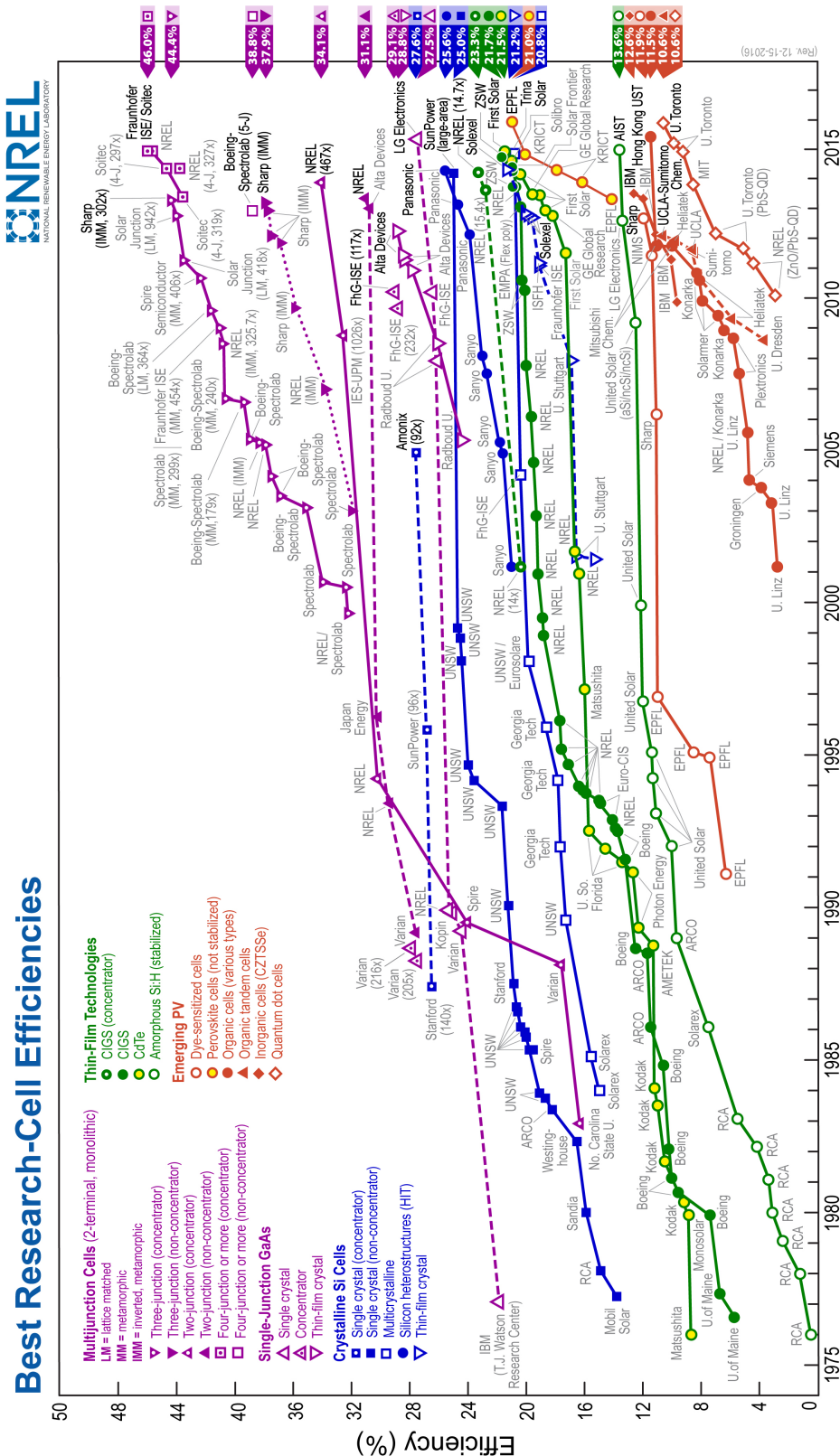


Figura 1.3: Evolução da eficiência nas células solares. Fonte: NREL (National Renewable Energy Lab).

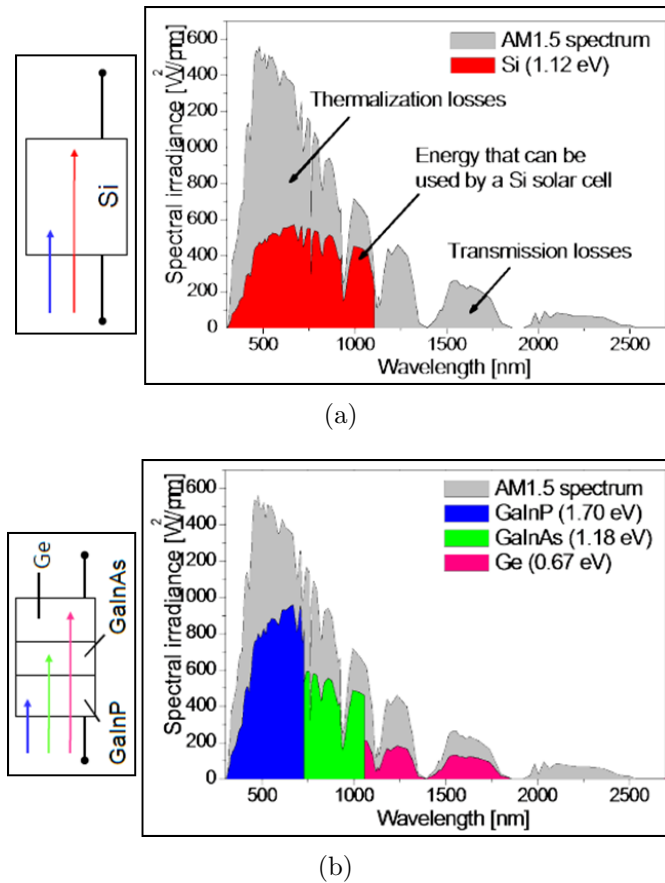


Figura 1.4: Aproveitamento do espectro solar em CS de junção simples (a) e em junções triplas (b) [5].

Uma das estruturas que se encaixa no conceito da terceira geração é a chamada célula solar tripla (ou *tandem*). Em células triplas um sistema de multijunções é formado através do “empilhamento” de três junções simples com energias de absorção diferentes. Um exemplo é dado na figura 1.4(b) que mostra uma célula tandem de *GaInP*, *GaInAs* e *Ge* com energias de *gap* a 300K iguais a: 1.70, 1.18, e 0.67eV, respectivamente. Esta célula apresenta um ganho considerável em termos de aproveitamento do espectro solar, como pode ser visto na figura 1.4(b), e sua eficiência atinge 44,4% (figura 1.3), que é consideravelmente maior que o limite Shockley-Queisser para uma célula de uma única junção. O recorde de eficiência atual, de 46,0%, foi atingido para células com quatro junções [3, 4].

É importante mencionar que a ordem com que as subunidades são empilhadas, com relação ao sentido de incidência da luz, é um fator importante para seu funcionamento. As células devem ser empilhadas seguindo a ordem decrescente de suas energias de *gap*, desta forma a primeira célula (com o maior *gap*) não absorverá os fótons com menores energias, que serão absorvidos nas células seguintes (com menores energias de *gap*). Outro fator importante é a necessidade de, no acoplamento

elétrico entre as subunidades, utilizar diodos túnel para permitir a passagem da corrente em todo o dispositivo. Os motivos para isto ficarão claros na seção dedicada aos diodos túnel (seção 4.1.1).

Antes de prosseguir e expor os objetivos e a organização desta tese, discutiremos em alguns parágrafos o estágio de Doutorado Sanduíche no Exterior realizado pelo autor.

### 1.3 Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE)

Através do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES, o autor desenvolveu parte do seu doutorado na Universidade de Lund (Suécia), onde toda a pesquisa realizada na área de semicondutores é exclusivamente dedicada a nanofios, possuindo um dos laboratórios mais avançados para tal. Sob orientação do professor Magnus Tarlé Borgström, pesquisador de grande renome na área, o autor recebeu treinamento nas mais modernas técnicas de processamento e caracterização em nanofios

O trabalho, iniciado no exterior, foi continuado no Brasil na UFRJ e contou com a colaboração do Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio.

O projeto de pesquisa desenvolvido foi de alto grau de importância, tanto para o governo sueco quanto para o brasileiro, este último possui agora um pesquisador com treinamento e capacitação necessários para desenvolver novas pesquisas de ponta no Brasil.

Vamos agora descrever os objetivos desta tese de doutorado.

### 1.4 Objetivos

O objetivo inicial desta tese foi o estudo da produção de diodos túnel de *InGaP* para a aplicação nas células solares de múltipla junção baseadas em nanofios. O motivo para a escolha dos nanofios como nanoestrutura para os dispositivos ficará claro no capítulo seguinte, onde discutiremos os nanofios.

O material desejado para os dispositivos é o *InGaP*, pois formará a junção de mais alta energia na célula tripla ( $\approx 1.8eV$ ). A abordagem inicial foi um estudo da incorporação de dopantes do tipo *n*, a partir das fontes *TESn* (tetra-etil-estanho) e o *H<sub>2</sub>S* (gás sulfídrico), para obter o nível degenerado e produzir as junções túnel. As junções túnel, por sua vez, serão futuramente utilizadas em células solares.



Para finalizar esta introdução descreveremos a seguir como estão organizados os capítulos seguintes.

## 1.5 Organização da tese

Os capítulos seguintes estão divididos em uma discussão um pouco mais aprofundada a respeito dos nanofios, o método de crescimento e as vantagens e desvantagens ao adotar tais nanoestruturas na produção de dispositivos (capítulo 2). As etapas do processamento envolvido para transformar os nanofios em dispositivos estão descritas no capítulo 3. No capítulo 4 é discutido o funcionamento dos diodos túnel e as principais técnicas envolvidas na caracterização por transporte dos nanofios. Na sequência trazemos os resultados dos estudos (capítulo 5) e a conclusão e perspectivas futuras (capítulo 6). No apêndice A estão descritas outras técnicas de caracterização utilizadas que não foram discutidas no capítulo sobre caracterização. Crescimentos de nanofios que foram realizados no Brasil estão descritos no apêndice B. Tabelas relacionando os nomes originais das amostras, que são pouco explicativos para os leitores, com os nomes adotados estão no apêndice C.

# Capítulo 2

## Nanofios

A base do trabalho realizado nesta tese foram os nanofios. Este capítulo trata especificamente deste tema. Inicialmente serão apresentadas algumas descrições gerais sobre os nanofios. Em seguida, descreveremos a técnica de crescimento e a preparação do substrato antes do crescimento. Por fim serão expostas algumas das vantagens no uso de nanofios em relação a filmes finos na produção de dispositivos, como células solares, e algumas das dificuldades relacionadas.

### 2.1 Retomada histórica

Os primeiros registros de “fibras finas” produzidas pelo homem data dos anos 1940 quando foram relatados problemas no sistema de comunicação (telefones antigos) da companhia Bell. De início não se conhecia as causas. Anos mais tarde, em 1951, o problema foi identificado e atribuído a curto-circuitos existentes em um dos sistemas de filtragem de bandas de frequência. Pequenos filamentos de estanho (Sn) e cádmio (Cd) haviam se formado entre os capacitores condensadores e a carcaça metálica. A esses filamentos foi atribuído o nome de “whiskers” [6]. O nome “nanofio” começou a ser utilizado a partir dos anos 2000.

As propriedades dos whiskers metálicos e cerâmicos começaram então a ser estudadas e descobriu-se que eram altamente resistentes a torções aplicadas [7]. Por apresentarem alta resistência a torções, os whiskers foram utilizados para fortalecer outros materiais.

Os primeiros esforços implementados no estudo e o desenvolvimento de nanofios com materiais semicondutores começaram nos anos 1990 com o grupo de Kenji Hiruma na empresa Hitachi. Inicialmente, os nanofios foram detectados como defeitos localizados próximos às facetas laterais no crescimento seletivo de arseneto de gálio (GaAs) [8] (figura 2.1).

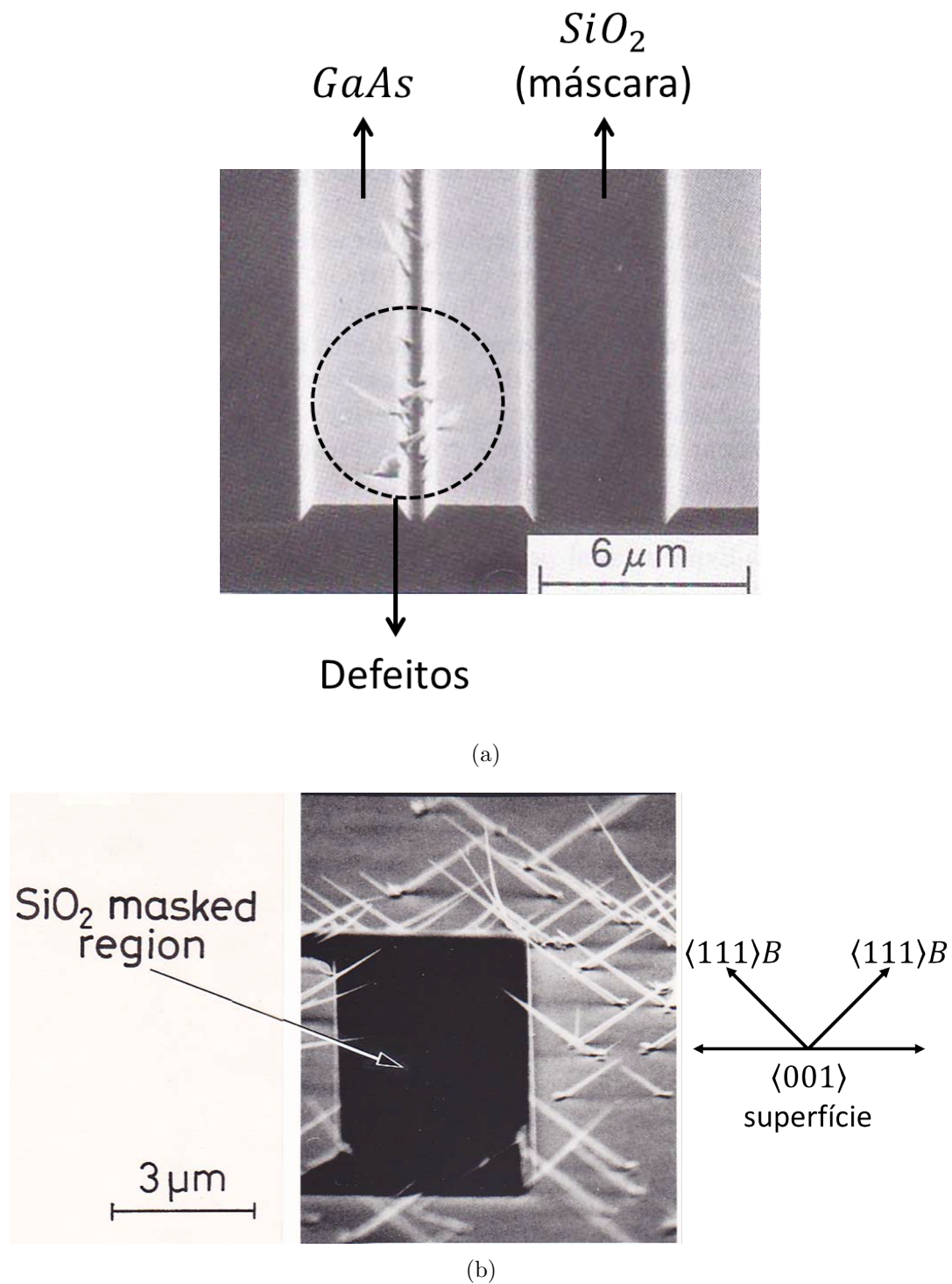


Figura 2.1: Defeitos na forma de nanofios nas facetas do GaAs. (a) Os defeitos estão indicados na figura. (Retirado de [8]). (b) Imagem tomada sobre outro crescimento com o objetivo de caracterizar os defeitos [9]. Os nanofios estão orientados na direção cristalográfica  $\langle 111 \rangle B$ .

Ao estudar mais a fundo tais defeitos, observou-se que se tratavam de nanofios orientados na direção cristalográfica  $\langle 111 \rangle B$ . Estes nanofios apresentavam um

alargamento na base com relação ao topo (figura 2.1(b)). Descobriu-se ainda que o crescimento dos nanofios era catalizado por pequenos pontos de contaminação da superfície do GaAs por ouro [9].

A partir dos anos 2000 os estudos de dispositivos baseados em nanofios começaram a ganhar força. Dentre as aplicações temos transistores de efeito de campo [10], LEDs RGB [11], geradores piezoelétricos [12], células solares radiais [13] e também células solares de múltipla junção [52].

Veremos agora a técnica de crescimento envolvida na produção dos nanofios.

## 2.2 Crescimento

Essencialmente, existem três principais técnicas de crescimento para nanofios; o crescimento seletivo, o método VLS (do inglês *Vapor-Liquid-Solid*) e, mais recentemente, a aerotaxia. O princípio de funcionamento das técnicas são bastante diferentes, mas geralmente ocorrem dentro de reatores de MOVPE (*Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*) [14] ou MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) [15]. Os nanofios desta tese foram crescidos por MOVPE, portanto, a técnica de MBE não será discutida.

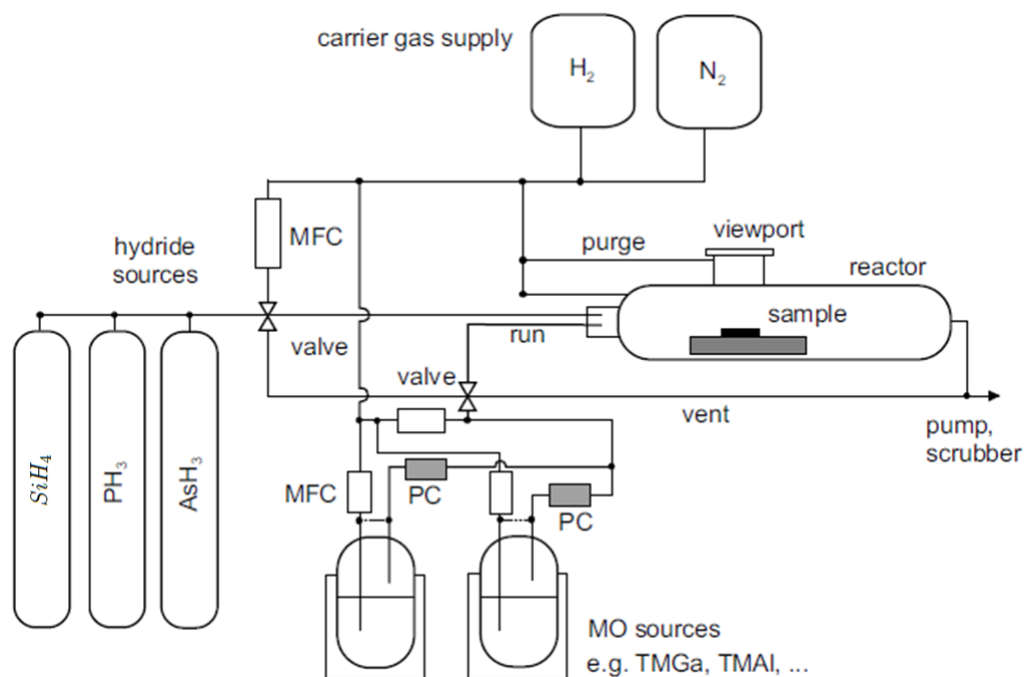


Figura 2.2: Diagrama esquemático dos elementos básicos de um reator de MOVPE. Os insumos podem variar dependendo da aplicação. Figura retirada da dissertação de mestrado do próprio autor [16].

O esquema dos principais componentes de um reator de MOVPE está mostrado

na figura 2.2. Nestes reatores o crescimento ocorre sobre um substrato. O substrato consiste de uma pastilha, ou *wafers*, de um semicondutor já formado que serve como base para o crescimento. Neste tipo de reator as condições termodinâmicas sobre o substrato (temperatura, pressão e fluxo de gases) são controladas. Estas condições favorecem a reação química entre os gases precursores e o substrato, promovendo o crescimento de um filme sobre ele. São os gases precursores que ditam os componentes do filme que será depositado. Por exemplo, no crescimento de um filme de  $AlGaAs$  sobre um substrato de  $GaAs$  são utilizados como precursores os gases tri-metil-alumínio ( $TMAI$ ), tri-metil-gálio ( $TMGa$ ) e fosfina ( $PH_3$ ). Maiores detalhes sobre o funcionamento da técnica de MOVPE podem ser encontrados em [14]. No reator de MOVPE o que difere entre o crescimento de um filme fino (que são os materiais tradicionalmente produzidos nestas máquinas) e nanofios é a preparação do substrato.

No crescimento seletivo [17] o substrato é parcialmente recoberto por uma máscara, deixando expostas pequenas aberturas nas quais os nanofios crescerão.

No método VLS [18] o substrato recebe um tratamento com nanopartículas de ouro que agirão como catalisadores do crescimento, de maneira semelhante ao que ocorreu no experimento mostrado na figura 2.1. Este método foi utilizado para o crescimento dos nanofios desta tese e será melhor descrito na seção seguinte.

Por fim, na aerotaxia [19] o crescimento ocorre sem a necessidade de um substrato, através de uma nuvem de partículas de ouro que se move lentamente dentro do ambiente do MOVPE.

O funcionamento do método VLS no crescimento de nanofios será explicado em maiores detalhes a seguir.

### 2.2.1 Método VLS e crescimento de nanofios

No método VLS, ou *Vapor-Liquid-Solid*, o substrato é tratado com nanopartículas de ouro que serão as sementes para a nucleação dos nanofios (figura 2.3(a)). Deixaremos para discutir mais adiante o método para deposição das nanopartículas. Nesta seção nos limitaremos a descrever o crescimento em si.

Neste método existem três fases que participam do crescimento, a fase de vapor que consiste nos gases precursores, a partícula de ouro<sup>1</sup> na fase líquida e o substrato e o material crescido na fase sólida. A partícula de ouro torna-se uma mistura líquida ao ser aquecida sobre o substrato, do qual absorve parte dos componentes metálicos (figura 2.3(b)). Após a injeção dos precursores no reator ocorrem processos

---

<sup>1</sup>Na realidade a partícula não necessariamente precisa ser de ouro, outros metais como o  $Sn$  [20] também já foram utilizados no crescimento nanofios pelo método VLS.

de adsorção entre eles e a partícula de ouro, que torna-se uma solução supersaturada, com concentração local que excede a de equilíbrio (figura 2.3(c)). Para alcançar um estado de maior equilíbrio e minimizar a energia livre da mistura, os componentes precipitam sobre o substrato, logo abaixo da partícula, promovendo um crescimento unidimensional e vertical 2.3(d). Este processo de deposição é muito mais rápido e eficiente quando comparado ao tradicional, em filmes finos.

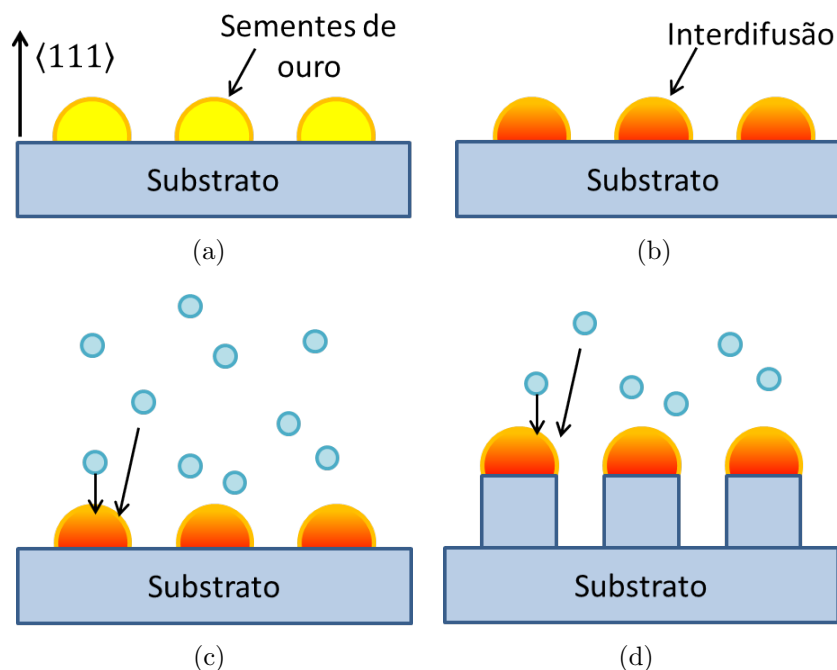


Figura 2.3: Esquema do crescimento de nanofios pelo método VLS. (a) Substrato tratado com as nanopartículas de ouro. (b) A partícula de ouro torna-se uma mistura eufética, líquida, ao ser aquecida e sofre uma interdifusão com os materiais do substrato. (c) Ao absorver os componentes da fase de vapor, a partícula torna-se uma solução supersaturada. (d) Os componentes da mistura eufética precipitam sob a partícula de ouro, formando os nanofios.

O crescimento vertical, também chamado de **axial**, não é a única via no crescimento de nanofios. Existem ainda o crescimento **radial**, responsável pelo aumento no raio do fio, e o crescimento sobre o **substrato**. Estas três vias estão esquematizadas na figura 2.4 e ocorrem simultaneamente. As vias de crescimento radial e sobre o substrato ocorrem de maneira semelhante ao crescimento de filmes finos e a taxa de deposição é consideravelmente menor que a via axial, de modo que uma estrutura vertical forma-se de maneira predominante.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Veremos na seção 2.5 como a competição entre as vias pode atrapalhar a formação do dispositivo final.

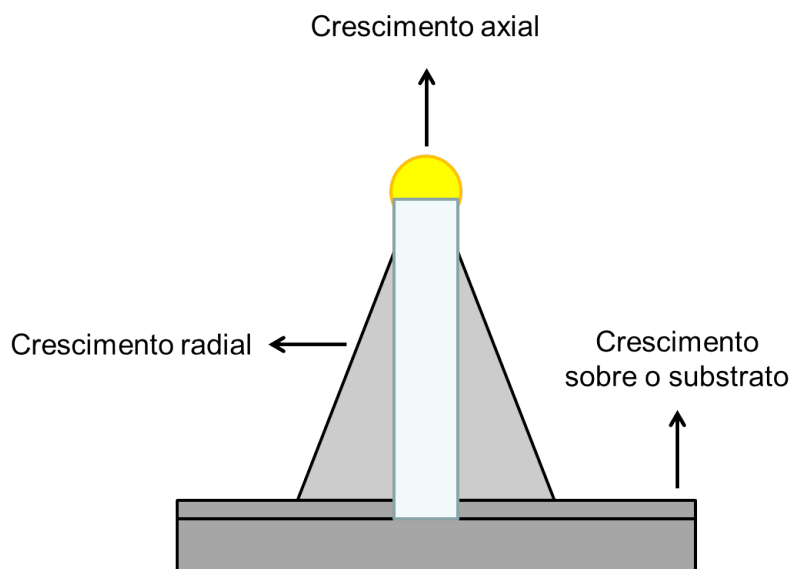


Figura 2.4: Vias de crescimento no método VLS. O crescimento ocorre em três vias: axial, radial e sobre o substrato.

A direção cristalográfica mais comum para o crescimento axial é a  $\langle 111 \rangle B$ . Isto pode ser observado na figura 2.1, embora o substrato tenha orientação  $\langle 001 \rangle$ , os nanofios optam naturalmente pelo crescimento na  $\langle 111 \rangle B$ . Nesta direção a energia de superfície é mínima<sup>3</sup>.

Vamos agora descrever o método utilizado na deposição de nanopartículas de ouro no substrato.

## 2.3 Deposição das nanopartículas por nano impressão

A técnica utilizada para a definição da posição das nano partículas de ouro é conhecida como litografia por nano impressão, ou *nano imprinting* [22, 23]. O processo é relativamente barato, rápido, de alta resolução e de maior rendimento quando comparado com outras técnicas para produção de padrões nanométricos, como por exemplo a litografia por feixe de elétrons, discutida na seção 3.3.

<sup>3</sup>A energia de superfície é definida como o trabalho necessário para separar o cristal em duas partes iguais ao longo do plano cristalino e é igual a metade da energia de coesão entre os átomos nesta orientação [21].

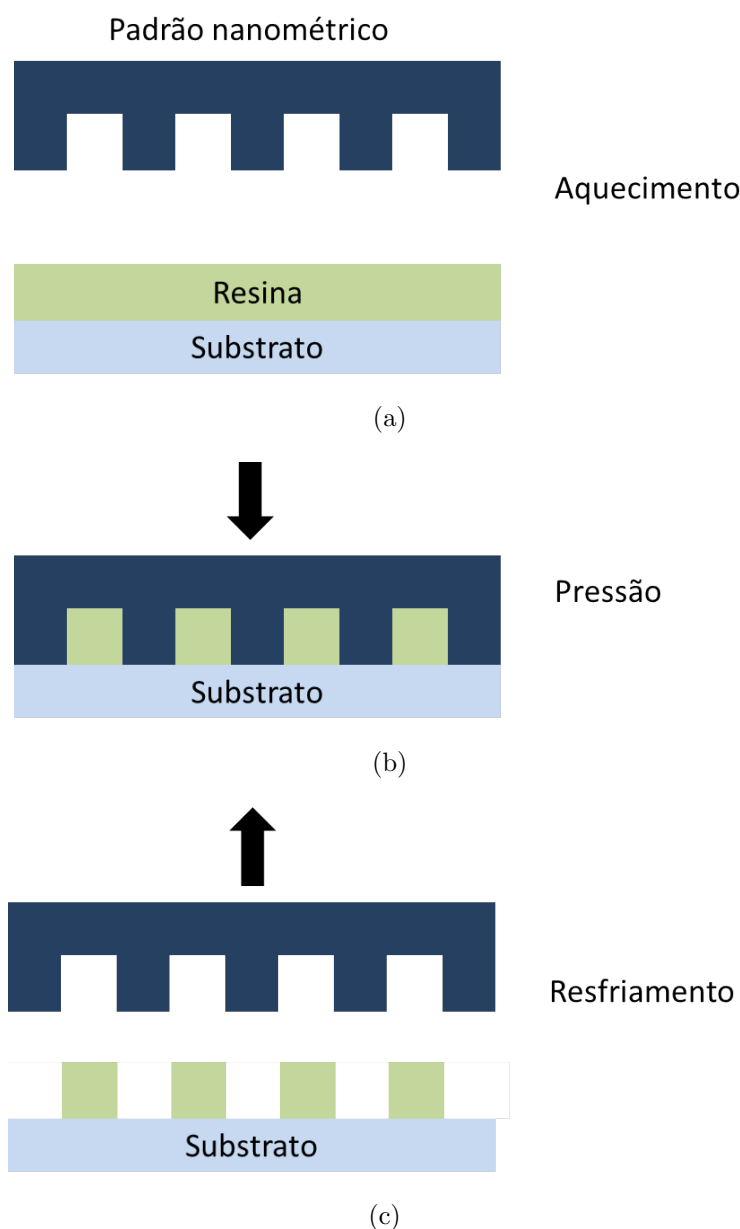


Figura 2.5: Esquema resumido do processo de nano impressão para definir o padrão de evaporação das nano partículas de Au. (a) O substrato com a resina é aquecido. (b) O carimbo é pressionado sobre o substrato. (c) Após a amostra ser resfriada e o carimbo removido, a resina se contrai, deixando o formato das nano partículas moldado no substrato.

O padrão nanométrico, a ser transferido para o substrato, normalmente é fabricado sobre *wafers* de silício ( $Si$ ), sobre o qual é depositado óxido de silício  $SiO_2$ . Os *wafers* recebem então uma camada de resina  $ZEP520A7/PMMA$  (polymethyl methacrilato), sensível a elétrons, e passa por um processo de litografia por feixe de elétrons para definir o padrão. Como o padrão final será utilizado para deposição de nano partículas, o formato consistirá de nano indentações com diâmetro aproxima-



damente igual ao das partículas. Em seguida, uma evaporadora de metais é utilizada para depositar uma camada de cromo ( $Cr$ ) que atuará como máscara de proteção. Os substratos passam então por um processo chamado de *lift-off* para remover a resina e o excesso de  $Cr$ , restando apenas a máscara. A máscara atua contra a corrosão por íons reativos, que utiliza um plasma de  $CHF_3$  para corroer o  $SiO_2$  que não está protegido pelo  $Cr$ . O resultado final é um padrão, ou um carimbo, com o formato das nano partículas a serem depositadas sobre um novo substrato para crescimento (figura 2.5(a)). Maiores detalhes sobre a produção dos padrões podem ser encontrados em [23].

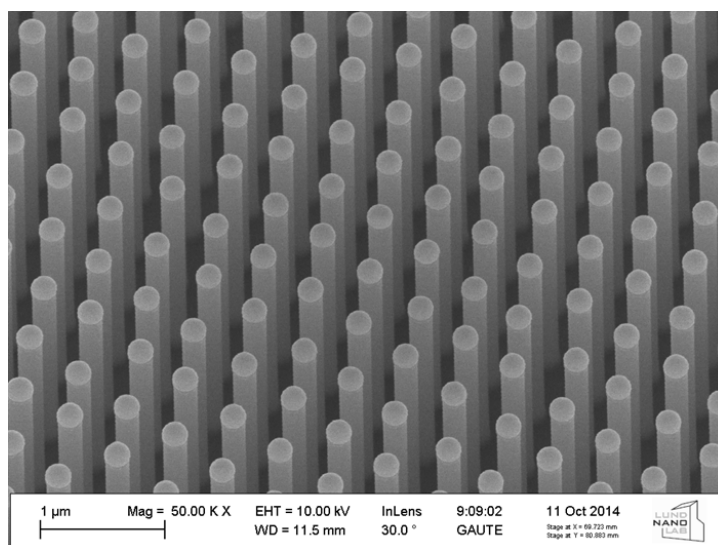


Figura 2.6: Nanofios obtidos a partir de um substrato tratado com nanopartículas por nano impressão.

Uma vez que o carimbo está fabricado, ele pode ser utilizado centenas de vezes para produzir os nano padrões no substrato de crescimento. Para isto, o substrato recebe uma camada de resina  $PMMA$  que é aquecida (figura 2.5(a)). Em seguida, o carimbo é pressionado sobre ela, moldando-a no formato do padrão (figura 2.5(b)). O conjunto substrato, resina e carimbo são resfriados e após a remoção do carimbo, a resina se contrai, deixando pequenos orifícios que expõem o substrato (figura 2.5(c)). Na sequência é utilizado um plasma de oxigênio para remover resíduos da resina que possam ainda bloquear o acesso ao substrato. Após a etapa anterior, ele é colocado em uma evaporadora de metais onde, certa espessura de ouro é depositada sobre ele. Por fim, o substrato é mantido submerso em acetona por cerca de três horas para remover completamente a resina e o excesso de metais. O resultado final é um substrato com um padrão bem definido de partículas de ouro. Desta forma os nanofios crescidos apresentarão aproximadamente uma mesma morfologia

e espaçamento ordenado (figura 2.6).

A nano impressão foi a principal técnica de deposição utilizada para preparar os substratos. No entanto, outra técnica foi utilizada para crescimento no reator de MOVPE da PUC-Rio, onde não existe um equipamento de nano imprinting disponível como o da Universidade de Lund. Esta técnica de deposição está descrita no apêndice B.

Veremos agora algumas das vantagens na utilização de nanofios em dispositivos.

## 2.4 Vantagens em relação aos filmes finos

As vantagens que os nanofios oferecem com relação aos filmes finos estão relacionadas diretamente com as pequenas dimensões envolvidas. Já foi demonstrado em que junções  $p - n$ , formadas em nanofios, o caminho da corrente elétrica é influenciado pela camada de depleção na superfície [24]. Desta forma, a geometria dos nanofios permite a existência de um caminho direto para a corrente, ao longo do seu eixo, e que minimiza as perdas associadas a recombinações na superfície. Além disto, pode-se otimizar a absorção ótica em uma superfície recoberta com nanofios através do controle do comprimento, diâmetro e espaçamento entre eles [13, 25, 26]. Assim, em uma aplicação como em células solares, não há a necessidade de produzir uma camada anti reflexiva para minimizar perdas de luz por reflexão, pois a própria estrutura dos nanofios forma naturalmente uma camada com tais propriedades. Cabe mencionar ainda o pequeno fator de preenchimento volumétrico da estrutura dos nanofios, que é muito menor quando comparado ao de crescimentos planares, permitindo um aumento gigantesco na área de superfície exposta à luz. Para ilustrar em números [25], em células solares de única junção formadas por nanofios de  $InP$  com  $180nm$  de diâmetro e com espaçamento entre eles de  $360nm$  (preenchimento espacial de apenas 20%), pode-se atingir eficiências de conversão da luz em energia elétrica de até 30%, sendo o dobro da eficiência para uma estrutura semelhante formada por filmes planares. Outras modelagens mostram ainda que nanofios de  $InP$ , também com diâmetro de  $180nm$  e comprimento de  $2\mu m$ , com fator de preenchimento de apenas 16% são capazes de absorver mais de 90% da luz incidente [27].

No crescimento de filmes finos é necessário que os materiais crescidos tenham parâmetros de rede próximos para evitar o acúmulo de tensão entre as diferentes camadas. Esta tensão, quando não controlada, pode levar à formação de defeitos na rede cristalina que agem como armadilhas para elétrons, degradando a qualidade do dispositivo final. Em uma célula solar, isto pode levar à degradação de sua eficiência. Existe portanto, uma limitação quanto à variedade de materiais compatíveis entre si

para formar o dispositivo. Em nanofios o casamento de parâmetros de rede deixa de ser um fator crítico. A estrutura unidimensional dos fios permite um relaxamento das tensões acumuladas ao longo da direção radial, permitindo uma acomodação dos diferentes materiais em cada segmento, evitando que os defeitos se formem. Isto permite, por exemplo, que heteroestruturas abruptas, como  $InP - InAs$ , existam dentro de um mesmo fio sem grandes problemas relacionados ao descasamento [28]. Uma grande variedade de materiais pode então ser crescida na forma de estruturas axiais, sendo impraticáveis em estruturas planares.

A propriedade de se poder fabricar uma combinação virtualmente ilimitada de heteroestruturas abruptas é particularmente interessante para células solares de múltipla junção, pois as energias de *gap* podem ser ajustadas perfeitamente ao espectro da radiação solar incidente.

Outra possibilidade que se abre é a produção de células solares altamente eficientes diretamente sobre substratos de  $Si$ , e não em substratos caros como os do grupo III-V, barateando a produção. Crescimentos de materiais III-V diretamente sobre substratos de  $Si$ , com descasamentos de até 11,6% já foram demonstrados [29].

Dadas as fantásticas propriedades dos nanofios, um grande número arquiteturas para dispositivos fotovoltaicos já foi fabricado desde o início dos anos 90 [24], quando uma junção  $p-n$  em  $GaAs$  foi criada. Recentemente, células solares foram produzidas utilizando uma única junção com nanofios de  $InP$ , atingindo 13,8% de eficiência [30]. Também foram obtidos diodos túnel em heterojunções de  $InP - GaAs$  [31]. O próximo passo para a produção de células de múltipla junção em nanofios com alta eficiência é então o controle da dopagem em semicondutores ternários, como o  $InGaP$ , para formar a junção de mais alta energia de *gap* e obter as junções túnel.

Vamos agora descrever algumas das dificuldades envolvidas na produção de nanofios e dispositivos baseados em tais nanoestruturas.

## 2.5 Desafios na produção dos nanofios

Apesar de todas as vantagens já descritas no uso de nanofios em dispositivos, sua produção ainda é um enorme desafio, pois os crescimentos são altamente complexos em diversos aspectos. Como já mencionamos, existem três vias de crescimento no método VLS e elas ocorrem simultaneamente. No interesse desta tese, queremos favorecer o crescimento vertical ao longo do eixo do nanofio.

### 2.5.1 Incorporação de materiais

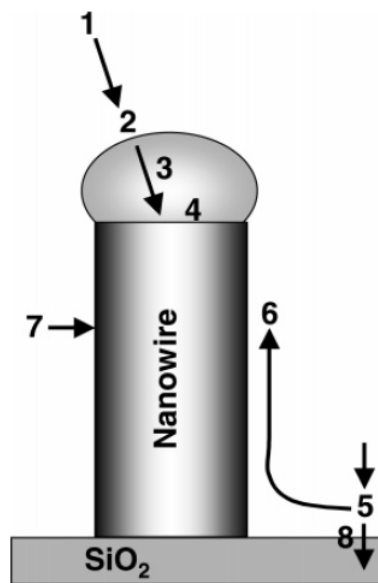


Figura 2.7: Processos relevantes envolvidos no crescimento pelo método VLS. (1) Difusão da fase gasosa. (2) Reações de dissociação na partícula de ouro ou superfície do fio. (3) Difusão dos reagentes através da partícula de ouro. (4) Formação do semiconductor na interface líquido-sólido. (5) Adsorção dos precursores no substrato ou na superfície do fio. (6) Difusão na superfície. (7) Crescimento nas paredes. (8) Crescimento de um filme no substrato.

Levando em conta o mecanismo de crescimento pelo método VLS em conjunto com as moléculas de precursores no ambiente do MOVPE, os seguintes processos podem ser identificados [34]: (1) difusão da fase gasosa, (2) reações de dissociação na partícula de ouro ou superfície do fio, (3) difusão dos reagentes através da partícula de ouro, (4) formação do semiconductor na interface líquido-sólido, (5) adsorção dos precursores no substrato ou na superfície do fio, (6) difusão na superfície, (7) crescimento nas paredes e (8) crescimento de um filme no substrato. Estes processos estão indicados na figura 2.7. Alguns deles são limitados pela temperatura (processos (2), (4), (7) e (8)), enquanto outros não são. Por exemplo, o crescimento de *GaP* é conhecido por ser um processo termicamente ativado, quanto maior a temperatura, maior a taxa de crescimento. No *GaAs*, por outro lado, a taxa de crescimento é independente da temperatura, sendo limitada pela difusão de material (6), aumentando-se o fluxo de gases a taxa de crescimento também aumenta. Em semicondutores ternários III-V a dinâmica do método VLS é muito mais complexa. No *InGaP*, por exemplo, existe uma grande diferença na eficiência de incorporação do *In* e do *Ga* [35]. A incorporação do *In* é limitada pela difusão na superfície (6), enquanto que a do *Ga* não é. No crescimento de nanofios intrínsecos, isto pode

levar a uma variação na composição entre o topo e a base (conforme será mostrado na seção 5).

## 2.5.2 Defeitos morfológicos

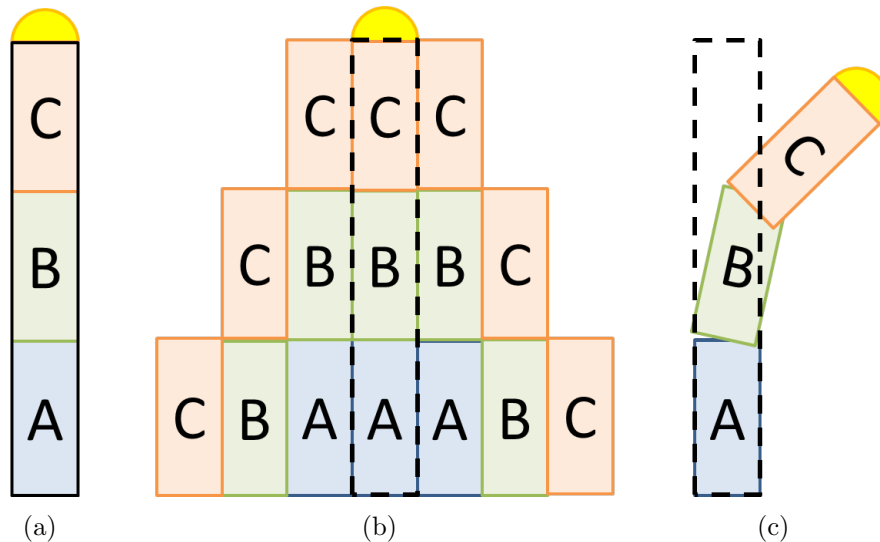


Figura 2.8: Esquema de exemplos de degradação morfológica de um nanofio. (a) Nanofio com a morfologia axial desejada e formado por três diferentes materiais genéricos:  $A$ ,  $B$  e  $C$ . (b) O efeito de *tapering* pode produzir um curto elétrico entre o topo e a base através do material  $C$ . (c) Nanofio afetado pelo efeito de dobramento.

Além de problemas relativos a variações na composição, quando as vias de crescimento não são bem controladas o dispositivo não apresentará a morfologia desejada (figura 2.8(a)). Em particular, um crescimento radial descontrolado acarretará no efeito de *tapering*, que consiste no alargamento da base em relação ao topo (figura 2.9). O crescimento radial ocorre homogeneamente ao longo de todos os segmentos do fio. Como os segmentos próximos à base são formados antes dos segmentos acima, o crescimento radial terá ocorrido por um maior período de tempo próximo à base e o efeito de alargamento será maior próximo ao substrato. Para o crescimento de um nanofio cuja estrutura planejada é o da figura 2.8(a) e constituído por três materiais quaisquer ( $A$ ,  $B$  e  $C$ ), por exemplo, o alargamento da base em relação ao topo provocará um curto circuito, ao longo do eixo, através do material  $C$ , conforme ilustra a figura 2.8(b), inutilizando-o na maioria dos casos.

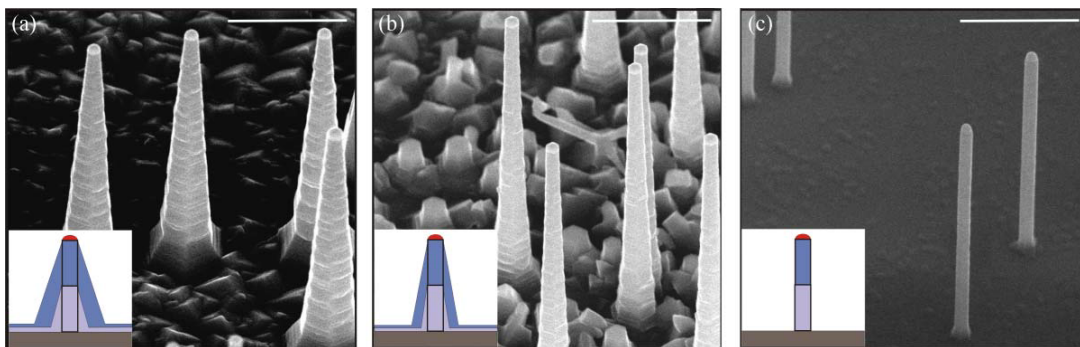


Figura 2.9: Controle do efeito de alargamento da base através da corrosão *in-situ* com  $HCl$  [36]. Os nanofios são de  $InP$ , com  $80nm$  de diâmetro e crescidos a  $450^{\circ}C$ . A fração molar  $\chi_{HCl}$  variou nas figuras (a) a (c) de 0,  $1.7 \times 10^{-5}$  e  $2.9 \times 10^{-5}$ , respectivamente. A barra de escala mede  $1\mu m$ .

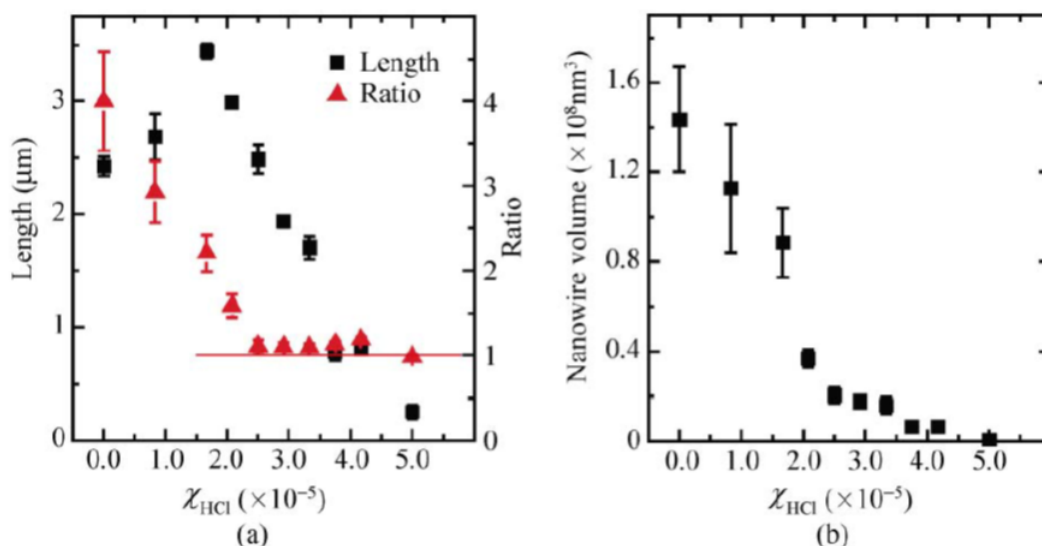


Figura 2.10: Efeitos do  $HCl$  sobre o comprimento, alargamento e volume dos nanofios [36]. (a) O comprimento é representado como quadrados e o alargamento (razão entre o diâmetro da base e do topo) como triângulos. (b) Volume dos nanofios.

O método mais utilizado na literatura para o controle do efeito de alargamento da base é a corrosão *in-situ* por  $HCl$  (gás de ácido clorídrico) [36]. O  $HCl$  é injetado no reator como um dos gases precursores e promove uma corrosão química do fio, controlando os efeitos de alargamento durante seu crescimento. Este método foi bastante estudado nos últimos anos e, atualmente, é rotina em quase todos os crescimentos realizados na Universidade de Lund. Além de suprimir a via de crescimento radial, o  $HCl$  também suprime o crescimento sobre o substrato pelos mesmos motivos. A figura 2.9 ilustra os efeitos sobre a morfologia da inclusão do  $HCl$  na fase de vapor. Este efeitos são quantificados em números na figura 2.10.

Nesta figura está mostrado como a razão entre o diâmetro da base e do topo varia com o fluxo de  $HCl$ . Uma razão muito próxima de 1 (alargamento suprimido) foi obtida para frações molares de  $HCl$  superiores a  $2,0 \times 10^{-5}$ , ao mesmo tempo observa-se que para valores ainda maiores também ocorre um efeito de supressão no crescimento. Isto mostra o quanto o balanço entre o controle de alargamento e a supressão de crescimento utilizando o  $HCl$  é delicado e crítico. Uma outra maneira de controlar o efeito de alargamento da base foi reportada na literatura e consiste no crescimento em duas temperaturas [37], como este método não foi utilizado, não será descrito.

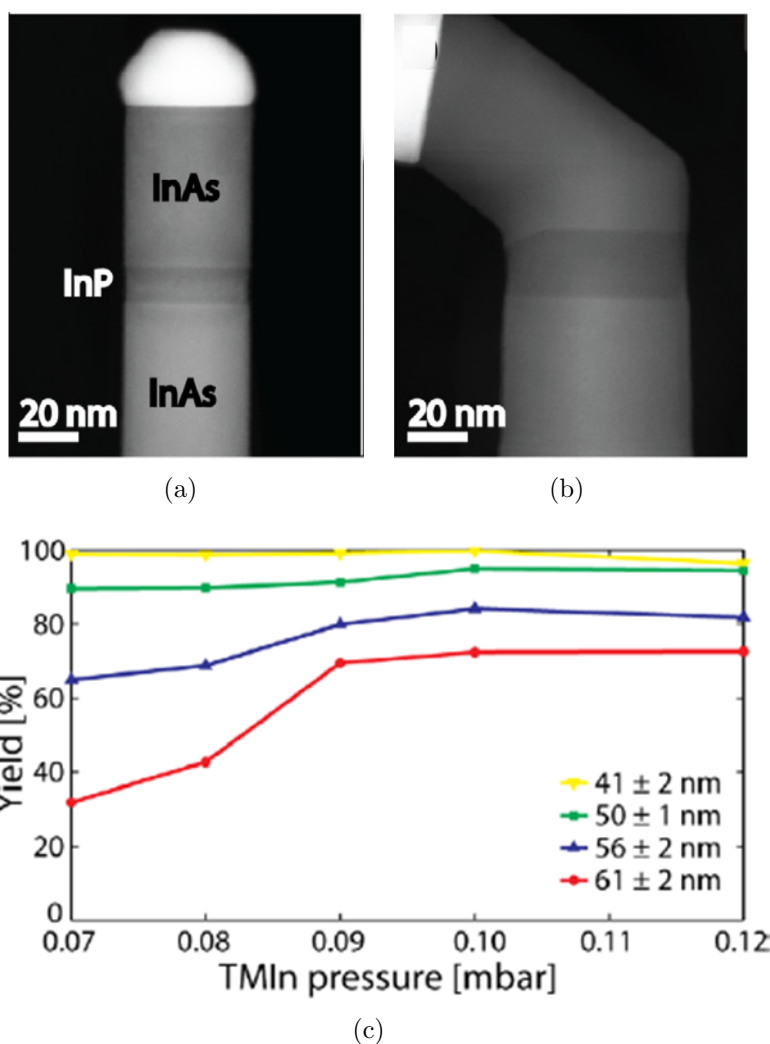


Figura 2.11: Morfologia de dois nanofios crescidos sob as mesmas condições [38] com segmentos de  $InAs - InP - InAs$ . (a) Nanofio sem dobramento. (b) O dobramento ocorreu na interface entre o  $InAs$  crescido sobre um segmento de  $InP$ . É possível observar uma face cristalina que está inclinada na nova direção de crescimento. (c) Redução na probabilidade de formação de dobramentos com o aumento na pressão do precursor de  $In$ .

A via de crescimento vertical também está sujeita a defeitos morfológicos. Os problemas envolvem, em geral, o dobramento ou *kinking*, que consiste no desvio do fio em relação ao crescimento vertical (figura 2.8(c)). Em crescimentos de nanofios com interfaces abruptas, como de  $InAs - InP$ , alguns parâmetros de crescimento, como temperatura e a quantidade disponível de  $In$ , influenciam na probabilidade de formação de dobramentos [38]. Outros fatores que também influenciam são o diâmetro e a distribuição dos fios, bem como a composição dos segmentos. Na figura 2.11 vemos um exemplo de como a composição dos segmentos afeta a morfologia. Nela são comparados dois nanofios, crescidos sob as mesmas condições e com interfaces de  $InAs - InP - InAs$ . Em um deles (2.11(a)) não ocorreu o efeito de dobramento mas, no outro (2.11(b)), o dobramento ocorreu após o crescimento de um segmento de  $InAs$  sobre um de  $InP$ . O estudo mostrou que nos nanofios com dobramento sempre existe uma face cristalina inclinada na nova direção de crescimento (2.11(b)) e está diretamente associada à mudança do  $InP$  para o  $InAs$ . Esta mudança causa perturbações na interface que causam a inclinação das faces, embora o mecanismo exato não esteja claro. Neste mesmo estudo foi mostrado que o aumento na pressão do precursor de  $In$  reduz a quantidade de fios dobrados, aumentando o rendimento do crescimento (2.11(c)). Assim, fica claro que a cada mudança na composição dos fios são necessários cuidados para controlar as condições de crescimento e evitar a formação destes defeitos. Isto é ainda mais crítico quando se trabalha com materiais ternários, como o  $InGaP$ , nos quais variações na composição podem estar presentes dada a diferença na eficiência de incorporação entre as espécies químicas.

### 2.5.3 Incorporação de dopantes

O principal componente de uma célula solar são as junções  $p - n$ , que são criadas através de um controle preciso da condutividade pela introdução de dopantes, ou impurezas. No entanto, todo o extenso conhecimento já existente em dopagem nos filmes finos deve ser aplicado com cuidado aos nanofios. Uma das razões é a diferença nas temperaturas de crescimento. Nos nanofios a temperatura utilizada para deposição ( $400 - 500^\circ C$ ) costuma ser menor que nos filmes ( $600 - 700^\circ C$ ) [39]. Outras razões envolvem toda a complexa dinâmica de crescimento que é influenciada pelas nanopartículas metálicas, material do substrato [34], supersaturação dos precursores [40] e o espaçamento e o diâmetro dos fios [41]. Até mesmo a presença de um nanofio pode influenciar na taxa de crescimento de um outro próximo, e portanto, na incorporação de dopantes [42]. Também é sabido que a eficiência na dopagem depende das faces cristalinas. Nos nanofios o crescimento ocorre na direção  $\langle 111 \rangle$  [43], que é diferente da direção de crescimento em filmes  $\langle 001 \rangle$ . Os nanofios



podem apresentar duas estruturas cristalinas, a *Zincblend*, configuração mais estável e desejada, e a *Wurtizite* [44]. Como as estruturas cristalinas apresentam energias de *gap* diferentes, efeitos de confinamento podem ocorrer quando há mudança de uma configuração para outra [45]. Esta mudança de configuração pode ser induzida por um dopante, como é o caso do *S* que induz a formação da *Wurtizite* no *InP* [31].

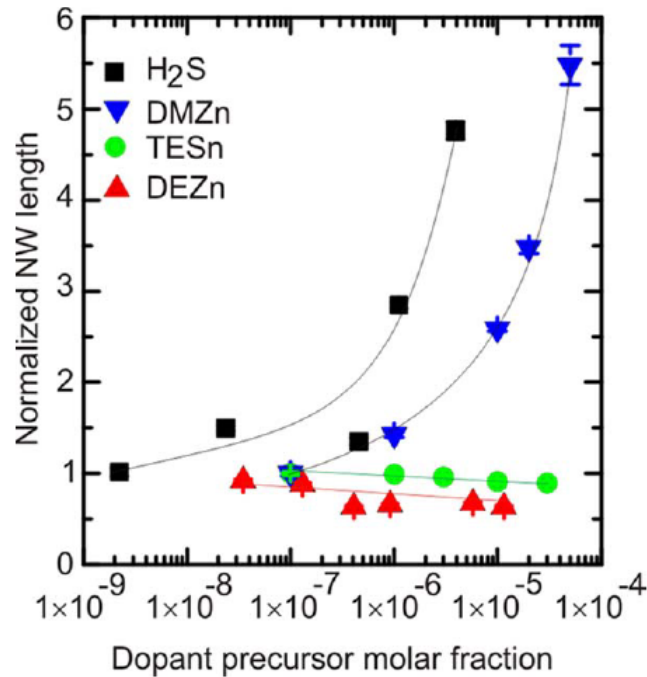


Figura 2.12: Efeitos do fluxo de dopantes no comprimento final dos nanofios de *InP*. O efeito do *TESn* e do *DEZn* são pequenos, causando apenas uma pequena diminuição na taxa de crescimento. Para *H<sub>2</sub>S* e o *DMZn* a taxa cresce exponencialmente [52].

Os precursores dopantes mais comuns utilizados em nanofios III-V são *TESn*, *H<sub>2</sub>S*, *DEZn* e *DMZn*, embora existam outros, os dois primeiros são dopantes tipo *n* e os dois últimos tipo *p*. A dinâmica do crescimento é influenciada pelo tipo e quantidade de dopante utilizada. Estes efeitos incluem mudança na estrutura cristalina, como é o caso do *H<sub>2</sub>S* que induz a formação da fase *Wurtizite*), e variação na taxa de crescimento, que pode ser inibida para fluxos de dopantes muito altos. Por exemplo, os precursores *H<sub>2</sub>S* e *DMZn* causam um aumento na taxa de crescimento à medida que aumentam-se os seus fluxos (figura 2.12). Para frações molares de até  $2 \times 10^{-5}$  de *TESn* e *DEZn* a taxa de crescimento em nanofios de *InP* não é influenciada (figura 2.12), no entanto, para fluxos ainda maiores do *DEZn* o crescimento é inibido [52].

## 2.5.4 Caracterização e processamento

Nas seções anteriores foram discutidas algumas das dificuldades na epitaxia dos nanofios. Além de todas os desafios a serem superados no crescimento, a caracterização e o processamento dos nanofios envolvem processos caros e altamente especializados. Em filmes finos, muitas vezes são suficientes medidas de difração de raios-X, por exemplo, para determinar a composição e a qualidade do crescimento nas amostras de calibração que irão compor um dispositivo final. Nos nanofios é necessário conhecer também a morfologia, ou seja, se ele sofreu dobramentos ou alargamento da base, para isto, é necessário utilizar técnicas de microscopia eletrônica (apêndice A.4) que precisam estar disponíveis a todo momento. Nas caracterizações elétricas (capítulo 4) são necessárias diversas etapas de processamento que quase sempre utilizam nanolitografia por feixe de elétrons (capítulo 3), um processo que é caro e demorado. Os capítulos seguintes tratam justamente destas questões de caracterização e processamento dos dispositivos, descrevendo todo o esforço e as dificuldades envolvidas.

## 2.5.5 Desafios no processo de medida dos nanofios

Apesar de todos os desafios descritos, existem ainda grandes dificuldades no processo de medida dos nanofios, em particular nas medidas de transporte. As dimensões reduzidas os tornam extremamente sensíveis a variações repentinas de tensão, inclusive às pequenas flutuações na rede elétrica que alimenta a instrumentação para as medidas. Na Universidade de Lund todos os equipamentos eram dedicados a tais medidas, mesmo assim, uma quantidade considerável dos nanofios não pôde ser medida, pois os nanofios queimaram devido a flutuações da rede elétrica. Nas medidas realizadas no Brasil este problema foi ainda maior e muitos meses foram gastos para determinar as causas das flutuações da rede elétrica e desenvolver novas instrumentações que minimizassem estes efeitos. Na figura 2.13 estão mostradas imagens de um mesmo nanofio antes e após uma tentativa de medida, na qual ele queimou.

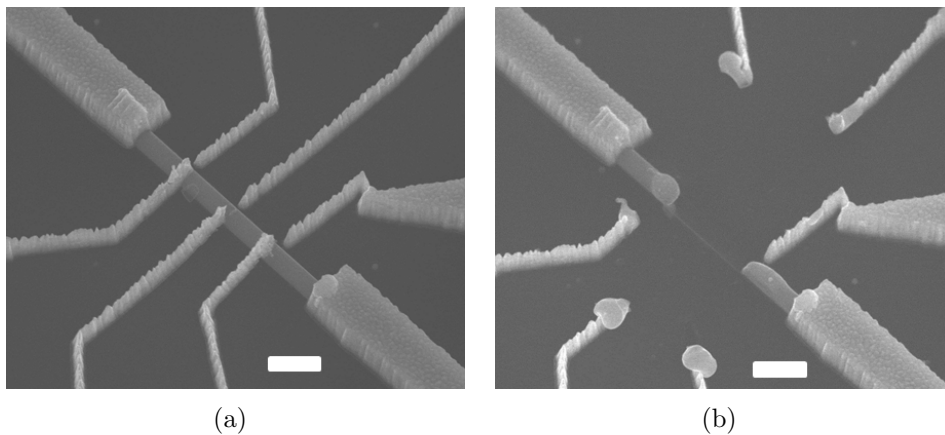


Figura 2.13: (a) Nanofio de *InGaP* antes de realizar medidas elétricas. (b) Ao realizar medidas elétricas, as flutuações da rede elétrica queimaram o fio, inutilizando-o. As barras branca têm uma largura de  $450nm$  e a amostra estava inclinada de  $30^\circ$  durante a tomada das imagens.

Antes de prosseguirmos para o capítulo que descreve os processamentos utilizados é interessante comentar a estrutura de uma célula solar que utiliza nanofios, isto é apresentado brevemente a seguir.

## 2.6 Células solares com nanofios

Um resumo do processamento das células solares baseadas em nanofios é mostrado na figura 2.14. Após o crescimento, as partículas de ouro são removidas através de uma corrosão e os nanofios são recobertos por  $SiO_2$ . Em seguida a amostra passa por uma nova corrosão, desta vez para remover o topo do  $SiO_2$  para a formação do contato elétrico. O contato é feito através de ITO (óxido de  $Sn$  e  $In$ ), que é um material transparente para a luz e é utilizado para fazer o contato no lado  $N$  da junção. Por fim, o contato metálico final é evaporado.

Este processamento não faz parte do objetivo e nem foi aplicado nesta tese, mas é importante que seja mencionado, pois faz parte dos objetivos futuros. As etapas mostradas nesta seção foram retiradas de [46] e são apenas ilustrativas para exemplificar como proceder.

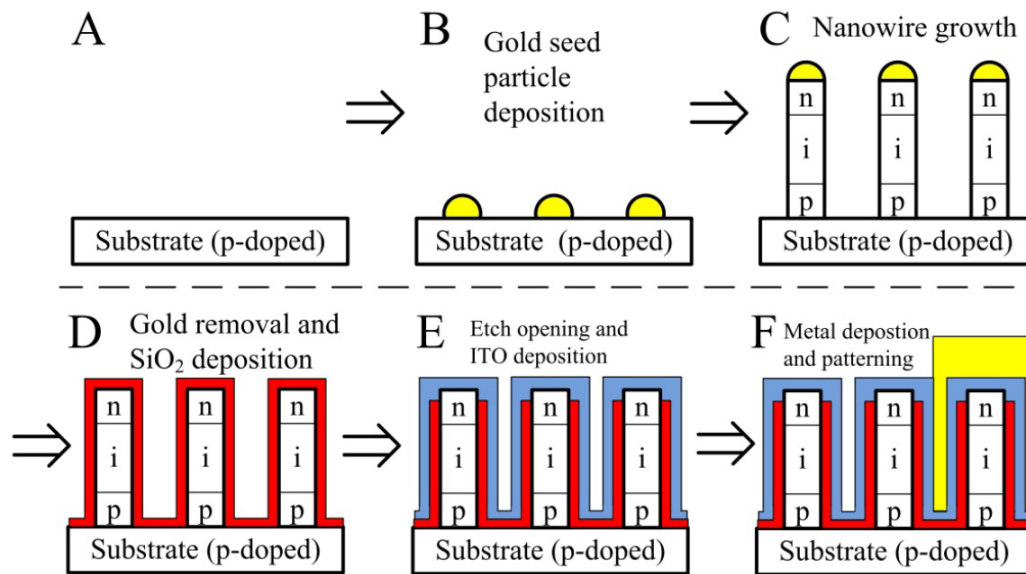


Figura 2.14: Processo de fabricação de células solares baseadas em nanofios [46].

## 2.7 Diodos túnel em nanofios

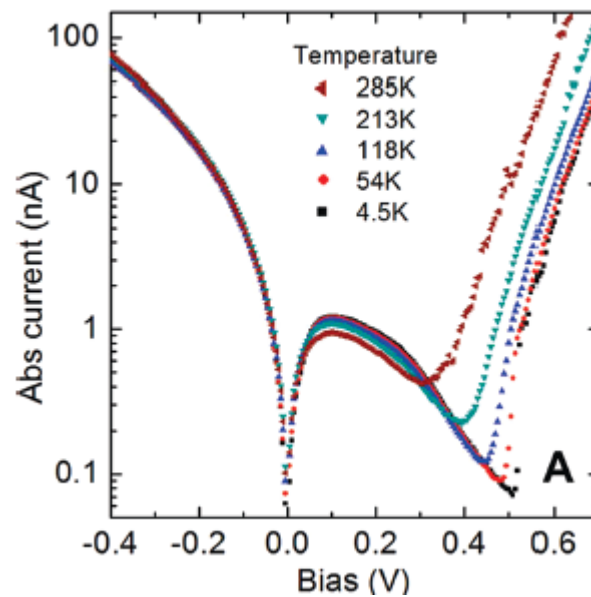


Figura 2.15: Diodo túnel obtido em nanofios de  $InP - GaAs$ . As medidas foram tomadas a diferentes temperaturas [31].

Diodos túnel já foram demonstrados em nanofios [31]. Para a combinação de materiais  $InP - GaAs$ , com geometria axial, o resultado das medidas  $I \times V$  está mostrado na figura 2.15. Na figura, medidas a diferentes temperaturas foram feitas

e mostram claramente a região de resistência negativa diferencial. Os detalhes do funcionamento do diodo túnel serão discutidos em breve, na seção 4.1.1.

O esforço desta tese foi caracterizar os materiais necessários e produzir diodos túnel em um material mais interessante e no qual ainda não havia sido demonstrado, o *InGaP*.

No capítulo seguinte vamos descrever as técnicas de processamento utilizadas para fabricar um dispositivo com os nanofios crescidos.

# Capítulo 3

## Processamento

Em geral, é bastante complicado realizar medidas elétricas em nanofios individuais sem que algum tipo de processamento por nanolitografia seja realizado. Isto se deve ao tamanho reduzido das estruturas, que dificulta o posicionamento de sondas macro e microscópicas para efetuar contatos elétricos estáveis. O processamento das amostras foi realizado na Universidade Lund.

Neste capítulo descreveremos as técnicas de processamento envolvidas na fabricação de dispositivos a partir de nanofios individuais.

### 3.1 Transferência para a grade de medida

A amostra original, como crescida, consiste de uma “floresta de nanofios” sobre um substrato (figura 2.6). Para fazer o contato elétrico, devemos separá-los do substrato e individualizá-los.

O processo de transferência e as ferramentas são bastante artesanais. Para remover os nanofios utilizamos, essencialmente, uma pinça e um pano de sala limpa sem fiapos. O pano é recortado na forma de um triângulo com dois lados formando um ângulo agudo e uma ponta fina (figura 3.1(a)). Utilizando-se a pinça esfrega-se a ponta fina do triângulo sobre a superfície da “floresta” (figura 3.1(b)). A fricção, por menor que seja, é suficiente para remover uma quantidade significativa de nanofios, que agora estão presos na ponta do pano. Em seguida a amostra é transferida para um novo substrato, ou uma grade, de medida através de um leve toque do pano com sua superfície (figura 3.1(c)). As regiões do substrato onde deseja-se que a transferência ocorra são os chamados “campos de escrita”.

Antes da transferência, as grades devem ser lavadas com três banhos de solventes auxiliados por ultrassom. Um béquer é preparado com acetona e outros dois com álcool isopropílico. O primeiro banho com acetona remove gordura e partículas

residuais. O banho seguinte em álcool isopropílico remove a acetona do banho anterior. O seguinte, também em álcool isopropílico, remove qualquer resíduo de acetona restante. Por fim, a grade recebe um jato de nitrogênio para evaporar todo o álcool do último banho, estando limpa para receber os nanofios.

Na subseção seguinte será detalhada a estrutura das grades.

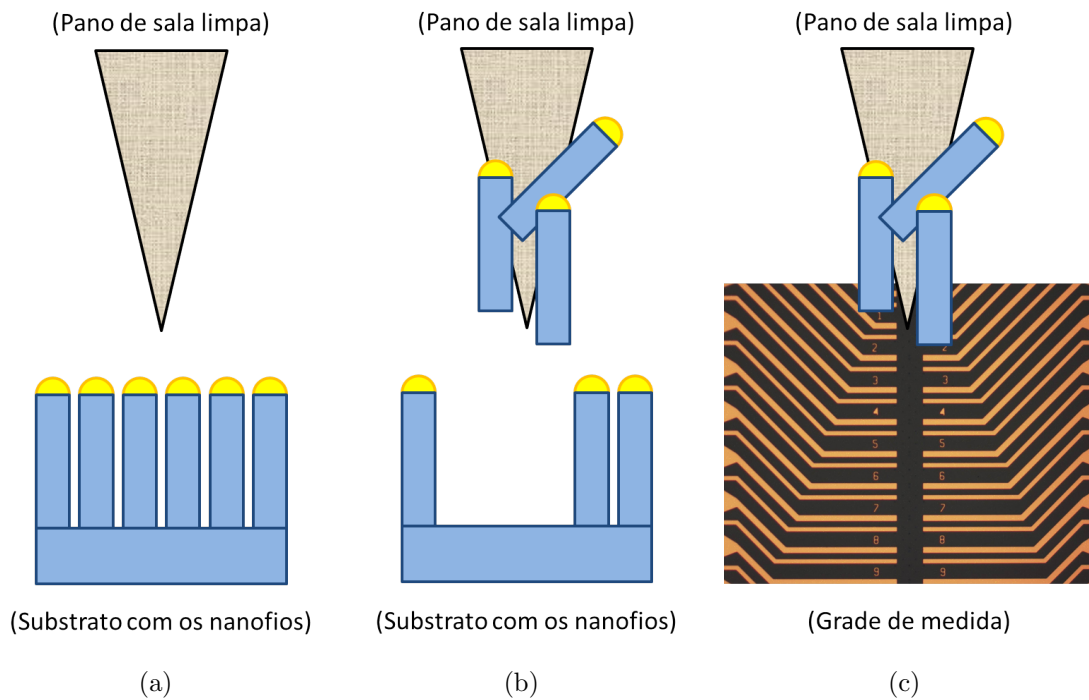


Figura 3.1: Processo de transferência dos nanofios para a grade. (a) Pano de sala limpa preparado com uma borda pontiaguda. (b) Remoção de parte dos nanofios por fricção do pano com o substrato. (c) A grade é tocada levemente com o pano para transferir os nanofios.

### 3.1.1 Grade, ou substrato, de transferência

As grades de medidas são uma base para a qual os nanofios são transferidos, possuem contatos macroscópicos de ouro e figuras de alinhamento microscópicas, que estão pré gravadas por litografia ótica e eletrônica. Diversos grupos de pesquisa as utilizam em seus estudos, por isto são produzidas rotineiramente e em grande quantidade na Universidade de Lund. O processo de fabricação das mesmas é bastante semelhante ao que será mostrado para as amostras. Nos limitaremos apenas a uma descrição de sua estrutura. Na figura 3.2 estão mostradas algumas imagens de microscopia ótica e eletrônica das grades.

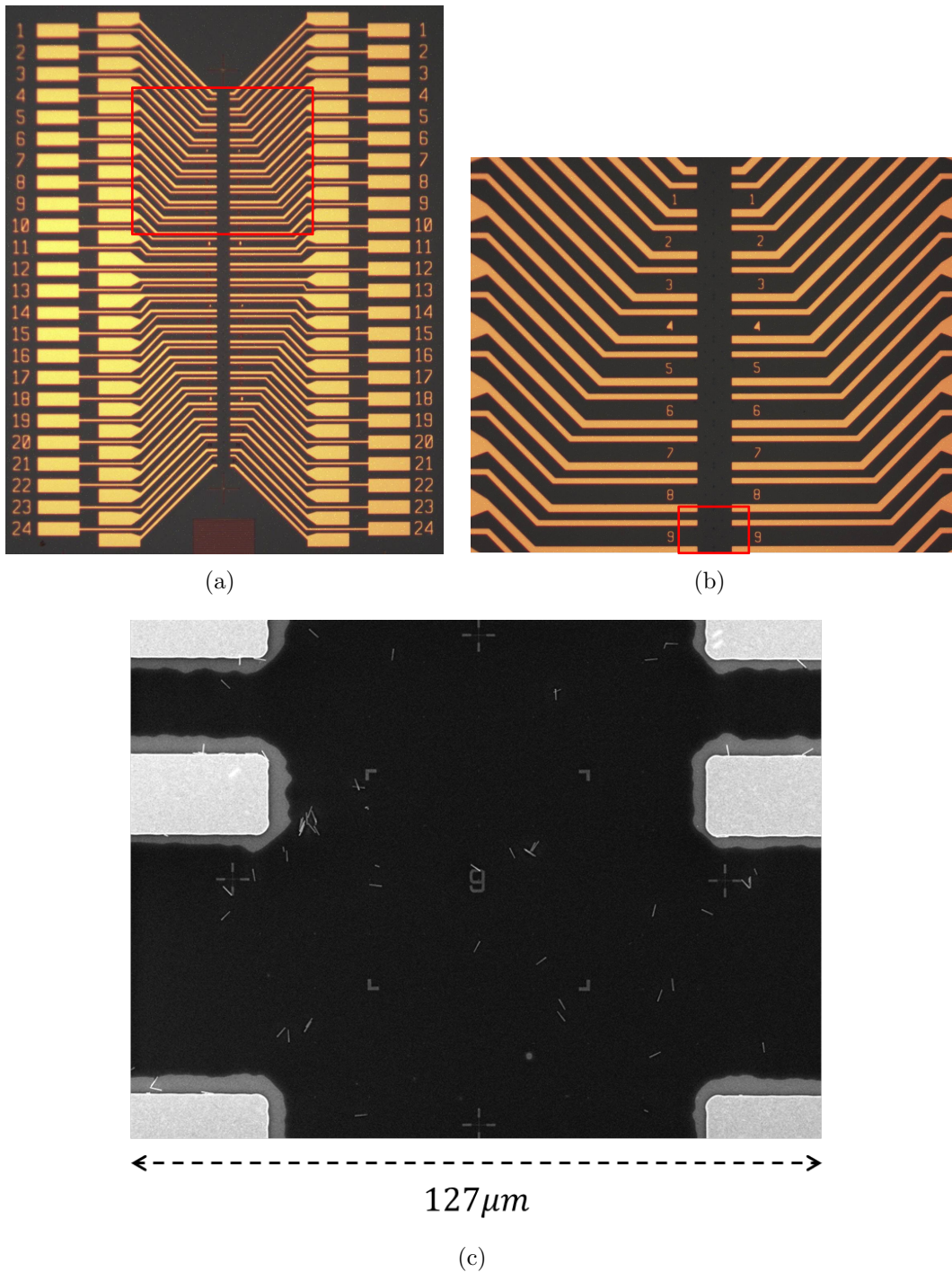


Figura 3.2: Grades de medida utilizadas para a transferência de nanofios. (a) Aumento de 2,5x. O retângulo vermelho corresponde a região da imagem seguinte. (b) Aumento de 10x. O retângulo vermelho corresponde a região da imagem seguinte. (c) Aumento de 1000x (microscopia eletrônica de varredura). Esta imagem corresponde ao campo de escrita 9. Neste campo, os nanofios transferidos podem ser vistos.

O substrato que forma a grade é constituído de silício altamente dopado, sendo um bom condutor. Sobre uma das faces do silício são depositadas duas camadas



de óxido: uma de  $100\text{nm}$  com  $\text{SiO}_2$  (óxido de silício) e outra com  $10\text{nm}$  de  $\text{HfO}_2$  (óxido de háfnio <sup>1</sup>), respectivamente. Os óxidos são depositados por deposição atômica de camadas (atomic layer deposition). A camada de óxidos tem a função de isolar os contatos elétricos do silício do substrato, que é altamente dopado e, portanto, condutor. A outra face da grade é metalizada com ouro e proporciona um contato elétrico ao redor de toda a base para ser utilizado em medidas de efeito de campo através da camada de óxidos<sup>2</sup>. Um corte transversal de uma grade com seus principais componentes está mostrado no esquema a figura 3.3.

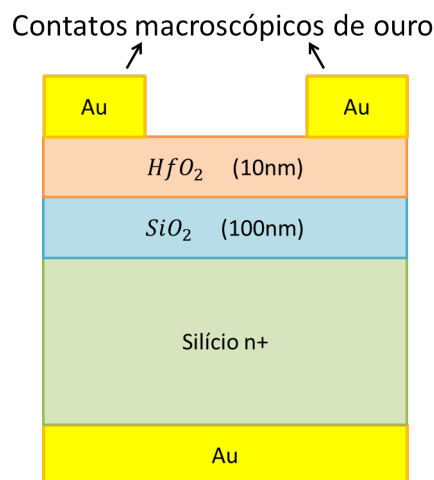


Figura 3.3: Diagrama de um corte transversal das grades passando por dois contatos de ouro.

As grades apresentam numerações para indexar as regiões conhecidas como “campos de escrita” . Os campos de escrita correspondem às regiões das grades destinadas a uma posterior nanolitografia por feixe de elétrons sobre os nanofios, estando dentro das capacidades de exposição do equipamento (esta etapa será explicada mais à frente). Um campo de escrita está mostrado na figura 3.4(a). Figuras de alinhamento estão presentes nos campos de escrita (figura 3.4) e tem a função de promover um sistema de coordenadas com alta precisão para o desenho dos contatos elétricos em etapas posteriores.

Conforme está mostrado na figura 3.2(a), os contatos elétricos pré-gravados apresentam terminações maiores nos lados esquerdo e direito das grades. Estas terminações maiores estendem-se até as terminações menores na região central, onde estão

<sup>1</sup>O óxido de háfnio é utilizado sobre o silício por possuir uma constante dielétrica maior, promovendo um maior isolamento elétrico para a amostra. Além disso, apresenta maior resistência à corrosão por  $\text{HF}$  (ácido fluorídrico) e por íons reativos [47].

<sup>2</sup>Sua utilização ficará mais clara quando descrevermos a técnica de medida por efeito de campo (seção 4.2.3)

os campos de escrita. É nas terminações maiores que uma micro ponta de prova (agulha) ou uma micro solda são posicionadas para obter um contato elétrico.

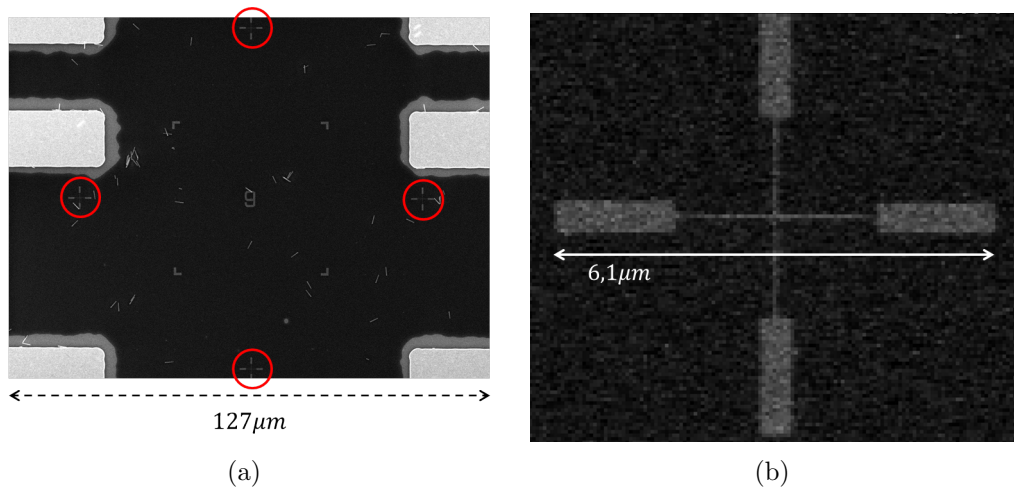


Figura 3.4: (a) Em vermelho estão circuladas as figuras de alinhamento do campo de escrita número 9 em uma grade. (b) Imagem ampliada de uma das figuras de alinhamento na imagem ao lado.

## 3.2 Camada de levantamento

Após a transferência, ao redor dos nanofios deve ser aplicada uma camada de levantamento (ou *lifting layer*). A camada de levantamento é produzida de modo a recobrir parcialmente o nanofio. Uma das funções é fixar os nanofios nas grades, para não se moverem durante as etapas seguintes do processamento. A outra função é auxiliar na etapa de evaporação dos contatos elétricos, sustentando o contato evaporado, promovendo estabilidade e uma significativa redução na quantidade total de material a ser utilizada. A figura 3.5 mostra um esquema do perfil de uma camada de levantamento, já formada, ao redor de um nanofio.

As etapas envolvidas no estabelecimento desta camada serão expostas a seguir.

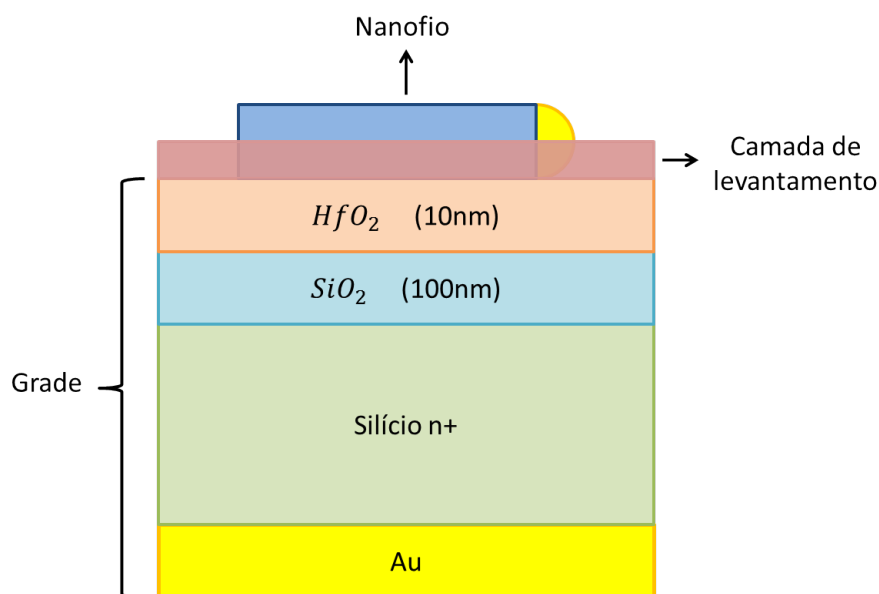


Figura 3.5: Diagrama de um perfil da camada de levantamento já totalmente formada ao redor do nanofio.

### 3.2.1 Aplicação da resina foto sensível

A camada de levantamento consiste, essencialmente, de uma resina foto sensível, ou *photoresist*, que é aplicada sobre a grade com os nanofios. A resina utilizada foi a *S1805* da empresa Shipley<sup>3</sup>. Esta resina é sensível ao ultra violeta<sup>4</sup> e foi diluída na razão 1 : 1 em *PGMA* (*acetato de 2-metoxi-1-metiletil*).

Para aplicação da resina, a amostra é posicionada sobre o orifício da região central do mandril de um *spinner*. Através do orifício é mantido um vácuo capaz manter a amostra em posição durante o movimento de rotação do *spinner*. Algumas gotas da resina são então aplicadas sobre a amostra utilizando-se um conta gotas descartável (figura 3.6). A velocidade de rotação do *spinner* é ajustada para  $5000rpm$  e é mantida por  $60s$ . A rotação é responsável por homogeneizar a espessura da resina sobre toda a superfície da amostra.

Após a rotação, a região posterior da amostra (que é metalizada por ouro) pode apresentar resíduos da resina. Como deseja-se posteriormente utilizar esta região como um dos contatos elétricos para realizar medidas, e a resina é um isolante, deve-se usar um solvente para remover a resina apenas na parte posterior da amostra. Para isto algumas gotas de acetona (solvente) são aplicadas sobre um pano de sala

<sup>3</sup>O “datasheet” pode ser encontrado seguindo o link: [http://www.microchem.com/PDFs\\_Dow/S1800.pdf](http://www.microchem.com/PDFs_Dow/S1800.pdf)

<sup>4</sup>Por este motivo, todo o processo de aplicação da resina deve ser realizado dentro de uma “sala amarela”, na qual toda a radiação UV provenientes de fontes externa à sala e das lâmpadas de iluminação é filtrada.

limpa e a região posterior da amostra é friccionada contra o pano. Este procedimento deve ser feito com cuidado para não remover a resina sobre a amostra e deve ser repetido enquanto a coloração da região posterior ainda estiver avermelhada (cor da resina).

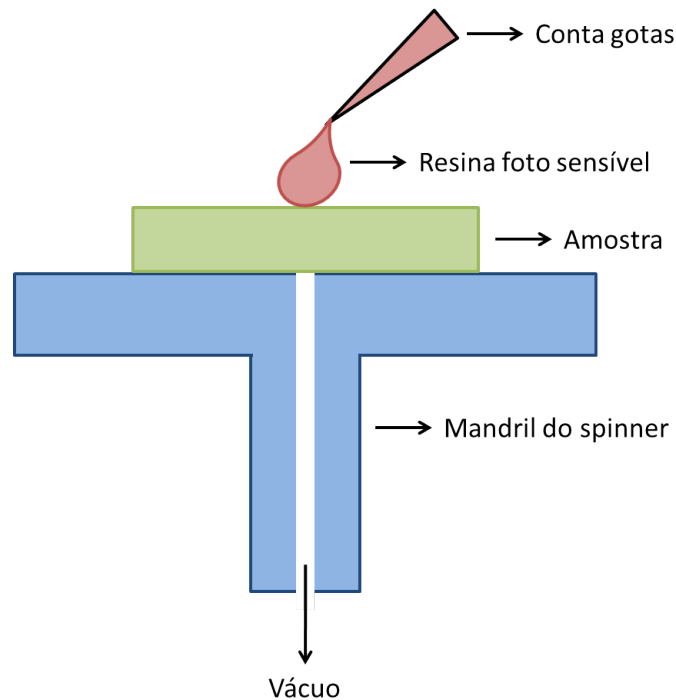


Figura 3.6: Aplicação da resina foto sensível à amostra.

Em seguida, uma placa de aquecimento é preparada a  $115^{\circ}\text{C}$  e a amostra posicionada sobre ela por 90s. O cozimento da resina nesta temperatura promove um pré espessamento.

A etapa seguinte no processamento consiste de uma litografia ótica.

### 3.2.2 Litografia ótica

Como já citado acima, a resina é um bom isolante e após a rotação recobre homogeneamente toda a amostra (figura 3.7(a)). Isto inclui os contatos elétricos pré gravados sobre a grade. Se não for seletivamente removida, a resina irá isolar o nanofio dos contatos elétricos que serão evaporados em etapas mais à frente. Esta remoção é realizada através de uma litografia ótica.

#### Máscara

Na litografia ótica utiliza-se uma máscara com um padrão a ser transferido para a resina através de sua sensibilização por exposição à radiação ultra violeta. A

máscara é posicionada sobre a amostra e alinhada através das figuras de alinhamento existentes (figura 3.7(b)). Na máscara existem regiões opacas e outras transparentes à radiação. A resina utilizada (*S1805*) é do tipo positiva e regiões da máscara que são transparentes permitirão que a amostra seja exposta à radiação ultravioleta e a resina seja sensibilizada sob estas regiões (figura 3.7(c)), tornando-a solúvel em uma solução reveladora (figura 3.7(d)).

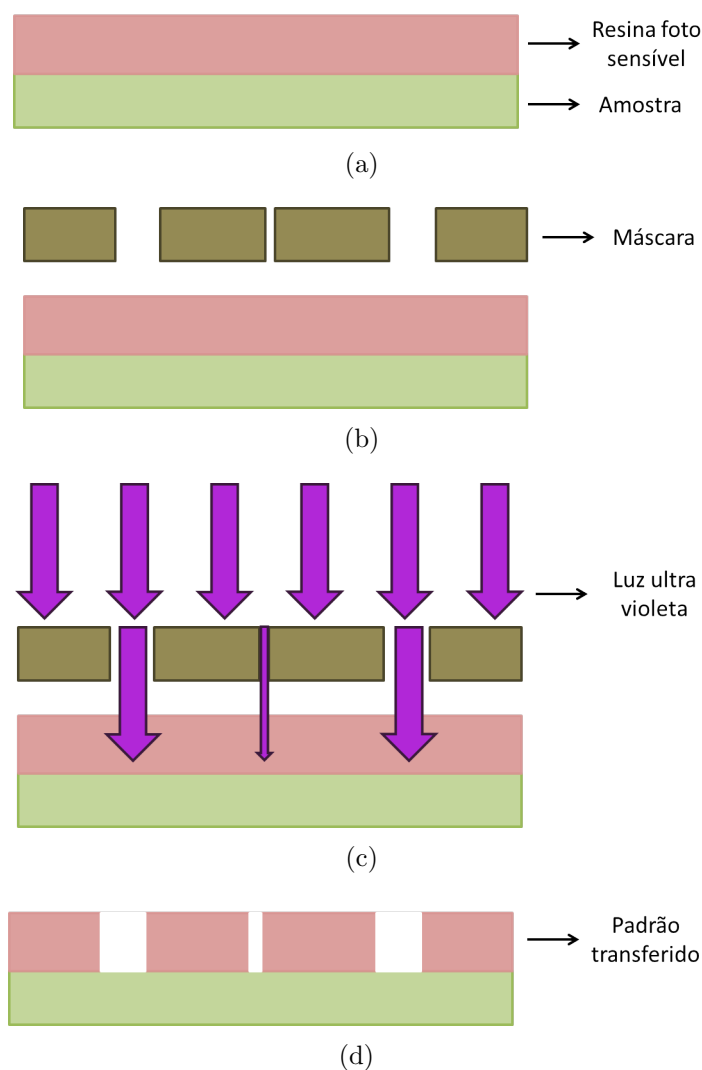


Figura 3.7: (a) Amostra na qual uma camada de resina foto sensível foi aplicada. (b) Máscara com o padrão é posicionada sobre a amostra. (c) Amostra é exposta à radiação ultravioleta. (d) Regiões expostas ao ultravioleta são sensibilizadas e removidas na revelação. O padrão da máscara é transferido à amostra.

Em nosso caso, a máscara utilizada é mesma para a produção das grades em si. O alinhamento entre máscara e a amostra é realizado em uma alinhadora de máscaras.

## Alinhadora de máscaras

Uma função da alinhadora, como o nome já descreve, é alinhar as figuras de alinhamento da máscara com as da amostra (figura 3.7(b)). O equipamento utilizado foi um modelo MJB4 da Suss MicroTec (figura 3.8). O alinhamento é feito utilizando micro posicionadores tanto na amostra quanto na máscara. O processo é delicado e pode comprometer a qualidade da amostra final se não for realizado meticulosamente.



Figura 3.8: Alinhadora de máscaras utilizada.

Uma vez que a amostra esteja alinhada com a máscara, ela é irradiada com luz ultravioleta de alta intensidade ( $147mJ/cm^2$ ) por 7s para sensibilizar a resina, tornando-a seletivamente solúvel por uma solução reveladora (figura 3.7(c)).

O processo de revelação da resina será descrito a seguir.

## Revelação

Após a exposição à radiação ultravioleta, a resina deve ser revelada. A solução reveladora é conhecida como Microposit®MF319 (solução de *hidróxido de tetra metil amônio*, 2.45% em água)<sup>5</sup>.

O processo de revelação é relativamente simples e está esquematizado na figura 3.9. Um béquer é preparado com a solução reveladora e um segundo com água deionizada. Utilizando uma pinça, a amostra é colocada no primeiro béquer para a revelação por 60s, durante este tempo deve-se agitar continuamente a amostra para garantir uma revelação homogênea. A amostra é então transferida para o segundo

<sup>5</sup>O datasheet pode ser encontrado em: <http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/31621698.PDF>

béquer no qual deve ser vigorosamente agitada para remover toda a solução reveladora e interromper o processo de revelação. Em seguida, um jato de nitrogênio é direcionado sobre a amostra para remover a água. Para finalizar o processo de revelação e tornar a resina resistente à ação de solventes orgânicos (como a acetona), a amostra deve passar por uma nova etapa de cozimento para espessar completamente a resina, resultando em um padrão estável e duradouro (figura 3.7(d)). Para tanto, prepara-se a placa de aquecimento a  $200^{\circ}\text{C}$ , na qual a amostra deve ser mantida por  $10\text{min}$ . Após este tempo a amostra pode ser exposta à radiação UV ambiente sem que haja risco de danos à resina.

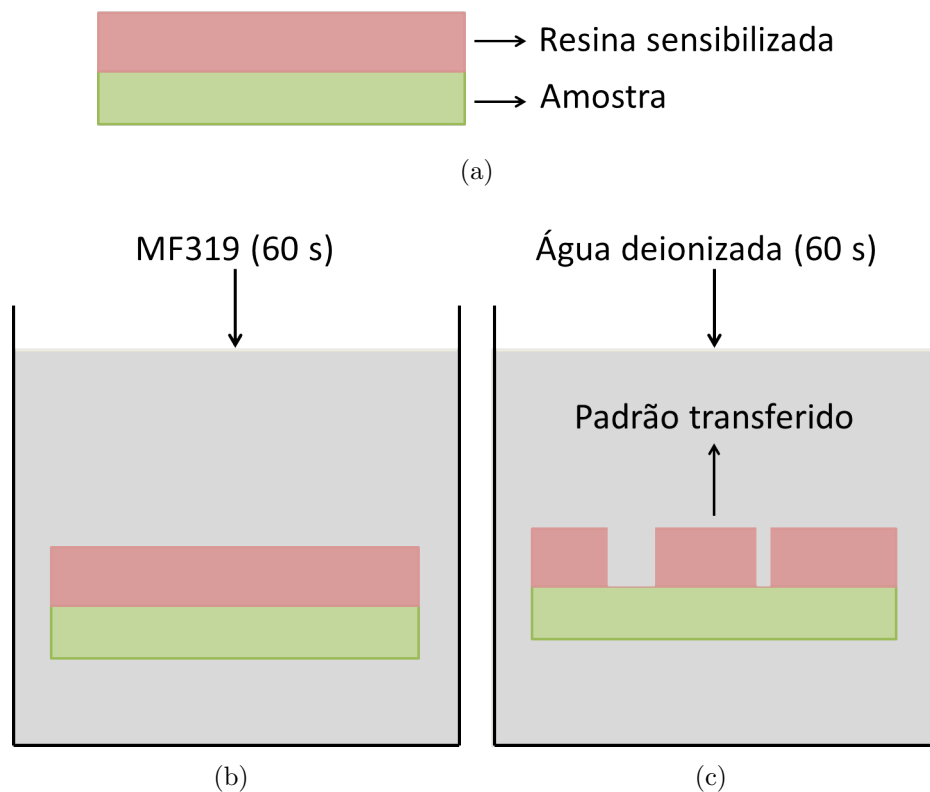


Figura 3.9: Processo de revelação. (a) Amostra com resina sensibilizada. (b) Utilização da solução reveladora *MF319* para remover seletivamente a resina. (c) Remoção dos resíduos da solução reveladora utilizando água deionizada.

Apesar do padrão estar exposto, vestígios da resina formados pela tensão superficial sobre os nanofios impedem uma posterior evaporação de contatos elétricos (figura 3.10(a)). Por este motivo é necessário uma última etapa para consolidar a formação da camada de levantamento, que consiste de uma corrosão por íons reativos.

### 3.2.3 Corrosão por íons reativos

Após o término do processo de revelação, a resina ao redor dos nanofios encontra-se como o da figura 3.10(a). Isto ocorre por que a tensão superficial provoca um espessamento nas imediações de regiões com mudanças de relevo e isola o nanofio de um futuro contato elétrico se não for corroída. Uma corrosão isotrópica é ideal neste caso e é obtida através de um equipamento de corrosão por íons reativos (*Reactive Ion Etch* - RIE).

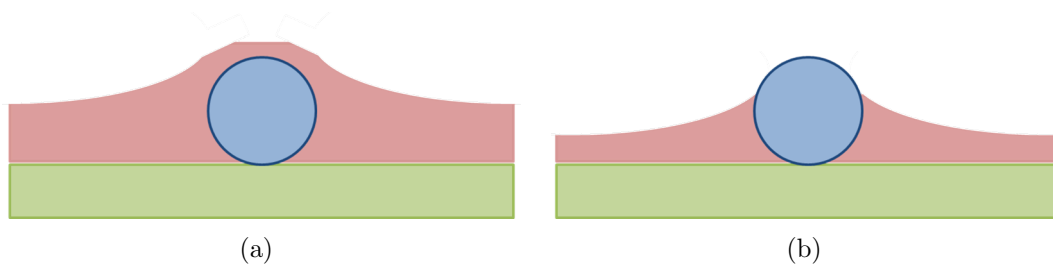


Figura 3.10: Seção reta de uma grade com camada de levantamento passando pelo eixo de um nanofio. (a) Perfil da resina após finalizada a revelação, mas sem a corrosão por íons reativos. O nanofio está completamente recoberto. (b) Perfil após a corrosão. O nanofio está parcialmente recoberto.

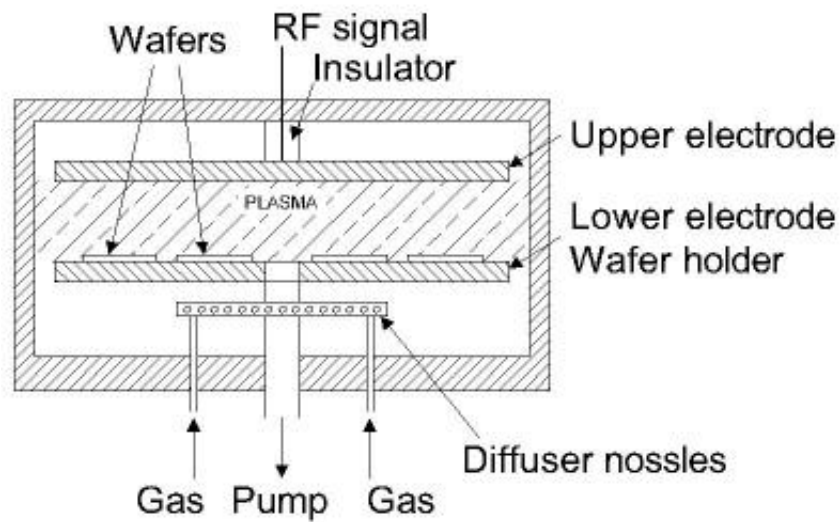
O equipamento utilizado é um Etcher RIE - Trion modelo T2 (figura 3.11(a)). A corrosão realizada é do tipo seca e produzida através de um plasma de oxigênio sob pressão total de  $300mTorr$ . O plasma é produzido pela aplicação de um campo eletromagnético de alta frequência ( $> 10MHz$ ) entre duas placas metálicas (figura 3.11(b)). A alta frequência arranca elétrons do oxigênio na câmara e promove a formação e a aceleração de íons de uma placa a outra. Os íons por sua vez, atacam a superfície da amostra (que está apoiada sobre uma das placas), corroendo isotropicamente a resina. O perfil final da resina está esquematizado na figura 3.10(b) e é favorável a uma posterior evaporação de contatos elétricos.

A etapa seguinte consiste em definir sobre quais nanofios os contatos serão evaporados e definir os mesmos.





(a)



(b)

Figura 3.11: (a) Equipamento de corrosão por íons reativos Trion T2. (b) Esquema de operação da corrosão.

### 3.3 Nano litografia por feixe de elétrons

O processo de nanolitografia consiste em utilizar um equipamento para definir as trilhas, formato e configuração dos contatos elétricos nos nanofios. O processo se inicia com um projeto, ou o desenho dos contatos elétricos, que em seguida é exportado para o equipamento que realiza a nanolitografia.

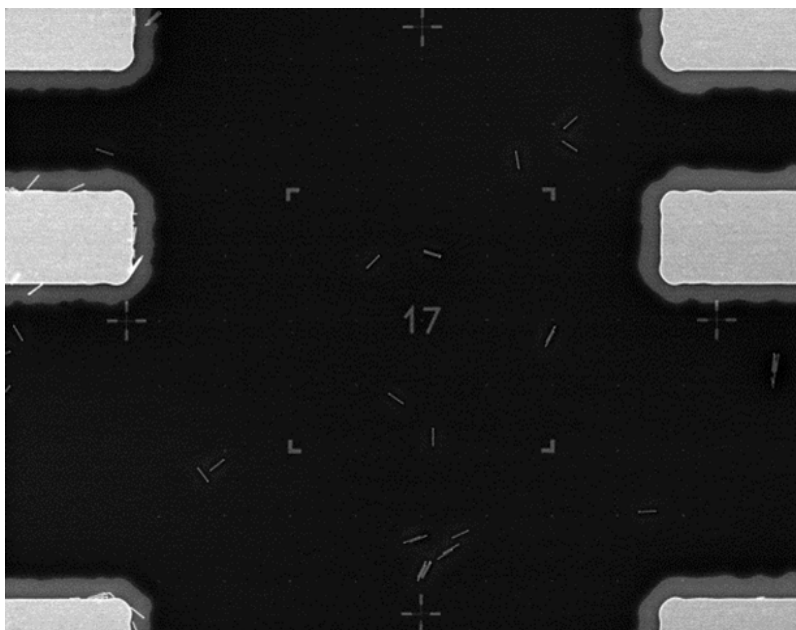
### 3.3.1 Desenho dos contatos elétricos

Uma vez estabelecida a camada de levantamento, a grade com os nanofios é colocada em um microscópio eletrônico de varredura. Nele, imagens de cada campo de escrita são tomadas (figura 3.12(a)). Estas imagens são carregadas em um programa para modelar os padrões e trilhas dos contatos elétricos que serão impressos por nanolitografia na etapa seguinte. O programa utilizado para isto chama-se *EBL Builder* e foi desenvolvido para esta finalidade pelo pesquisador *Kristian Storm* da Universidade de Lund.

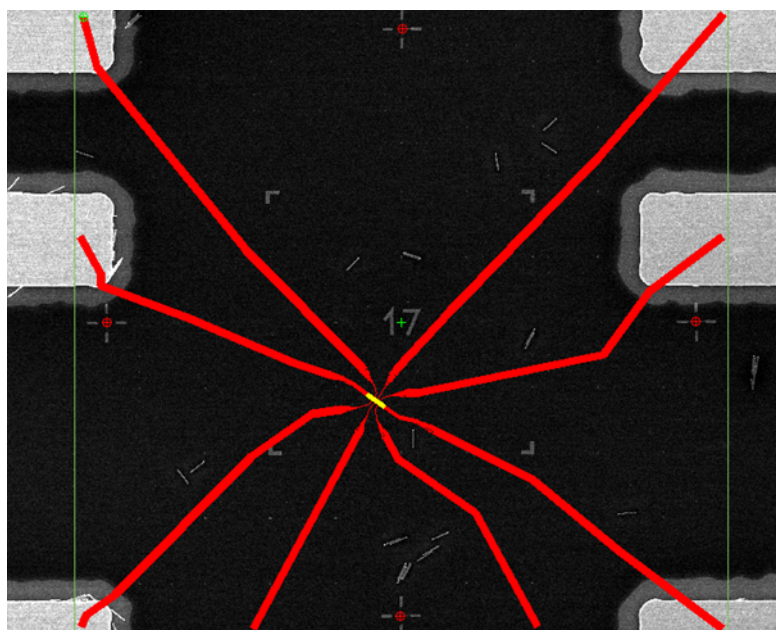
O programa é bastante prático pois faz uso de rotinas de processamento de imagens para realizar a segmentação dos nanofios (detecção individualizada) e permite um alinhamento de alta precisão dos contatos elétricos com as figuras de alinhamento dos campos de escrita. Além disso, é possível escolher tipo, tamanho, posição e quantidade de contatos elétricos por nanofio. O procedimento para utilização do programa não será descrito em detalhes pois foge ao escopo desta tese. Uma imagem do campo de escrita com as trilhas dos contatos desenhada é mostrada na figura 3.12(b). Nestas trilhas serão depositados mais tarde os metais para formação do contato elétrico.

As características de cada contato devem ser previamente planejadas para otimizar o tipo de medida elétrica que será realizada. Por exemplo, para medidas  $I \times V$  bastam dois contatos, para medidas de resistência a quatro fios são necessários quatro.

Após finalizados os desenhos dos contatos elétricos (figura 3.12(b)), eles são exportados para o formato de leitura do equipamento de nanolitografia por feixe de elétrons onde são carregados.



(a)



(b)

Figura 3.12: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um campo de escrita onde contatos foram projetados. É possível observar nanofios que foram mecanicamente transferidos para este campo de escrita. (b) Mesmo campo de escrita mostrado em (a), mas com os contatos já projetados mostrados em vermelho. Note o alinhamento através das cruces nos quatro cantos da imagem. A largura destas imagens é de aproximadamente  $110\ \mu m$

### 3.3.2 Aplicação da resina sensível a um feixe de elétrons

No processo de nanolitografia a “máscara” será uma resina especial que é sensibilizada por um feixe de elétrons. A resina utilizada é a NANO®*PMMA950A5* da MicroChem<sup>6</sup>.

Inicialmente a amostra deve ser limpa para garantir a ausência de partículas que possam inviabilizar a litografia. Para isto preparam-se dois béqueres como os da figura 3.13. O primeiro deles deve conter acetona (figura 3.13(a)), no qual a amostra é mantida submersa e um gerador de ultra-som é ligado para auxiliar na limpeza. O segundo béquer deve conter álcool isopropílico, ou IPA (figura 3.13(b)), e a amostra é também mantida novamente submersa com um gerador de ultra-som ligado. Por fim a amostra é removida do banho de IPA e um jato de nitrogênio é usado para evaporar o solvente (figura 3.13(c)).

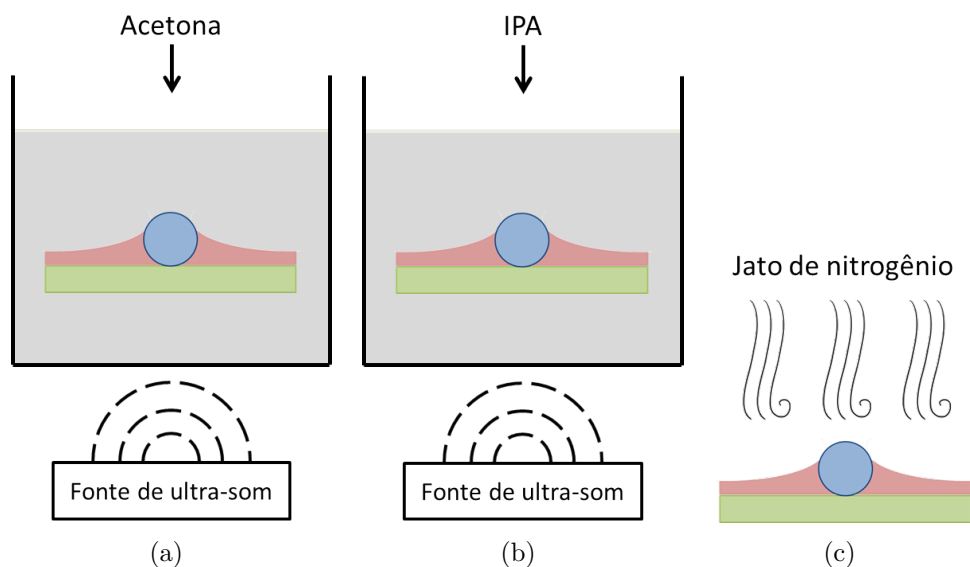


Figura 3.13: Processo de limpeza antes da aplicação da resina de nanolitografia. (a) Limpeza com acetona. (b) Limpeza com IPA. (c) Jato de nitrogênio para evaporar o IPA.

Uma vez limpa, damos início à deposição da resina *PMMA* sobre a amostra. O método para a deposição é bastante parecido com o da seção 3.2.1, com mudanças apenas em alguns parâmetros utilizados. A amostra é posicionada sobre o orifício do *spinner* (figura 3.6) e presa à vácuo. A resina é aplicada sobre a amostra utilizando um conta gotas e a rotação é ajustada para  $500rpm$  por  $60s$ . A região posterior da amostra é então limpa com acetona para remover resíduos do *PMMA*. A placa de aquecimento é então preparada a  $180^\circ$  e a amostra é mantida sobre ela por  $300s$ . O

<sup>6</sup>O datasheet pode ser encontrado em: [http://microchem.com/pdf/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf).

resultado após a aplicação da resina está esquematizado na figura 3.14(a).

A amostra pode então ser colocada no equipamento de nanolitografia.

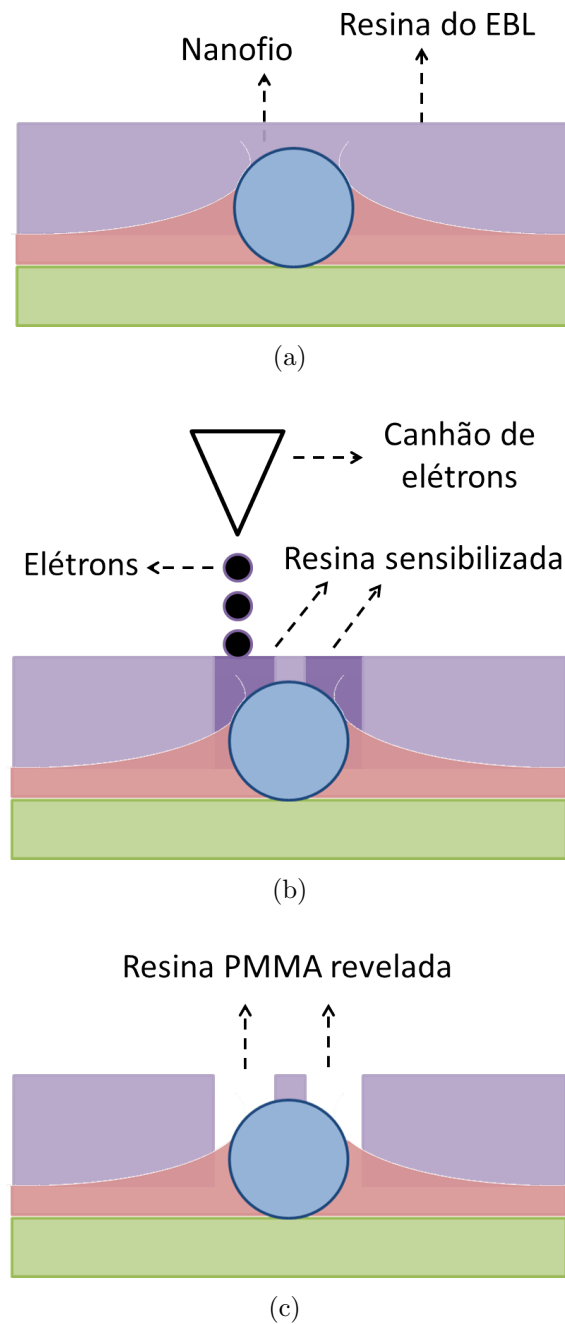


Figura 3.14: Esquema da seção reta da amostra durante as etapas do processo de nanolitografia. (a) Amostra recoberta pela resina *PMMA*. (b) Amostra durante o processo de nanolitografia. A resina sensibilizada é mostrada em tonalidade mais escura. (c) Amostra após o processo de revelação.

### 3.3.3 Equipamento de nanolitografia por feixe de elétrons

A nanolitografia por feixe de elétrons (ou *Electron Beam Lithography* - EBL) é realizada em um equipamento altamente especializado. O fabricante é a empresa alemã Raith GmbH e o modelo utilizado foi o Raith 150. O EBL consiste, em sua essência, de uma câmara de alto vácuo onde existe um microscópio eletrônico de varredura com feixe de elétrons focalizado e controlado.

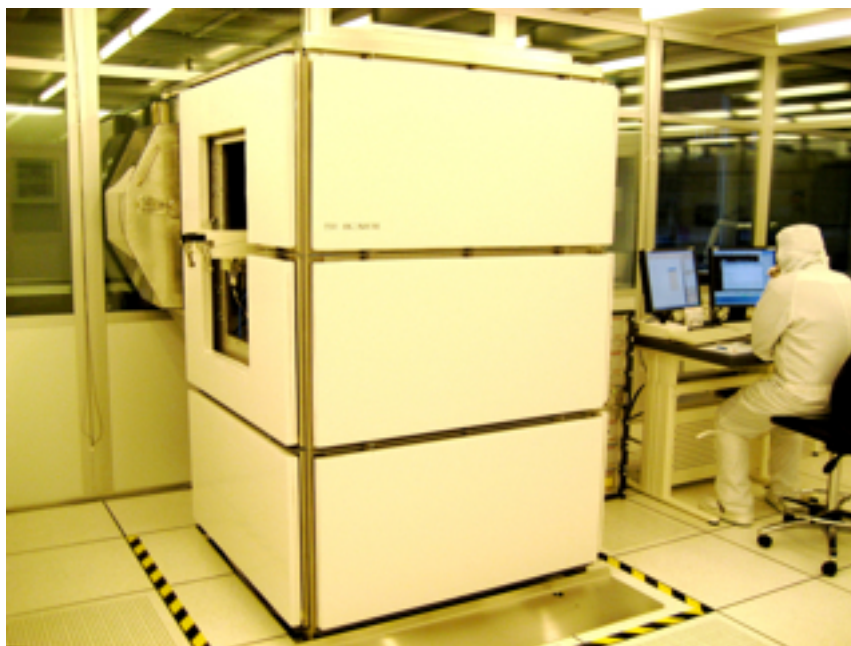


Figura 3.15: Equipamento de nanolitografia Raith 150.

Após ser carregada na ante câmara, a amostra passa por um processo automático para ser inserida na câmara principal e a bomba de alto vácuo acionada. Quando o vácuo é estabelecido o usuário pode começar a trabalhar. Neste ponto a amostra passa por uma rotina de alinhamento com o eixo  $x$  do EBL. Utilizando o microscópio eletrônico de varredura, ajustamos o foco da imagem e procuramos por dois pontos que, pelo sistema de coordenadas do substrato de transferência, estão alinhados horizontalmente e permitem corrigir a inclinação da amostra. O procedimento seguinte consiste de uma rotina para correção de pequenos deslocamentos (da ordem de dezenas, ou mais, de nanômetros) que a amostra pode vir a sofrer<sup>7</sup>. Em seguida deslocamos o canhão de elétrons para uma posição específica sobre o porta amostras, o “copo de Faraday”.

O copo de Faraday consiste de um buraco no porta amostras com a função de

---

<sup>7</sup>Esta é rotina semi automática, altamente detalhada e técnica, por este motivo não iremos descrever em maiores detalhes. Esse é o caso de muitos dos procedimentos desta seção.

capturar os elétrons provenientes do canhão. O objetivo é medir a corrente<sup>8</sup> para calcular a dose de elétrons utilizada na sensibilização do *PMMA*. Nas regiões onde deseja-se remover a resina (em vermelho na figura 3.12(b)) o feixe é direcionado para sensibilizá-la, tornando-a solúvel na solução reveladora (processo descrito na seção 3.3.4). A dose de elétrons aplicada possui um valor ideal para evitar uma exposição excessiva ou baixa demais. Uma baixa dose não irá tornar a resina solúvel o suficiente no revelador, uma exposição excessiva provocará um efeito de alargamento nos contatos. A dose utilizada em todas as amostras foi de  $275\mu C/cm^2$  e o tempo de exposição é ajustado pela máquina a partir da medida da corrente no copo de Faraday.

Antes da exposição, carregamos os arquivos com os contatos no EBL e realiza-se uma última rotina de alinhamento manual. O canhão de elétrons percorre então a amostra seguindo o caminho definido no arquivo com os contatos (figura 3.12(b)). As regiões em vermelho serão expostas ao feixe de elétrons. Se a exposição for bem sucedida, os contatos, depois de definidos pela evaporação, devem estar bastante próximos do desenho projetado (conforme figuras 3.23(d), 3.23(e) e 3.23(f)).

Após remover a amostra do EBL, a etapa seguinte consiste na revelação do *PMMA*.

### 3.3.4 Revelação

O processo de revelação do *PMMA* é bastante semelhante ao da seção 3.2.2. Prepara-se um béquer com a solução reveladora *MIBK* na proporção de 1 : 1, em IPA, e outro somente com IPA. Utiliza-se uma pinça para mergulhar a amostra na solução reveladora e mantê-la em movimento por 60s. Em seguida a amostra é transferida para o outro béquer contendo o IPA e agitada vigorosamente para remover toda a solução reveladora e interromper o processo de revelação. Por fim um jato de nitrogênio é utilizado para remover os resíduos do IPA.

A amostra revelada ainda pode apresentar resíduos de *PMMA* sobre os nanofios, o que pode impedir que os contatos elétricos se estabeleçam. Para remover estes resíduos é utilizado um plasma de oxigênio. O equipamento para isto é bem mais simples que o descrito na seção 3.2.3, pois não estamos corroendo e sim removendo resíduos da resina. O equipamento consiste essencialmente de um forno de micro-ondas onde é mantida uma baixa pressão (5mbar) de oxigênio  $O_2$  (figura 3.16). Ao ser ligado por um período de 30s, o forno produz um plasma de oxigênio sobre a amostra, removendo os resíduos da resina *PMMA*.

---

<sup>8</sup>Tipicamente da ordem de algumas dezenas de *nA*.





Figura 3.16: Equipamento para remoção de resíduos de *PMMA* por plasma de oxigênio.

Após o processo de remoção de resíduos a amostra se encontra como o esquema da figura 3.14(c). Resta agora apenas a etapa de evaporação dos metais que formarão os contatos elétricos.

## 3.4 Metalização

A metalização consiste na evaporação de metais sobre a amostra para estabelecer os contatos elétricos nos locais previamente definidos na etapa de litografia por feixe de elétrons. As etapas de metalização estão descritas a seguir.

### 3.4.1 Remoção de óxidos nativos

Inevitavelmente, as amostras ficam expostas ao ar atmosférico em diversos momentos após o crescimento e durante o processamento. Por esta razão ocorre a formação de óxidos nativos na superfície dos nanofios (e em todos os semicondutores em geral). Estes óxidos podem vir a degradar e impedir a formação dos contatos elétricos se não forem removidos. Para tal, é utilizada uma solução de ácido fluorídrico (*HF*).

Devido a alta periculosidade do *HF* (risco de morte em casos extremos), uma série de procedimentos de segurança deve ser seguida para evitar acidentes. Deve-se sempre trabalhar em uma capela química com um bom sistema de exaustão, verificar



a existência e o funcionamento de chuveiros de emergência, utilizar equipamentos de proteção individual <sup>9</sup> e verificar a existência da pasta de cálcio para aplicar sobre a pele em caso de respingos <sup>10</sup>.

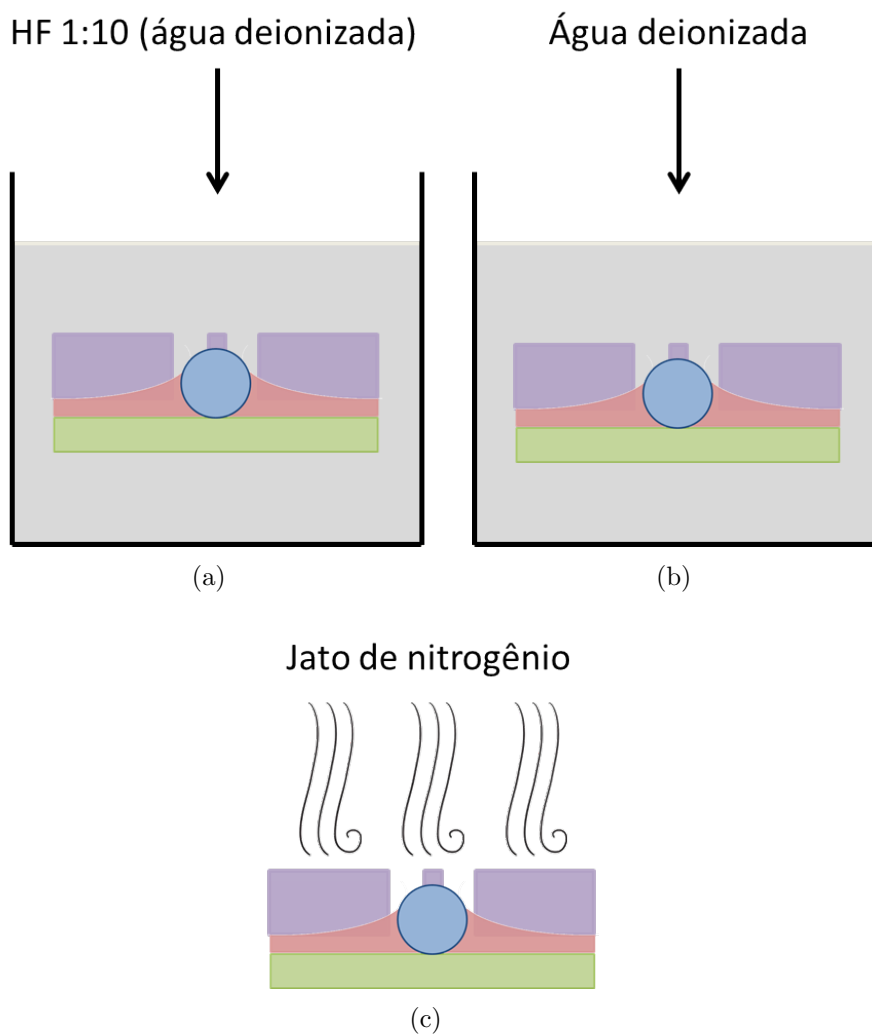


Figura 3.17: Processo de remoção de óxidos nativos. (a) A amostra é submersa em uma solução de  $HF$  na proporção de 1 : 10 em um béquer de teflon. (b) Após a etapa (a) a amostra é submersa em água deionizada para remover os resíduos do  $HF$ . (c) Um jato de nitrogênio é utilizado ao final para remover mecanicamente os resíduos da água.

Inicialmente, o  $HF$  na proporção de 1 : 10 em água deionizada (figura 3.17(a)) é acondicionado em um béquer de teflon<sup>11</sup>. A quantidade deve ser suficiente para cobrir a amostra. Prepara-se também um outro béquer, com água deionizada, que

<sup>9</sup>Protetor facial, luvas de borracha, mangas protetoras e avental.

<sup>10</sup>No caso de respingos sobre a pele, o  $HF$  irá reagir fortemente com o cálcio presente. A pasta é rica em cálcio e minimiza os efeitos do ácido sobre o corpo humano.

<sup>11</sup>Vidro seria atacado pelo ácido.

será utilizado para rinçar a amostra. A amostra é então submersa no primeiro béquer com auxílio de uma pinça, resistente ao ácido, por quinze segundos. Durante este tempo deve-se manter a amostra em movimento para garantir uma corrosão homogênea. Após isto, a amostra é transferida para o outro béquer com a água deionizada para remover o ácido (figura 3.17(b)). Durante um minuto a amostra deve ser agitada continuamente para garantir a remoção de todo o ácido. Para finalizar, utiliza-se um jato de nitrogênio para evaporar a água da amostra (figura 3.17(c)).

Para minimizar a formação de uma nova camada de óxidos nativos a amostra deve ser transferida rapidamente para o ambiente de alto vácuo da evaporadora de metais.

### 3.4.2 Evaporadora de metais

Após a remoção dos óxidos nativos, a amostra está pronta para a evaporação. O processo ocorre dentro de uma evaporadora térmica. O sistema utilizado é capaz de evaporar um grande número de metais, dentre eles: *Au*, *Ti*, *Pd* e *Zn*, que foram os metais de interesse nesta tese. A evaporação se dá através do aquecimento de uma barca de tungstênio por uma corrente elétrica.

A preparação da evaporadora começa com a seleção dos metais a serem utilizados. A evaporadora permite a utilização de diversos metais diferentes mas apenas um é selecionado por vez. Os metais devem ser posicionados sobre barcas de tungstênio que, por sua vez, são fixadas nos terminais dos eletrodos nos blocos de fixação de cada posição. Somente uma barca por vez tem contato elétrico com a fonte de corrente e esta posição de contato é fixa. A seleção da barca é feita através de um carrossel sobre o qual os blocos de fixação estão presos.

A amostra deve ser fixada em um suporte. O suporte, por sua vez, é fixado na região superior da metalizadora, de modo que a face da amostra fique voltada para baixo e diretamente acima da barca (figura 3.18). A evaporadora é lacrada e uma bomba turbo de alto vácuo é ativada. Após bombear por cerca de duas horas a pressão atingida pela câmara de vácuo é tipicamente menor que  $7 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ . Pressões desta ordem são necessárias para garantir um livre caminho médio suficientemente grande para que os átomos pesados dos metais consigam alcançar a amostra.

Para iniciar a evaporação, a barca é aquecida através de uma corrente elétrica. A corrente pode chegar a valores tão altos quanto  $200A$ , dependendo do metal e da taxa de deposição desejada. A taxa é medida através de um cristal de quartzo, posicionado ao lado da amostra. A frequência de oscilação do cristal varia à medida que os metais são depositados sobre ele. Para traduzir a variação de frequência na

espessura do filme depositado, é necessário fornecer alguns parâmetros do material evaporado: a impedância acústica, densidade e um fator de eficiência de deposição. A impedância acústica e a densidade são parâmetros tabelados e podem ser facilmente encontrados. O fator de eficiência de deposição leva em conta a razão entre a espessura do filme na amostra e no cristal. Esta diferença existe pelo fato do cristal não ser posicionado diretamente acima do metal evaporado, do contrário iria interferir na deposição sobre a amostra. O fator de eficiência deve ser diretamente medido antes que se possa obter com precisão a espessura depositada sobre amostras e é diferente para cada material evaporado. Caso ocorra uma saturação do cristal, e este precise ser trocado por um novo, o fator de eficiência deve ser recalibrado. Um diagrama do processo de evaporação térmica está mostrado na figura 3.18.

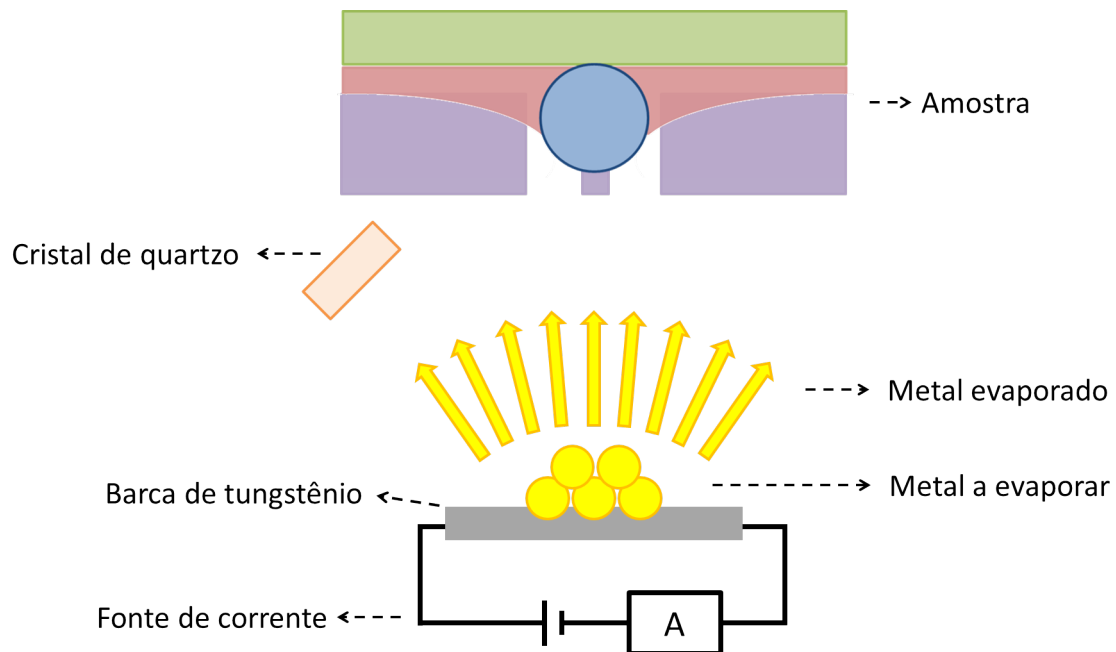


Figura 3.18: Diagrama esquemático do funcionamento da evaporadora de metais.

Um componente importante da evaporadora é a janela de interrupção para o vapor. A posição da janela é controlada manualmente e, na posição de interrupção, interrompe a deposição sobre a amostra. Este controle é essencial na evaporação, pois uma vez atingida a espessura desejada a deposição pode ser interrompida imediatamente.

Cada tipo de amostra, seja tipo  $p$  ou tipo  $n$ , necessita de uma combinação diferente de metais para atingir um bom contato elétrico. O contato metal-semicondutor é discutido em maiores detalhes em outras referências, por exemplo [49, 50].

Para contatos tipo  $n$  foi utilizada a combinação  $Ti$  e  $Au$ . Inicialmente, deposita-

se de 10 a 20nm de *Ti*, a uma taxa aproximada de 2Å/s. Em seguida de 150 a 200nm de *Au*, a uma taxa de 5Å/s.

Para contatos tipo *p* foram utilizadas duas combinações entre os metais *Pd*, *Zn* e *Au*. Em algumas amostras a receita de evaporação pretendida foi *Pd* (5nm) | *Zn* (20nm) | *Pd* (110nm), nas outras foi *Pd* (5nm) | *Zn* (20nm) | *Pd* (25nm) | *Au* (110nm). Não houve diferenças significativas entre a qualidade dos contatos em cada uma delas.

O perfil de uma amostra antes e após a evaporação pode ser encontrado nas figuras 3.19(a) e 3.19(b).

### 3.4.3 *Lift off*

Após a metalização toda a superfície da grade estará metalizada (figura 3.19(b)). Nas regiões onde a resina foi revelada, o metal está em contato direto com o nanofio ou formando a trilha dos contatos elétricos. Nas outras regiões o metal está depositado sobre a resina, de onde desejamos removê-lo.

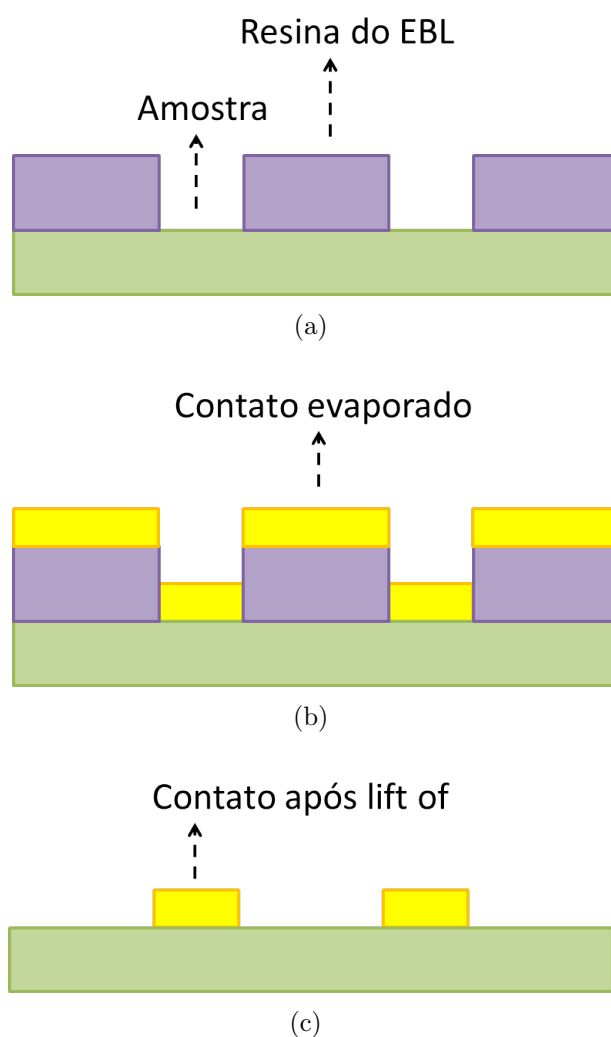


Figura 3.19: Etapas antes e depois da evaporação. (a) Amostra antes da evaporação. A resina do EBL, sensível aos elétrons, recobre o substrato na forma do padrão dos contatos. (b) Amostra após completado o processo da evaporação. O metal recobre toda a superfície da amostra e da resina. (c) Amostra após passar pelo processo de *lift off* para remover o excesso de resina, mantendo apenas o metal em contato direto com o substrato.

Para a remoção do excesso de resina, basta manter a amostra dentro de um béquer com acetona durante certo tempo. A ação da acetona pode ser facilitada utilizando-se um bisturi para fazer pequenos riscos nas extremidades da amostra, longe dos campos de escrita para evitar danos aos nanofios. A acetona é um solvente para a resina e este processo chama-se *lift off*. Após um período de três horas, grande parte do metal sobre a resina se soltará. O metal restante é removido em um novo banho de acetona com auxílio de um agitador por ultra som. O resultado final está esquematizado na figura 3.19(c).

Ao fim do *lift off* a amostra está pronta para ser medida mas, em alguns tipos

de amostras, pode ser necessário uma etapa extra de processamento: o recozimento térmico.

### 3.5 Recozimento térmico

O recozimento térmico consiste de um rápido aquecimento da amostra, através de lâmpadas infravermelhas, seguido de um rápido resfriamento. O processo ocorre em uma câmara com atmosfera controlada de hidrogênio ( $H_2$ ) ou nitrogênio ( $N_2$ ). A temperatura atingida é da ordem de  $350^\circ C$  e mantida por um certo período de tempo<sup>12</sup>.



Figura 3.20: Equipamento de recozimento térmico utilizado.

O recozimento é capaz de promover uma difusão dos metais que formam os contatos elétricos nos nanofios, com o objetivo de aumentar localmente a dopagem, aprimorando os contatos elétricos. Este processo foi realizado apenas em parte das amostras, que contém contatos dos tipo  $p$  e são formados por  $Zn$  em alguma das camadas. O  $Zn$  é um metal que apresenta coeficiente de difusão alto nos semicondutores, o recozimento utilizado se baseia nesta facilidade do  $Zn$  em difundir.

O processo deve ser bem calibrado e controlado para não degradar a amostra. Por exemplo, se o tempo for muito longo pode haver uma difusão excessiva de  $Zn$  muito além dos contatos elétricos, alterando completamente as propriedades da amostra e inutilizando-a.

---

<sup>12</sup>Em geral menor que 60s

### 3.6 Micro soldas

Dependendo do equipamento que será utilizado para fazer as caracterizações, pode ser necessário um processamento a mais. Este processamento consiste na transferência da amostra, que já está processada sobre o substrato, para uma sub montagem ou um *chip carrier*, como está mostrado na figura 3.21. A fixação da amostra sobre o *chip carrier* é feita com uma tinta prata condutora.

O contato elétrico no *chip carrier* pode ser feito através de pontas de prova (agulhas) ou por meio de micro fios soldados, por meio de uma micro soldadora, à grade no *chip carrier*. A figura 3.21 mostra uma amostra fixada sobre o *chip carrier* com seis micro soldas realizadas e a 3.22 mostra um esquema de perfil da amostra final soldada.

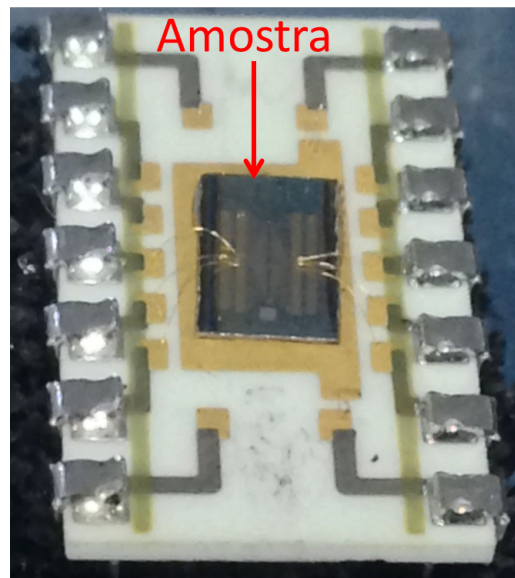


Figura 3.21: Imagem de uma amostra fixada sobre um *chip carrier* com tinta prata e seis micro soldas realizadas.

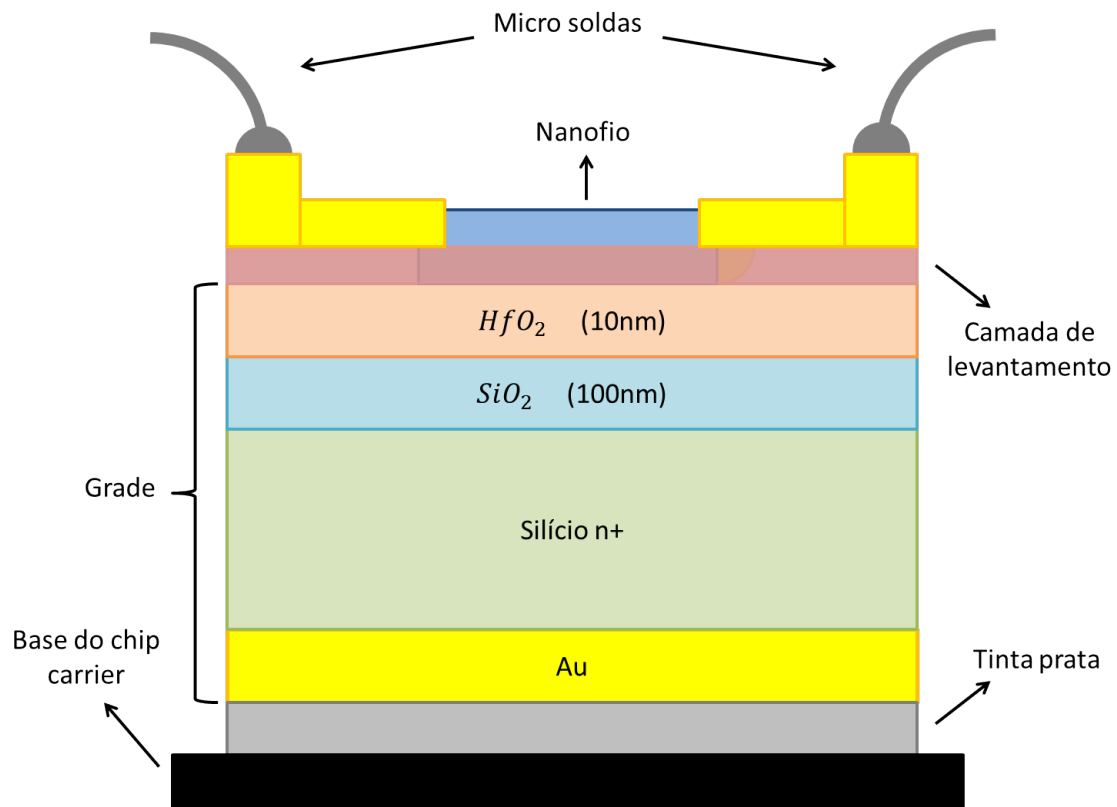


Figura 3.22: Esquema de um corte de perfil da amostra soldada e fixada sobre o *chip carrier*.

### 3.7 Resumo das etapas do processamento

O intuito desta seção é trazer ao leitor uma visão geral da evolução de uma amostra ao longo das etapas de processamento. Para isto, faremos um breve resumo das etapas descritas anteriormente.

Os nanofios crescidos (figura 3.23(a)) são transferidos mecanicamente (seção 3.1) para novas grades, ou substratos, de transferência (figuras 3.23(b) e 3.23(c)) nos quais os contatos elétricos serão definidos. Sobre os substratos com os nanofios transferidos, é realizada a etapa de litografia ótica com luz ultra violeta para estabelecer a camada de levantamento (seção 3.2). Após a litografia e uma corrosão por íon reativos a amostra se encontra como a da figura 3.23(d). Um dos nanofios da imagem é selecionado e os contatos são desenhados através do programa *EBL Builder* (figura 3.23(e)). As amostras sofrem um ataque por *HF* para remover óxidos nativos sobre a superfície dos fios e então são colocadas na evaporadora. Após a evaporação dos contatos e uma etapa de *lift off*, para remover o excesso de metal. A amostra pronta para as medidas elétricas se encontra como a das figuras 3.23(f)



e 3.23(g). Se for necessário o uso de uma micro soldadora, a amostra sobre o *chip carrier* ficará com o aspecto da figura 3.23(h).

Agora que o processamento foi descrito, no próximo capítulo discutiremos o funcionamento dos diodos túnel e as técnicas de caracterização utilizadas para obter as propriedades de transporte nos nanofios.

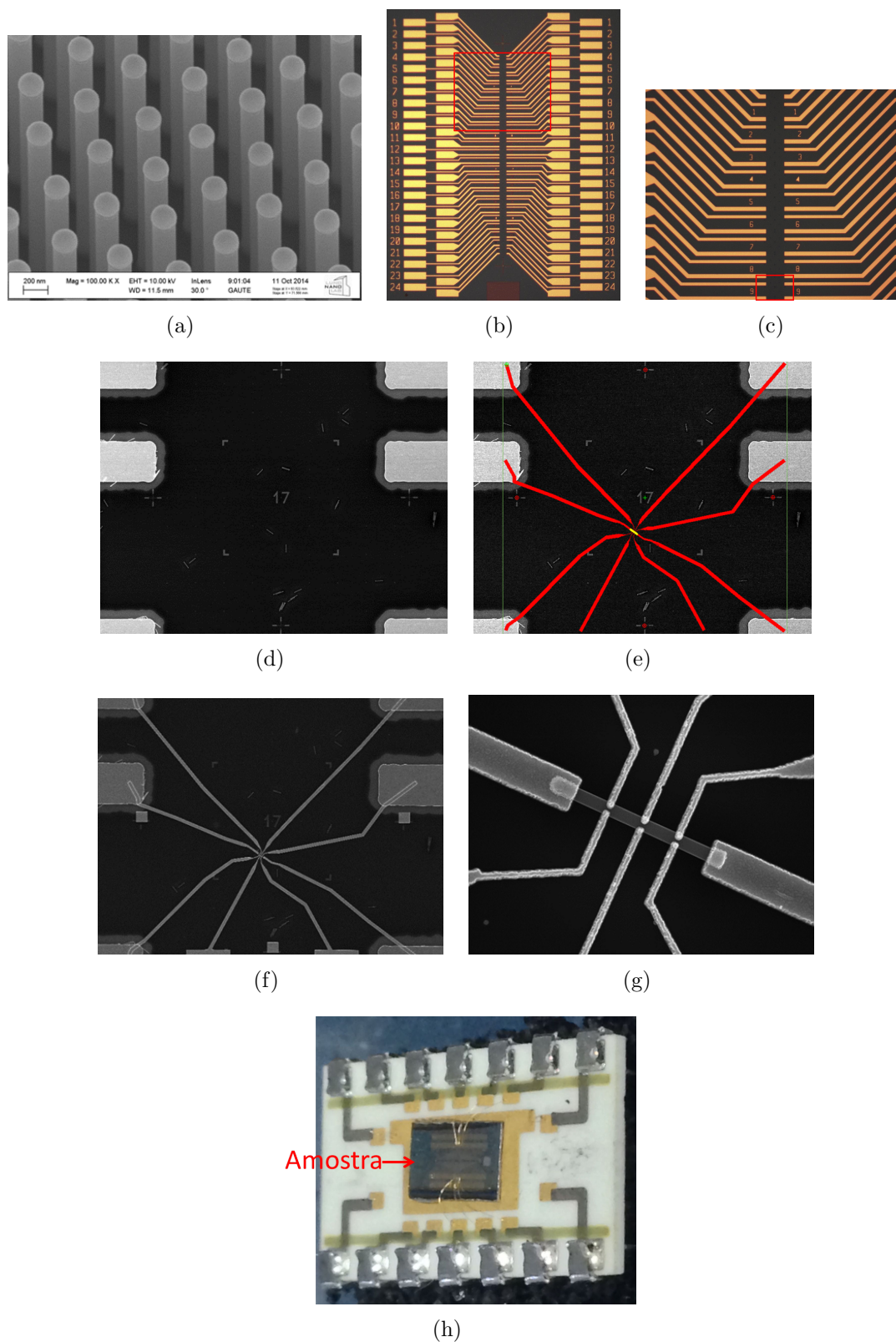


Figura 3.23: Imagens de uma amostra ao longo das etapas de processamento. (a) Nanofios crescidos. (b) Substrato de transferência para os nanofios, aumento de  $2,5\times$ . (c) O retângulo vermelho em (b) está ampliado nesta imagem. Aumento de  $10\times$ . (d) Imagem ampliada da região em vermelho de (c). Nanofios já transferidos. (e) Contatos elétricos desenhados através do programa *EBL builder*. (f,g) Contatos após a evaporação e *lift off*. (h) Amostra no *chip carrier* após realizadas seis micro soldas.

# Capítulo 4

## Diodos túnel e técnicas de caracterização por transporte

Neste capítulo vamos inicialmente discutir em maiores detalhes o funcionamento dos diodos túnel e o porquê de sua necessidade para acoplar as subunidades na célula solar de múltipla junção ou *tandem*, descrita na seção 1.2. Serão descritas também as técnicas e métodos utilizados na caracterização dos nanofios quanto às propriedades de transporte: resistividade a quatro pontas, resistência de contatos, transistor de efeito de campo em nanofios e efeito Hall. Outras técnicas de caracterização também foram utilizadas e envolvem refletância ótica *in-situ*, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia e fotoluminescência, sendo descritas no apêndice A.

### 4.1 Diodos túnel

Uma das desvantagens da célula solar *tandem*, descrita na seção 1.2, é a existência de uma limitação da corrente. Uma vez que as três junções são conectadas em série, a unidade que produzir a menor corrente elétrica limitará a corrente total em toda a estrutura. Além disto, como cada subunidade é uma junção  $p - n$  e elas estão associadas em série, haverá a formação de uma nova junção  $n - p$ , em orientação reversa, entre elas. Por exemplo, em uma célula com duas junções, a associação em série resultará em um estrutura do tipo  $p - n - p - n$ , com uma nova junção  $n - p$  em sentido reverso à das demais. A existência desta junção em polarização reversa impediria a passagem da corrente elétrica na célula solar com múltiplas junções. A maneira correta de acoplar as subunidades é através de uma junção  $p - n$  especial, conhecida como *junção túnel*, ou *diodo túnel*, que **permita a passagem de corrente quando reversamente polarizada**, diferente do que ocorre em uma

junção comum. Na figura 4.1 está ilustrada a estrutura de células solares de duas junções nas quais junções túnel acoplam as subunidades. Na diodo túnel a corrente em sentido reverso é possível através do tunelamento de elétrons e buracos entre os lados da junção. Este processo será descrito a seguir.

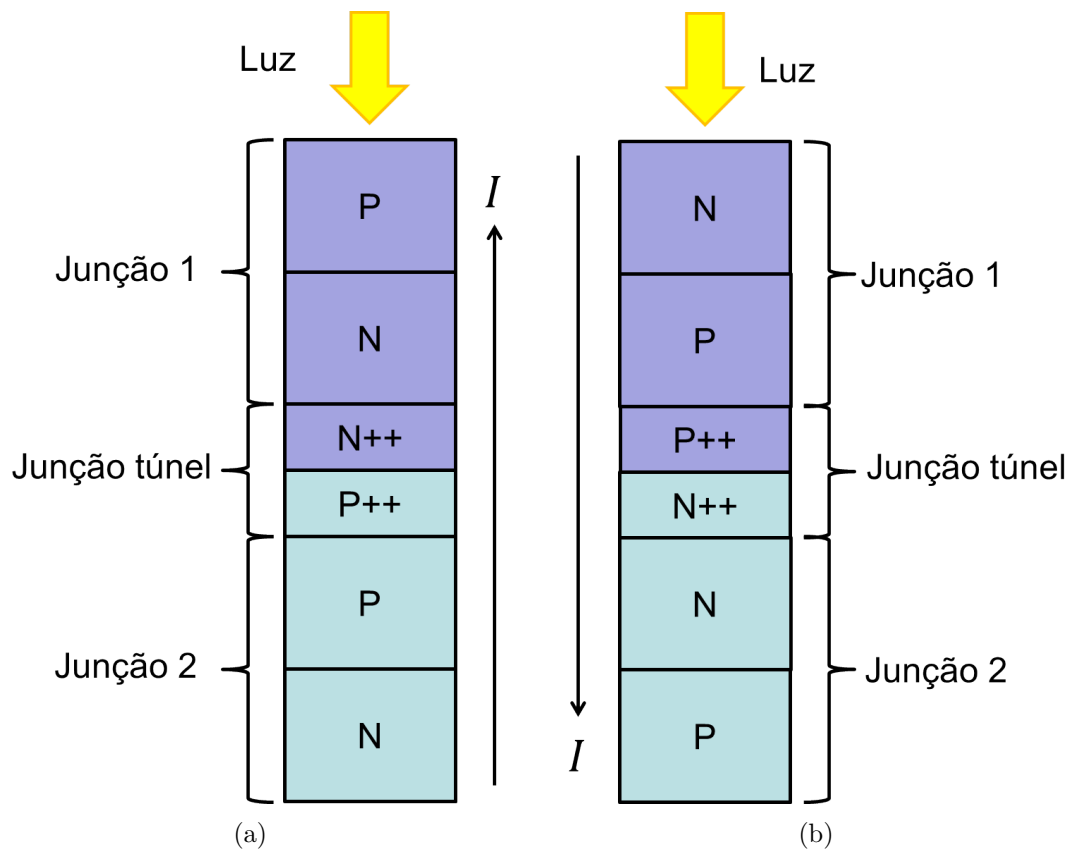


Figura 4.1: Junção túnel acoplando as diferentes junções nas células solares *tandem*. (a) Célula de múltipla junção com contato tipo  $p$  no topo. (b) Célula com contato tipo  $n$  no topo.

#### 4.1.1 Funcionamento de um diodo túnel

O diodo túnel, ou diodo de Esaki, foi demonstrado por L. Esaki em 1958 [48] e consiste, essencialmente, de uma junção  $p-n$  formada por semicondutores altamente dopados [49]. A dopagem deve ser alta o suficiente para que o nível de Fermi esteja acima do fundo banda de condução, no semiconductor do tipo  $n$  (figura 4.2(b)), e abaixo do topo da banda de valência, no tipo  $p$  (figura 4.2(c)). Semicondutores com estas características são ditos *degenerados*.

Quando a junção túnel está em equilíbrio  $V = 0$ , os níveis de Fermi se alinham e o perfil das bandas se assemelha ao da figura 4.3(b). Como ambos os lados da junção são altamente dopados, a região de depleção é estreita ( $\approx 10nm$ ). Quando

o diodo opera em polarização direta ( $V > 0$ ) a fina região de depleção permite um tunelamento de elétrons para estados vazios na banda de condução no lado  $N$  (figura 4.3(c)) e uma corrente elétrica de tunelamento é estabelecida no dispositivo imediatamente após a aplicação do potencial, crescendo exponencialmente.

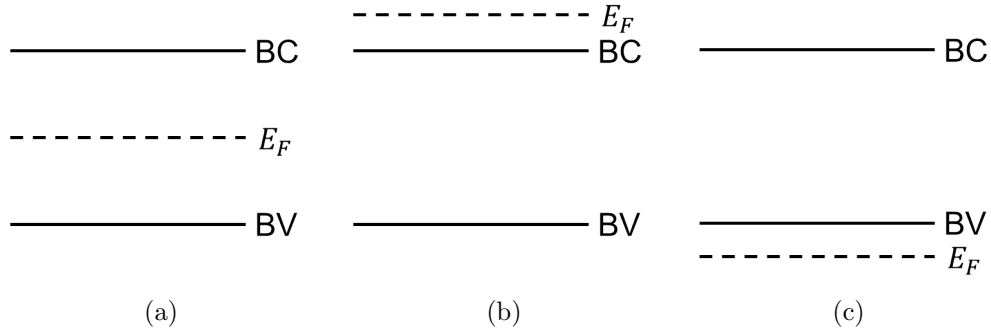


Figura 4.2: Diagrama de bandas dos semicondutores. (a) Semicondutor intrínseco. (b) Semicondutor degenerado tipo  $N$ . (c) Semicondutor degenerado tipo  $P$ .

A equação que descreve a característica  $I \times V$  no diodo túnel pode ser decomposta em duas componentes [49, 50]: a corrente de tunelamento  $I_{tun}$  e a corrente de um diodo comum  $I_{diodo}$ :

$$\boxed{I = I_{tun} + I_{diodo}} \quad (4.1)$$

A corrente de um diodo comum, ou de difusão, ou térmica,  $I_{diodo}$  é dada por:

$$I_{diodo} = I_S \exp \left[ \left( \frac{eV}{\eta KT} \right) - 1 \right] \quad (4.2)$$

Em (4.2)  $V$  é a tensão aplicada sobre o diodo,  $I_S$  é a corrente de saturação reversa,  $e$  a carga do elétron,  $K$  a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura absoluta e  $\eta$  o fator de idealidade do diodo, que normalmente assume valores entre 1 e 2<sup>1</sup>, embora fatores ainda maiores tenham sido relatados [51, 52].

A corrente de tunelamento  $I_{tun}$  não pode ser obtida analiticamente [49], mas a equação empírica que a descreve é dada por:

$$I_{tun} = \frac{I_p}{V_p} V \exp \left[ 1 - \frac{V}{V_p} \right] \quad (4.3)$$

Na equação acima  $V_p$  e  $I_p$  são a tensão e a corrente de pico (ver figura 4.4), respectivamente, e a razão entre elas  $V_p/I_p$  é interpretada como a “resistência elétrica” na região ôhmica ( $|V| \ll V_p$ ).

<sup>1</sup>Normalmente o fator de idealidade  $\eta$  assume valores entre 1 e 2. Quando o diodo é ideal e a corrente é limitada apenas pela injeção difusão de portadores o fator de idealidade é  $\eta = 1$ .

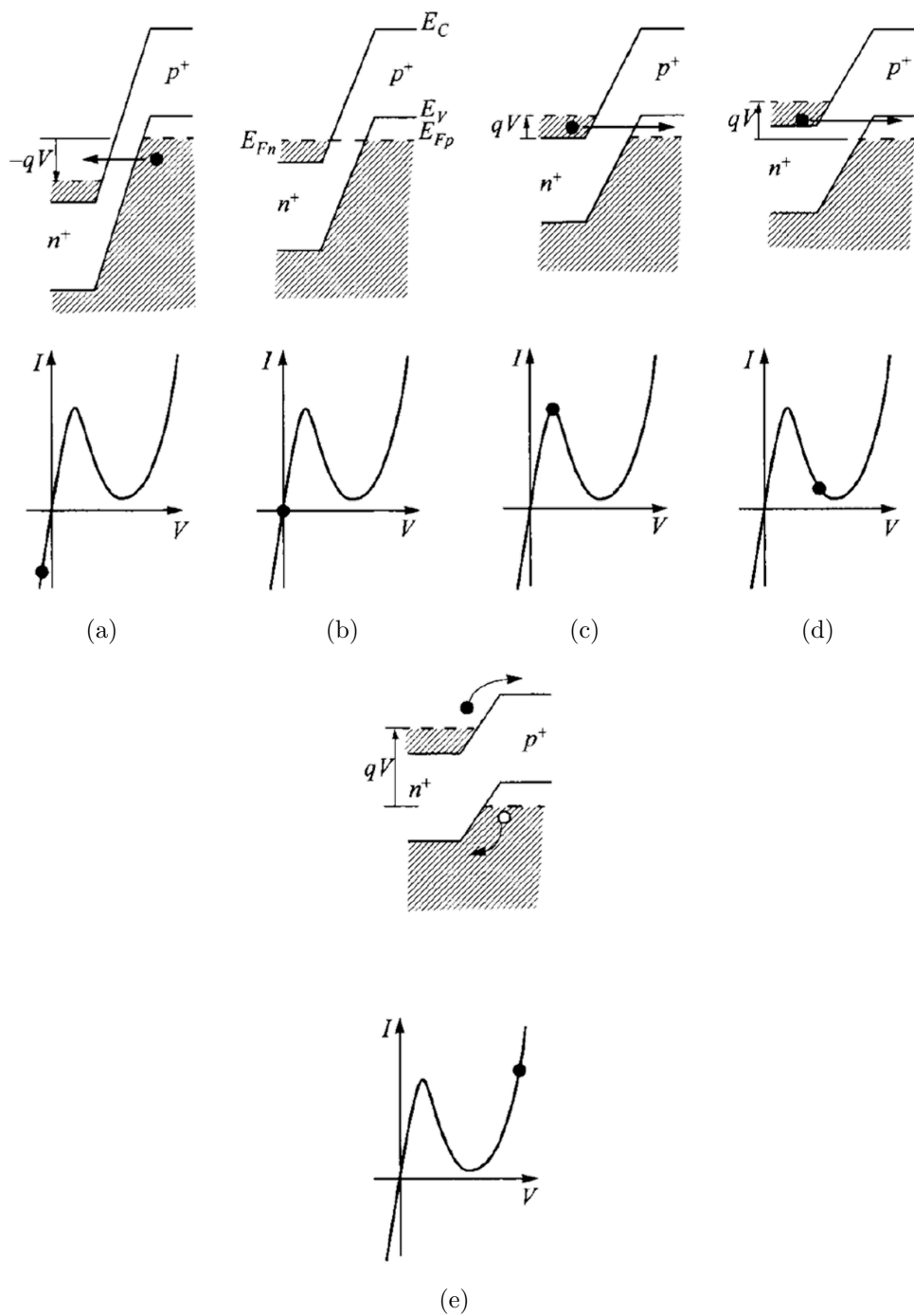


Figura 4.3: Funcionamento do diodo túnel. (a) Polarização reversa ( $V < 0$ ). Uma corrente de tunelamento aparece imediatamente após a aplicação da tensão. (b) Diodo túnel em equilíbrio ( $V = 0$ ). (c-e) Polarização direta ( $V > 0$ ).

O comportamento  $I \times V$  do diodo túnel, levando em conta as duas contribuições de corrente, está mostrado na figura 4.4(a), em escala linear e na figura 4.4(b) em escala semi logarítmica.

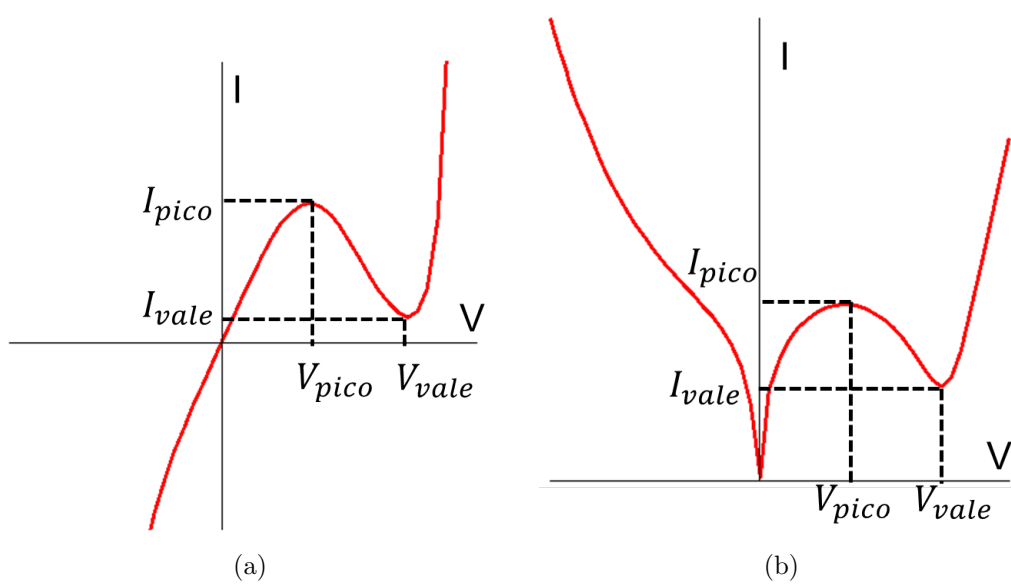


Figura 4.4: Característica  $I \times V$  do diodo túnel. (a) Escala linear. (b) Escala semi logarítmica com o módulo da corrente  $I$ .

Na região de polarização reversa  $V < 0$  (figura 4.3(a)) o aumento na tensão aplicada provoca uma diminuição na largura da barreira, em paralelo com a criação de estados disponíveis para elétrons no lado  $n$ . Desta forma a corrente de tunelamento (equação 4.3) domina sobre a outra componente e cresce indefinidamente com a tensão. **O comportamento descrito nesta região é o desejado para acoplar as subunidades na célula solar.**

Quando a junção está em equilíbrio (figura 4.3(b)) não há corrente elétrica, pois a quantidade de estados ocupados é igual nos lados  $p$  e  $n$ .

Na região de polarização direta a contribuição das correntes  $I_{tun}$  e  $I_{diodo}$  dá origem à uma *resistência diferencial negativa* (RDN). Com um aumento inicial da tensão  $0 < V < V_p$  sobre a junção, a barreira de potencial ainda é grande e impede a injeção de portadores. No entanto, os elétrons da banda de condução no lado  $n$  podem tunelar para os estados disponíveis na banda de valência do lado  $p$ , gerando uma corrente de tunelamento  $I_{tun}$  dominante (figura 4.3(c)). A corrente de tunelamento cresce até atingir um valor de pico  $I_p$ , quando a tensão vale  $V_p$ .

Com o aumento da tensão direta além de  $V_p$ , começa a ocorrer uma diminuição nos estados disponíveis no lado  $p$  (figura 4.3(d)) levando a uma diminuição na corrente de tunelamento. A corrente de tunelamento torna-se zero para uma tensão  $V = V_{vale}$ , na qual ocorre um alinhamento entre o fundo da banda de condução no lado  $n$  e o topo da de valência no lado  $p$ , não havendo estados disponíveis para o tunelamento.

Para tensões diretas maiores que  $V_{vale}$  a corrente de difusão  $I_{diodo}$  (equação 4.2)

torna-se dominante (figura 4.3(e)).

Por ser um comportamento único, a região de resistência diferencial negativa é uma figura de mérito que indica claramente a presença de uma junção túnel em um dispositivo durante etapas de caracterização. No entanto, este comportamento é indiferente para o funcionamento da célula solar.

#### 4.1.2 Modelagem de curvas $I \times V$ em diodos túnel

Apesar da equação para a corrente no diodo túnel apresentar uma forma analítica (equações 4.2 e 4.3) elas não descrevem o comportamento real do dispositivo. Em um circuito que contém o diodo túnel sempre existirá alguma resistência de contato  $R$  entre ele e a fonte de tensão  $V$ . Esta resistência de contato consome parte da tensão que seria aplicada ao diodo e impede o crescimento exponencial da corrente  $I$ . Outra resistência que pode ter contribuição importante, especialmente quando as correntes com que se trabalha são muito baixas (da ordem de nano amperes), é a resistência parasítica  $R_p$ . Esta resistência representa caminhos de alta impedância que conectam a fonte de tensão ao terra do circuito, resultando em fugas de corrente. As resistências  $R$  e  $R_p$  descritas provocam desvios entre a curva  $I \times V$  teórica e a medida. Não existe uma expressão analítica que descreva tais desvios, sendo assim, métodos numéricos são necessários para descrever este circuito. O método utilizado nesta tese utiliza o modelo descrito na figura 4.5.

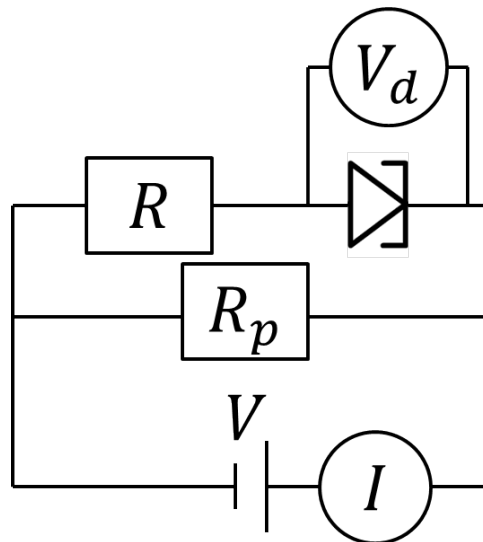


Figura 4.5: Modelo para a simulação de um diodo túnel. O modelo leva em conta a presença de uma resistência  $R$  em série com o diodo túnel e uma resistência parasítica  $R_p$  em paralelo com a fonte de tensão  $V$ .

A análise do circuito da figura 4.5 nos leva a seguinte expressão para a corrente



elétrica  $I_d$  que passa pelo resistor  $R$ :

$$I_d = \frac{V - V_d}{R} \quad (4.4)$$

Esta corrente corrente  $I$  é a mesma que passa pelo diodo, no qual a diferença de potencial entre seus terminais tem um certo valor  $V_d$ . Pelas equações 4.2 e 4.3:

$$I_d = I_s \exp \left[ \left( \frac{eV_d}{\eta KT} \right) - 1 \right] + \frac{I_p}{V_p} V_d \exp \left[ 1 - \frac{V_d}{V_p} \right] \quad (4.5)$$

As equações 4.4 e 4.5 devem ser satisfeitas simultaneamente. A solução pode ser interpretada em um gráfico, que está mostrado na figura 4.6, correspondendo à interseção entre as curvas do diodo e do resistor  $R$  (que é uma reta). O método numérico utilizado se assemelha a esta abordagem gráfica.

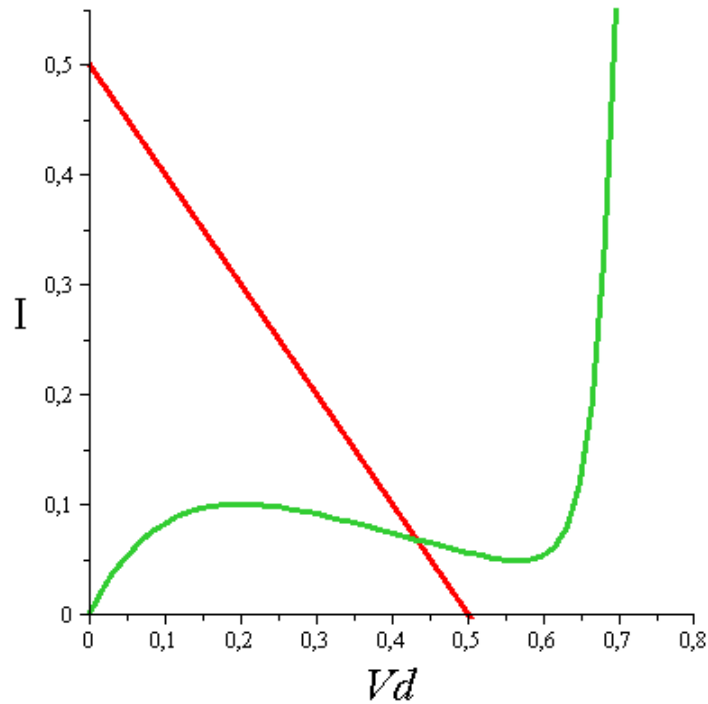


Figura 4.6: Solução gráfica das equações 4.4 e 4.5. A interseção entre as curvas fornece a tensão  $V_d$  sobre o diodo.

A corrente total  $I$  que é medida na fonte de tensão é dada pela soma da corrente  $I_d$  sobre o diodo e com as fugas de corrente através do resistor  $R_p$ , resultando em:

$$I = I_d + \frac{V}{R_p} \quad (4.6)$$

A modelagem da curva  $I \times V$  do diodo túnel foi utilizada para extrair os parâmetros  $R$ ,  $R_p$ ,  $I_p$ ,  $V_p$ ,  $I_s$  e  $\eta$  do dispositivo através de um ajuste à curva medida.

Esta abordagem foi mostrada em publicações recentes [32, 33].

Passaremos agora à descrição das técnicas de caracterização por transporte que foram utilizadas para medir as propriedades elétricas dos nanofios processados como dispositivos.

## 4.2 Técnicas de caracterização por transporte

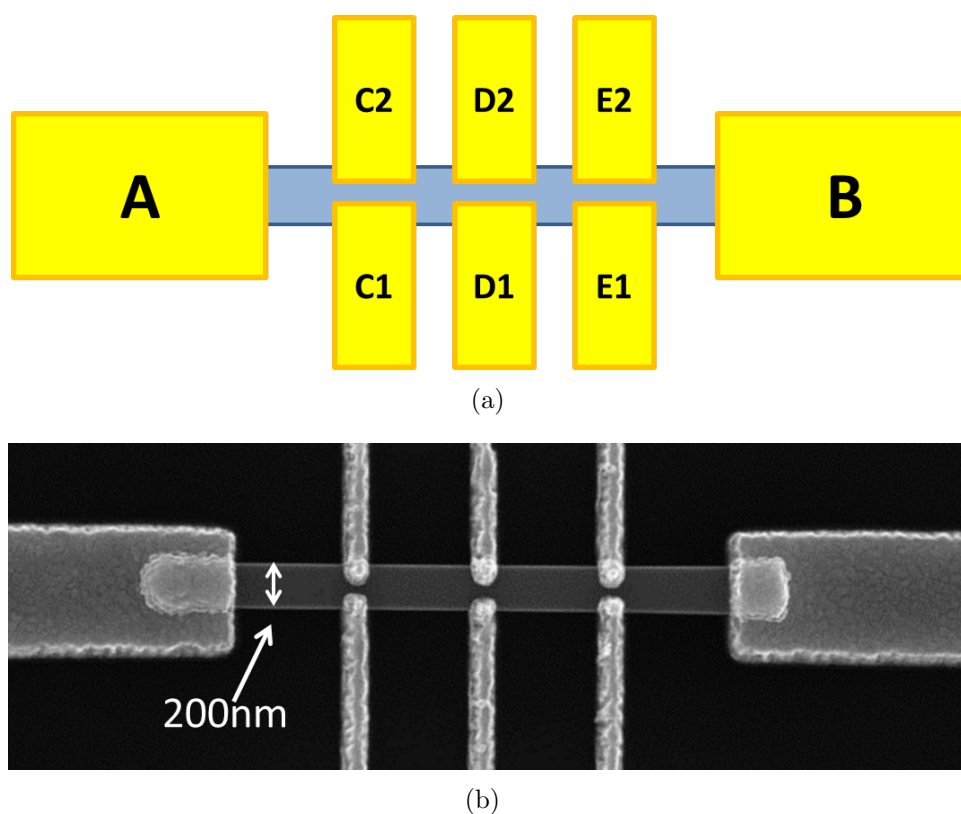


Figura 4.7: Contatos definidos nas amostras para medidas de resistividade, efeito de campo e efeito Hall. (a) Esquema dos contatos e denominação de cada um. (b) Imagem de MEV de um nanofio processado com os contatos.

As medidas de transporte foram realizadas em nanofios processados conforme a figura 4.7. Os contatos elétricos foram nomeados A, B, C, D e E, além do contato na parte posterior da amostra (denominado por *gate*). Entre os pares A e B é estabelecida a corrente no dispositivo. Os contatos C, D e E foram definidos em pares, denominados como “1” e “2”. Vamos agora discutir as medidas de transporte realizadas nos nanofios a partir dos contatos estabelecidos. A primeira delas é a resistividade a quatro fios.

### 4.2.1 Resistividade a quatro fios

A resistividade elétrica  $\rho$  é uma grandeza intensiva de um sistema e fornece a propriedade intrínseca do material em se opor à passagem de corrente elétrica. Já a resistência elétrica  $R$ , grandeza extensiva associada a uma certa quantidade do material, pode ser relacionada com a resistividade através da expressão 4.7. Onde  $L$  é comprimento e  $A$  a seção reta do material.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (4.7)$$

Podemos ainda expressar a resistência elétrica através da lei de ohm, que relaciona a tensão aplicada  $V$  com a corrente  $I$  estabelecida no material:

$$V = RI \quad (4.8)$$

As medidas de corrente  $I$  no nanofio podem ser obtidas facilmente através de um amperímetro em série. As medidas geométricas ( $L$  e  $A$ ) são obtidas utilizando as imagens de microscopia eletrônica do nanofio (figura 4.7(b)) e um software de análise de imagens<sup>2</sup> para medir a distância em pixels entre os contatos elétricos e converter para a unidade de comprimento. Assim medimos o comprimento  $L$  correspondente à distância entre os contatos elétricos (por exemplo “A” e “B”, ou “C1” e “D1”) e a área da seção reta  $A$  através do diâmetro do fio.

Podemos combinar as expressões 4.7 e 4.8 para obter a resistividade de uma dada amostra. Bastaria para isto aplicarmos uma tensão  $V$  através dela e medirmos seu comprimento  $L$ , sua seção reta  $A$  e a corrente estabelecida. No entanto, este não é o caso dos nanofios estudados, nos quais a resistência de contato tem uma contribuição dominante quando se realiza a medida desta maneira.

### Resistência de contato

Quando unimos um metal e um semicondutor (por exemplo entre o contato elétrico e o nanofio) a relação entre a função trabalho no metal e o nível de Fermi no semicondutor leva à formação de uma barreira de potencial e portanto uma resistência de contato [50]. Em conjunto com este efeito, temos a pequena área de contato com o nanofio. Estes efeitos combinados dão origem a uma resistência de contato  $R_c$  que pode atingir até centenas de  $G\Omega$  em amostras intrínsecas, conforme mostraremos na seção 5.1.3.

A resistência de contato pode ser tratada como um componente conectado efetivamente em série com o nanofio que consome parte da queda de potencial elétrico

---

<sup>2</sup>O software utilizado foi o ImageJ.

aplicada entre seus terminais.

### Medida da resistividade a quatro fios

A queda de potencial efetiva  $V_{ef}$ , que leva em conta perdas na resistência de contato  $R_c$ , sobre um segmento do fio pode ser medida através de um novo par de pontas de prova utilizando-se um voltímetro (figura 4.8). Como no voltímetro a resistência interna é muito grande e a corrente que passa por ele muito pequena, a queda de potencial neste novo par de pontas de prova será desprezível na medida. Desta forma a resistência de contato  $R_c$  torna-se irrelevante e a resistência  $R$  do segmento será então:

$$\frac{V_{ef}}{I} = R = \rho \frac{L}{\pi r^2} \quad (4.9)$$

E a resistividade a quatro fios:

$$\rho = \frac{V_{ef}}{I} \cdot \frac{\pi r^2}{L} \quad (4.10)$$

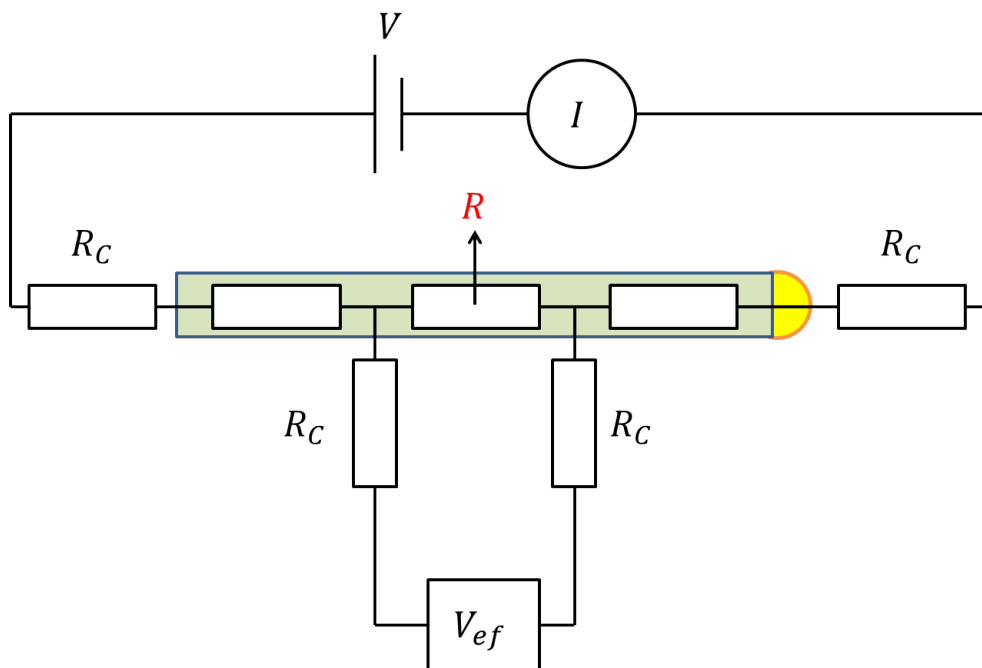


Figura 4.8: Esquema da medição de resistência a quatro fios.

Como já citado anteriormente, as medidas de distância entre os contatos são obtidas a partir da imagem de microscopia eletrônica dos nanofios. Temos então que o raio  $r$  do fio será a metade do seu diâmetro e  $L$  corresponderá à distância

entre os pares de contatos onde a medida de queda de potencial foi tomada, sendo eles quaisquer das combinações entre os pares “CD”, “DE” e “CE”. Desta forma a resistividade dos dispositivos foi medida. O equipamento utilizado foi uma estação de pontas de prova Cascade 1000B que foi configurada para tais medidas.

Muitas vezes necessitamos conhecer, ou ao menos estimar, a resistência de contato. Para isto foi utilizado o método descrito a seguir.

#### 4.2.2 Medida da resistência de contato

O método para medir a resistência de contato é bastante semelhante ao da medida de resistência a quatro fios mas, ao invés de utilizarmos um voltímetro ideal para medir a queda de potencial no segmento do fio, utilizamos duas fontes de corrente controlada  $I_1$  e  $I_2$ , uma para cada lado do par de contatos (fig. 4.9). Neste tipo de montagem estamos interessados em medir exatamente o quanto de tensão é consumida nas resistências de contato  $R_{c1}$  e  $R_{c2}$ , ou seja, as tensões  $V_1$  e  $V_2$  na fig. 4.9.

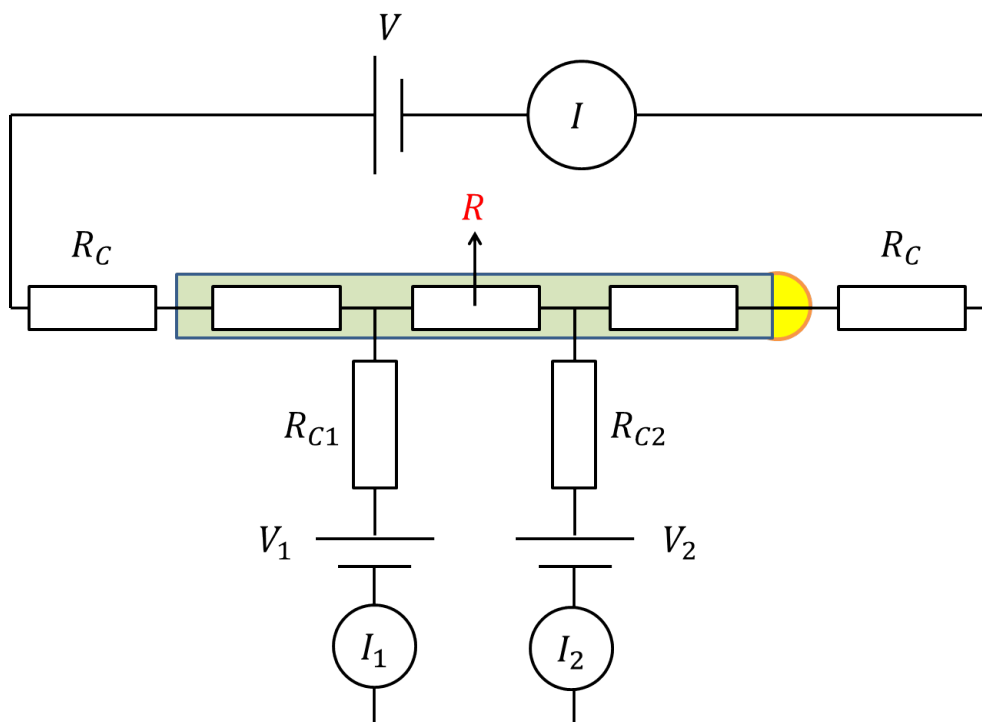


Figura 4.9: Esquema da medida de resistência de contato utilizando quatro fios.

Através de uma análise simples do modelo pode-se obter a relação abaixo:

$$(V_1 - V_2) = R(I + I_1) + (R_{c1}I_1 + R_{c2}I_2) \quad (4.11)$$

A equação 4.11 se reduz a 4.9 para  $I_1 = I_2 = 0$ , que é equivalente a utilizar um voltímetro ideal para a medida de  $V_1 - V_2$ .

Note que as resistências de contato aparecem explicitamente na equação 4.11. Se manipularmos as fontes de corrente de modo a ter somente  $I_1 = 0$  e  $I_2 \neq 0$  obtemos:

$$\boxed{(V_1 - V_2) = RI + R_{c2}I_2} \quad (4.12)$$

De 4.12 podemos obter  $R_{c2}$  através de um ajuste linear do tipo  $y = a + b \cdot x$ , onde  $a = RI$ ,  $b = R_{c2}$ ,  $x = I_2$  e  $y = (V_1 - V_2)$ . Para isto fixamos a corrente  $I$ , variamos a corrente  $I_2$  e medimos a diferença de potencial  $(V_1 - V_2)$  correspondente. Para que esta abordagem seja válida, a corrente  $I_2$  deve sempre ser desprezível com relação à corrente  $I$ , de modo que  $I \gg I_2$ . Desta forma a resistência de contato  $R_{c2}$  pode ser determinada. A determinação adicional de  $R_{c1}$  ou mesmo das resistências  $R_c$  não é necessária. A partir do valor obtido para  $R_{c2}$  e das dimensões geométricas do contato é possível extrair a resistividade de contato através da equação 4.10. Assumindo que este valor é o mesmo para todo o nanofio, pode-se utilizá-lo para calcular as outras resistências de contato seguindo o caminho inverso.

As medidas de resistividade  $\rho$  são importantes na caracterização de materiais semicondutores mas não são suficientes para determinar, por exemplo, a concentração de impurezas, ou a dopagem  $n$ . Para isto é necessário conhecer outra propriedade do material, a mobilidade  $\mu$ . A relação entre elas é:

$$n = \frac{1}{\rho e \mu} \quad (4.13)$$

O equipamento utilizado nas medidas de resistência de contato (e também nas medidas seguintes de efeito de campo) foi o mesmo das medidas de resistividade. A seguir será descrita a medida de efeito de campo em nanofios que permite a determinação de  $\mu$ .

### 4.2.3 Efeito de campo

As medidas de efeito de campo são realizadas em dispositivos conhecidos como *transistores de efeito de campo* (Field Effect Transistor - FET). Neste tipo de medida a aplicação de uma tensão sobre um dos terminais do componente (*gate*) é capaz de controlar a passagem de corrente entre os outros terminais (*source* e *drain*) [55].

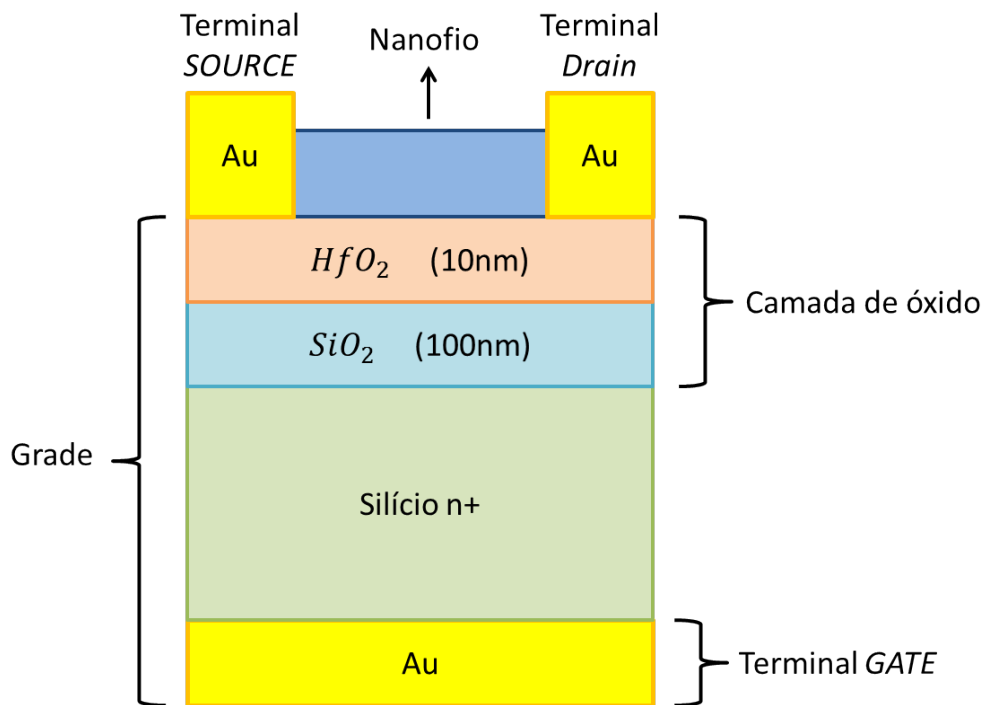


Figura 4.10: Camada de óxidos na grade sob o nanofio. A base da grade é metalizada com ouro e forma o terminal “backgate”.

Nas amostras os nanofios foram transferidos para substratos condutores ( $Si++$ ) que apresentam uma camada de óxidos no contato com o nanofio ( $SiO_2$  e  $HfO_2$ ), formando uma junção MOS (metal-óxido-semicondutor), conforme a figura 4.10.

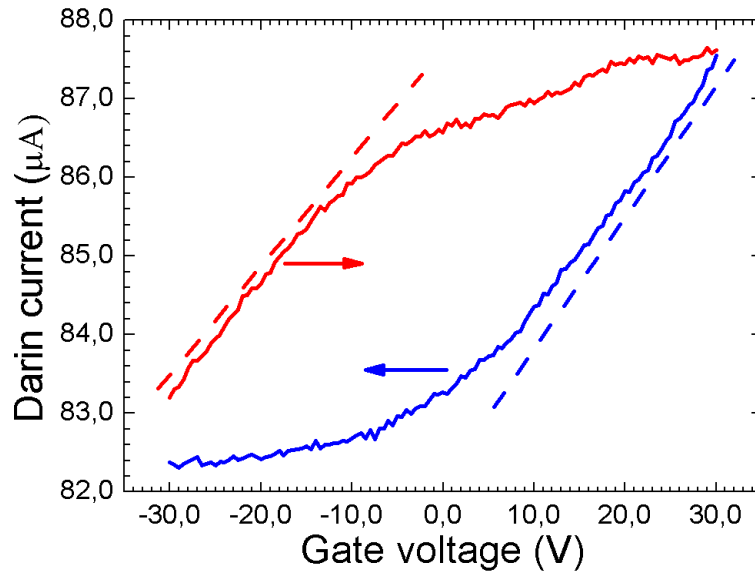


Figura 4.11: Exemplo de resultado em uma medida típica de efeito de campo em nanofios. O gráfico mostra medidas feitas aumentando a tensão no gate ( $-30$  a  $30V$ ), em vermelho, e diminuindo-a ( $30$  a  $-30V$ ), em azul. As linhas tracejadas indicam o coeficiente angular que foi utilizado no cálculo da transcondutância  $g_m$  do dispositivo.

Vamos supor, inicialmente, que o nanofio apresenta uma dopagem com excesso elétrons, ou seja, um canal tipo  $n$ . Vamos supor, ainda, que o terminal *gate* está aterrado ( $V_{gate} = 0$ ) e que existe uma tensão  $V_{SD}$  aplicada entre os terminais *source* e *drain*, produzindo uma corrente  $I_{SD}|_{V_{gate}=0}$ . A aplicação de uma tensão positiva  $V_{gate} > 0$  ao contato da base provocará, através de um campo elétrico no capacitor MOS, um aumento na densidade de elétrons nas imediações do contato entre o nanofio e a camada de óxido. O aumento na concentração de elétrons aumentará a condutividade do canal, de modo que a corrente  $I_{SD}|_{V_{gate}>0}$  é intensificada em relação a  $I_{SD}|_{V_{gate}=0}$ . Por outro lado, a aplicação de uma tensão  $V_{gate} < 0$  resultará em uma redução na densidade de elétrons no nanofio, promovendo uma redução da condutividade no canal e a corrente  $I_{SD}|_{V_{gate}<0}$  será menor. Para nanofios dopados com buracos, o efeito da tensão  $V_{gate}$  na corrente é o oposto do descrito, com diminuição na corrente para  $V_{gate} > 0$ . A figura 4.11 mostra o comportamento da corrente no *drain* como função da tensão aplicada ao gate em um nanofio dopado tipo  $n$ .

Agora que já foi discutido o efeito qualitativo da aplicação de uma tensão no gate, vamos expor as expressões utilizadas para o cálculo da dopagem.

A tensão entre o *source* e o *drain*  $V_{SD}$  é mantida fixa, aplicada entre os contatos “A” e “B” da figura 4.7(a), e dá origem à uma corrente  $I_{SD}$ . A variação de  $I_{SD}$  como função da tensão aplicada no gate  $V_{gate}$  é chamada de transcondutância  $g_m$  do canal,



e pode ser expressa como:

$$g_m = \left. \frac{dI_{SD}}{dV_{gate}} \right|_{V_{SD}} = \frac{C\mu V_{SD}}{L^2} \quad (4.14)$$

Na equação 4.14,  $C$  é capacitância do camada de óxido,  $\mu$  a mobilidade dos elétrons (considerando dopagem tipo  $n$ ) e  $L$  o comprimento da região ativa do fio (distância entre os contatos “A” e “B”).

Um dos grandes problemas na medida por efeito de campo é a necessidade de um modelo para a capacitância  $C$ . Usualmente considera-se o nanofio como um cilindro condutor infinito sobre um plano. A capacitância neste caso é dada por [56]:

$$C = \frac{2\pi L \varepsilon_r \varepsilon_0}{\cosh^{-1} \left( \frac{r+h}{r} \right)} \quad (4.15)$$

Na equação acima  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon_r$  e  $h$  a permissividade relativa e a espessura da camada de óxido, respectivamente, e  $r$  o raio do nanofio. Este modelo fornece valores de capacitância maiores do que o valor real, pois o fio é um semiconductor, e não um metal. As constantes dielétricas do  $SiO_2$  e do  $HfO_2$  são  $\varepsilon_{SiO_2} = 3.9$  e  $\varepsilon_{HfO_2} = 25$ , respectivamente, e a espessura efetiva  $h_{eff}$  da bicamada dielétrica  $SiO_2/Hf_2$  foi estimada segundo a expressão 4.16, onde  $h_{SiO_2}$  e  $h_{HfO_2}$  são as espessuras dos óxidos.

$$h_{eff} = h_{SiO_2} + \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{HfO_2}} \cdot h_{HfO_2} = 102nm \quad (4.16)$$

A transcondutância foi obtida através do maior coeficiente angular no gráfico  $I_{SD} \times V_{gate}$  (linhas tracejadas na figura 4.11). Devido à queda de tensão nas resistências de contato mencionadas na seção 4.2.1, a tensão  $V_{SD}$  necessita de uma correção extra. Para isso utilizamos a equação 4.9:

$$\frac{V_{SD,ef}}{I_{SD,max}} = \rho \frac{L}{\pi r^2} \quad (4.17)$$

Na equação 4.17  $I_{SD,max}$  é a corrente máxima na medida do efeito de campo (figura 4.11).

Para a obtenção da dopagem substituímos a capacitância calculada em 4.15 e fazemos a correção para  $V_{SD,ef}$  de 4.17 na equação 4.14. As substituições resultam em uma equação para a mobilidade  $\mu$  em função da resistividade  $\rho$ :

$$\mu = \frac{g_m L^2}{C V_{SD,ef}} = \frac{g_m \pi r^2 L}{\rho C I_{SD,max}} \quad (4.18)$$

Finalmente, substituímos 4.18 em 4.13 e chegamos a uma expressão final para a dopagem:

$$n = \frac{1}{\rho e \mu} = \frac{1}{\rho e} \frac{1}{g_m \pi r^2 L} \frac{\rho C I_{SD, max}}{e g_m \pi r^2 L} = \frac{C I_{SD, max}}{e g_m \pi r^2 L} \quad (4.19)$$

Note que em 4.19 a resistividade se cancela. Temos então que as medidas de resistividade a quatro fios e a dopagem por efeito de campo são medidas desacopladas.

Como já mencionado anteriormente, o modelo para a capacitância não é perfeito. De fato ele superestima o valor de  $C$ , resultando em valores  $n$  em 4.19 maiores que o real.

Outra maneira de medir a dopagem de uma amostra é através do efeito Hall.

#### 4.2.4 Efeito Hall

Quando uma corrente elétrica  $I$  atravessa um condutor que está imerso em uma região onde existe um campo magnético  $\mathbf{B}$ , existirá uma força  $\mathbf{F}_B$  atuando sobre as cargas em movimento. Se a velocidade das cargas  $q$  é  $\mathbf{v}$ , esta força é dada por:

$$\mathbf{F}_B = q (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.20)$$

Dada a natureza do produto vetorial na equação 4.20, concluímos que a força será máxima quando a corrente e campo magnético forem perpendiculares entre si. Nesta situação, a força exercida sobre as partículas provocará um acúmulo de cargas nas extremidades do condutor (figura 4.12). Este acúmulo, por sua vez, promove a formação de um campo elétrico  $E_y$ , cuja força  $F_E = qE_y$  é contrária à ação de  $F_B$ . Ao atingir um regime estacionário estas forças se tornam iguais, de modo que:

$$E_y = vB \quad (4.21)$$

O campo elétrico em 4.21 pode ser medido experimentalmente na forma de um potencial  $V_{Hall}$  (tensão Hall) na direção da deflexão das cargas. Para um condutor na forma de um paralelepípedo com espessura  $d$ , lado  $l$  e densidade de cargas  $n$ :

$$V_{Hall} = \int_a^b \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = E_y l \quad (4.22)$$

$$v = \frac{J}{nq} = \frac{I}{ld} \times \frac{1}{ne} \quad (4.23)$$

Combinando 4.22 e 4.23 com 4.21, ficamos uma expressão para a densidade de

cargas:

$$\therefore n = \frac{I \cdot B}{e \cdot d \cdot V_{Hall}} \quad (4.24)$$

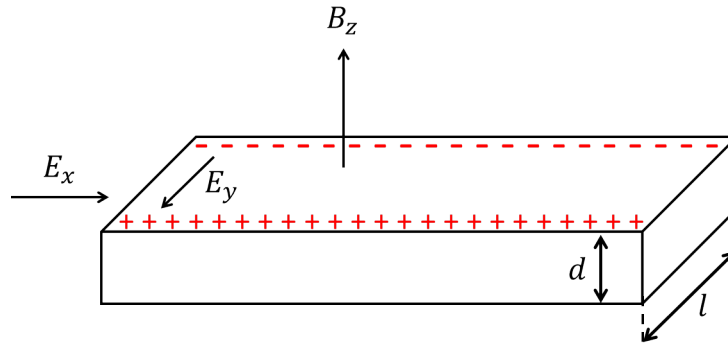


Figura 4.12: Vista esquemática do experimento de efeito Hall.

Através da equação 4.24 é possível calcular a concentração de cargas a partir das medidas de tensão Hall, da corrente elétrica, do campo magnético e da espessura do condutor. Se mantivermos a mesma geometria e substituirmos o condutor por um semicondutor dopado, o lado esquerdo da equação 4.24 será a diferença entre as concentrações de elétrons  $n$  e buracos  $p$ , fornecendo a dopagem do semicondutor. Desta forma:

$$(p - n) = \frac{IB}{edV_{Hall}} \quad (4.25)$$

O modelo acima pressupõe que todos os portadores de carga apresentam uma mesma velocidade, quando na realidade existe uma distribuição de velocidades. Além disto, o modelo é válido para uma geometria bastante particular (filmes finos), na qual a distância  $l$  entre os contatos onde se mede a tensão Hall se cancela. Para o caso de nanofios o método de medida será descrito a seguir.

### Efeito Hall em nanofios

O efeito Hall em nanofios é conduzido em amostras processadas como a da figura 4.7(b) e de maneira semelhante ao caso de filmes finos. Uma corrente elétrica fixa (aproximadamente  $100\mu A$ ) é mantida entre os terminais “A” e “B” (figura 4.7(a)) e tensão  $V_{Hall}$  é medida entre os pares de contatos “C1C2”, “D1D2” e “E1E2”, que são perpendiculares à direção da corrente e à direção do campo magnético  $\mathbf{B}$  aplicado. O comportamento de  $V_{Hall}$  como função de  $\mathbf{B}$  segue o comportamento da equação

4.25, sendo proporcionais entre si:

$$V_{Hall} \propto IB \quad (4.26)$$

Tipicamente, as medidas são semelhantes as da figura 4.13.

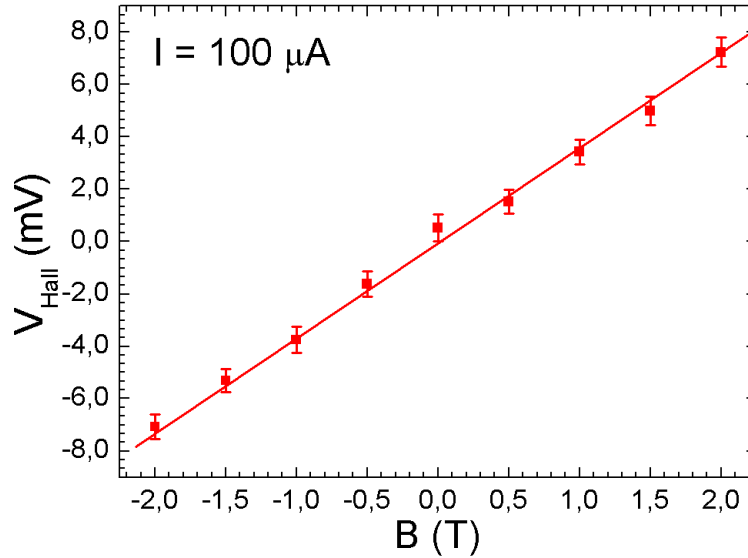


Figura 4.13: Medidas típicas da tensão Hall como função do campo magnético aplicado.

São dois os problemas físicos para se obter a dopagem a partir da medida de  $V_{Hall}$  em nanofios. Primeiro, a distância entre os contatos não é fixa. A figura 4.14 mostra uma seção reta ao longo do eixo do fio e passando pelo centro do par de contatos “C1C2”. Enquanto que a menor distância entre os contatos  $W_{C1C2}$  ocorre próximo ao topo do fio, a maior distância entre eles é aproximadamente igual ao diâmetro  $2r$  e ocorre na fronteira entre o contato evaporado e a camada de levantamento. Vemos que, diferente do caso ideal em filmes finos, no sistema em questão a distância entre os contatos varia. Outro problema conceitual envolvido é a área dos contatos elétricos, que não é desprezível em relação às dimensões típicas do fio. Ou seja, a diferença de potencial entre os contatos não é tomada entre dois pontos, e sim entre duas áreas.

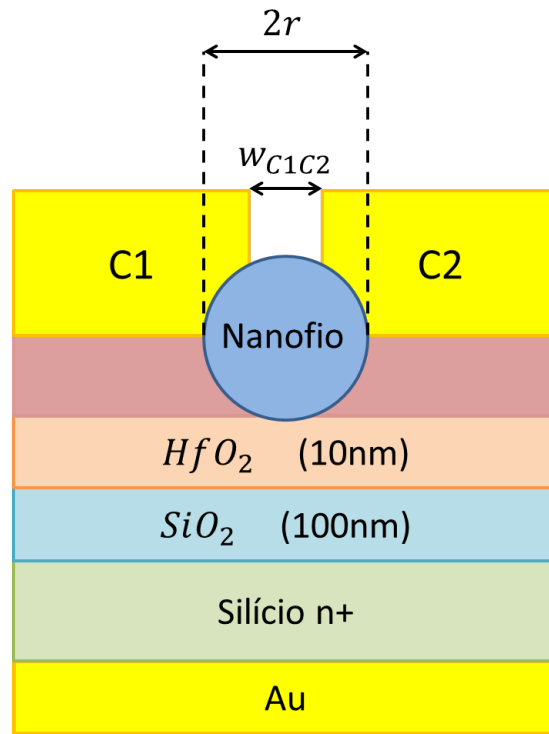


Figura 4.14: Seção reta de um fio passando pelo centro dos contatos “C1C2”. Para um ponto no topo do fio, a distância entre os contatos é  $W_{C1C2}$ , já para pontos próximos à camada de levantamento, a distância é aproximadamente igual ao diâmetro.

Portanto, a medida de efeito Hall deve ser simulada através de um programa de elementos finitos. O programa utilizado foi COMSOL *Multiphysics*, que resolve a equação matricial para a densidade de corrente descrita abaixo.

A equação para as forças que atuam em uma carga elétrica sujeita a um campo elétrico  $\mathbf{E}$  e um magnético  $\mathbf{B}$  é dada pela soma da contribuição elétrica  $q\mathbf{E}$  e magnética  $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  (força de Lorentz 4.20):

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.27)$$

Da lei de Ohm para a densidade de corrente  $\mathbf{J}$ , onde  $\sigma$  é o tensor de condutividade em três dimensões:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{E} \quad (4.28)$$

Utilizando as equações 4.27 e 4.28 e a aproximação do tempo de relaxação  $\tau$  no

modelo de Drude [57], chegamos na equação de movimento das cargas em um sólido:

$$m \left( \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.29)$$

Nosso interesse são os estados estacionários, por isto:

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{dv_y}{dt} = \frac{dv_z}{dt} = 0 \quad (4.30)$$

Assumindo que o campo magnético está na direção  $z$  apenas,  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  e resolvendo a equação 4.27 no estado estacionário, podemos escrever [58]:

$$\mathbf{J} = \sigma_0 \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} & \frac{-1}{1 + (\omega\tau)^2} & 0 \\ \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} & \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{E} \quad (4.31)$$

Em 4.31  $\omega = \frac{eB}{m}$  e  $\sigma_0 = \frac{e^2(p-n)\tau}{m}$  é a condutividade isotrópica. O tensor de resistividade pode ser obtido a partir da condutividade  $\rho = \sigma^{-1}$ . O *script* do COMSOL utiliza a equação 4.31 para realizar as simulações.

Os dados que são colocados para a simulação são as dimensões físicas relevantes nos fios, dentre elas: os comprimentos  $L$ ,  $L_C$ ,  $L_D$  e  $L_E$  (figura 4.15(a)), o raio  $r$  (figura 4.14) e as sobreposições dos contatos sobre o fio  $w_{C1}$ ,  $w_{C2}$ ,  $w_{D1}$ ,  $w_{D2}$ ,  $w_{E1}$  e  $w_{E2}$  (figura 4.15(b)).

Após os dados serem inseridos escolhemos uma faixa de valores de dopagem  $(p-n)$  e campo magnético  $B$  a simular. A simulação fornece os valores possíveis para  $V_{Hall}$  para os diferentes valores de  $(p-n)$  e  $B$ . Na figura 4.16 é mostrado o método para obter a dopagem utilizando os dados e a simulação. O gráfico mostra as simulações, na forma de quadrados pretos, para  $B = 2T$ , o eixo vertical corresponde a  $V_{Hall}$  e o horizontal aos valores de dopagem. Para o mesmo valor de  $B = 2T$  utilizamos a tensão Hall medida (estrela vermelha no gráfico) para determinar a interseção com os dados simulados. Com isso determinamos a dopagem. Vale ressaltar que o procedimento fornece os mesmos valores para qualquer valor do campo  $B$  que fosse utilizado, e não somente para  $B = 2T$ . Maiores informações a respeito deste método de medida podem ser encontrados em [58].

Concluimos aqui as técnicas de caracterização utilizadas. No próximo capítulo discutiremos os resultados obtidos.

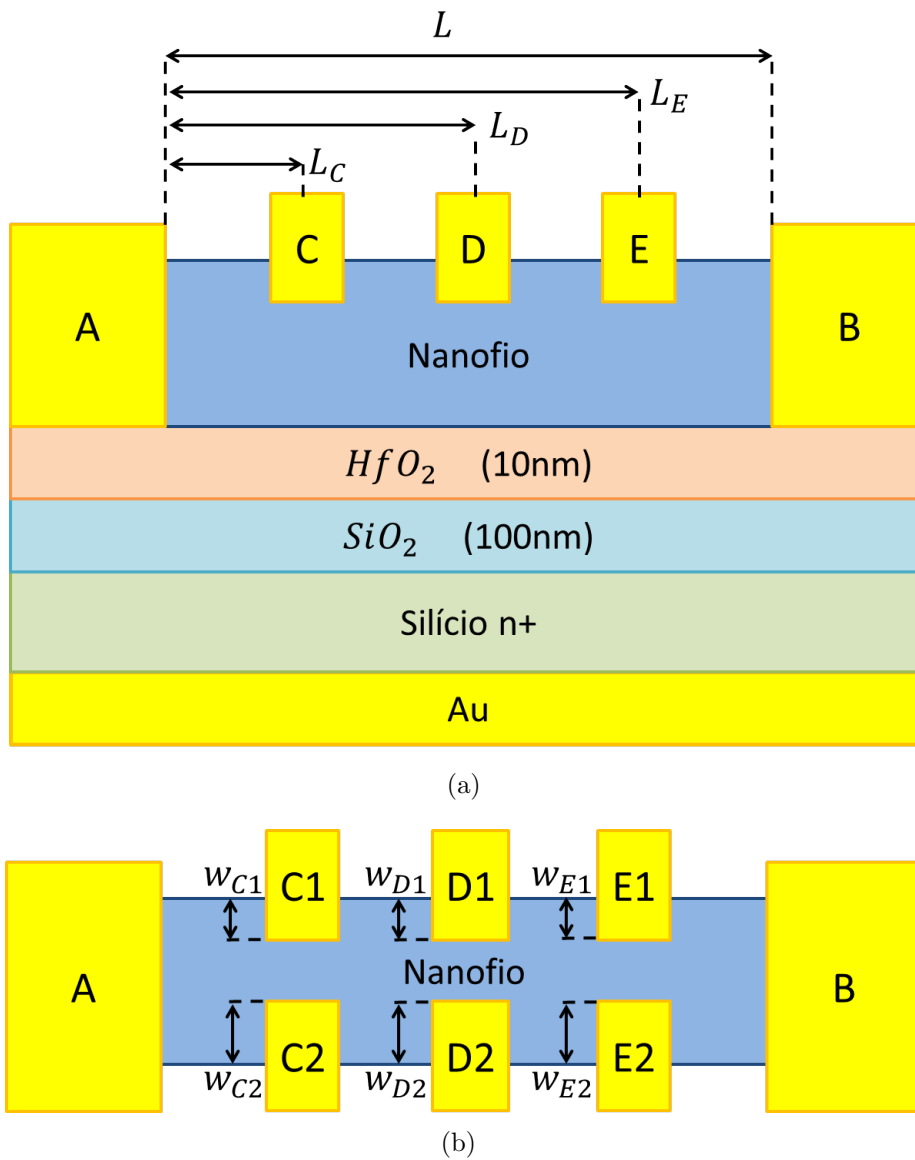


Figura 4.15: (a) Visão de perfil de um nanofio com os contatos definidos. As distâncias relevantes na simulação são o comprimento da região ativa  $L$  e as distâncias entre os pares de contatos  $C$ ,  $D$  e  $E$  até a extremidade. (b) Visão superior. As distâncias relevantes são as sobreposições dos contatos  $w_{C1}$ ,  $w_{C2}$ ,  $w_{D1}$ ,  $w_{D2}$ ,  $w_{E1}$  e  $w_{E2}$  sobre o fio.

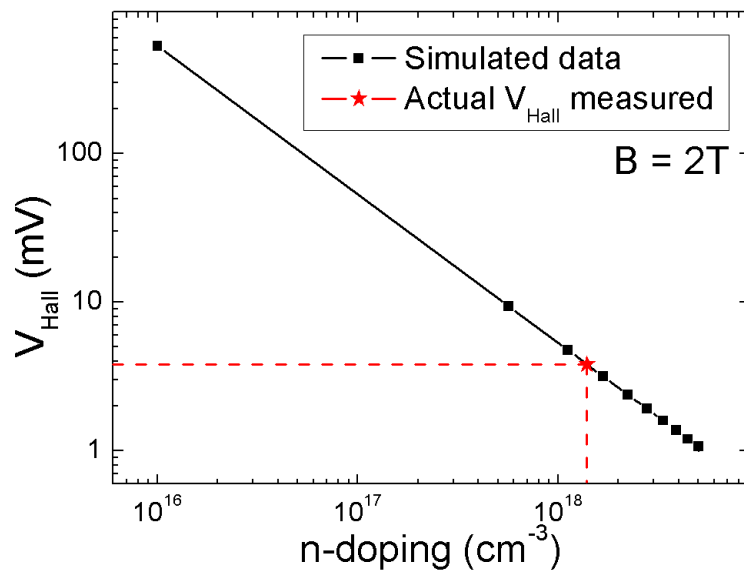


Figura 4.16: Comparação entre as medidas de efeito Hall simuladas (quadrados pretos) e a medida experimental (estrela vermelha indicada por linhas tracejadas). Os dados mostrados são para o valor de campo magnético  $B = 2T$ .



# Capítulo 5

## Análise dos Resultados

Neste capítulo serão reunidos os resultados obtidos neste estudo. Serão expostos, num primeiro momento, os resultados referentes aos nanofios nos quais os segmentos centrais foram dopados por  $TESn$  e  $H_2S$  e, em seguida, os resultados referentes à caracterização dos diodos túnel produzidos.

### 5.1 Estudo da incorporação de dopantes em nanofios de InGaP

Os substratos utilizados nos crescimentos possuem 2 polegadas de diâmetro, sendo constituídos por  $InP$  com orientação  $(111)B$ , tratados com um padrão de partículas de ouro definido por litografia de *nanoimprinting* e metalização térmica. O padrão consiste de uma rede hexagonal de partículas na forma de discos com  $190nm$  de diâmetro,  $65nm$  de altura e equidistantes de  $500nm$ . Para o crescimento de amostras os substratos foram clivados em pedaços menores e carregados em um reator de MOVPE (metal-organic vapour phase epitaxy) Aixtron 200/4, operando a  $100mbar$  e utilizando hidrogênio como gás de arraste a um fluxo de  $13l/min$ . Após ajustados os parâmetros de crescimento, os substratos passam por um processo de cozimento a  $550^\circ C$ . A temperatura foi então reduzida para  $440^\circ C$  e um segmento inicial de  $InP$  com aproximadamente  $150nm$  foi crescido. Acima deste segmento inicial foram crescidos os nanofios de  $In_xGa_{1-x}P$  utilizando os precursores trimetil-índio ( $TMI_n$ ), trimetil-gálio ( $TMGa$ ) e fosfina ( $PH_3$ ), com frações molares  $\chi_{TMI_n} = 2.7 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{TMGa} = 1.36 \times 10^{-3}$  e  $\chi_{PH_3} = 5.4 \times 10^{-3}$ . Foi adicionado também o gás de ácido clorídrico ( $HCl$ ) *in situ* à fração molar  $\chi_{HCl} = 5.4 \times 10^{-5}$  para suprimir efeitos de crescimento radial e sobre o substrato (figura 2.4). Os parâmetros citados foram mantidos constantes em todos os nanofios estudados. O comprimento dos

fos foi monitorado *in situ* através de um sistema de refletância ótica (EpiR DA UV, descrito no apêndice A.1) e o tempo de crescimento ajustado para se obter o comprimento desejado para os segmentos. Para as amostras dopadas por  $H_2S$  estes dados estão mostrados na figura 5.1, que ilustra a influência do fluxo de dopante na epitaxia, evidenciando um aumento na taxa de crescimento com o aumento da dopagem, conforme o que já havia sido relatado em outras referências [52, 59, 60].

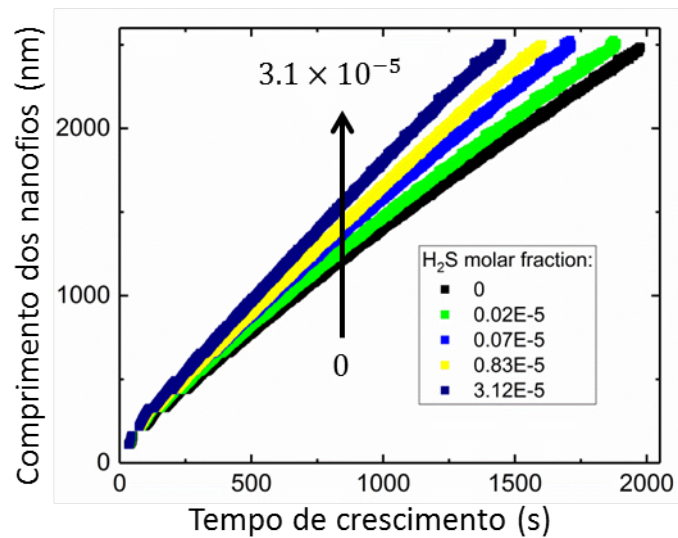


Figura 5.1: Resultado da medida do comprimento dos nanofios através de medidas de refletância durante o crescimento.

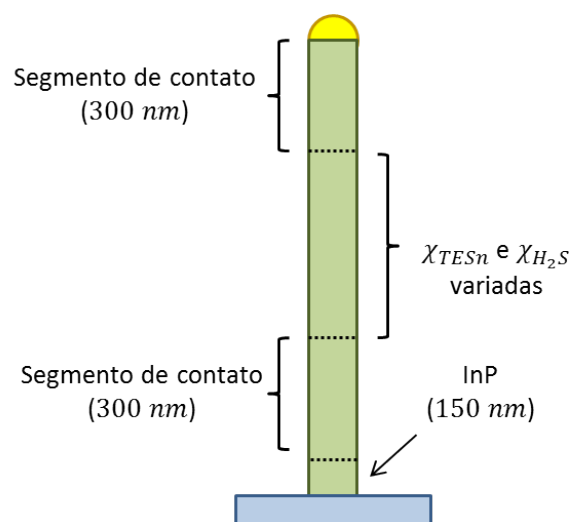


Figura 5.2: Esquema dos nanofios de InGaP crescidos. Os nanofios apresentam um segmento inicial de InP, segmentos de contato no topo e na base e um segmento central no qual a dopagem foi estudada.

Os nanofios para o estudo de incorporação de dopantes foram crescidos conforme

o esquema da figura 5.2. Para dopar tipo  $n$  o  $In_xGa_{1-x}P$  foram fornecidos os precursores tetraetil-estanho ( $TESn$ ) ou gás sulfídrico ( $H_2S$ ) durante o crescimento. Após o segmento inicial de  $InP$ , foi crescido um segmento de contato na base com  $300nm$  de comprimento e altamente dopado por  $TESn$  ( $\chi_{TESn} = 5.5 \times 10^{-5}$ ). Após o segmento de contato na base, foi crescido um segmento central com aproximadamente  $1.6\mu m$ , cuja dopagem por  $TESn$  ou  $H_2S$  assumiu diferentes valores para as diferentes amostras. Por fim, um novo segmento de contato foi crescido após o segmento central, sendo nominalmente idêntico ao da base. Todos os segmentos descritos, com exceção do inicial que é composto por  $InP$ , são constituídos de  $In_xGa_{1-x}P$ . As frações molares dos precursores dopantes no segmento central assumiram valores entre  $\chi_{TESn} = 0$  e  $\chi_{TESn} = 5.5 \times 10^{-5}$ , para o  $TESn$ , e entre  $\chi_{H_2S} = 0$  e  $\chi_{H_2S} = 3.1 \times 10^{-5}$ , para o  $H_2S$ . É no segmento central que estamos interessados em avaliar a incorporação dos dopantes. Os segmentos de contato tem como função promover contatos elétricos semelhantes e de boa qualidade em todas as amostras. As frações molares dos dopantes, utilizados no segmento central, das amostras estão indicadas na tabela. 5.1.

Nome da amostra	Fração molar no segmento central
DopSn1	$\chi_{TESn} = 0$
DopSn2	$\chi_{TESn} = 3,0 \times 10^{-6}$
DopSn3	cópia da DopSn2
DopSn4	$\chi_{TESn} = 7,3 \times 10^{-6}$
DopSn5	$\chi_{TESn} = 1,2 \times 10^{-5}$
DopSn6	$\chi_{TESn} = 1,8 \times 10^{-5}$
DopSn7	$\chi_{TESn} = 2,4 \times 10^{-5}$
DopSn8	$\chi_{TESn} = 4,0 \times 10^{-5}$
DopSn9	$\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$
DopS1	$\chi_{H_2S} = 0$
DopS2	$\chi_{H_2S} = 7,9 \times 10^{-8}$
DopS3	$\chi_{H_2S} = 2,1 \times 10^{-7}$
DopS4	$\chi_{H_2S} = 6,6 \times 10^{-7}$
DopS5	$\chi_{H_2S} = 1,3 \times 10^{-6}$
DopS6	$\chi_{H_2S} = 3,5 \times 10^{-6}$
DopS7	$\chi_{H_2S} = 8,3 \times 10^{-6}$
DopS8	$\chi_{H_2S} = 2,0 \times 10^{-5}$
DopS9	$\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$

Tabela 5.1: Frações molares dos dopantes nas amostras.

Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanofios típicos é mostrada na figura 5.3.

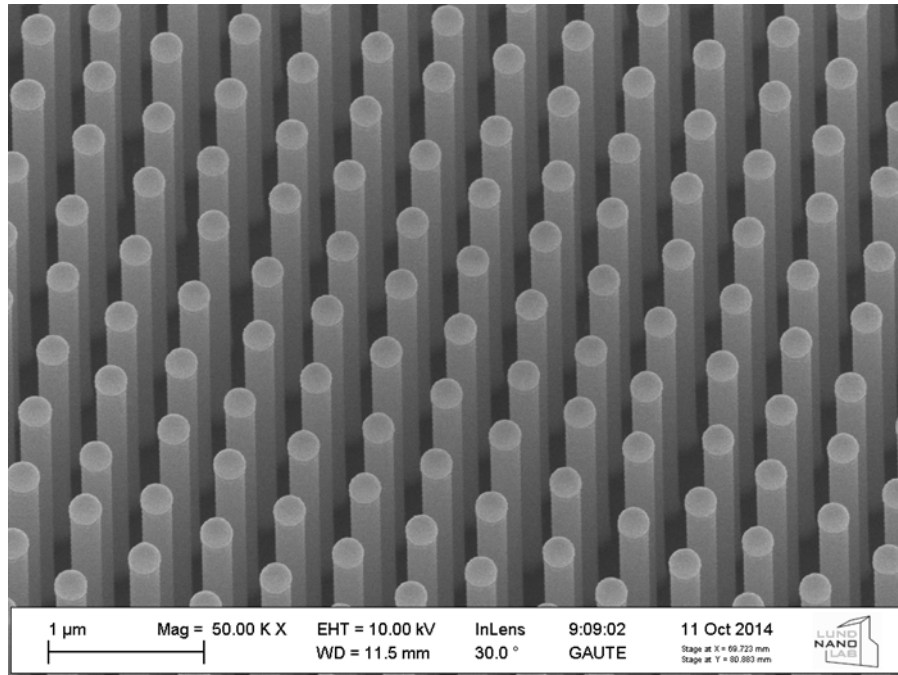


Figura 5.3: Nanofios crescidos sobre o substrato tratado com partículas de ouro. A amostra mostrada é a DopSn2 e o precursor dopante no segmento central foi  $TESn$  com fração molar  $\chi_{TESn} = 3.0 \times 10^{-6}$ .

### 5.1.1 Caracterização quanto à composição e à estrutura cristalina

Os nanofios foram caracterizados com relação à composição através das seguintes técnicas: difração de raios-X, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) e fotoluminescência (PL), que estão descritas no apêndice A.

As medidas de difração de raios-x são mostradas nas figuras 5.4 e 5.5 para as amostras dopadas por  $H_2S$  e  $TESn$ , respectivamente. As medidas nas amostras dopadas por  $H_2S$  foram feitas no difratômetro da PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) e nas amostras dopadas por  $TESn$ , na Universidade de Lund.

As composições do  $In_xGa_{1-x}P$  são extraídas dos gráficos conforme descrito na seção A.2 e os resultados são resumidos na tabela 5.2. Nas amostras dopadas por  $H_2S$  a composição entre a amostra intrínseca (DopS1) e a mais dopada (DopS9) variou de 0,04. Nas dopagens intermediárias a composição não seguiu uma variação monotônica entre os valores extremos, apresentando composição alternativamente maior e menor à medida que a fração molar aumenta, atingindo um valor máximo de 0,71 para  $\chi_{H_2S} = 8,3 \times 10^{-6}$ . Apenas três amostras dopadas por  $TESn$  foram medidas e a variação na composição foi de 0,01 entre as dopagens mínima (DopSn1)

e máxima (DopSn9).

Precursor	Fração molar	Composição $x$	Nome da amostra
$TESn$	0	0,62	DopSn1
	$2,4 \times 10^{-5}$	0,63	DopSn7
	$5,5 \times 10^{-5}$	0,62	DopSn9
$H_2S$	0	0,64	DopS1
	$7,9 \times 10^{-8}$	0,68	DopS2
	$2,1 \times 10^{-7}$	0,66	DopS3
	$6,6 \times 10^{-7}$	0,67	DopS4
	$1,3 \times 10^{-6}$	0,68	DopS5
	$3,5 \times 10^{-6}$	0,68	DopS6
	$8,3 \times 10^{-6}$	0,71	DopS7
	$2,0 \times 10^{-5}$	0,68	DopS8
	$3,1 \times 10^{-5}$	0,68	DopS9

Tabela 5.2: Resultados obtidos para a composição do  $In_xGa_{1-x}P$  nas medida de difração de raios-X.

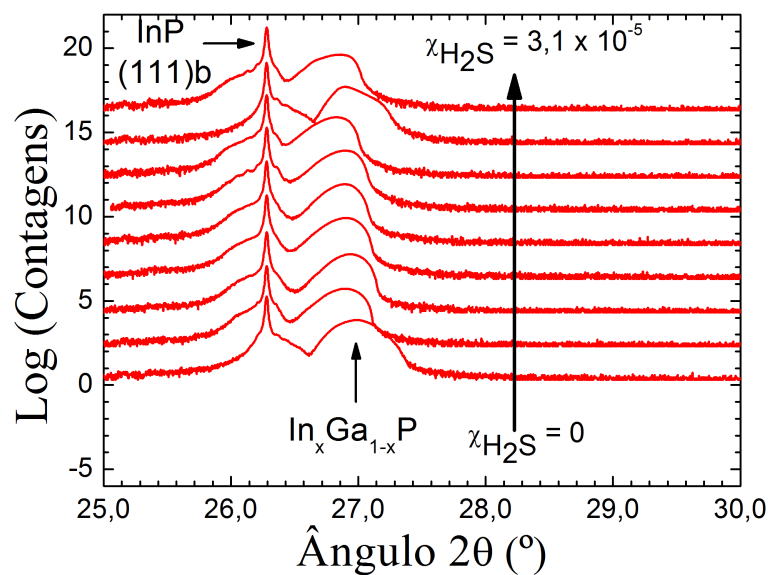


Figura 5.4: Resultados das medidas de difração de raios-X nas amostras dopadas por  $H_2S$ . As frações molares utilizadas variaram de 0 até  $3,1 \times 10^{-5}$  e os picos referentes ao substrato de ( $InP$ ) e ao nanofio ( $In_xGa_{1-x}P$ ) estão indicados na figura.

Para efeitos de comparação, na figura 5.6 estão as medidas de difração de raios-X nas amostras intrínsecas DopSn1 e DopS1 (uma para cada série de dopagem).

Embora a difração de raios-X seja uma técnica de caracterização confiável e de rápida realização, ela tem suas limitações. A informação sobre a composição de uma amostra é meramente uma média ao longo de todo o volume dos nanofios, não sendo uma medida pontual. A medida da difração de raios-X também é uma média sobre

um grande número de fios na região do substrato sobre a qual os raios-X incidiram. Para realizar uma análise química e avaliar como a composição varia ao longo do eixo dos nanofios foi utilizada a técnica de EDX que, apesar de mais lenta que a difração de raios-X, possui alta resolução espacial e permite medidas pontuais.

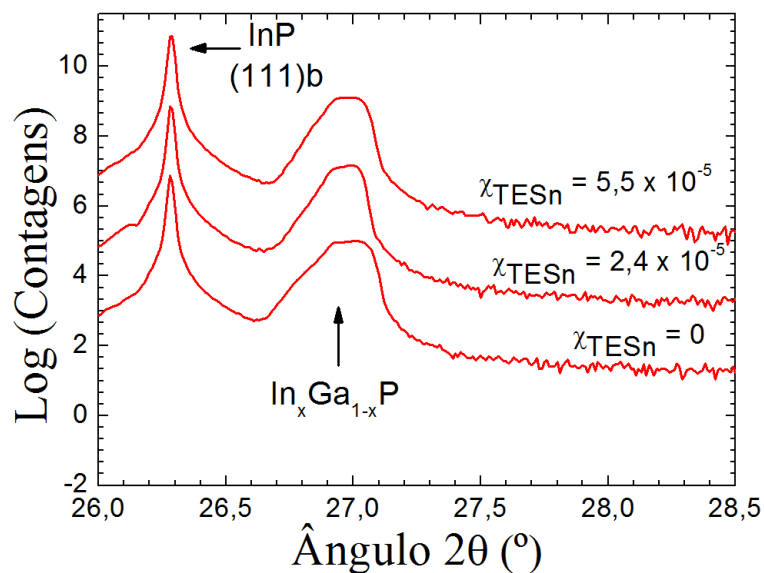


Figura 5.5: Resultados das medidas de difração de raios-X nas amostras dopadas por  $TESn$ . Os picos referentes ao substrato de  $(InP)$  e ao nanofio  $(In_xGa_{1-x}P)$  estão indicados na figura.

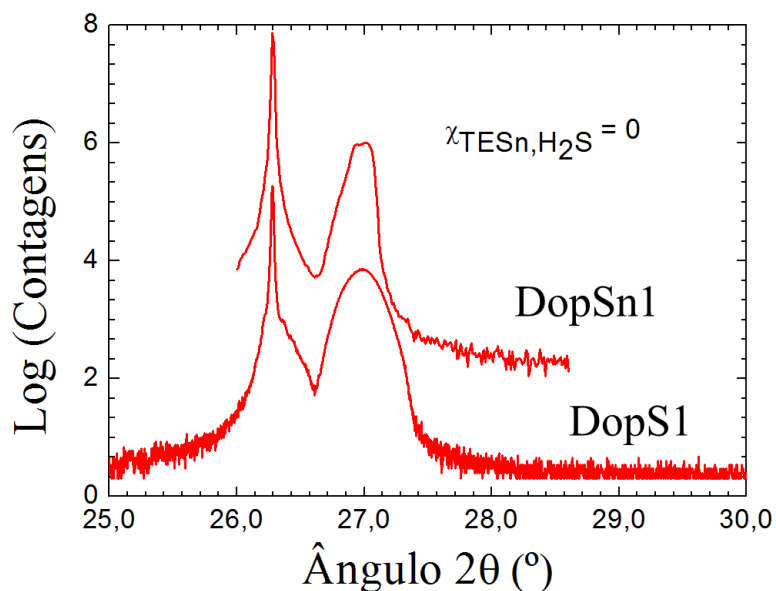


Figura 5.6: Comparação entre resultados das medidas de difração de raios-X, nas amostras intrínsecas (DopSn1 e DopS1), nas séries de dopagem com  $TESn$  e  $H_2S$ .

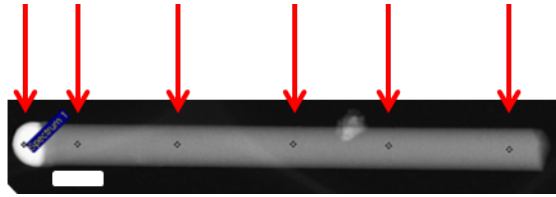


Figura 5.7: Nanofio utilizado nas medidas de EDX. Podemos observar na imagem a marcação das cinco posições, ao longo do fio, onde as medidas foram tomadas. Observamos também a marcação na partícula de ouro. Este fio em particular corresponde a uma amostra intrínseca ( $\chi = 0$ ). A barra branca no canto inferior esquerdo mede  $200nm$ .

A medida de EDX foi realizada em nanofios cujas frações molares dos precursores dopantes são nominalmente diferentes no segmento central. Como havia uma limitação de tempo de máquina, foi necessário escolher apenas três amostras para medir, foram elas: segmento central intrínseco ( $\chi_{TESn} = 0$ , amostra DopSn1), com dopagem mais alta com  $Sn$  ( $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$ , amostra DopSn9) e com dopagem mais alta com  $S$  ( $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ , amostra DopS9). Para cada valor de fração molar dopante, a medida foi tomada em cinco posições diferentes ao longo do fio (desde a base até o topo) e também na partícula de ouro. Três diferentes fios para cada amostra foram medidos de modo a tomar a média e o desvio padrão entre eles. As posições onde foram feitas as tomadas de dados em um nanofio típico são mostradas na figura 5.7. Na tabela 5.3 encontram-se os dados obtidos para a composição do  $In_xGa_{1-x}P$  nas diferentes amostras. Para a amostra intrínseca  $\chi = 0$  e a altamente dopada por  $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$  a composição variou de até 6% da base ao topo. A amostra altamente dopada por  $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ , por outro lado, apresentou uma alta homogeneidade na composição, variando em menos de 1% ao longo do fio.

Uma explicação para as variações observadas leva em conta nossos dados (figura 5.1) e outros estudos [62] no  $InGaP$ , que mostram que o aumento no fluxo de  $H_2S$  é seguido de um aumento na taxa de crescimento do nanofio, pois ocorre uma passivação na superfície pelo  $S$  [52, 59, 60]. Esta passivação aumenta o comprimento de difusão de espécies químicas, como o  $In$ , tanto sobre o substrato quanto nas faces dos nanofios. Outros estudos no  $InGaP$  [35] mostram que a variação na composição, mais rico em  $Ga$  no topo, ocorre devido a uma redução na incorporação do  $In$ . A solubilidade na partícula de ouro do  $In$  é consideravelmente maior que a do  $Ga$ <sup>1</sup>, de modo que a precipitação desta espécie química sob a partícula é menor, e sua incorporação é limitada pela migração através da superfície<sup>2</sup>. A baixa solubilidade

<sup>1</sup>Isto pode ser observado na tabela 5.3 pela composição da partícula de ouro, na qual não foi constatada a presença de  $Ga$  após o crescimento.

<sup>2</sup>Processo 6 na figura 2.7.

do  $Ga$ , no entanto, resulta em uma precipitação sob a partícula de ouro altamente eficiente. Assim, a medida que o fio torna-se mais longo, a incorporação do  $In$  torna-se menor a que a do  $Ga$ , resultando na variação de composição observada nas amostras com  $\chi = 0$  e  $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$  na tabela 5.3. Desta forma, é razoável concluir que a passivação na superfície pelo  $S$  aumenta o comprimento de migração do  $In$ , balanceando as incorporações do grupo III, e tornando a composição homogênea ao longo do fio, o que não ocorre quando utilizamos  $Sn$  como dopante.

$In_xGa_{1-x}P$			
Amostra	DopSn1	DopSn9	DopS9
$\chi$	$\chi_{TESn} = 0$	$\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$	$\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$
Au/In	0,64	0,61	0,62
Topo ( $x$ )	$0,63 \pm 0,01$	$0,630 \pm 0,003$	$0,713 \pm 0,005$
$x$	$0,64 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,003$	$0,71 \pm 0,01$
$x$	$0,66 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$
$x$	$0,67 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,02$
Base ( $x$ )	$0,69 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$

Tabela 5.3: Resultados obtidos para o  $In_xGa_{1-x}P$  na medida de EDX. Amostras com três diferentes valores de fração molar, no segmento central, foram medidas; intrínseca ( $\chi_{TESn} = 0$ , amostra DopSn1), dopagem mais alta com  $Sn$  ( $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$ , amostra DopSn9) e dopagem mais alta com  $S$  ( $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ , amostra DopS9). A composição foi medida em cinco regiões diferentes do nanofio, desde a base até o topo, e também na partícula de ouro.

Outro dado obtido para a amostra dopada por  $H_2S$  foi uma possível detecção de  $S$  com concentração entre 0,3 – 0,4% na liga de  $InGaP$ , embora no limite de detecção do equipamento. O  $S$  é conhecido por ser um dopante com alta incorporação em materiais III-V, em alguns casos chegando a fazer parte da própria liga do semiconductor, conforme foi observado em nanofios de  $InP$  [63]. Isto mostra que incorporações de  $S$  tão altas são possíveis e corroboram com nossas medidas.

Outra medida importante para caracterizar semicondutores é a fase cristalina, que foi realizada através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras utilizadas foram as mesmas medidas por EDX. Os resultados estão mostrados nas figuras 5.8 (DopSn1), 5.9 (DopSn9) e 5.10 (DopS9). Para cada nanofio a medida de MET foi realizada em quatro posições, como indicado nas figuras e mostrado nas imagens ampliadas. As posições foram nomeadas como “(i)”, “(ii)”, “(iii)” e “(iv)” do topo até a base, respectivamente.

Na amostra com segmento central intrínseco, figura 5.8, observamos uma maior concentração de defeitos de empilhamento (ou *stacking faults*) nos planos atômicos [61] à medida que nos aproximamos do topo do nanofio. Alguns defeitos são



indicados na forma de setas vermelhas na imagem. A densidade de torções (ou *twinnings*) [61] aparentemente é a mesma ao longo de todo o fio, apesar da dopagem entre os segmentos central e de contato apresentarem níveis nominais bem diferentes. Ao longo de todo o fio a fase cristalina observada foi a *Zincblend*.

Na amostra com segmento central dopado por  $TESn$ , figura 5.9, a densidade de torções mostrou-se um pouco maior na região central do fio (imagens (ii) e (iii)), em relação aos segmentos de contato (imagens (i) e (iv)). Este resultado é um pouco controverso e difícil de explicar, pois a dopagem nos segmentos de contato e central são nominalmente iguais. A baixa qualidade das imagens (ii) e (iii) não permitiu uma análise clara da fase cristalina, nem dos defeitos de empilhamento. Para o topo e a base (imagens (i) e (iv)), uma mesma densidade de defeitos de empilhamento foi observada (indicados com setas vermelhas) e a fase cristalina foi também a *Zincblend*.

Para a amostra com segmento central dopado por  $H_2S$  os resultados são mostrados na figura 5.10. Na imagem (iv) observamos uma brusca diferença na densidade de torções, que é a interface entre o segmento inicial de *InP* e o de contato de *InGaP* da base, no qual a densidade é maior. Para as imagens (ii) e (iii) a densidade de torções é semelhante à do *InGaP* em (iv). Próximo ao topo, imagem (i), a densidade voltou a diminuir, sendo semelhante à do *InP* em (iv). Defeitos de empilhamento foram observados em (iv) para o *InP*, mas não em (i). Nas regiões onde a densidade de torções foi muito grande; (ii), (iii) e (iv); a análise de defeitos não foi clara. Apesar do  $H_2S$  ser conhecido por induzir a formação da fase *Wurtizite* em nanofios de *InP* [52], este não foi o caso do nanofio de *InGaP* estudado, no qual prevaleceu a fase *Zincblend* ao longo de todo o fio.

Vamos agora apresentar os resultados referentes às medidas de fotoluminescência.

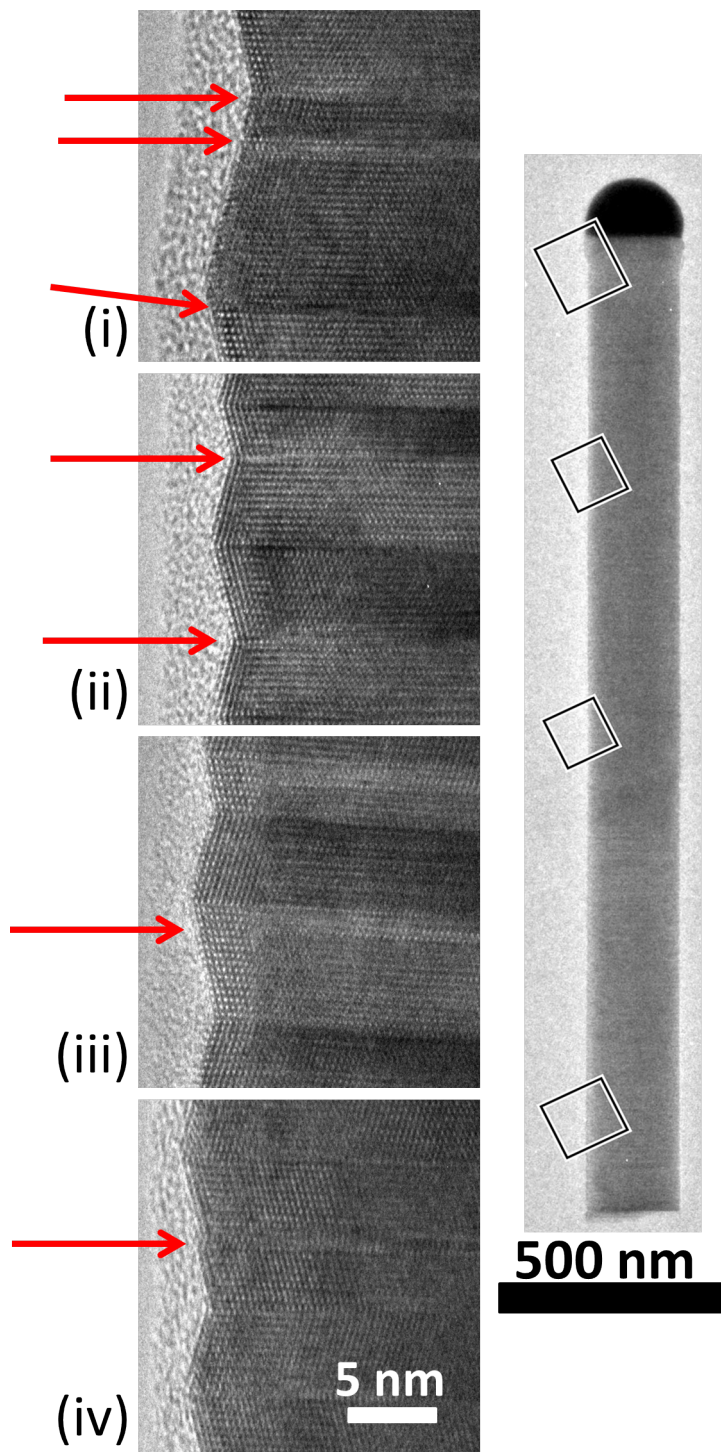


Figura 5.8: Imagens microscopia eletrônica de transmissão na amostra DopSn1. ( $\chi_{TESn, H_2S} = 0$ ).

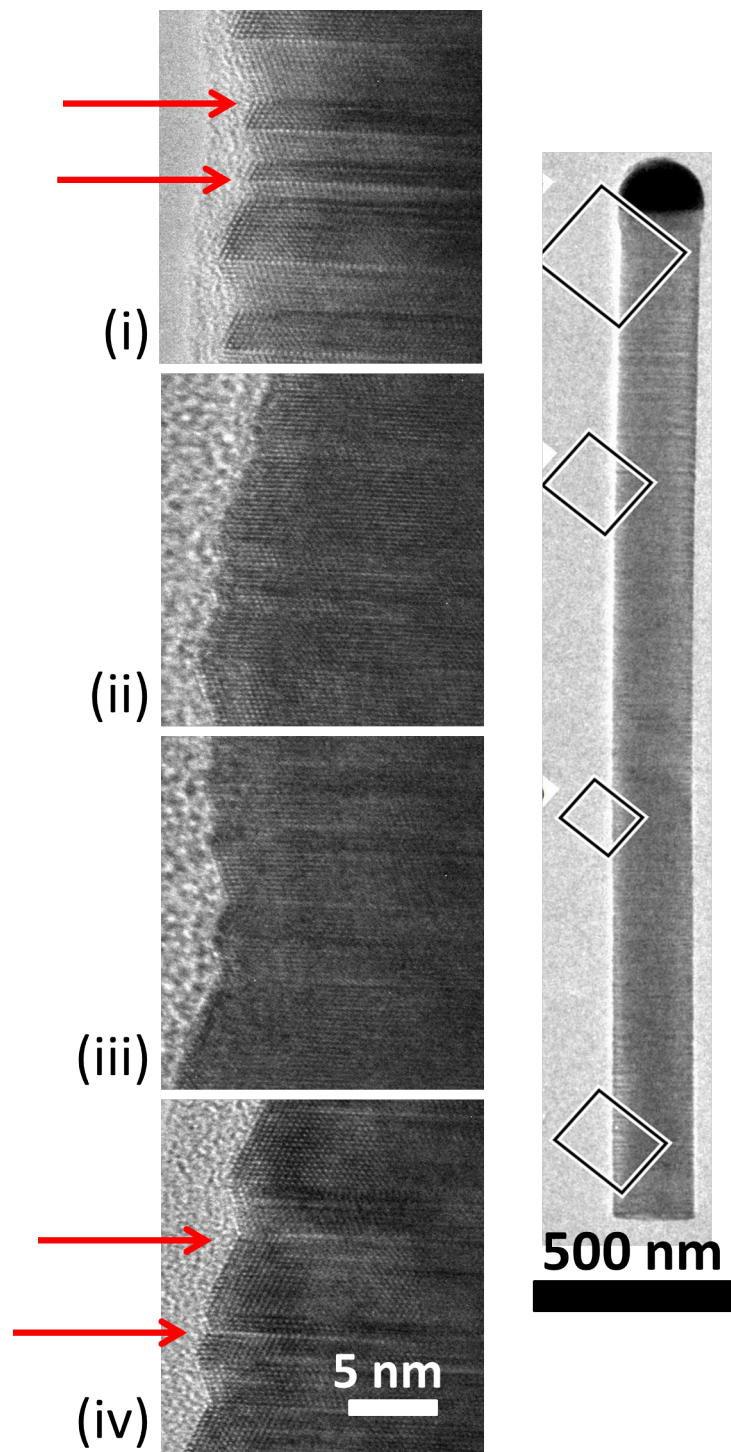


Figura 5.9: Imagens microscopia eletrônica de transmissão na amostra DopSn9. ( $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$ ).

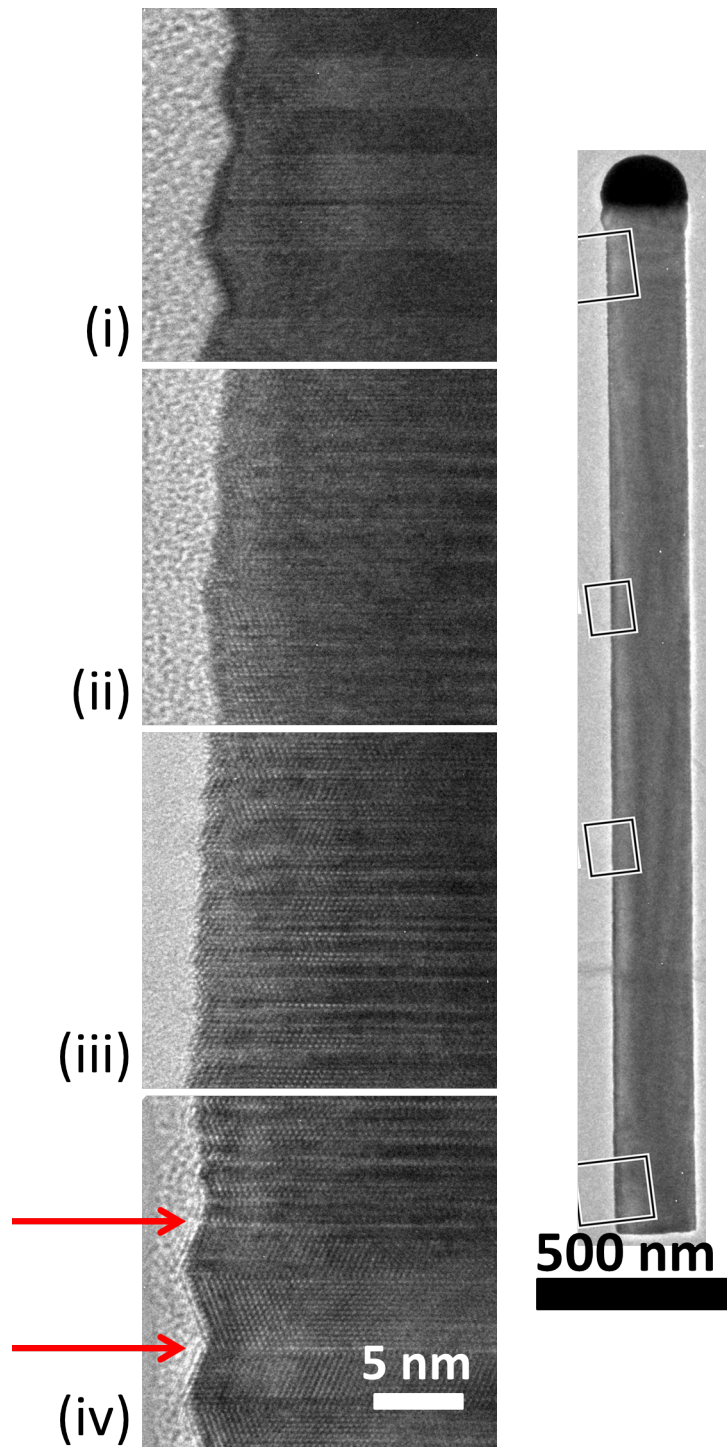


Figura 5.10: Imagens microscopia de transmissão na amostra DopS9. ( $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ ).

### 5.1.2 Caracterização por fotoluminescência

A fotoluminescência (PL), descrita no apêndice A.3, foi medida em dois sistemas diferentes. Um deles (UFRJ) permite medidas a temperaturas de até  $77K$  com ponto focal com área da ordem de  $0,01mm^2$ . Este sistema foi utilizado para medir os nanofios no substrato nativo (como crescidas), resultando em um medida média sobre um grande número de fios. O outro sistema (Universidade de Lund) permite medida a até  $4K$  e possui uma lente objetiva para focalizar o laser de excitação, possibilitando a medida em um único nanofio (micro PL), que foi transferido para um novo substrato e individualizado.

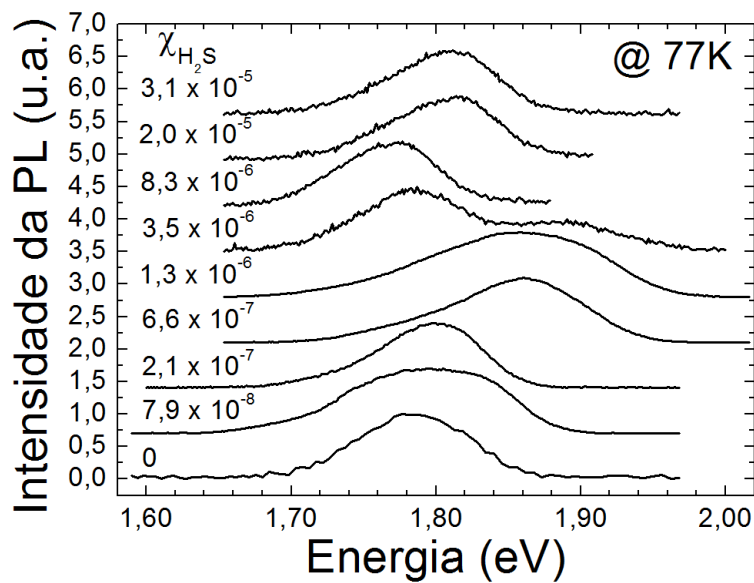
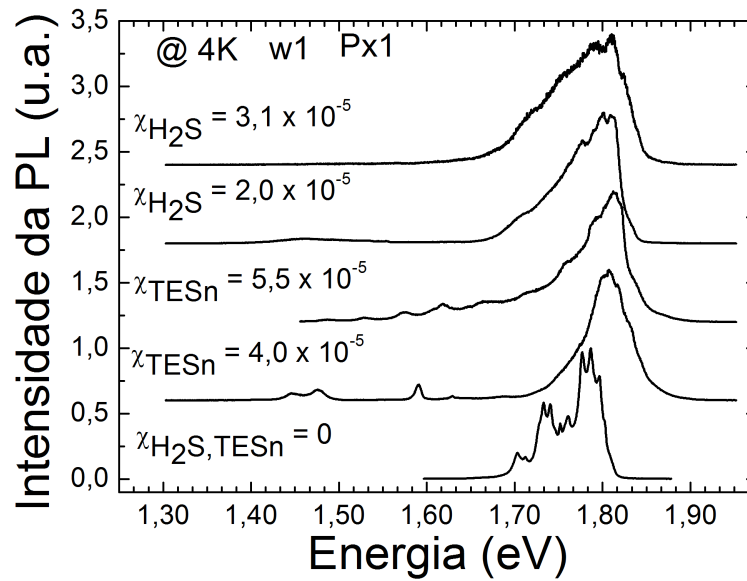


Figura 5.11: Resultados das medidas de PL para amostras dopadas por  $H_2S$  a  $77K$ .

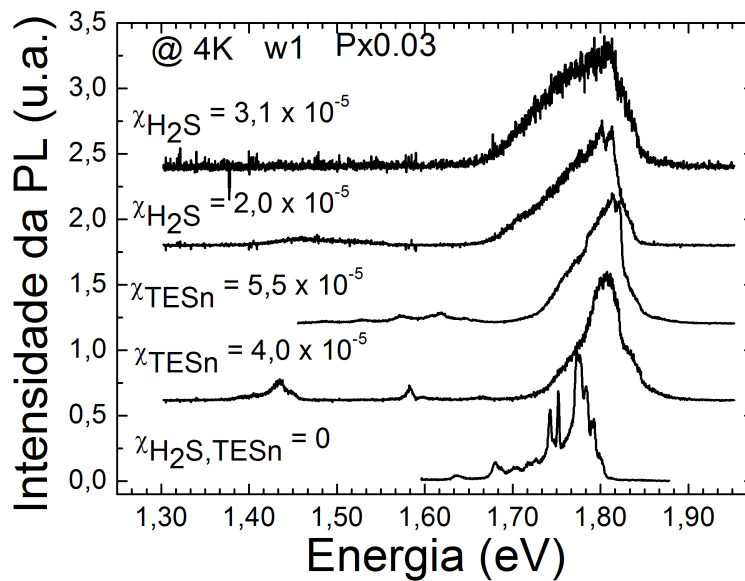
As medidas a  $77K$  estão mostradas na figura 5.11, e foram realizadas nas amostras dopadas por  $H_2S$ . O aumento na fração molar de  $\chi_{H_2S} = 0$  até  $\chi_{H_2S} = 2,1 \times 10^{-6}$  é acompanhado de um pequeno desvio progressivo para o azul, com picos de  $1,77$ ,  $1,79$  e  $1,80eV$ . Para  $\chi_{H_2S} = 6,6 \times 10^{-7}$  e  $\chi_{H_2S} = 1,3 \times 10^{-6}$  o desvio para o azul ocorre bruscamente quando comparado aos fluxos anteriores e os picos situam-se aproximadamente na mesma energia:  $1,86eV$ . Nas amostras seguintes, com frações molares  $\chi_{H_2S} = 3,5 \times 10^{-6}$  e  $\chi_{H_2S} = 8,3 \times 10^{-6}$ , o desvio ocorreu bruscamente mais uma vez, porém na direção oposta, com desvio para o vermelho. Os valores de pico foram  $1,79$  e  $1,77eV$ . Para o valor  $\chi_{H_2S} = 3,5 \times 10^{-6}$  observa-se, ainda, a formação de um segundo pico com energia  $1,89eV$ . Para as últimas amostras ( $\chi_{H_2S} = 2,0 \times 10^{-6}$  e  $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ ) um novo desvio brusco para o azul ocorre, com energias iguais a  $1,81eV$ . Nestas, um segundo pico não é observado. As composições do  $In_xGa_{1-x}P$ , obtidas através dos picos de PL, para as frações



molares variando de  $\chi_{H_2S} = 0$  até  $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$  foram: 0,61, 0,59, 0,58, 0,51, 0,51, 0,59, 0,61, 0,57 e 0,57, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.12: Resultados das medidas de PL a  $4K$  para dois fatores de potência de excitação: 1 e 0,03. Cada espectro foi tomado para um único nanofio (w1).

Com o aumento da dopagem, um desvio para o azul (desvio de Burstein–Moss [64]) é esperado após ser atingido o nível degenerado, que ocorre quando o nível de dopagem excede a densidade de estados na banda de condução. Para dopagens ainda maiores, os elétrons ocuparão estados cada vez mais altos na banda de condução. Este processo resulta em um aumento na energia de *gap* efetiva do material. Nas

medidas da figura 5.11 o desvio para o azul já ocorre mesmo para fluxos baixos de  $H_2S$  e é seguido de um desvio para o vermelho com dopagens maiores, o que pode indicar a formação de estados de defeitos [1, 64], transições entre impurezas aceitadoras e doadoras [1, 64], complexos de  $S$  na superfície [65], dentre outros. Os dados não deixam claro qual processo está ocorrendo e uma análise mais profunda das amostras seria necessária para tal.

As medidas a  $4K$  estão mostradas na figura 5.12. As medidas foram realizadas nas amostras com  $\chi_{TESn, H_2S} = 0$  (intrínseca) e com altos fluxos de dopantes  $\chi_{TESn} = 4,0 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{H_2S} = 2,0 \times 10^{-5}$  e  $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ . Dois fatores de potência de excitação, obtidos através do uso de um filtro densidade neutra, são mostrados, na figura 5.12(a) o fator de transmissão é 1 e na 5.12(b) este fator é  $0,03^3$ . Para as medidas com cada um dos fatores de potência um mesmo nanofio (indicado por  $w1$ ) foi medido. Comparando ambas as medidas, concluímos que efeitos de preenchimento de estados com a potência não estão ocorrendo. O desvio de Burstein–Moss, observado com o aumento da dopagem e descrito no parágrafo anterior, está claro através do desvio para o azul entre as amostras intrínseca e as dopadas. Além disto, nas amostras com alta dopagem observamos a formação de uma cauda de alta energia à direita do pico principal da PL (mais claramente observado na figura 5.12(b)), não ocorrendo na amostra intrínseca. Esta cauda é tipicamente observada em semicondutores degenerados e ocorre devido ao preenchimento de estados além da banda de condução. Através do desvio para o azul e da formação desta cauda de alta energia, concluímos então que todas as amostras dopadas na figura 5.12 atingiram o nível degenerado. Os picos da PL foram  $1,77eV$  cuja composição correspondente no  $In_xGa_{1-x}P$  é  $0,62$  e nas demais  $1,81eV$  com composição  $0,58$ .

O desvio esperado na energia de  $gap$  para uma variação de temperatura de  $77K$  até  $4K$  é de menos de  $20meV$  positivos. Desta forma as medidas em ambas as temperaturas para as amostras dopadas por  $H_2S$  concordam entre si. Devido ao desvio para o azul, as composições calculadas para as amostras dopadas não refletem os valores reais. O único valor de composição que pode seguramente ser comparado as medidas de EDX (tabela 5.3) são os da amostra intrínseca. Nesta amostra as medidas de EDX mostraram uma variação na composição de  $0,63$  até  $0,69$  que corresponde a uma variação na energia de  $gap$  de  $1,76$  até  $1,71eV$ , à temperatura de  $4K$ . Tais variações dificilmente podem ser observadas em medidas de PL como

<sup>3</sup>Os fatores de potência são referentes à potência máxima que pode ser atingida no laser, que é normalizada como 1 (aproximadamente  $500mW$ ). Um fator de  $0,1$ , por exemplo, significa que a medida foi realizada com um filtro de densidade neutra que reduz a potência incidente na amostra por um fator 10.

as nossas pois não há resolução espacial para determinar a energia ao longo do eixo do nanofio.

Na seção seguinte vamos discutir as medidas de transporte.

### 5.1.3 Medidas de transporte

Para a realização das medidas de transporte as amostras foram processadas com uma configuração de contatos elétricos como a da figura 4.7, permitindo medidas de resistividade e efeito Hall resolvidas espacialmente.

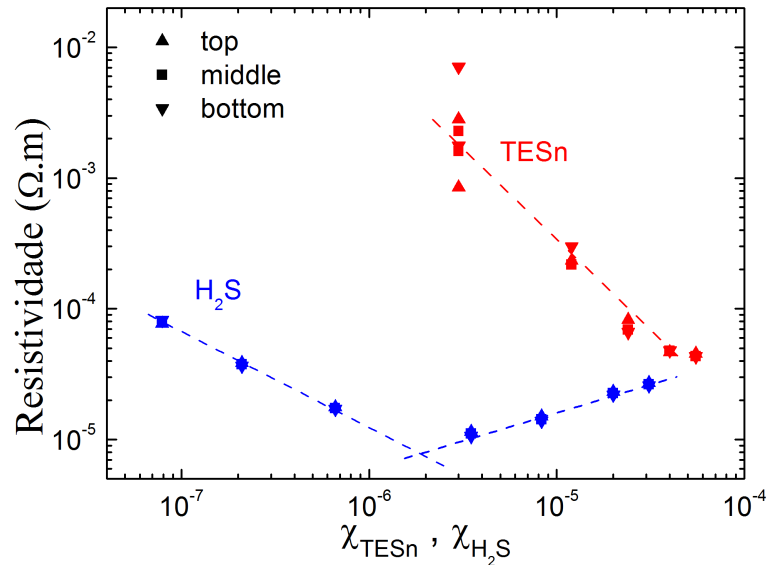
A figura 5.13(a) mostra os resultados para as medidas de resistividade a quatro fios à temperatura ambiente. Dado o par de contatos em que a queda de potencial foi obtida, três regiões foram caracterizadas. A nomenclatura utilizada foi *bottom* para a queda de potencial entre os pares  $C1-D1$  e  $C2-D2$ ; *middle* para  $C1-E1$  e  $C2-E2$ ; e *top* para a queda de potencial entre os pares  $D1-E1$  e  $D2-E2$ . Para o precursor dopante  $TESn$  (em vermelho) a resistividade decresce à medida que a fração molar cresce, indicando um aumento na concentração de dopantes. Para o  $H_2S$  (em azul) a resistividade inicialmente diminui com o aumento do fluxo de precursores, um aumento ainda maior no fluxo de dopantes provoca um aumento na resistividade, que está associado a uma queda na mobilidade. As linhas guia no gráfico indicam que um mínimo é atingido para a fração molar  $\chi_{H_2S} = 1.9 \times 10^{-6}$ . O comportamento para este dopante não deixa claro, através da resistividade somente, se a incorporação de dopantes cresce com o aumento no fluxo, pois não temos informação sobre a mobilidade. A resistividade na amostra intrínseca também foi medida, mas não pode ser expressada em gráficos do tipo  $Log \times Log$ , pois um fluxo de dopantes igual a zero não está definido em um eixo logarítmico, seus valores foram: 200 (*bottom*) 310 (*middle*) e 860 (*top*)  $\Omega \cdot m$ . As linhas guia indicam ainda que os valores de resistividade tendem a um mesmo valor ( $3,9 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ ) quando ambas as frações molares excedem  $\chi = 5,5 \times 10^{-5}$ , independentemente do dopante.

Outro dado interessante é a variação,  $\delta\rho$ , da resistividade ao longo do eixo dos nanofios (figura 5.13(b)), que foi calculada segundo a expressão 5.1.

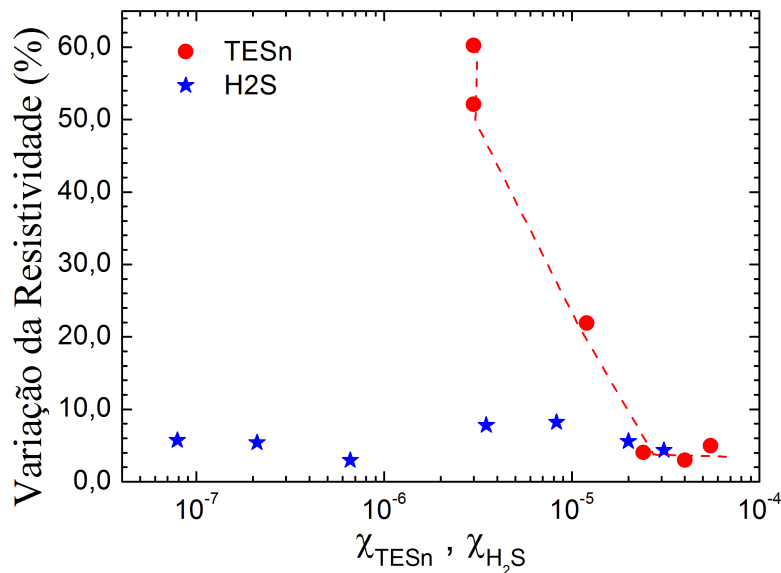
$$\delta\rho = \frac{|\rho_{topo} - \rho_{base}|}{\rho_{base}} \times 100\% \quad (5.1)$$

Para os valores mais baixos de  $\chi_{TESn}$  observa-se uma variação considerável entre as medidas realizadas no topo e na base (50 – 60%). Esta variação diminui, consideravelmente, com o aumento no fluxo, chegando a 5% para o fluxo máximo. No caso do  $H_2S$  a variação entre o topo e base não apresentou uma magnitude considerável, mantendo-se em torno de 5% para todos os valores de  $\chi_{H_2S}$ .





(a)



(b)

Figura 5.13: (a) Resultados das medidas de resistividade a quatro fios à temperatura ambiente. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos do leitor. (b) Variação da resistividade ao longo do eixo dos nanofios. Os dois valores de resistividade para  $\chi_{TESn} = 3,0 \times 10^{-6}$  significam apenas que duas amostras com o mesmo fluxo de dopantes foram crescidas e estão sendo comparadas.

Para determinar diretamente a dopagem nas amostras, medidas de efeito Hall foram realizadas, seus resultados estão mostrados na figura 5.14 e indicam um crescimento na dopagem tipo  $n$  com o aumento no fluxo de precursores dopantes  $TESn$  e  $H_2S$ , atingindo uma saturação em ambos os casos, provavelmente por um efeito de compensação para o  $Sn$  e de limite de solubilidade para o  $S$ . Para os nanofios

dopados com  $S$  uma saturação de  $1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  foi atingida para  $\chi_{H_2S} = 1.3 \times 10^{-6}$ . Para os nanofios dopados com  $Sn$  a saturação não foi tão pronunciada quanto no caso do  $S$ , mas pode ser claramente observada para  $\chi_{TESn} = 5.5 \times 10^{-5}$  com valor  $1.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

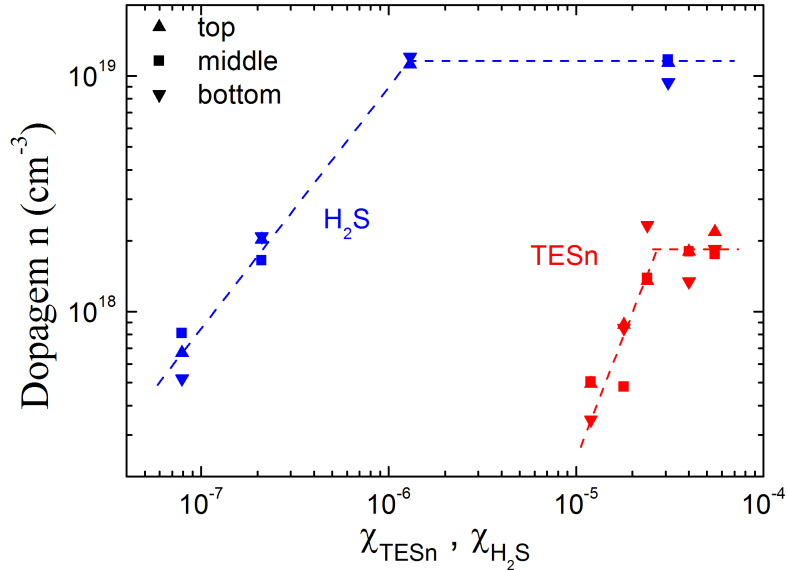


Figura 5.14: Resultados das medidas de efeito Hall para os precursores dopantes  $TESn$  e  $H_2S$ . Para ambos os precursores dopantes existe uma saturação clara. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos do leitor.

Para um semiconductor tipo  $n$  atingir o estado degenerado, a concentração de dopantes deve superar a densidade efetiva de estados na banda de condução. Nos semicondutores  $InP$  e  $GaP$  as densidades efetivas de estados são:  $5.7 \times 10^{17}$  e  $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , respectivamente [66]. Para o  $In_xGa_{1-x}P$  podemos estimá-la através de uma interpolação linear entre os valores no  $InP$  e no  $GaP$ . Dadas as composições obtidas através da difração de raios-X e EDX (tabelas 5.2 e 5.3), os extremos da composição nas amostras são 0,62 (mínima) e 0,72 (máxima). Desta forma é esperado que o nível degenerado seja atingido nas amostras para dopagens entre  $5,4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  e  $7,2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Baseado somente nesta estimativa, estaríamos inclinados a dizer que as amostras dopadas com  $Sn$  não atingiram o nível degenerado. Esta estimativa é falha, pois nas medidas de PL o desvio para o azul e a cauda de alta energia mostraram que o nível degenerado foi de fato atingido para frações molares de pelo menos  $\chi_{TESn} = 4,0 \times 10^{-5}$ , que corresponde a uma dopagem de  $1,8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Neste nível de dopagem as amostras já atingiram a saturação e, pelo menos para o início dela, fluxos de até  $\chi_{TESn} = 2,6 \times 10^{-5}$  também devem promover um nível degenerado no  $InGaP$ . Por comparação com os dados para o dopante  $S$  na figura 5.14, vemos que uma fração molar de  $\chi_{H_2S} = 2,1 \times 10^{-7}$  também deve ser

capaz de atingir o nível degenerado.

Outra maneira de obter a dopagem nas amostras é através das medidas de transistor de efeito de campo (FET - *field effect transistor*) em nanofios. Para o precursor dopante  $TESn$  os resultados desta medida estão mostrados na figura 5.15. Para efeitos de comparação, as medidas de efeito Hall também foram mostradas no mesmo gráfico. O comportamento qualitativo para ambos os tipos de medidas é bastante semelhante, apresentando um crescimento na incorporação de dopantes com o aumento do fluxo e um mesmo ponto para o início da saturação em  $\chi_{TESn} = 5.5 \times 10^{-5}$ . No entanto, as medidas de FET indicam valores de dopagem maiores que as de efeito Hall. Um explicação para as diferenças observadas será dada a seguir.

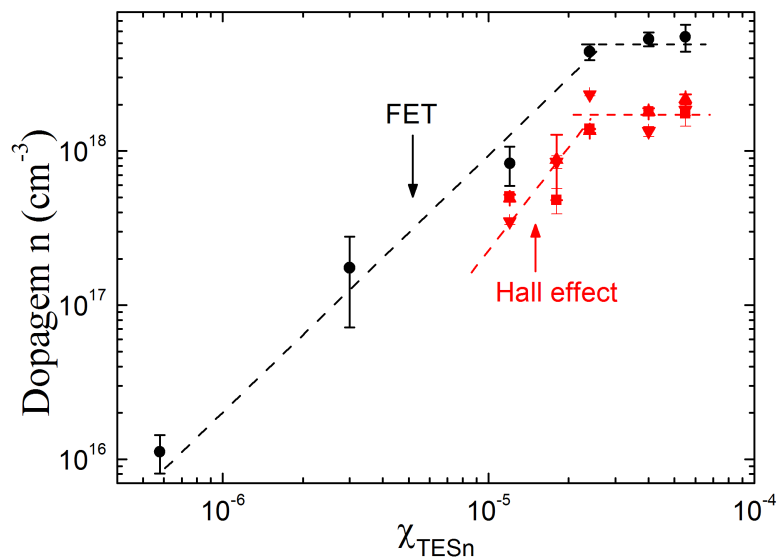


Figura 5.15: Comparação entre os resultados das medidas de efeito de campo e efeito Hall nos nanofios dopados com  $TESn$ . As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos do leitor.

Uma das desvantagens das medidas de FET é a necessidade de uma modelagem para a capacitância da camada de óxido. A modelagem utilizada (equação 4.15) tende a superestimar seu valor, resultando em um cálculo para a dopagem maior que o valor tido como real (equação 4.19). Outra fonte de incertezas é a transcondutância  $g_m$ , que é obtida através de um ajuste na região linear do gráfico  $I_{drain} \times V_{gate}$ , figura 4.11. O valor obtido desta forma é apenas uma aproximação para o valor máximo que  $g_m$  pode apresentar, não havendo outra maneira de saber com maior precisão o seu valor verdadeiro.

Além da modelagem deficiente para a capacitância e da aproximação feita para a transcondutância, o método de processamento também gera incertezas na medida de FET. Como a região de contato entre o nanofio e a camada de óxido é pequena

e apenas uma pequena porção, paralela ao eixo do fio, está em contato efetivo com o óxido (figuras 4.10 e 4.14), a região de depleção de cargas não se estende apreciavelmente na seção reta do fio [62]. Desta forma, o efeito indutivo da tensão aplicada ao *gate* não é distribuída homoganeamente. Uma das maneiras de contornar este problema seria através da adição de um contato *gate* superior sobre o nanofio (figura 5.16), recobrendo toda a sua superfície acima da camada de levantamento [62]. No presente estudo esta abordagem não foi utilizada, mas pode ser consultada em [62]. Por estes motivos considera-se o efeito Hall como uma medida mais confiável que a de FET.

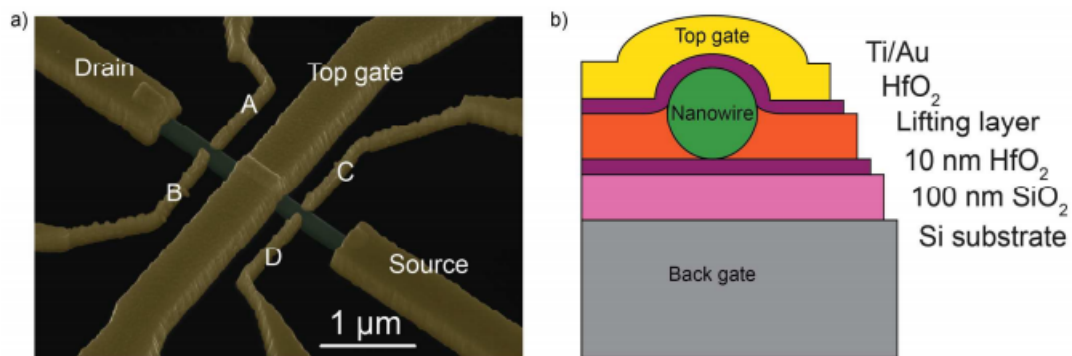


Figura 5.16: (a) Microcopia eletrônica de um nanofio com contato *gate* superior. (b) Corte transversal esquemático da configuração em (a). Figura retirada de [62].

A última medida de transporte realizada nos nanofios de *InGaP* foi a de resistência de contato como função da dopagem. O procedimento utilizado na medida está descrito na seção 4.2.2 e os resultados estão mostrados na figura 5.17. O gráfico mostra uma variação muito grande da resistência à medida que a concentração de dopantes aumenta. Para a amostra intrínseca e as dopadas com *Sn* os dados correspondem a medidas por efeito de campo e, para as amostras dopadas com *S*, por efeito Hall. Na amostra intrínseca a dopagem residual foi de  $1,1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  e na mais dopada por *H<sub>2</sub>S* de  $1,1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Nestes extremos a resistência variou de  $1,2 \times 10^{11} \Omega$  ( $120 \text{G}\Omega$ ) até  $2,4 \times 10^4 \Omega$  ( $24 \text{K}\Omega$ ). A alta resistência nas amostras intrínsecas, ou pouco dopadas, explica a dificuldade para se obter as medidas de transporte nas mesmas, pois em apenas alguns fios das amostras foi possível estabelecer uma corrente mensurável.

O interesse nas resistências de contato é o seu valor absoluto, que determina a dificuldade de acoplamento dos contatos elétricos com o dispositivo. A resistividade de contato, no entanto, é interessante em uma comparação com a resistividade da própria amostra (figura 5.18). Na amostra com a menor resistividade de contato (cujo valor é aproximadamente  $3,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ ), esta grandeza é de até mil vezes

maior do que a resistividade nas amostras mais dopadas (figura 5.13(a)). Desta forma, não seria possível<sup>4</sup> medir a resistividade das amostras por um procedimento que não fosse o de quatro pontas, pois os contatos contém a maior parte da resistência do fio, o que é consequência, principalmente, da minúscula área de contato entre o metal e o fio.

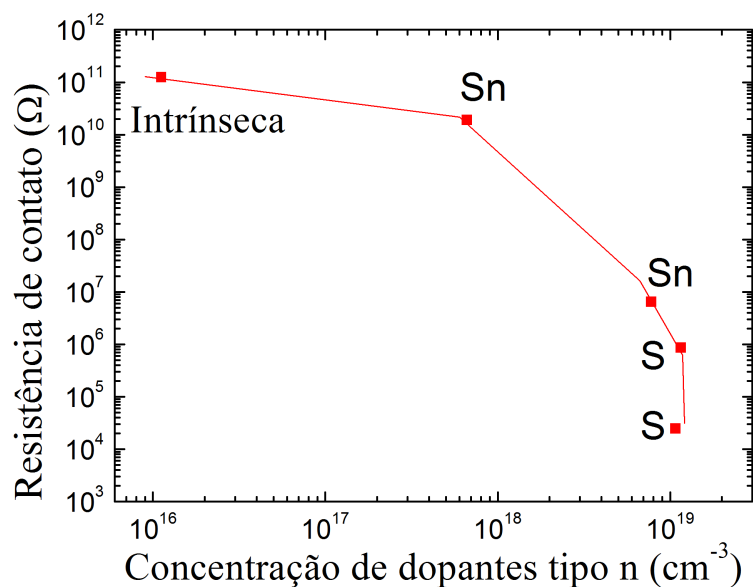


Figura 5.17: Resultados das medidas da resistência de contato como função da concentração de dopantes nos nanofios de *InGaP*. As linhas são apenas guias para os olhos. No gráfico está indicado qual o dopante para cada valor de dopagem.

<sup>4</sup>E de fato não foi possível.

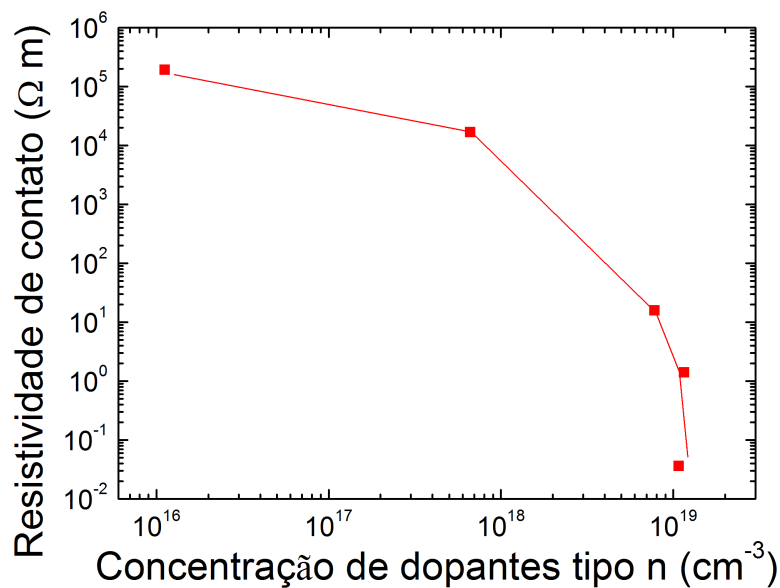


Figura 5.18: Resultados das medidas da resistividade de contato como função da concentração de dopantes nos nanofios de *InGaP*. As linhas são apenas guias para os olhos.

Vamos agora passar para os resultados do outro foco da tese, que foram os diodos túnel em heterojunções de *InP* – *InGaP* em nanofios.

## 5.2 Diodos túnel

O objetivo por trás do estudo da incorporação de dopantes tipo *n* no *InGaP* é a sua utilização em diodos túnel. A dopagem tipo *p*, no *InGaP*, foi estudada em paralelo em outro projeto [35]. As estruturas propostas foram heterojunções do tipo *InP/InGaP*, para as quais os estudos que envolveram a dopagem no *InP* já haviam sido realizados anteriormente [67].

Veremos adiante as tentativas e as modificações necessárias nas estruturas para se observar diodos túnel nos dispositivos processados.

### 5.2.1 Primeiros dispositivos

As primeiras tentativas que envolveram a produção dos diodos túnel foram as estruturas da figura 5.19. Idealmente, o lado da junção com a maior energia de *gap* (*InGaP*) deve ficar no topo, do contrário uma etapa a mais no processamento é necessária para inverter a estrutura na célula solar. Desta forma, as primeiras estruturas foram feitas com as combinações dos materiais *InP* e *InGaP* dopadas por *TESn*, *H<sub>2</sub>S* e *DEZn*, sendo o *InGaP* crescido sobre o segmento de *InP*. Todas

estas amostras foram constituídas de um nível de dopagem homogêneo em cada lado da junção e as combinações com o *InGaP* no topo foram testadas.

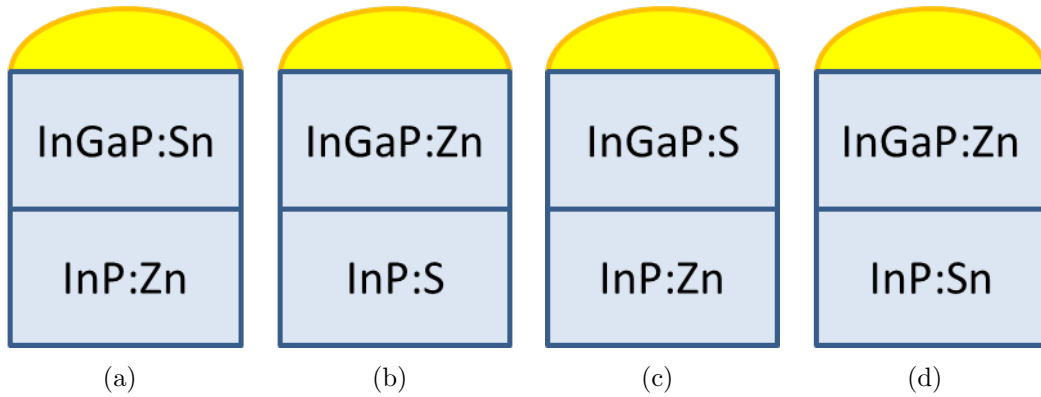


Figura 5.19: Esquema da estrutura das primeiras amostras de teste. (a) DT1. (b) DT2. (c) DT3. (d) DT4.

O processamento destas amostras foi o mesmo do descrito no capítulo 3. Como as amostras são junções  $p-n$ , duas etapas de litografia por feixe de elétrons e evaporação foram necessárias, uma para o lado  $p$  e outra para o  $n$ . Para o lado  $p$  as espessuras nominais dos metais evaporados foram  $Pd(5nm)|Zn(20nm)|Pd(20nm)|Au(115nm)$ , enquanto que, no lado  $n$ , foram  $Ti(10nm)|Au(150nm)$ . Duas estruturas de contatos foram testadas, uma delas com apenas dois contatos elétricos (figura 5.20(a)) e outra com quatro (figura 5.20(b)). A configuração com dois contatos foi utilizada para se obter diretamente as curvas  $I \times V$  dos dispositivos. A proposta para a configuração com quatro contatos tinha como objetivo caracterizar individualmente cada um dos lados da junção porém, isto não foi realizado. Para a configuração de dois contatos, até quarenta e oito nanofios podem ser processados num mesmo substrato de transferência, dois para cada campo de escrita no EBL. Para a configuração com quatro, até vinte e quatro fios podem ser processados. Por questões práticas, não foi possível medir todos os nanofios de um mesmo substrato mas, na medida do possível, cerca de dez foram medidos. Nesta primeira leva de amostras não foram obtidas estruturas com as características do tipo Esaki.

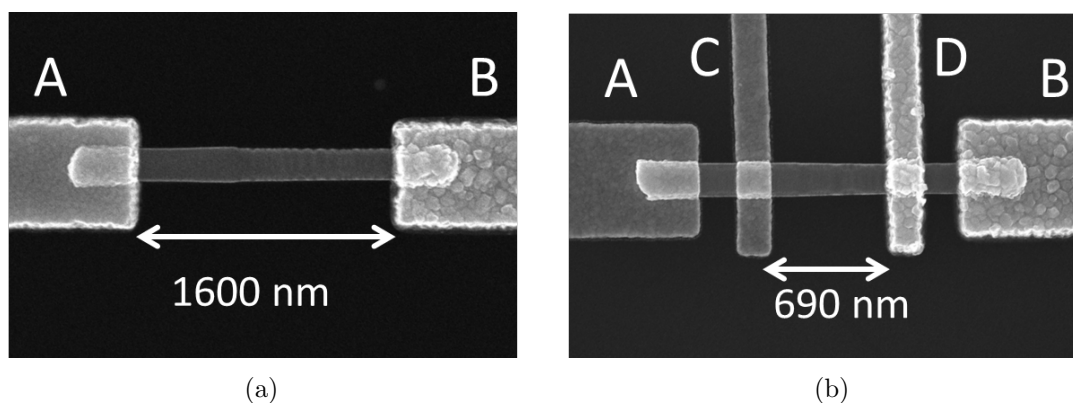


Figura 5.20: Estruturas de contatos evaporados nas junções túnel. Contato tipo  $p$  (lado direito das figuras) geralmente é mais rugoso que o tipo  $n$  (lado esquerdo). O diâmetro dos fios é de aproximadamente  $200\text{nm}$ . (a) Configuração com dois contatos: “A” e “B”. Note a diferença na morfologia dos fios entre o lado  $p$  e o  $n$ . (b) Configuração com quatro contatos: “A”, “B”, “C” e “D”.

A primeira amostra medida foi a DT1 (figura 5.19(a)), sua curva  $I \times V$  é mostrada na figura 5.21(a). A curva mostra os dados para alguns nanofios representativos para a amostra, nomeados fio1, fio2, fio3, fio4 e fio5. Observa-se que todos se comportam como junções  $p - n$  comuns. A corrente de tunelamento reversa (efeito Zenner) ocorre, em todas as amostras, a partir de  $-2V$  (em diodos túnel o efeito deveria ser imediato após  $0V$ ), indicando que o nível degenerado ainda não foi atingido em pelo menos um dos lados da junção. Além disso, a condução da corrente direta se inicia a partir de  $2V$  (em diodos de silício, por exemplo, a tensão é próxima de  $1V$ <sup>5</sup>), indicando também uma alta resistência de contato. A realização de medidas de efeito de campo (seção 4.2.3) sobre as junções  $p - n$  fornece a informação sobre em qual dos lados da junção a dopagem é menor, pois será o lado mais suscetível a uma modulação na corrente, dada a menor densidade de portadores de carga. A partir da medida de efeito de campo, mostrada na figura 5.21(b), constatou-se então o prevalecimento de um canal tipo  $p$  nos nanofios (conforme a discussão da seção 4.2.3), pois a corrente diminui com o aumento da tensão, indicando que este lado da junção tem a dopagem menor em relação ao lado  $n$ .

Em uma tentativa de reduzir a resistência de contato nos nanofios, a amostra passou por um recozimento térmico a  $350^\circ C$  por  $10s$  com atmosfera de  $H_2$  e  $N_2$ . Novas medidas  $I \times V$  foram realizadas sobre os mesmos nanofios medidos anteriormente e estão mostradas na figura 5.22. Embora um aumento significativo na corrente tenha sido constatado na maioria dos fios, os resultados foram variados. O fio1, por exemplo, apresenta o comportamento simétrico em relação à origem, indicando a

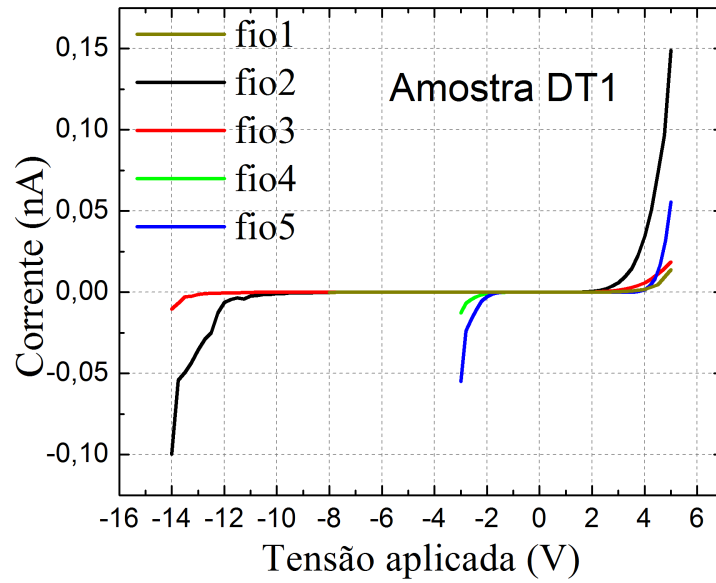
<sup>5</sup><http://www.vishay.com/docs/81857/1n4148.pdf>



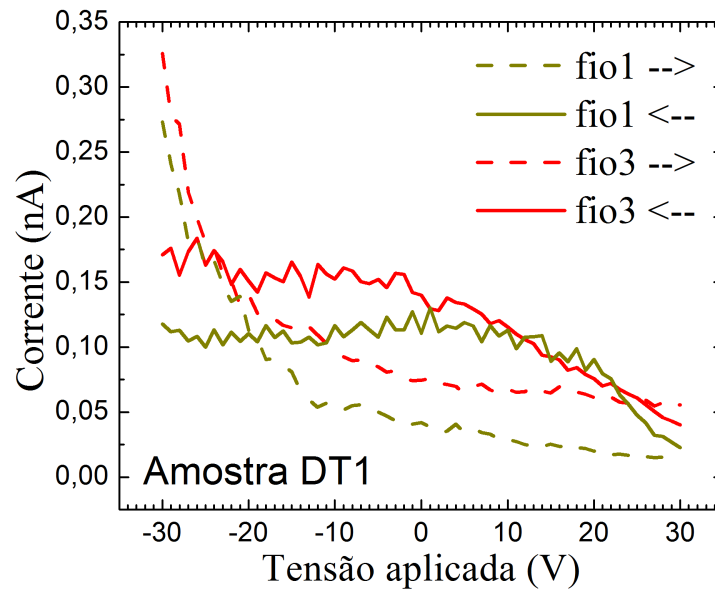
ocorrência de uma difusão excessiva do zinco ao longo de todo o fio, e não apenas na região dos contatos, como desejado. Para o fio4 o efeito Zener deixou de ocorrer próximo de  $-2V$ , como era o caso antes do recozimento. Nos outros fios o efeito Zener passa a ocorrer por volta de  $-11V$ , sendo significativamente diferente das medidas anteriores. Desta forma, somos levados a crer que a receita de recozimento não está calibrada corretamente e não funcionou como esperado, pois a dopagem no lado  $n$  pode ter sido compensada pela difusão do  $Zn$ .

Para as outras amostras, DT2, DT3 e DT4 (cujas estruturas estão esquematizadas nas figuras 5.19(b), 5.19(c) e 5.19(d), respectivamente), embora a corrente nos dispositivos tenha sido consideravelmente maior, as conclusões foram rigorosamente as mesmas. Não foram observados diodos tipo túnel através das curvas  $I \times V$  (figuras 5.23(a), 5.24(a) e 5.25(a)) e as medidas de efeito de campo mostraram que a dopagem  $p$  em todas elas é menor que a  $n$  (figuras 5.23(b), 5.24(b) e 5.25(b)). Um recozimento térmico foi também realizado nestas amostras mas, como os resultados foram igualmente variados, da mesma forma que na amostra DT1, e não acrescentam informações relevantes no estudo, as medidas após o recozimento não estão mostradas.

A estratégia adotada para seguir com o estudo foi realizar uma modificação física no reator. Como os indicativos apontam para uma dopagem limitante no lado  $p$ , o controlador de fluxo de massa (MFC) de gás para o  $DEZn$  foi trocado para um com maior capacidade de fluxo. Com isto novas amostras foram crescidas na esperança de se atingir uma dopagem tipo  $p$  maior.



(a)



(b)

Figura 5.21: (a) Curvas  $I \times V$  dos nanofios na amostra DT1 (figura 5.19(a)). O efeito tipo Esaki não foi observado em nenhum deles. (b) Medidas de efeito de campo sobre os nanofios na amostra DT1. O comportamento da curva, redução da corrente com o aumento da tensão no *gate*, indica uma predominância de um canal tipo  $p$  na junção, que é o lado menos dopado.

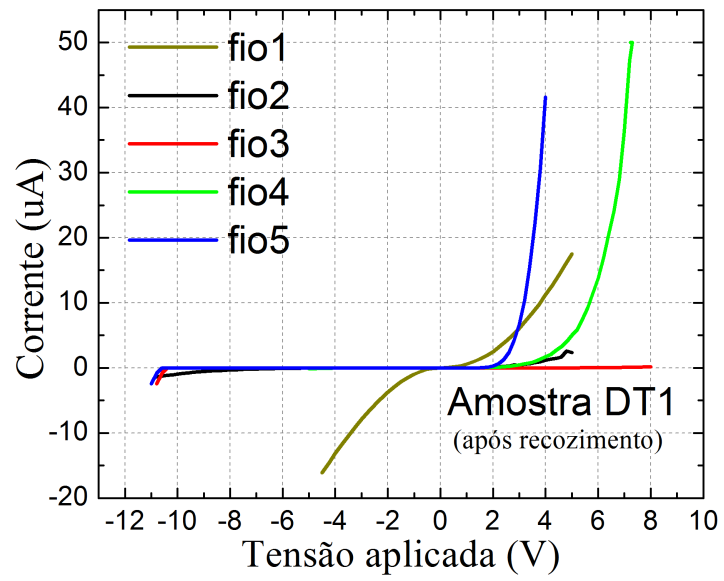
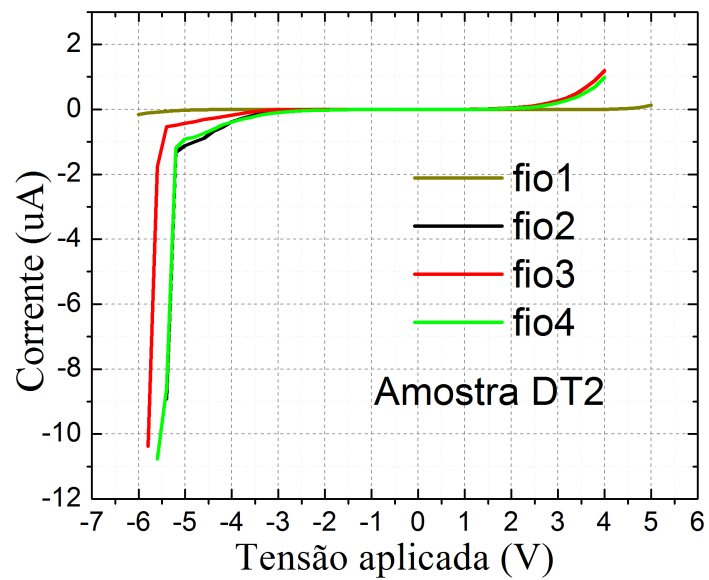
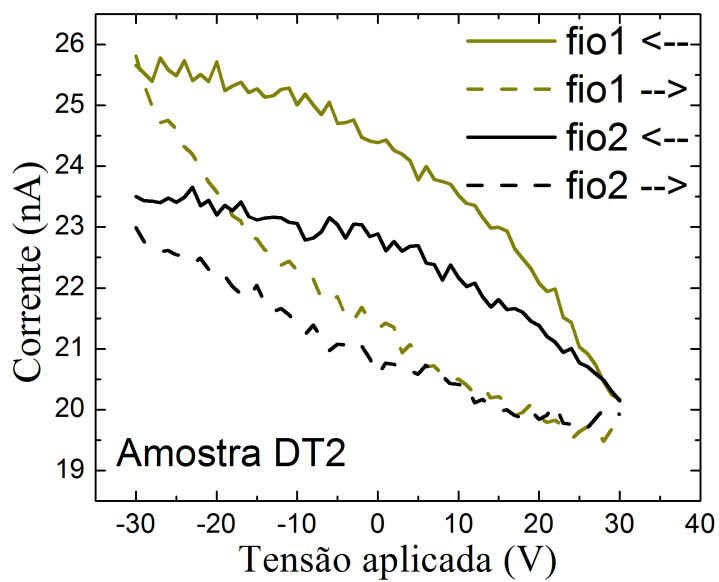


Figura 5.22: Curvas  $I \times V$  dos nanofios na amostra DT1 após o recozimento térmico.

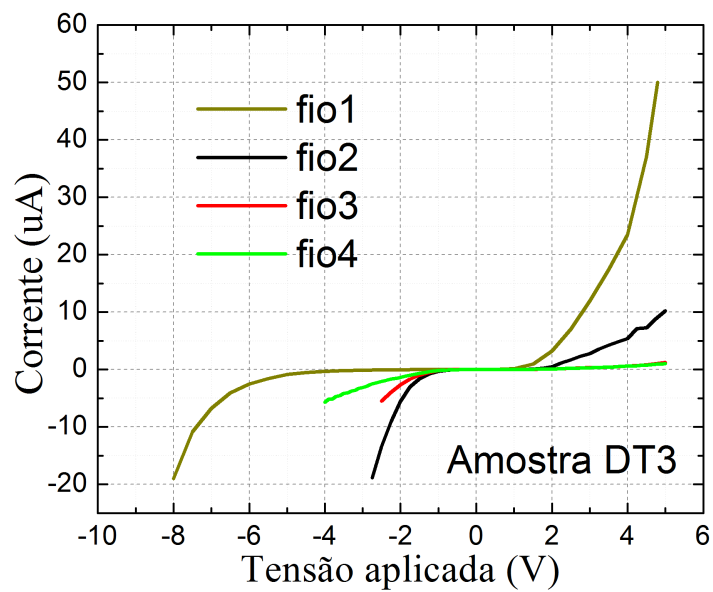


(a)

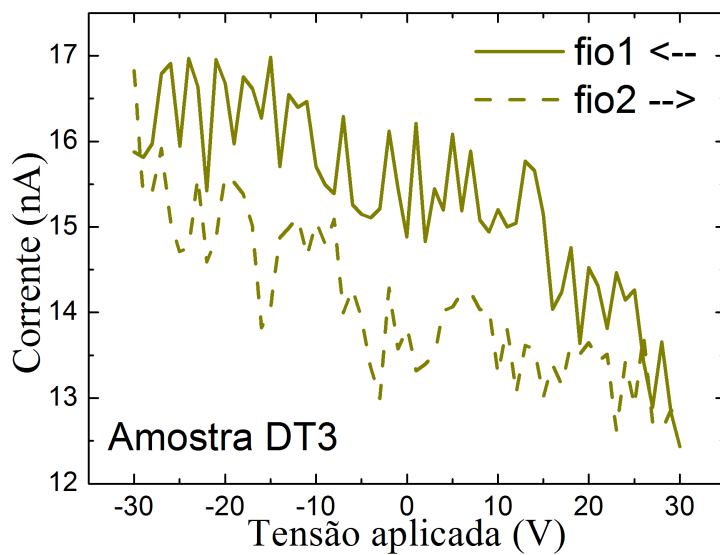


(b)

Figura 5.23: Curvas  $I \times V$  (a) e resultados das medidas de efeito de campo (b) na amostra DT2 (figura 5.19(b)).

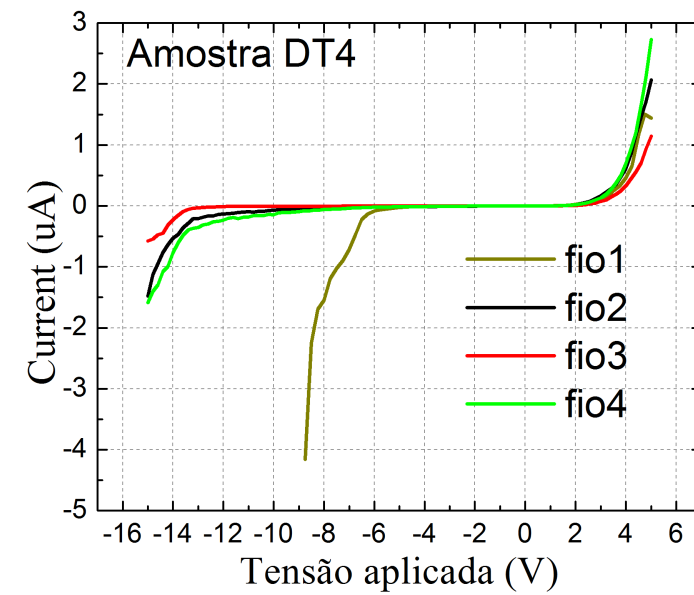


(a)

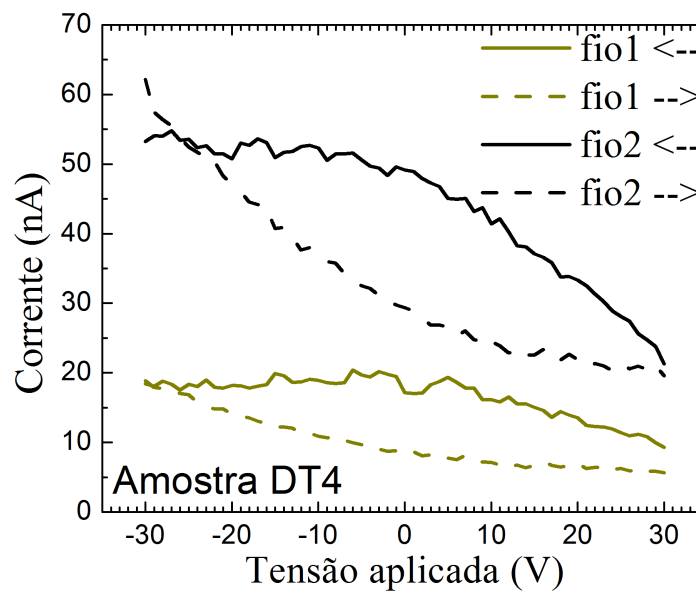


(b)

Figura 5.24: Curvas  $I \times V$  (a) e resultados das medidas de efeito de campo (b) na amostra DT3 (figura 5.19(c)).



(a)



(b)

Figura 5.25: Curvas  $I \times V$  (a) e resultados das medidas de efeito de campo (b) na amostra DT4 (figura 5.19(d)).

### 5.3 Novas estruturas para obter diodos túnel

Nesta nova leva de amostras o crescimento de cada lado da junção foi mais complexo que no caso anterior. Isto foi necessário, principalmente, para evitar efeitos de dobramento dos fios pois maiores níveis de dopagem foram utilizados. A troca do MFC do  $DEZn$  permite uma dopagem muito maior no lado  $p$ . É conhecido que o

*DEZn* influencia fortemente o crescimento, podendo inibi-lo para fluxos muito elevados ou provocar defeitos [35]. Para lidar com os problemas associados ao *DEZn* o fluxo foi mantido alto somente durante um pequeno intervalo de tempo, e não em todo o segmento, desta forma uma fina camada com alta dopagem foi crescida sem comprometer a estrutura dos fios como um todo. Outra alternativa para elevar os níveis de dopagem no *InP* e no *InGaP*, sem elevar tanto o fluxo de dopantes, é reduzir a quantidade de material do grupo III (*In* e *Ga*) para baixar a taxa de crescimento [35,67], isto foi também realizado em algumas das amostras. O comprimento total do segmento altamente dopado nas amostras foi de aproximadamente  $30nm$  e o comprimento total dos fios de  $2\mu m$ , sendo os comprimentos medidos através da refletância *in-situ* (apêndice A.1). Tendo em vista estas considerações foram crescidas as amostras: DT5, DT6, DT7, DT8 e DT9, todas iniciando-se com *InP* e terminando com *InGaP* na parte superior. As frações molares dos principais precursores nestas amostras estão mostrados na tabela 5.4, o esquema das estruturas na figura 5.26, o diagrama dos fluxos na figura 5.27, e a descrição dos crescimentos nos parágrafos seguintes.

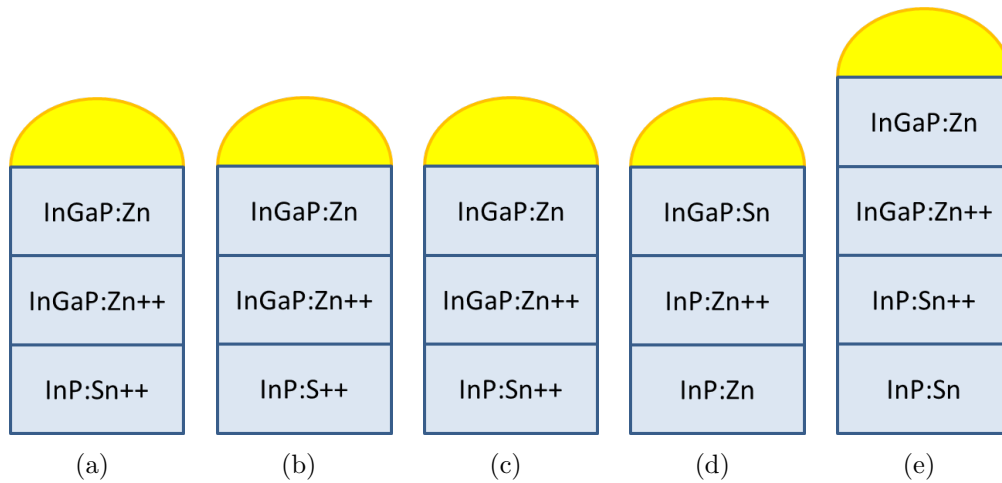


Figura 5.26: Esquema da estrutura das novas amostras de teste. (a) **DT5**. (b) DT6. (c) **DT7**. (d) DT8. (e) **DT9**. Em negrito estão indicadas as amostras em que se observou diodos túnel.

Nas amostras DT5 (figura 5.26(a)) e DT6 (figura 5.26(b)) os segmentos de *InGaP* foram crescidos de maneira idêntica utilizando o precursor dopante *DEZn*. A diferença entre elas foi apenas no dopante do *InP*. Na amostra DT5 foi utilizado *TESn* (com  $\chi_{TESn} = 5,6 \times 10^{-5}$ ) e na DT6 foi *H<sub>2</sub>S* (com  $\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$ ). Os outros fluxos no segmento de *InP* foram:  $\chi_{TMIn} = 4,5 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{PH_3} = 6,92 \times 10^{-3}$  e  $\chi_{HCl} = 4,6 \times 10^{-5}$ . Já os segmentos de *InGaP : Zn* em ambas as amostras, foram crescidos em três etapas. Nestas três etapas o único fluxo que variou foi o de *DEZn*,

todos os outros foram mantidos em:  $\chi_{TMIn} = 5,2 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{TMGa} = 3,96 \times 10^{-4}$ ,  $\chi_{PH_3} = 6,92 \times 10^{-3}$  e  $\chi_{HCl} = 5,4 \times 10^{-5}$ . Na primeira etapa o crescimento durou cerca de quinze segundos e o fluxo de *DEZn* foi mantido em  $\chi_{DEZn} = 1,17 \times 10^{-4}$  (alto fluxo). Em seguida, em um intervalo de dez segundos, o fluxo de *DEZn* foi diminuindo linearmente até atingir  $\chi_{DEZn} = 8,3 \times 10^{-5}$  (baixo fluxo), sendo mantido neste valor até completar o crescimento do fio.

Na amostra DT7 (figura 5.26(c)) o segmento inicial de *InP : Sn* foi idêntico ao da amostra DT5, ou seja, foi crescido com fluxos fixos durante todo o seu comprimento utilizando os fluxos:  $\chi_{TESn} = 5,6 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{TMIn} = 4,5 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{PH_3} = 6,92 \times 10^{-3}$  e  $\chi_{HCl} = 4,6 \times 10^{-5}$ . O segmento de *InGaP : Zn* foi também crescido em três etapas mas, em vez de variar o fluxo do dopante, os fluxos dos materiais do grupo III é que foram variados, sendo mantidos fixos os seguintes fluxos:  $\chi_{DEZn} = 8,3 \times 10^{-5}$  (baixo fluxo),  $\chi_{PH_3} = 6,92 \times 10^{-3}$  e  $\chi_{HCl} = 5,4 \times 10^{-5}$ . A primeira etapa do *InGaP : Zn* durou cerca de dois minutos e os fluxos do grupo III foram mantidos baixos:  $\chi_{TMIn} = 3,9 \times 10^{-5}$  e  $\chi_{TMGa} = 3,0 \times 10^{-4}$ . Durante os dez segundos seguintes, estes fluxos foram linearmente aumentados para  $\chi_{TMIn} = 5,2 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{TMGa} = 3,96 \times 10^{-4}$ . Após este tempo, os fluxos foram mantidos fixos até o termino do crescimento.

Na amostra DT9 (figura 5.26(e)) o fluxo do material do grupo III foi variado tanto no *InP : Sn* quanto no *InGaP : Zn* e o fluxo dos dopantes mantidos constantes nos respectivos segmentos. No segmento de *InP : Sn* os fluxos mantidos fixos foram:  $\chi_{TESn} = 5,6 \times 10^{-5}$  (baixo fluxo),  $\chi_{PH_3} = 6,92 \times 10^{-3}$  e  $\chi_{HCl} = 4,6 \times 10^{-5}$ . Nos primeiros dezessete minutos do crescimento do segmento de *InP : Sn* o fluxo de *TMIn* foi mantido em  $\chi_{TMIn} = 4,5 \times 10^{-5}$  (alto fluxo) sendo, em seguida, reduzido linearmente durante dez segundos para  $\chi_{TMIn} = 3,0 \times 10^{-5}$  (baixo fluxo) e mantido constante até o fim do segmento. O segmento de *InGaP : Zn* foi crescido idêntico ao da amostra DT7.

Na amostra DT8 (figura 5.26(d)) o segmento de *InP : Zn* foi crescido com fluxo inicial de *DEZn* igual a  $\chi_{DEZn} = 8,3 \times 10^{-5}$  (baixo fluxo), os demais fluxos foram idênticos aos das amostras DT5 e DT6. O tempo de crescimento com baixo fluxo de *DEZn* foi de três minutos. Nos dez segundos seguintes o fluxo foi aumentado linearmente para  $\chi_{DEZn} = 1,17 \times 10^{-4}$  (alto fluxo) e em seguida mantido por mais quinze, finalizando o segmento. No segmento de *InGaP : Sn* todos os fluxos foram mantidos fixos, inclusive o dopante, que foi igual a  $\chi_{TESn} = 5,6 \times 10^{-5}$ . Os demais fluxos foram idênticos ao da amostra DT5 no segmento de *InGaP*.



Amostra	Segmentos	$\chi_{\text{TMIIn}}(10^{-5})$	$\chi_{\text{TMGa}}(10^{-4})$	$\chi_{\text{TESn}}(10^{-5})$	$\chi_{\text{H}_2\text{S}}(10^{-5})$	$\chi_{\text{DEZn}}(10^{-4})$
<b>DT5</b>	<i>InP</i> : <i>Sn</i> + +	4,5	0	5,6	0	0
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i> + +	5,2	3,96	0	0	1,17
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i>	5,2	3,96	0	0	0,83
DT6	<i>InP</i> : <i>S</i> + +	4,5	0	0	3,1	0
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i> + +	5,2	3,96	0	0	1,17
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i>	5,2	3,96	0	0	0,83
<b>DT7</b>	<i>InP</i> : <i>S</i> + +	4,5	0	5,6	0	0
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i> + +	3,9	3,0	0	0	0,83
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i>	5,2	3,96	0	0	0,83
DT8	<i>InP</i> : <i>Zn</i>	4,5	0	0	0	0,83
	<i>InP</i> : <i>Zn</i> + +	4,5	0	0	0	1,17
	<i>InGaP</i> : <i>Sn</i> + +	5,2	3,96	5,6	0	0
<b>DT9</b>	<i>InP</i> : <i>Sn</i>	4,5	0	5,6	0	0
	<i>InP</i> : <i>Sn</i> + +	3,0	0	5,6	0	0
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i> + +	3,9	3,0	0	0	0,83
	<i>InGaP</i> : <i>Zn</i>	5,2	3,96	0	0	0,83

Tabela 5.4: Frações molares dos gases precursores nas amostras DT5 a DT9. Por simplicidade, a fração molar do *HCl* foi omitida. A fração molar do *PH*<sub>3</sub> foi constante em todas as etapas e igual a  $6,92 \times 10^{-3}$ . Em negrito estão indicadas as amostras em que se observou diodos túnel.



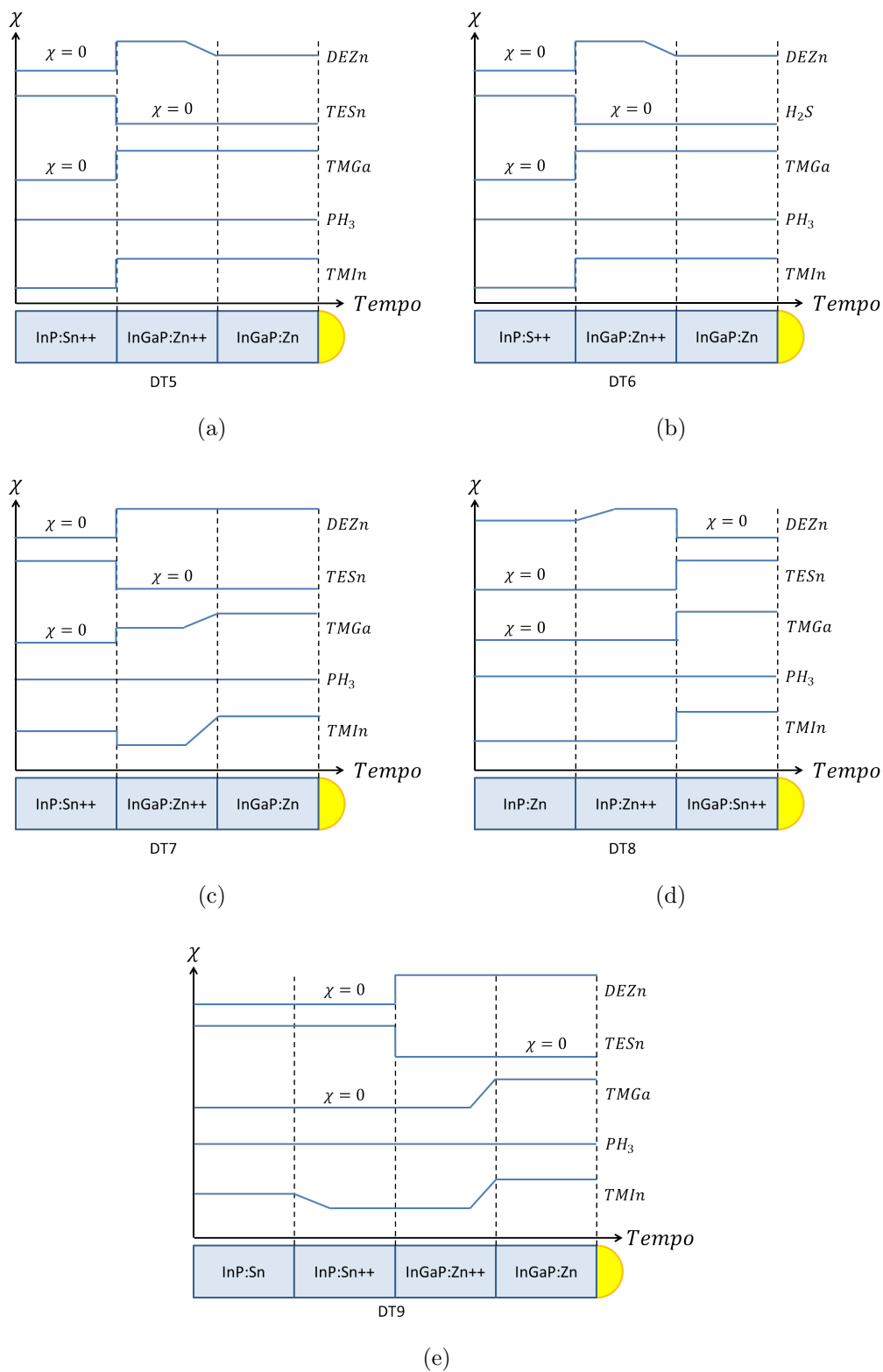


Figura 5.27: Esquema da estrutura das novas amostras com o diagrama dos fluxos de precursores. O eixo horizontal representa o tempo e o vertical a fração molar do precursor. Nos intervalos em que a fração molar do precursor é zero a indicação “ $\chi = 0$ ” no gráfico. Os eixos são meramente ilustrativos e refletem apenas como o fluxo do precursor variou no tempo. (a) **DT5**. (b) DT6. (c) **DT7**. (d) DT8. (e) **DT9**

Agora que descrevemos a estrutura das amostras, vamos discutir as medidas  $I \times V$  realizadas, para tentar identificar em quais delas existe a formação de uma junção túnel, ou efeito Esaki.

As medidas das curvas  $I \times V$  (figura 5.28) mostraram que nas novas amostras com um fluxo maior de  $DEZn$  e com novas estruturas para otimizar os dopantes, as DT6 e DT8 não apresentaram comportamento do tipo Esaki.

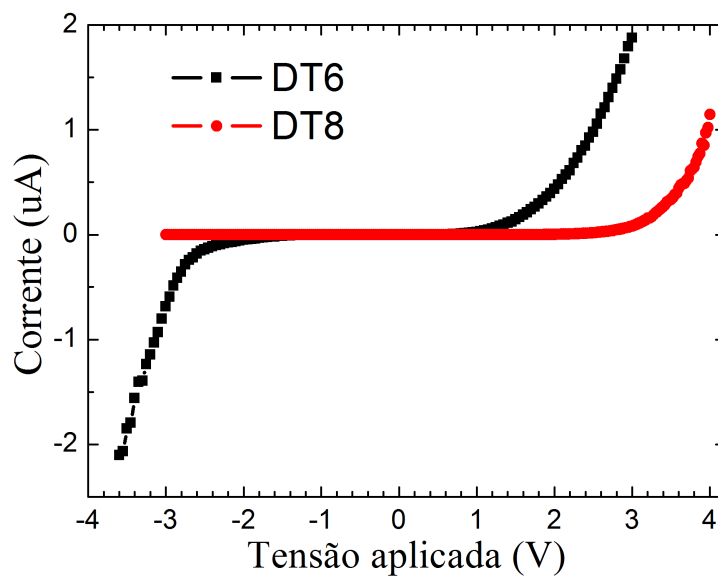
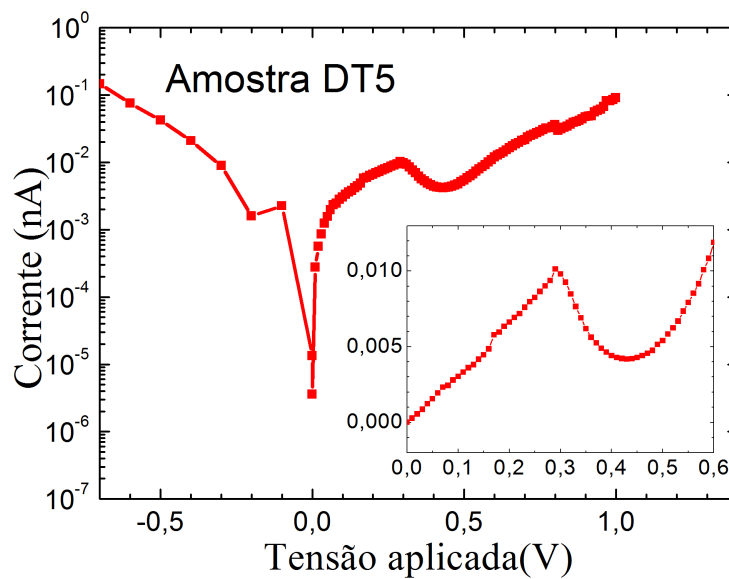


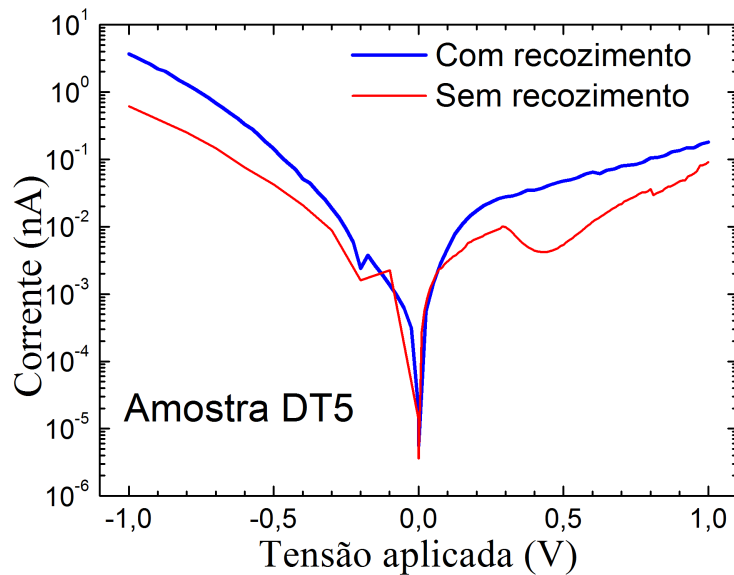
Figura 5.28: Curvas  $I \times V$  das amostras DT6 e DT8. Nenhum comportamento tipo Esaki foi observado.

Para as amostras DT5, DT7 e DT9 cerca de 25% dos nanofios apresentaram comportamento do tipo Esaki, com corrente no sentido reverso e resistência diferencial negativa no sentido direto. Nos nanofios em que o efeito não foi observado, o comportamento foi semelhante aos da figura 5.28.

Na figura 5.29(a) é mostrada a curva  $I \times V$  em um gráfico logarítmico para a amostra DT5. O gráfico menor é uma ampliação, em escala linear, da região de resistência negativa diferencial. Esta amostra foi a mais promissora dentre as três, apresentando tensão de pico relativamente baixa ( $0,3V$ ), mas ainda alta se comparada a outros dispositivos já existentes no sistema  $InP - GaAs$  [31], no qual a tensão de pico vale  $0,1V$ . Este valor para a tensão de pico obtida nos leva a crer que há a formação de uma barreira Schottky que deve ser mais apreciável no lado  $p$ , conforme já foi relatado em outros estudos [35,68], e seu efeito é o de deslocar a tensão de pico para a direita, conforme observamos na comparação com a referência [31]. A razão entre a corrente de pico e a de vale medida foi de 2,41, que é baixa quando comparada à do sistema  $InP - GaAs$  [31], no qual vale 8,2 à temperatura ambiente.



(a)



(b)

Figura 5.29: Curvas  $I \times V$  da amostra DT5. (a) Efeito Esaki observado, a estrutura da amostra está mostrada na figura 5.26(a). (b) Comparação entre resultados das medidas antes e depois do recozimento térmico.

A densidade de corrente de pico na amostra DT5 foi calculada levando em conta a seção reta do fio e foi obtido o valor  $30 \text{ mA/cm}^2$ , sendo relativamente alta quando comparada a dispositivos fotovoltaicos funcionais que utilizam o *InGaP* como material ativo, cuja eficiência atinge 41,1% e a densidade de corrente igual é a  $17 \text{ mA/cm}^2$  em cada subunidade [69]. Um recozimento térmico foi então realizado para tentar aprimorar o dispositivo e atingir correntes ainda maiores, sendo realizado a  $350^\circ\text{C}$  por 10s em uma atmosfera de  $N_2$ . Na figura 5.29(b) a medida  $I \times V$  após o recozi-

mento é comparada à medida antes. Os dados indicam uma degradação da amostra por interdifusão do  $Zn$  no contato evaporado até o lados  $n$  da junção, pois a região de resistência negativa diferencial deixou de existir. Este fato é evidenciado através da comparação entre as medidas de microscopia eletrônica de varredura, antes e depois do recozimento (figura 5.30). A imagem mostra claramente uma região esbranquiçada no lado  $p$  da junção (lado direito da imagem).

Na figura 5.31 a medida do efeito Esaki na amostra DT7 está mostrada. A presença da região de resistência diferencial negativa evidencia uma boa qualidade na interface entre os lados  $p$  e  $n$ . No sentido reverso a corrente não cresce imediatamente com o aumento da tensão, o que indica a formação de uma barreira Schottky, provavelmente nas imediações do contato no lado  $p$ , conforme já foi relatado em outras referências [35, 68]. Este fato é refletido também na tensão de pico ( $1V$ ) que é maior do que na amostra anterior. A razão entre a corrente de pico e a de vale foi de 1,66 (pequena em comparação ao valor de 8,2 encontrado na referência [31]) e a densidade de corrente de pico de  $5,35A/cm^2$ . Esta densidade de corrente é bem mais alta do que o relatado em células solares com alta eficiência [69], na qual o valor é  $17mA/cm^2$  em cada subunidade, sendo ainda maior que na amostra DT5, na qual a resistência de contato deve ser maior. O recozimento térmico novamente levou a uma degradação no dispositivo, como pode ser visto através das curvas  $I \times V$  e nas imagens de MEV nas figuras 5.31(b) e 5.32, respectivamente.

A amostra DT9 apresentou também o comportamento do tipo Esaki (figura 5.33) mas a região de resistência diferencial negativa se comportou mais como um platô do que um vale, apesar da tensão de pico  $0,4V$  ser comparável à da amostra DT5. Isto indica que um dos lados da junção não está com a dopagem elevada o suficiente para promover um intenso tunelamento de elétrons, provavelmente por uma interdifusão de  $Zn$  para o lado  $n$ , durante o crescimento.

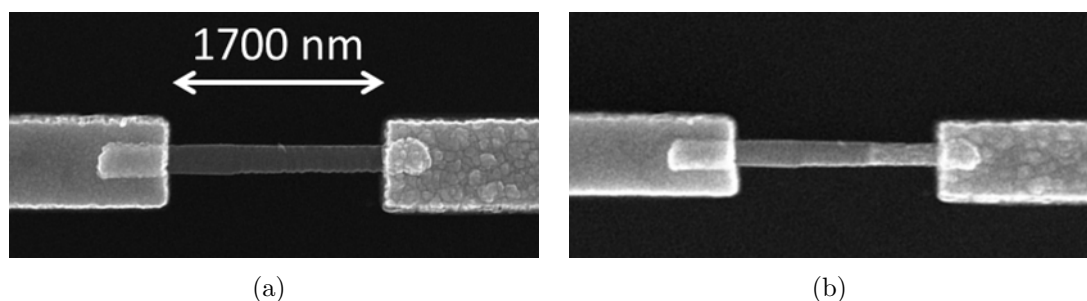
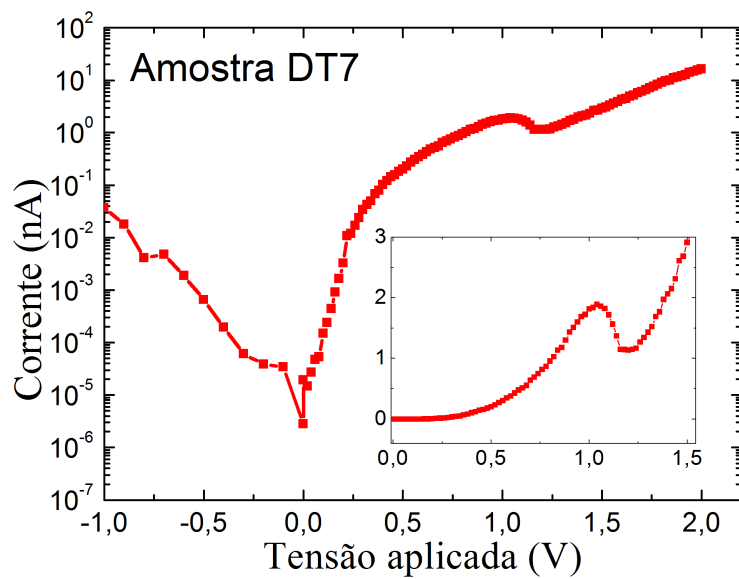
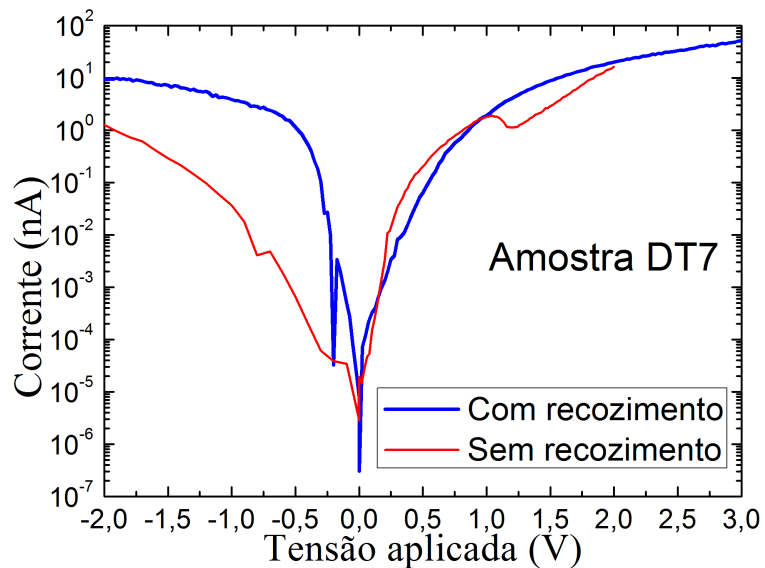


Figura 5.30: Imagens de MEV de um nanofio da amostra DT5 antes do recozimento (a) e após (b). Na imagem (b) a região esbranquiçada no lado direito do fio (lado  $p$ ) indica onde a interdifusão do  $Zn$  dos contatos para o fio ocorreu com mais intensidade.



(a)



(b)

Figura 5.31: Comportamento de diodo túnel observado na amostra DT7, cuja estrutura está mostrada na figura 5.26(c).

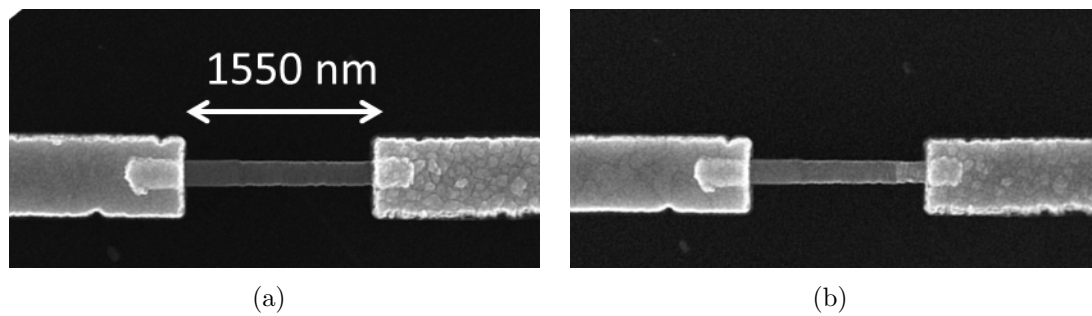


Figura 5.32: Imagens de MEV de um nanofio da amostra DT7 antes do recozimento (a) e após (b). Na imagem (b) a região esbranquiçada no lado direito do fio (lado *p*) indica onde a interdifusão do *Zn* dos contatos para o fio ocorreu com mais intensidade

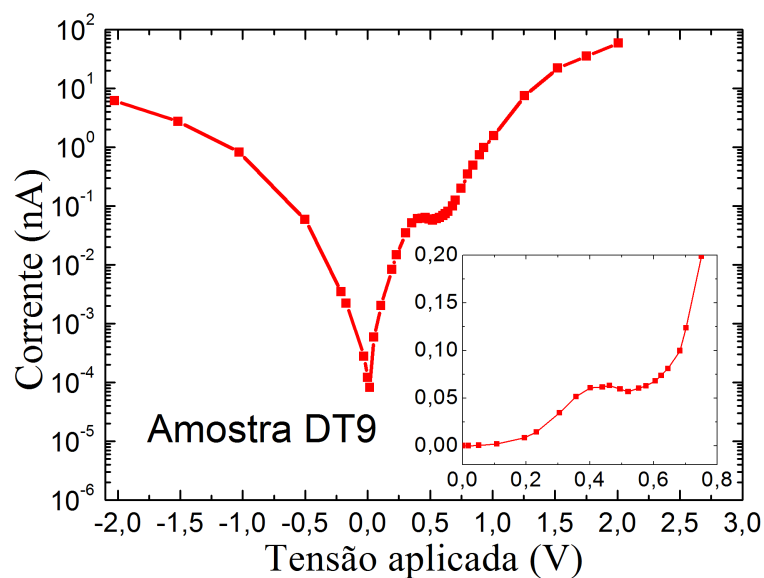


Figura 5.33: Comportamento de diodo túnel na amostra DT9, cuja estrutura está mostrada na figura 5.26(e).

Ainda na amostra DT9 um comportamento interessante foi observado na curva  $I \times V$  variando-se a temperatura (figura 5.34). Observando-se atentamente a figura 5.34(b), pode-se observar uma leve descontinuidade na inclinação da curva à  $293K$ , por volta de  $0,5V$ . Uma redução gradual e sucessiva na temperatura mostra que nesta descontinuidade começa a se formar um platô a  $200K$ . Quando a temperatura diminui ainda mais ( $150K$ ) o platô torna-se uma região de resistência negativa diferencial. Na temperatura mais baixa em que a amostra foi medida ( $92K$ ) o efeito Esaki é bastante claro e a razão entre a corrente de pico e a de vale foi de 1,46. Na literatura encontramos exemplos que mostram um aumento na diferença entre a tensão de pico e de vale em função da temperatura [31, 33] que é semelhante



ao que observamos. Existe a possibilidade de que em outros nanofios das amostras DT5 e DT7, nos quais o efeito Esaki não foi observado, também apresentem tal comportamento variando-se a temperatura mas estas medidas não foram realizadas. Os dados revelam ainda que a tensão de pico aparenta um deslocamento com a variação de temperatura. A posição da tensão de pico é determinada, principalmente, pela posição dos níveis de *Fermi* nos lados  $p$  e  $n$  e deve ser independente de parâmetros como espessura da barreira de potencial e da densidade de defeitos [31]. Assim, há indícios da presença de uma resistência dependente da temperatura e em série com o dispositivo, pois seu efeito deve ser o de deslocar a tensão de pico. Esta resistência, assim como na amostra DT7, pode estar ocorrendo, por exemplo, devido à formação de uma barreira Schottky nas imediações do contato no lado  $p$ , que é comum em tais dispositivos [35, 68].

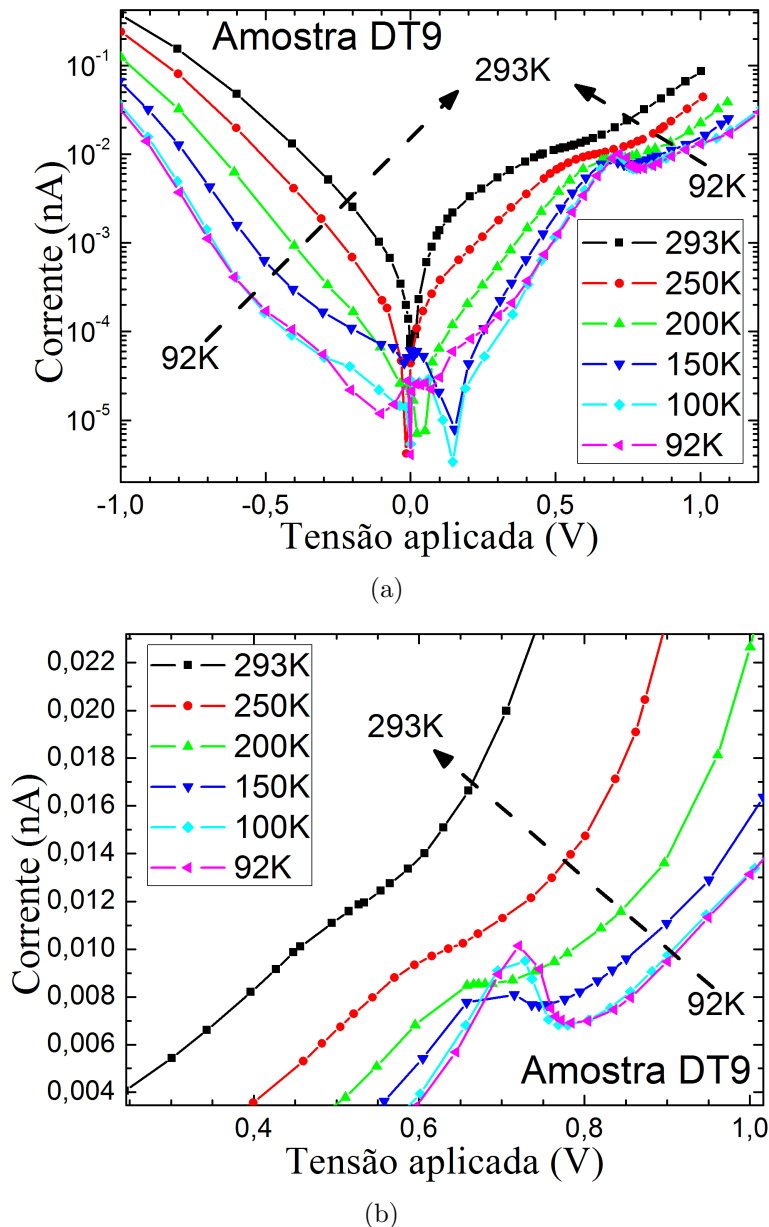


Figura 5.34: Curvas  $I \times V$  de um nanofio da amostra DT9 que não demonstrou a presença do efeito Esaki a temperatura ambiente ( $293K$ ), no entanto, baixando-se a temperatura, o efeito Esaki começa a aparecer. Os resultados estão mostrados em escala logarítmica (a) e também linear (b), ampliada na região de resistência negativa diferencial.

Para tentar estudar mais a fundo as características  $I \times V$  dos diodos túnel, um ajuste da curva teórica (equação 4.1) aos dados experimentais foi realizado conforme o que foi descrito na seção 4.1.2. Os parâmetros  $R$ ,  $R_p$ ,  $I_p$ ,  $V_p$ ,  $I_s$  e  $\eta$  foram varridos de modo a obter o melhor ajuste da curva simulada aos dados experimentais.

Em nosso caso, o ajuste foi satisfatório somente para as regiões de alta tensão direta, de modo que os únicos parâmetros que puderam ser extraídos com confiança

foram  $R$ ,  $R_p$ ,  $I_s$  e  $\eta$ . Os outros parâmetros foram varridos para uma ampla faixa de valores, mas a região de resistência negativa diferencial não se aproximou da curva medida para nenhum conjunto de valores, isto ocorreu para todas os dados em que ajuste foi efetuado. Os parâmetros que resultaram no melhor ajuste possível, na amostra DT9, estão mostrados no gráfico da figura 5.35. A resistência em série encontrada para o dispositivo foi  $R = 10M\Omega$  e está em acordo com o que foi medido para a resistência de contato nos nanofios de *InGaP* do estudo de dopagem (figura 5.17). O fator de idealidade obtido foi  $\eta = 5$ , que apesar de alto para um diodo, valores comparáveis e até maiores já foram relatados [51, 52]. Fatores de idealidade altos podem ter origem [51] em imperfeições no crescimento, tais como uma interface ruim na junção  $p - n$ , defeitos no crescimento ou pela presença de óxidos nativos na superfície dos dispositivos. Em nanofios a área de superfície é muito grande, tornando inevitável a presença óxidos nativos ao longo do seu eixo. Esta última hipótese é a mais adequada para explicar o fator de idealidade alto, visto que a superfície possui um papel importante na condução da corrente nos nanofios [24].

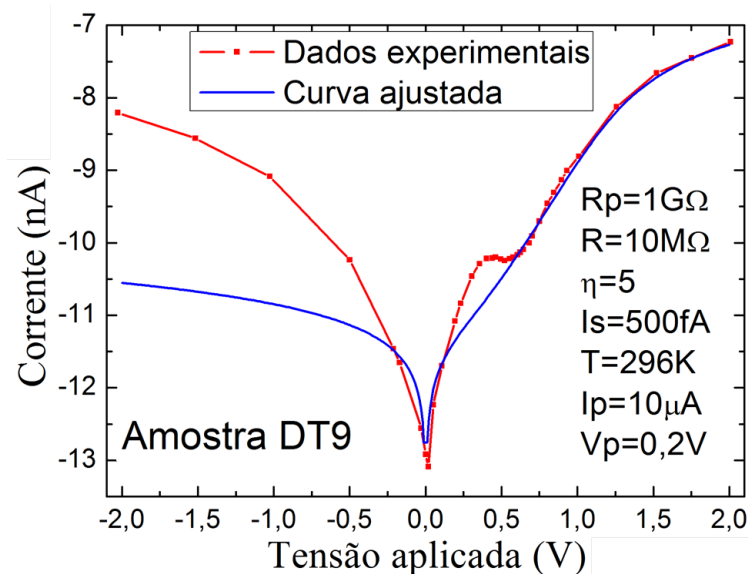


Figura 5.35: Ajuste da curva teórica do diodo túnel aos dos dados experimentais coletados para a amostra DT9. O ajuste se aproximou da curva medida apenas para as regiões de maior tensão direta.

O modelo simulado não leva em conta a presença de uma possível barreira Schottky no contato metal semiconductor. Nosso modelo apenas simula uma resistência em série com características ôhmicas. Um modelo mais realista, que o autor propõe para trabalhos futuros, seria a inclusão de dois diodos em série com o diodo túnel, além do resistor  $R$  já existente, para tentar ajustar melhor os dados à curva simulada.

Para garantir que o método numérico utilizado no ajuste da figura ?? é confiável, uma medida de um diodo comercial comum 1N4148, em série com um resistor  $100K\Omega$ , foi realizada para efeitos de comparação. O melhor ajuste da curva simulada com os dados medidos está mostrado na figura 5.36. O ajuste foi excelente e a resistência em série encontrada foi muito próxima à que foi utilizada. O fator de idealidade encontrado  $\eta = 1,8$  está dentro dos valores que seriam esperados para um diodo comum, embora o valor nominal do fabricante não tenha sido encontrado para a comparação.

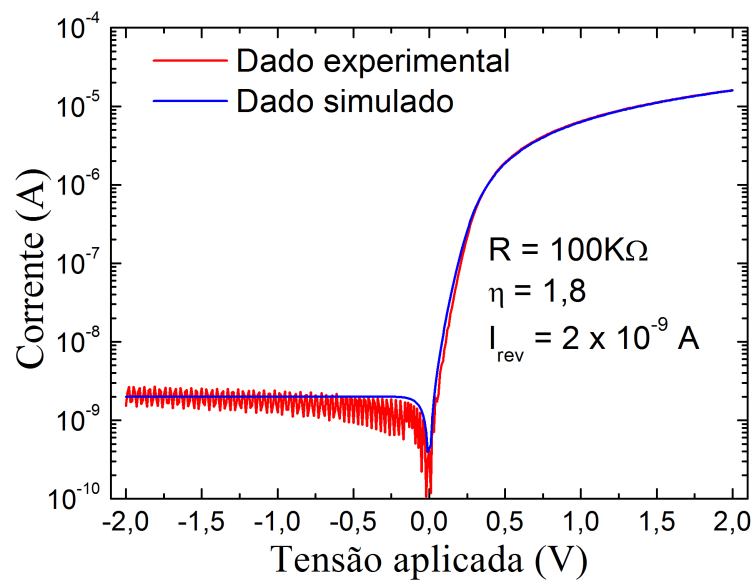


Figura 5.36: Resultado da medida de um diodo comum 1N4148, em série com um resistor de  $100K\Omega$ . O ajuste da curva simulada aos dados foi excelente e forneceu um valor para  $R$  muito próximo do utilizado na medida.

No capítulo seguinte faremos um resumo dos resultados e concluiremos a tese.

# Capítulo 6

## Conclusões e perspectivas futuras

Ao longo desta tese, estudamos a incorporação de dopantes em nanofios de  $In_xGa_{1-x}P$  dopados tipo  $n$  por  $TESn$  e  $H_2S$ . Para este estudo os nanofios foram projetados com um segmento central, no qual a dopagem foi variada, ora com o  $S$ , ora com o  $Sn$ , além de dois segmentos de contato, altamente dopados e com um mesmo fluxo de  $TESn$  em todas as amostras. As medidas de difração de raios-X e EDX mostraram uma composição média no  $In_xGa_{1-x}P$  que se manteve entre 0,61 e 0,72, dentro da faixa desejada. As medidas de EDX mostraram ainda a presença de uma variação na composição da amostra intrínseca e na altamente dopada por  $TESn$  (amostras mais ricas em  $Ga$  no topo), na amostra altamente dopada por  $H_2S$  a variação foi praticamente inexistente. Isto ocorreu devido à passivação da superfície provocada pelo  $H_2S$  que torna a incorporação de  $In$  por difusão na superfície, mais fácil, visto que a incorporação de  $In$  é limitada por um efeito de migração na superfície e a de  $Ga$  não.

As medidas de MET indicaram a presença de defeitos de empilhamento e também que a fase cristalina dominante foi a *Zincblend* em todas as amostras medidas. A PL a 77K indicou energias de *gap* nas amostras entre 1,77 e 1,81eV, dentro da faixa de energia desejada para utilização na célula solar de mais alta energia. O comportamento da PL para os diferentes níveis de dopagem indicou a possível presença de defeitos, impurezas ou complexos de enxofre nas amostras dopadas por  $H_2S$ , embora não deixe claro qual deles. Nas medidas de PL a 4K, a presença de níveis degenerados foi constatada nas amostras, com os dois mais altos fluxos dos precursores dopantes  $TESn$  e  $H_2S$ . As medidas com diferentes potências de excitação não revelaram nenhum efeito de preenchimento de estados.

Nas medidas de resistividade, à medida que o fluxo do  $TESn$  aumentou, observamos uma redução na resistividade, indicando um aumento na dopagem. Para o precursor  $H_2S$  ocorreu uma redução inicial na resistividade, seguida da formação de

um platô e, por fim, um aumento na resistividade. A fração molar para a qual ocorre a formação do platô  $\chi_{H_2S} = 1,9 \times 10^{-6}$  é provavelmente aquela em que uma saturação na dopagem foi atingida. Para ambos os dopantes as resistividades tendem a um mesmo valor de  $3,9 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$  para frações molares que excedem  $\chi = 5,5 \times 10^{-5}$ . Nas medidas de efeito Hall observamos uma saturação nos níveis de dopagem. Para o  $TESn$  a saturação foi de  $1,9 \times 10^{18} cm^{-3}$ , sendo atingida para  $\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$  e, para o  $H_2S$ , a saturação atingida foi de  $1,1 \times 10^{19} cm^{-3}$  para  $\chi_{H_2S} = 1,3 \times 10^{-6}$ . De acordo com as medidas de PL, o nível degenerado foi atingido com ambos os dopantes. As medidas de efeito de campo, embora não tão precisas e confiáveis quanto as de efeito Hall, indicaram também uma saturação de dopantes para o  $TESn$  mas um pouco acima do que foi medido por efeito Hall e permitiram estimar a dopagem residual das amostras intrínsecas em  $1,1 \times 10^{16} cm^{-3}$ . As resistências de contato medidas foram muito altas, sendo de até  $120G\Omega$  nas amostras intrínsecas e, à medida que a dopagem aumentou até o nível máximo, caiu rapidamente para  $24K\Omega$ . Esse fato justifica a dificuldade na obtenção de bons contatos elétricos, principalmente nas amostras pouco dopadas.

O estudo da produção de heterojunções túnel de  $InP - InGaP$  iniciou-se com uma primeira leva de amostras, com altos fluxos de dopantes em ambos os lados da junção. Estas amostras não atingiram o efeito desejado, resultado de uma baixa dopagem  $p$  pelo dopante  $DEZn$ , constatada por medidas de efeito de campo. Após uma modificação física no reator, que permitiu atingir maiores fluxos do precursor  $DEZn$ , uma nova leva de amostras foi produzida. Nestas novas amostras o maior fluxo de  $DEZn$  foi trabalhado de maneira diferente. Através de um aumento no fluxo de dopantes ou da redução dos gases do grupo III quando próximo à interface entre as junções, a dopagem foi aumentada localmente, produzindo um segmento curto, e altamente dopado, para reduzir a possibilidade de formação de defeitos morfológicos. O efeito Esaki foi observado em três destas novas amostras, mas em outras duas não. Duas das amostras foram crescidas de maneira muito semelhante, a DT5 e a DT6, sendo os nanofios diferentes apenas na dopagem do segmento de  $InP$ . A amostra DT5 foi dopada por  $TESn$  e a DT6 por  $H_2S$ . Como nesta última o efeito Esaki não foi observado e na primeira sim, concluímos que a natureza do dopante foi o que degradou o dispositivo. A outra amostra que não funcionou foi a DT8, que foi crescida com segmento inicial de  $InP : Zn$ . Provavelmente ocorreu uma interdifusão de  $Zn$  para o lado do  $InGaP : Sn$  que degradou o dispositivo. Em todas as amostras o processo de recozimento não promoveu melhorias nas características  $I \times V$ , sendo visível uma contaminação por  $Zn$ , ao longo dos dispositivos. O efeito Esaki foi observado em nanofios da amostra DT9 à temperatura ambiente para

alguns dos nanofios. Em um nanofio particular desta mesma amostra o efeito não foi observado. Neste fio foram realizadas medidas  $I \times V$  variando-se a temperatura, constando então a presença do efeito Esaki a baixas temperaturas. Para estudar mais a fundo as características da junção dos nanofios, uma modelagem foi realizada para simular as curvas  $I \times V$  e ajustá-la aos dados mas ela se mostrou incompleta e insuficiente para descrever nossos dispositivos. Foi possível, no entanto, obter a resistência de contato e fator de idealidade dos diodos. Futuramente o modelo será refinado para levar em conta as propriedades não ôhmicas dos contatos elétricos.

Todo o esforço empregado no processamento e na caracterização de nanofios individuais, antes da produção do dispositivo final, se justifica pela necessidade de se conhecer as propriedades do material para controlar seu crescimento. Em um dispositivo final não é possível, por exemplo, estudar em detalhes a estrutura cristalina na interface entre heterojunções, e as propriedades morfológicas ficam obscurecidas pelo processamento empregado. Além disto, as curvas  $I \times V$  medidas fornecem apenas o comportamento médio de uma infinidade de nanofios conectados em paralelo, de modo que propriedades como a concentração de impurezas não podem ser medidas. Desta forma, caso o dispositivo final não apresente o comportamento esperado, e não possuímos um estudo detalhado dos nanofios individuais, será muito difícil definir os melhores parâmetros para otimizar uma amostra seguinte.

Com o estudo dos nanofios individuais de *InGaP* dopados tipo *n* conseguimos estabelecer com sucesso as melhores condições de crescimento para obter um nível de dopagem degenerado, que é essencial na produção das junções túnel. Diferentes heteroestruturas de *InP – InGaP* para diodos túnel foram fabricadas, algumas funcionaram e outras não, os motivos para isto ainda não estão claros. Em algumas amostras que não apresentaram comportamento de diodo túnel existem indícios de estar ocorrendo uma interdifusão de *Zn* para o lado *n* da junção, em outras a dopagem com *S* no lado *n* parece estar impedindo seu funcionamento. Para entender melhor o que está ocorrendo seria necessário realizar uma microscopia eletrônica de transmissão e também melhorar o modelo de simulação. Com isto poderíamos estudar a estrutura cristalina e tentar extrair parâmetros físicos da interface, tais como a largura da barreira de potencial, e tentar corrigir defeitos na amostra durante o crescimento.

As junções em que o comportamento de diodo túnel foi observado mostram que é perfeitamente viável estudar a produção de células solares de múltipla junção em nanofios para obter alta eficiência, embora ainda precisem ser otimizadas para obter um melhor desempenho, visto que o aumento das correntes reversas com a tensão ainda é insuficiente.

# Capítulo 7

## Referências Bibliográficas

- [1] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications, Inc., New York 1971).
- [2] W. Shockley, and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [3] <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-media/press-releases/2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent.html>, acessado em 25/04/2017.
- [4] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi, Anita W. Y. Ho-Baillie *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2016).
- [5] A. Marti, and G. Araujo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **43** (1996) 203-222.
- [6] K. G. Comptom, A. Mendizza, and S. M. Arnold, *Corrosion* **7**, 327-334 (1951).
- [7] C. Herring, and J. K. Galt, *Phys. Rev.* **85**, 1060 (1952).
- [8] K. Hiruma, M. Yazawa, H. Matsumoto, O. Kagaya, M. Miyazaki, and Y. Umemoto, *Journal of Crystal Growth* **124** 255 (1992).
- [9] G.P. Morgan, K. Ogawa, K. Hiruma, H. Kakibayashi, T. Katsuyama, *Solid State Commun.* **80** 235 (1991).
- [10] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, L.E. Froberg, L. Samuelson, *IEEE Electron Device Letters* **27** 323 (2006).
- [11] H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 231104 (2010).



- [12] Z. L. Wang, J. Song, *Science* **312** 242.
- [13] B. Kayes, H. Atwater, N. Lewis, *J. Appl. Phys.* 97, 114302 (2005).
- [14] G. B. Stringfellow, *Organometallic vapor phase epitaxy: theory and practice* (Academic Press, Inc., San Diego, 1989).
- [15] Jihyun Paek, Masahito Yamaguchi, Hiroshi Amano, *Journal of Crystal Growth* Volume 323, Issue 1, 15 May 2011, Pages 315–318.
- [16] R. T. Mourão, *Dissertação de mestrado, UFRJ, Brasil*, (2013).
- [17] K. Tomioka, T. Tanaka, S. Hara, K. Hiruma, and T. Fukui, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, VOL. 17, NO. 4, July/August 2011.
- [18] Gyu-Chul Yi *Semiconductor nanostructures for optoelectronic devices* (Springer, 2012).
- [19] M. Heurlin, M. H. Magnusson, D. Lindgren, M. Ek, L. R. Wallenberg, K. Deppert, and L. Samuelson, *Nature* 492, 90–94 (06 December 2012).
- [20] L. Laurenus, *Bachelor thesis, Lund University, Sweden*, (2015).
- [21] R. J. Jaccodine, *J. Electrochem. Soc.* (1963) 110(6): 524-527.
- [22] T. Mårtensson , P. Carlberg , M. Borgström , L. Montelius , W. Seifert , and L. Samuelson, *Nano Lett.*, 2004, 4 (4), pp 699–702.
- [23] P. Carlberg, M Graczyk, E.-L. Sarwe, I. Maximov, M. Beck, L. Montelius, *Microelectronic Engineering Volumes 67–68*, June 2003, Pages 203–207.
- [24] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, and K. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 745–747, Feb. 1992.
- [25] J. Kupec, R. L. Stoop, and B. Witzigmann, *Optics Express* 27589, Vol. 18, No. 26 (2010).
- [26] K. M. Azizur-Rahman, and R. R. LaPierre, *Nanotechnology* 26 (2015) 295202 (7pp).
- [27] N. Anttu, HQ. Xu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010 Nov;10(11):7183-7.
- [28] M. T. Björk , B. J. Ohlsson , T. Sass , A. I. Persson , C. Thelander , M. H. Magnusson , K. Deppert , L. R. Wallenberg , and L. Samuelson , *Nano Letters*, 2002, 2 (2), pp 87–89.

- [29] T. Mårtensson ,C. P. T. Svensson , B. A. Wacaser , M. W. Larsson ,W. Seifert , K. Deppert , A. Gustafsson ,L. R. Wallenberg , and L. Samuelson, *Nano Letters*, 2004, 4 (10), pp 1987–1990.
- [30] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, M. T. Borgström, *Science* 339, 1057 (2013).
- [31] J. Wallentin, J. M. Persson, J. B. Wagner, L. Samuelson†, K. Deppert, and M. T. Borgström, *Nano Lett.*, 2010, 10 (3), pp 974–979.
- [32] M. Oehme, M. Šarlija, D. Hähnel, M. Kaschel, J. Werner, E. Kasper, and J. Schulze, *IEEE Transactions on electron devices*, VOL. 57, NO. 11, November 2010.
- [33] Wayne Y. Fung, Lin Chen, and Wei Lu, *Appl. Phys. Lett.* 99, 092108 (2011).
- [34] M. A. Verheijen , G. Immink , T. de Smet , M. T. Borgström , and E. P. A. M. Bakkers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (4), pp 1353–1359.
- [35] G. Otnes , M. Heurlin, X. Zeng, and M. T. Borgström, *Nano Lett.*, 2017, 17 (2), pp 702–707.
- [36] Borgström, M.T., Wallentin, J., Trägårdh, J. et al. *Nano Res.* (2010) 3: 264.
- [37] J. H. Kim, S. R. Moon, H. S. Yoon, J. H. Jung, Y. Kim, Z. G. Chen, J. Zou, D. Y. Choi, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish, *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12 (1), pp 135–141.
- [38] Fahlvik Svensson S, Jeppesen S, Thelander C, Samuelson L, Linke H, Dick KA., *Nanotechnology*. 2013 Aug 30; 24(34):345601.
- [39] S. A. Dayeh , E. T. Yu, and D. Wang, *Nano Lett.*, 2007, 7 (8), pp 2486–2490.
- [40] K. A. Dick, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, *Journal of Crystal Growth*, Volume 298, January 2007, Pages 631–634.
- [41] T. Mårtensson, M. Borgström, W. Seifert, B. J. Ohlsson and L. Samuelson, *Nanotechnology*, Volume 14, Number 12.
- [42] Magnus T. Borgström, George Immink, Bas Ketelaars, Rienk Algra, and Erik P.A.M. Bakkers, *Nature Nanotechnology* 2, 541 - 544 (2007).
- [43] M. Yazawa, M. Koguchi, and K. Hiruma, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1080 (1991).

- [44] Mattila M, Hakkarainen T, Mulot M, Lipsanen H., *Nanotechnology*. 2006 Mar 28;17(6):1580-3.
- [45] Kuranananda Pemasiri, Mohammad Montazeri, Richard Gass, Leigh M. Smith, Howard E. Jackson, Jan Yarrison-Rice, Suriati Paiman, Qiang Gao, H. Hoe Tan, Chennupati Jagadish, Xin Zhang, and Jin Zou, *Nano Lett.*, 2009, 9 (2), pp 648–654.
- [46] Wallentin, J. (2012). *Doping of Semiconductor Nanowires* Lund University.
- [47] J. A. Britten, H. T. Nguyen, S. F. Falabella, B. W. Shore, and M. D. Perry, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14, 2973 (1996).
- [48] L. Esaki, *Phys. Rev.* 109, 603 (1958).
- [49] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology* (John Wiley & Sons, INC., 2002, 2nd edition).
- [50] B. G. Streetman, and S. K. Banerjee, *Solid state electronic devices* (Prentice-Hall, INC., 2006, 6th edition).
- [51] R.K. Gupta, K. Ghosh, and P.K. Kahol, *Current Applied Physics* Volume 9, Issue 5, September 2009, Pages 933–936.
- [52] M. T. Borgström, J. Wallentin, M. Heurlin, S. Fält, P. Wickert, J. Leene, M. H. Magnusson, K. Deppert, and L. Samuelson, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, VOL. 17, NO. 4, July/August 2011.
- [53] Magnus Heurlin, Nicklas Anttu, Christian Camus, Lars Samuelson, and Magnus T. Borgström, *Nano Lett.*, 2015, 15 (5), pp 3597–3602.
- [54] D. Kriegner, J.M. Persson, T. Etzelstorfer, D. Jacobsson, J. Wallentin, J.B. Wagner, K. Deppert, M.T. Borgström, and J. Stangla, *Thin Solid Films*. 2013 Sep 30; 543: 100–105.
- [55] D. A. Neamen, *Electronic circuit analysis and design* (MC Graw Hill, 2001, 2nd edition).
- [56] D. R. Khanal, and J. Wu, *Nano Lett.*, 2007, 7 (9), pp 2778–2783.
- [57] Ashcroft and Mermin, *Solid State Physics* (Thomson learning, Inc., 1976).

- [58] Kristian Storm, Filip Halvardsson, Magnus Heurlin, David Lindgren, Anders Gustafsson, Phillip M. Wu, Bo Monemar and Lars Samuelson, *Nature Nanotechnology* 7, 718–722 (2012).
- [59] Wallentin J, Ek M, Wallenberg LR, Samuelson L, Borgström MT., *Nano Lett.* 2012 Jan 11;12(1):151-5
- [60] Hong-Liang Lu, Yuki Terada, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, *Applied Physics Letters* 95, 152103 (2009).
- [61] Philippe Caroff, Jessica Bolinsson, and Jonas Johansson, *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, VOL. 17, NO. 4, JULY/AUGUST 2011.
- [62] Olof Hultin, Gaute Otnes, Magnus T. Borgström, Mikael Björk, Lars Samuelson, and Kristian Storm, *Nano Lett.*, 2016, 16 (1), pp 205–211.
- [63] Wallentin J1, Mergenthaler K, Ek M, Wallenberg LR, Samuelson L, Deppert K, Pistol ME, Borgström MT. *Nano Lett.* 2011 Jun 8;11(6):2286-90.
- [64] Marius Grundmann, *The Physics of Semiconductors* (Springer, Germany, 2006).
- [65] Wei Zhang, Sebastian Lehmann, Kilian Mergenthaler, Jesper Wallentin, Magnus T. Borgström, Mats-Erik Pistol, and Arkady Yartsev. *Nano Lett.*, 2015, 15 (11), pp 7238–7244.
- [66] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>, acessado pela última vez em 08/05/2017.
- [67] F Lindelöw, M Heurlin, G Otnes, V Dageyte, D Lindgren, O Hultin, K Storm, L Samuelson and M Borgström, *Nanotechnology* 27 065706.
- [68] B. Mattias Borg, Kimberly A. Dick, Bahram Ganjipour, Mats-Erik Pistol, Lars-Erik Wernersson, and Claes Thelander, *Nano Lett.*, 2010, 10 (10), pp 4080–4085.
- [69] Wolfgang Guter, Jan Schöne, Simon P. Philipps, Marc Steiner, Gerald Siefer, Alexander Wekkeli, Elke Welser, Eduard Oliva, Andreas W. Bett, and Frank Dimroth, *Appl. Phys. Lett.* 94, 223504 (2009).
- [70] Dietrich Meyerhofer, George A. Brown, and H. S. Sommers, Jr., *Phys. Rev.* 126, 1329 – Published 15 May 1962.

# Apêndice A

## Outras técnicas de caracterização

Neste apêndice descreveremos as técnicas de caracterização que não foram descritas no capítulo 4.

### A.1 Refletância ótica *in-situ*

Durante o crescimento o comprimento dos nanofios foi monitorado continuamente através de um equipamento de refletância ótica *in-situ* (EpiR DA UV). Uma lâmpada branca ilumina a superfície da amostra e o padrão de interferências resultante da reflexão carrega a informação da taxa de crescimento. Medidas típicas podem ser vistas na figura A.1.

A luz refletida é analisada através de um monocromador, gerando um espectro para uma faixa de comprimentos de onda. Para certos comprimentos  $L$  dos fios haverá a formação de máximos ou mínimos no padrão de interferência (figura A.1), a relação entre eles [53] é dada na equação A.1.

$$L = \frac{m\lambda}{4n_{ef}} \quad (\text{A.1})$$

Na equação acima,  $m$  é índice cumulativo dos pontos de extremos ( $m = 2$  para o primeiro máximo e  $m = 5$  para terceiro mínimo),  $n_{ef}$  é índice de refração efetivo do material e  $\lambda$  o comprimento de onda no qual a análise é realizada.

Apesar de ser uma técnica de caracterização *in-situ*, a análise dos dados de refletância não é feita em tempo real. O monitoramento do comprimento é feito observando-se a formação dos máximos e mínimos e comparando com medidas e análises anteriores. O procedimento é bastante satisfatório e o comprimento para os fios, medido desta maneira, é bem próximo ao que é medido através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (apêndice A.4.1).

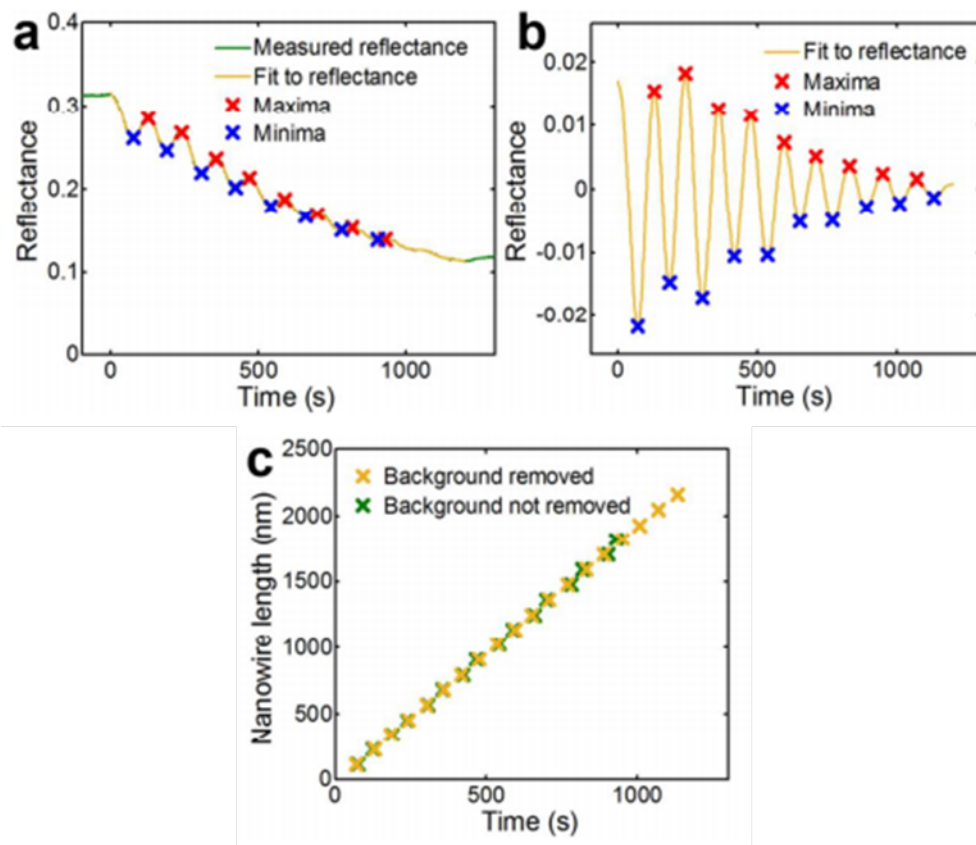


Figura A.1: Medidas do comprimento do nanofios de  $InP$  através da refletância ótica *in-situ*. (a) , Transientes para o comprimento de onda  $455\text{nm}$  sem correção de background. (b) Mesma medida de (a) mas com a correção de *background*. (c) Após a identificação dos mínimos e máximos, a informação é convertida em comprimento do nanofio [53].

## A.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização utilizadas no estudo de estruturas cristalinas, como os semicondutores. Os raios-X são ondas eletromagnéticas que podem ser produzidas nos chamados “tubos de raios-X”. O esquema de um tubo é mostrado na figura A.2. Os elétrons acelerados colidem com um alvo e na desaceleração emitem os raios-X. Em nosso caso o alvo é constituído de cobre e radiação utilizada é proveniente da raia  $K_{\alpha}$ , com comprimento de onda  $\lambda_{K_{\alpha}} = 1,54187\text{\AA}$ .

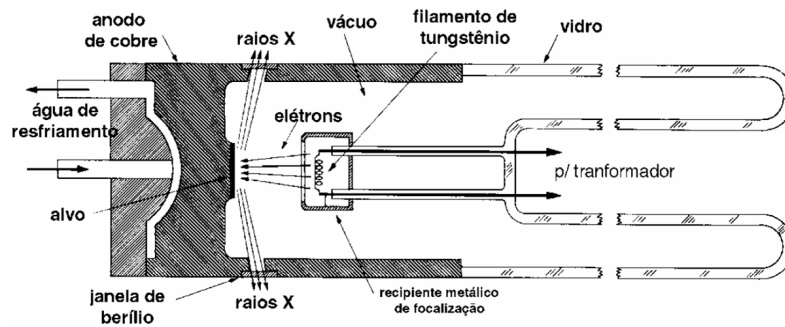


Figura A.2: Tubo de emissão de raios-X. Elétrons são acelerados contra um alvo, na colisão a energia cinética perdida é convertida em raios-X.

A montagem experimental utilizada nas medidas é semelhante à da figura A.3. O ângulo  $2\theta$  entre a direção de emissão dos raios-X e o do detector é mantido fixo. O valor de  $2\theta$  depende do material e da orientação do substrato, e corresponde ao ângulo que promove a maior quantidade de sinal no detector. Para substratos de  $InP$  com orientação  $\langle 111 \rangle_B$  o ângulo é aproximadamente  $2\theta = 26,28^\circ$ . Durante a medida a amostra é mantida fixa e o conjunto tubo-detector é varrido de uma certa faixa, descrevendo um ângulo  $\omega$ . Para certos valores de  $\omega$ , máximos de detecção são obtidos e seguem a lei de Bragg (equação A.2). O fator  $\sqrt{3}$  na equação A.2 é originário da orientação  $(111)_B$  do substrato [54]<sup>1</sup>

$$\frac{2 \cdot d \cdot \sin \theta}{\sqrt{3}} = \lambda \quad (\text{A.2})$$

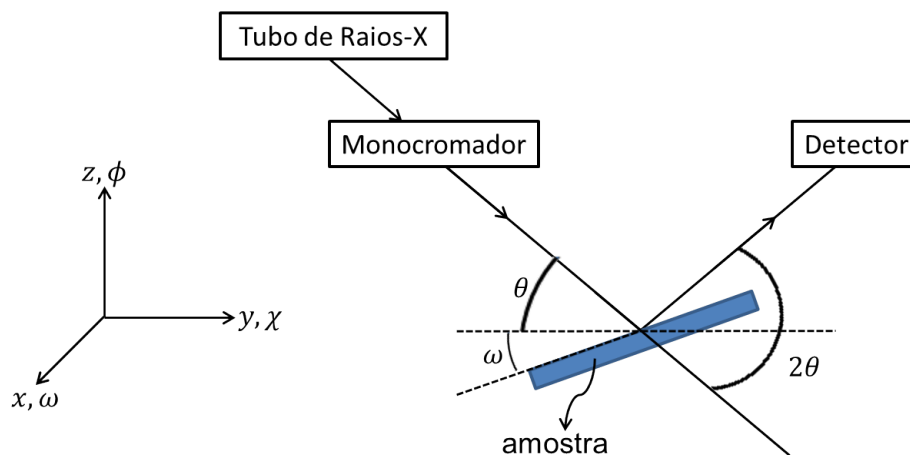


Figura A.3: Orientações de eixos e diagrama simplificado do aparato de difração de raios-X

A lei de Bragg relaciona o ângulo  $2\theta$  com o parâmetro de rede do material e

<sup>1</sup>Para reflexões no plano  $\langle 001 \rangle$ , o fator é 1.

o comprimento de onda dos raios-X. No caso de nanofios, por exemplo, em um crescimento de  $InGaP$  sobre  $InP$ , a difração de raios-X apresentará dois picos principais, um para o substrato e outro para o  $InGaP$  (figura A.4). A partir da lei de Bragg (equação A.2) podemos reorganizar os termos para obter o parâmetro de rede conforme a equação A.3, onde  $\theta_{InGaP}$  é a posição (em radianos) do pico do  $InGaP$ .

$$a_{InGaP} = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2 \sin(\theta_{InGaP})} \quad (A.3)$$

Para o cálculo da composição  $x$  no  $In_xGa_{1-x}P$  precisamos utilizar os parâmetros de rede para  $x = 0$  e  $x = 1$ , que são os materiais  $GaP$  e  $InP$ . Os parâmetros de rede são tabelados e seu valores são:  $a_{GaP} = 5.4505\text{\AA}$  e  $a_{InP} = 5.8687\text{\AA}$ . Fazendo a hipótese de que o  $InGaP$  não está tensionado, como é o caso nos nanofios, e também de que o parâmetro de rede varia linearmente entre  $x = 0$  e  $x = 1$ , a lei de Vegard fornece:

$$x = \frac{a_{InGaP} - a_{GaP}}{a_{InP} - a_{GaP}} \quad (A.4)$$

Utilizando a equação A.4 podemos obter a composição das amostras a partir da difração de raios-X.

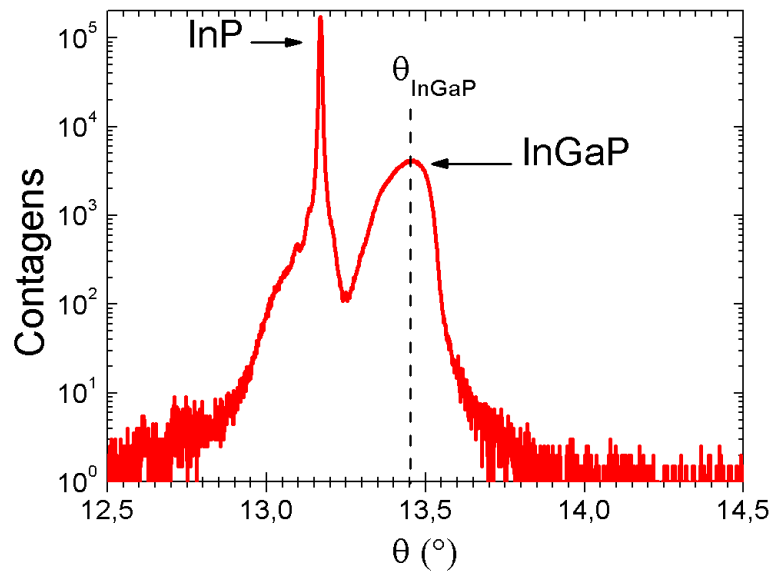


Figura A.4: Resultados típicos da medida de difração de raios-X em nanofios de  $InGaP$  sobre um substrato, os picos estão indicados na figura.



### A.3 Fotoluminescência

A medida de fotoluminescência consiste na resposta ótica de uma amostra à excitação por um laser e permite uma medida direta da energia de gap  $E_{gap}$  ou de transições existentes na amostra [1]. Essencialmente os fótons de alta energia  $\hbar\omega$ , provenientes do laser excitam elétrons da banda de valência para a de condução. Os elétrons podem perder energia continuamente até atingirem o fundo da banda de condução. A partir deste ponto o elétron só poderá liberar a energia excedente pela emissão de fótons com energia igual à do gap  $\hbar\omega'$  (figura A.5(a)). No caso de uma amostra que apresenta uma nanoestrutura, os fótons emitidos apresentarão as energias dos níveis existentes (figura A.5(b)).

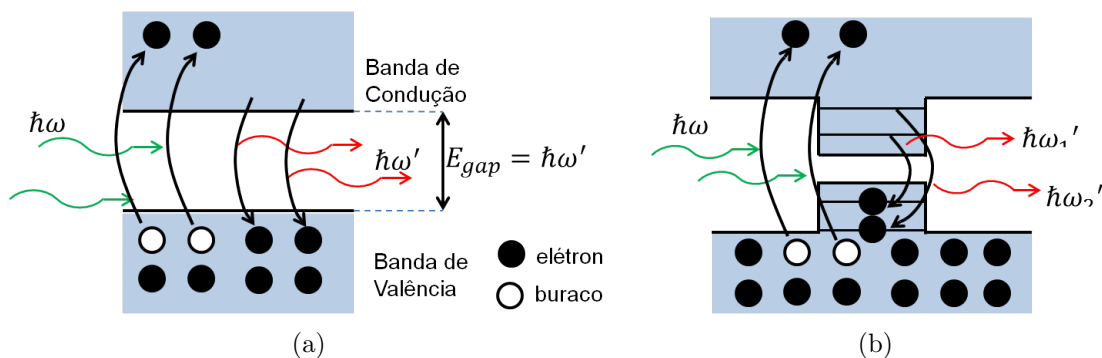


Figura A.5: Processo de fotoluminescência em semicondutores maciços (a) e em uma estrutura do tipo ponto quântico (b) quando irradiados com fótons de energia  $\hbar\omega$ . (a) Em semicondutores maciços a energia dos fótons reemitidos é exatamente igual a diferença de energia entre a banda de condução e de valência (*gap*)  $\hbar\omega'$ . (b) Em estruturas do tipo ponto quântico a energia dos fótons reemitidos depende dos níveis eletrônicos confinados.

As medidas realizadas neste trabalho foram realizadas em dois sistemas diferentes, um na UFRJ e outro na Universidade de Lund. Na UFRJ o sistema montado permite medidas com a amostra resfriada a  $77K$  em um criostato de dedo frio resfriado por nitrogênio líquido (Janis-VPF100). A montagem experimental é mostrada na figura A.6. Essencialmente, a luz emitida pelo laser (Coherent VERDI-G5), com  $532nm$ , é modulada através de um chopper e direcionada à amostra por um conjunto de espelhos e lentes. A radiação reemitida após a excitação é coletada em um monocromador e analisada em uma fotomultiplicadora capaz de analisar a luz visível. A fotomultiplicadora é conectada a um amplificador lock-in que faz a integração do sinal na frequência de modulação. O experimento é controlado por um programa de computador que foi desenvolvido pelo autor. A intensidade da fotoluminescência é registrada em função da energia. O laser focalizado na amostra

(como crescida) apresenta um diâmetro relativamente grande (alguns milímetros), desta forma estamos medindo uma fotoluminescência média de um grande número de nanofios.

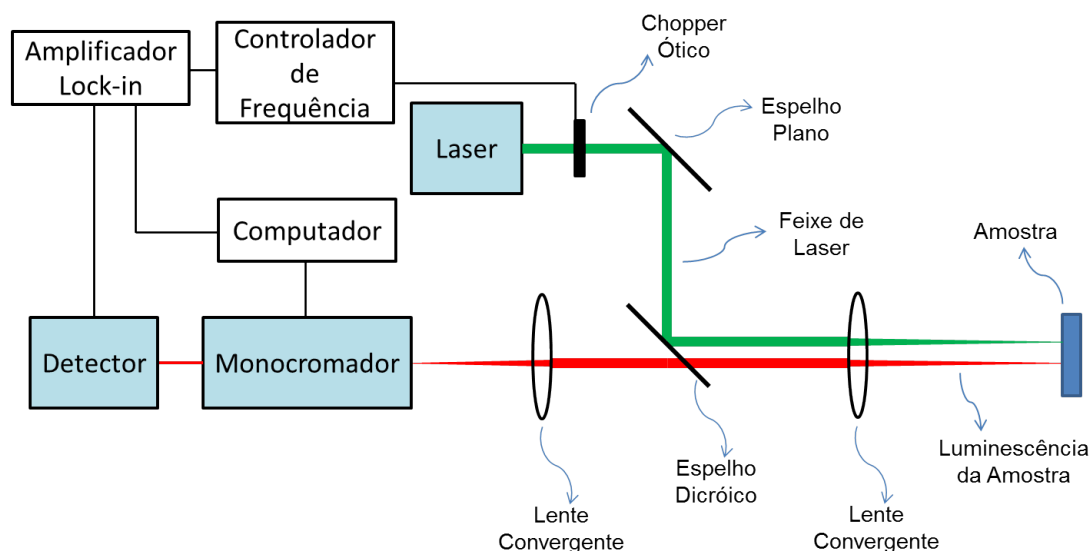


Figura A.6: Montagem do experimento de fotoluminescência na UFRJ.

Na Universidade de Lund as amostras são resfriadas em um criostato também de dedo frio mas por um sistema fechado de hélio líquido, permitindo atingir temperaturas de  $4K$ . Os nanofios são transferidos para substratos metalizados com ouro com ouro em toda a superfície e possuem um sistema de numeração que permite identificar individualmente os nanofios. O laser é irradiado na amostra através de um conjunto de espelhos e a fotoluminescência é coletada em uma câmera CCD. A câmera é capaz de analisar uma grande faixa de comprimentos de onda simultaneamente. A câmera conta com um sistema de abertura que permite selecionar a radiação proveniente de um único nanofio individual. A medida feita desta forma permite um estudo da homogeneidade dos crescimentos.

## A.4 Microscopia eletrônica

Um microscópio eletrônico é um tipo microscópio que utiliza um feixe de elétrons como fonte de iluminação. Como o comprimento de onda dos elétrons é muito menor que o dos fótons, seu poder de resolução é muito superior. Os tipos utilizados serão descritos a seguir.

### A.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os elétrons atingem a amostra e, na interação, perdem energia por diversos processos. Parte da energia é convertida na emissão de elétrons secundários, em elétrons retro espalhados de alta energia, emissão de luz e em raios-X (seção A.4.3), cada um destes processos é medido em diferentes sensores dentro de uma câmara de alto vácuo. Através da varredura da amostra com o feixe de elétrons, imagens são formadas através da variação dos sinais detectados de elétrons espalhados, permitindo um estudo da topografia da superfície.

Na aplicação nos nanofios as imagens de MEV foram utilizadas para projetar as trilhas dos contatos elétricos e para inspecioná-los (figuras 3.12(b) e 3.23(f)). Além das aplicações citadas, imagens como a da figura 3.23(g) foram usadas para medir a distância física entre os contatos elétricos nas medidas de resistividade a quatro fios (seção 4.2.1), de resistência de contato (seção 4.2.2), de efeito de campo (seção 4.2.3) e de efeito Hall (seção 4.2.4) .

### A.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em um microscópio JEOL 3000F com tensão de 300 kV. Dada a energia e o alto foco, o feixe de elétrons consegue atravessar os nanofios, permitindo um estudo da estrutura cristalina e análise das transições entre as fases zinc-blend e wurtizite.

### A.4.3 Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

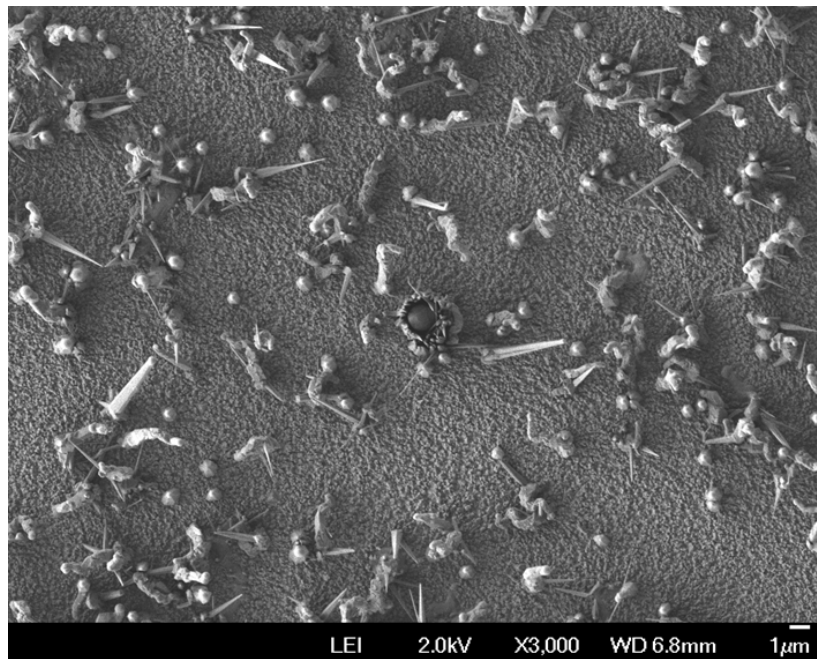
Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) consiste de uma técnica capaz de realizar análises químicas através dos raios-X emitidos por uma amostra na desaceleração de um feixe de elétrons. Como os raios-X apresentam raias características para cada elemento químico, é possível obter a composição atômica da amostra. Além disso, quando a medida é realizada dentro de um MET (como é o caso), o feixe pode ser altamente focalizado permitindo uma alta resolução espacial para determinar a composição ao longo do eixo de um nanofio.

Em nossas amostras, a medida permitiu a determinação da composição  $x$  nos nanofios de  $In_{1-x}Ga_xP$  dopados com  $TESn$  e  $H_2S$ , bem como a composição da partícula de ouro no topo dos nanofios.

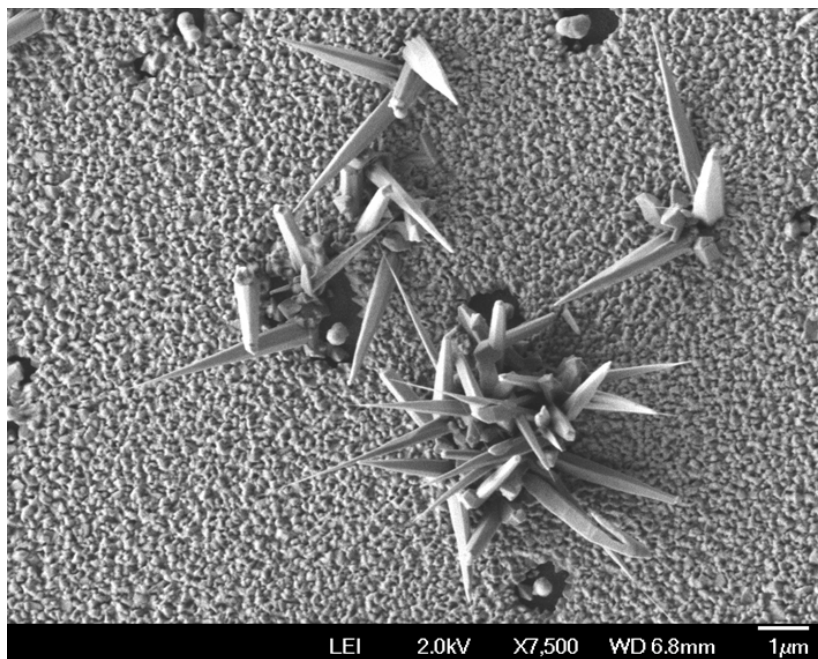
## Apêndice B

# Nanofios crescidos no reator do Brasil

Com o intuito de trazer o estudo em nanofios para o Brasil foram realizados crescimentos de teste no reator da PUC-Rio. Como não havia um equipamento de deposição de nanopartículas por nano impressão, os substratos de *InP* com orientação  $\langle 111 \rangle$  foram tratados com um colóide. Uma quantidade de  $20\mu\text{l}$  de colóide (partículas de  $200\text{nm}$ ) foi aplicado sobre um substrato de  $0,5\text{cm}^2$ , aproximadamente, e em seguida levado a uma placa de aquecimento a  $125^\circ$  até a evaporação completa da fase líquida. A amostra foi então levada ao reator para crescimento, sendo utilizada uma receita de *InP*. A análise por MEV foi realizada e os resultados são mostrados na figura B.1. As imagens mostram uma grande quantidade de defeitos no crescimento, dobramentos e alargamento da base, pois o processo não pode ser devidamente calibrado devido a problemas no reator e a uma dificuldade em agendar horários para utilizar o MEV no Brasil para continuar o estudo, que foi interrompido.



(a)



(b)

Figura B.1: Nanofios crescidos no reator de MOVPE da PUC-Rio utilizando nanopartículas na forma de um colóide.

# Apêndice C

## Tabela de correspondência para os nomes originais das amostras

Neste apêndice faremos a referência entre os nomes das amostras utilizados nesta tese com seus nomes originais. A tabela C.1 corresponde às amostras para o estudo de dopagem  $Sn$  e  $S$  e a tabela C.2, aos diodos túnel.

Nome da amostra	Nome original	Descrição
DopSn1	Ax9406	$\chi_{TESn} = 0$
DopSn2	Ax9407	$\chi_{TESn} = 3,0 \times 10^{-6}$
DopSn3	Ax9753	cópia da Ax9407
DopSn4	Ax9754	$\chi_{TESn} = 7,3 \times 10^{-6}$
DopSn5	Ax9408	$\chi_{TESn} = 1,2 \times 10^{-5}$
DopSn6	Ax9755	$\chi_{TESn} = 1,8 \times 10^{-5}$
DopSn7	Ax9409	$\chi_{TESn} = 2,4 \times 10^{-5}$
DopSn8	Ax9412	$\chi_{TESn} = 4,0 \times 10^{-5}$
DopSn9	Ax9413	$\chi_{TESn} = 5,5 \times 10^{-5}$
DopS1	Ax9679	$\chi_{H_2S} = 0$
DopS2	Ax9678	$\chi_{H_2S} = 7,9 \times 10^{-8}$
DopS3	Ax9680	$\chi_{H_2S} = 2,1 \times 10^{-7}$
DopS4	Ax9681	$\chi_{H_2S} = 6,6 \times 10^{-7}$
DopS5	Ax9682	$\chi_{H_2S} = 1,3 \times 10^{-6}$
DopS6	Ax9683	$\chi_{H_2S} = 3,5 \times 10^{-6}$
DopS7	Ax9684	$\chi_{H_2S} = 8,3 \times 10^{-6}$
DopS8	Ax9685	$\chi_{H_2S} = 2,0 \times 10^{-5}$
DopS9	Ax9686	$\chi_{H_2S} = 3,1 \times 10^{-5}$

Tabela C.1: Relação entre os nomes utilizados para as amostras com os seus nomes originais. Esta tabela é referente às amostras para o estudo de dopagem com  $Sn$  e  $S$ .

Nome da amostra	Nome original	Descrição
DT1	Ax9904	$InP : Zn InGaP : Sn$
DT2	Ax9907	$InP : Sn InGaP : Zn$
DT3	Ax10005	$InP : Zn InGaP : S$
DT4	Ax10006	$InP : Sn InGaP : Zn$
DT5	Ax10157	$InP : Sn InGaP : Zn$
DT6	Ax10247	$InP : S InGaP : Zn$
DT7	Ax10162	$InP : S InGaP : Zn$
DT8	Ax10252	$InP : Zn InGaP : Sn$
DT9	Ax10050	$InP : Sn InGaP : Zn$

Tabela C.2: Relação entre os nomes utilizados para as amostras com os seus nomes originais. Esta tabela é referente às amostras para o estudo de diodos túnel.