

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Elen Poliani Arlindo Fuzari

ESTUDO DE MECANISMOS DE TRANSPORTE EM NANOFIOS DE ÓXIDO DE
ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO

ARARAQUARA

2014

Elen Poliani Arlindo Fuzari

ESTUDO DE MECANISMOS DE TRANSPORTE EM NANOFIOS DE ÓXIDO DE
ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi.

Araraquara

2014

Fuzari, Elen Poliani Arlindo.

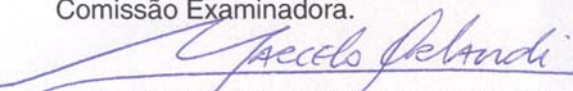
Estudo de mecanismos de transporte em nanofios de
óxido de índio dopado com estanho / Elen Poliani
Arlindo Fuzari, 2014
103 f. : il.


Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi


Tese (Doutorado - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ELEN POLIANI ARLINDO FUZARI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de junho do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro Central do Instituto de Química de Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Profa. Dra. MARIA APARECIDA Z BERTOCHI do(a) Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. ALEXANDRE JOSÉ DE CASTRO LANFREDI do(a) Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do Abc, Prof. Dr. ALEXANDRE REILY ROCHA do(a) Instituto de Física Teórica de São Paulo, Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ELEN POLIANI ARLINDO FUZARI, intitulada "Estudo de mecanismos de transporte em nanofios de óxido de índio dopado com estanho". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI


Profa. Dra. MARIA APARECIDA Z BERTOCHI


Prof. Dr. ALEXANDRE JOSÉ DE CASTRO LANFREDI


Prof. Dr. ALEXANDRE REILY ROCHA


Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

*"Dedico esta tese às quatro pessoas que
mais amo na vida. As quais devo minha
vida, meu caráter e minha felicidade.
José Luiz, Rosa, Marco e Junior"*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a meus pais, José Luiz e Rosa, por suportar os amargos da vida para tornar a minha mais doce. Por toda dedicação a nossa família, que tenho o maior orgulho de fazer parte. Agradeço pelas lições que me deixaram, devo a vocês tudo que sou. Acho impossível descrever com palavras tudo que vocês representam para mim, só gostaria que vocês fossem eternos, porque é impossível imaginar esse mundo sem vocês!

Ao meu irmão pela amizade, pelo carinho. Não canso de dizer que tenho tantas lembranças lindas da nossa infância, são tantos momentos especiais, que é impossível quantificar, as vezes irmã caçula, às vezes irmã mais velha. Só desejo que a vida te traga para mais perto de mim, e que possamos juntos envelhecer, sempre desfrutando dessa nossa linda amizade!

Ao meu marido, grande amor da minha vida, pelo amor a mim dedicado, pelo companheirismo, pela amizade e por ter trazido tanta felicidade para minha vida. Obrigada por fazer parte dessa trajetória e por me trazer tanta segurança. Obrigada pela torcida e por segurar as pontas nos momentos difíceis. A gente sempre brinca que só outro físico para aturar um físico, e acho que isso faz todo sentido, pois acho que não viveria sem poder falar de física em casa! Obrigada por compartilhar tantos sonhos comigo, no momento, acho que o único que resta é ficar bem velhinha do seu lado!!!

À minha cunhada, Gabriela, que considero minha irmã caçula. Obrigada pela amizade, pelos momentos de alegria e pelo apoio nos momentos difíceis. Obrigada por entrar nas nossas vidas e trazer junto essa família que tanto amo e que acabou se tornando uma família só. Paula e Sérgio, obrigada por tudo, espero preservar essa união e ainda desfrutar de muitos momentos alegres com todos vocês.

Seria injusto não agradecer esses seres que tanto amo, que trouxeram tanta alegria e paz para a minha vida: Eros e Jessi. E ainda geraram mais duas maluquinhas (Mel e Meg). Li uma vez que os cachorros morrem cedo pois já nascem sabendo amar de um jeito que levamos a vida inteira para aprender! Concordo plenamente!

À todos da minha família que torcem por mim, em especial aos meus avós: Rosinha, Custódia e Geraldo. Fica impossível citar todos os nomes e corro o risco de ser injusta com alguns, mas não posso deixar de citar os que mais ficaram do meu lado ao longo desses anos. Jaque, obrigada pela amizade, por me proporcionar tanta alegria convivendo com sua família, amo demais os seus filhos e espero viver ainda muitos momentos de alegria com vocês. Ao Rafa, que considero um irmão, e cultivo um carinho imenso e incondicional.

À Jose, ao Bruno, à Dona Carmem, ao Seu Gabriel e ao Gilberto pelo apoio, pela torcida e por me fazerem sentir parte da família.

Aos meus amigos de longa data, Carla, Juliano e Li, sei que mesmo distante posso sempre contar com vocês! Ju, me lembro de que quando passei no vestibular, você recortou em todos os jornais a lista e grifou meu nome. Obrigada por compartilhar dessa felicidade comigo. Contem sempre comigo!

Ao Tito, ao Carlos, ao Munhoz e ao Pedro (*in memoriam*), por serem um divisor de águas nas nossas vidas, obrigado por enxergarem em nós algo especial! E ainda por nos apresentarem à família linda de Piracicaba, saudades de vocês!

Ao Pandin, à Ester, ao Pedro, à Fernanda, ao Givaldo (*in memoriam*) e à Neusa (*in memoriam*) que me viram crescer e que fizeram parte de tantos momentos importantes das nossas vidas. Obrigada pela torcida!

À todos os amigos que fiz em Ilha Solteira durante a graduação e o mestrado pelos anos de convivência e pelas histórias engraçadas que tenho para contar pro resto da vida: Leane, Xandy, Cícero, Elton, Guilherme (Beavis), Augusto, Paty, Juliana Lucindo, Michael (Pirica), entre outros.

À todos os professores de Ilha Solteira, que são responsáveis pela minha formação, a quem terei eterna gratidão pelas lições de Física e de vida.

Aos amigos que fiz em Araraquara durante o doutorado: Ranilson, Euripedes, Fernando, Pedro, Anderson, Cibele, Tarek, Felipe, Thiago Sequinel. Em especial a Juliana de Sá (Ju) que com tantas coisas em comum a amizade aflorou naturalmente.

À Rose pelo apoio nos bastidores e principalmente por ter tanto carinho e cuidar de mim como se fosse sua filha.

Aos professores do Instituto de Química, em especial ao Prof. Dr. Mário e à Profa. Dra. Zaghete.

Aos meus vizinhos, Hitome, Rogério, Ayumi e Tiemi que me adotaram como alguém da família no período que fiquei em Araraquara.

Ao Prof. Dr. Flávio Plentz, por ceder o espaço para preparação dos dispositivos, sem o qual este trabalho não seria possível. Ao Professor Prof. Dr. Geraldo Mathias, pelo auxílio nas medidas elétricas. Admiro imensamente esses dois profissionais, obrigada por me fazerem me sentir em casa.

À todo pessoal de BH que tão bem me acolheu nos laboratórios. Em especial ao Pádua pelo auxílio na sala limpa e ao Emilson pela ajuda nas medidas e as discussões em geral.

À Lunara e à Valdite por me acolherem tão bem em BH, pelas "gordices", pela torcida, pela amizade que construímos. Tenho um carinho imenso por vocês duas. É impossível agradecer tudo que vocês fizeram por mim, sou muito abençoada por ter encontrado pessoas tão especiais. Contem comigo sempre!

Aos professores do curso de Física do Campus do Araguaia - UFMT, pelo apoio, pela amizade e pelos momentos de descontração.

Aos amigos em geral de Barra do Garças, que tão bem me acolheram, pela torcida, incentivo e pelos bons momentos. Ao Instituto de Ciências Exatas por cederem alguns afastamentos para que a finalização desse trabalho fosse possível.

Aos meus alunos do laboratório por me proporcionarem novas experiências nessa nova fase da minha vida. Aos meus alunos da graduação por serem flexíveis nas reposições das aulas quando precisei me ausentar.

Ao Prof. Dr. Marcelo Orlandi pela orientação e pela amizade. Obrigada pela oportunidade e espero que nossa parceria não se encerre com a finalização desse trabalho.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições para a melhoria do trabalho.

Ao POSMAT pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelos auxílios para ir à BH fazer os dispositivos e as medidas. À Andressa por ser sempre tão prestativa e eficiente. À CAPES pelo auxílio financeiro.

O encerramento do doutorado é a finalização de um ciclo que iniciei em 2004 com o ingresso na graduação, já são mais de 10 anos de trajetória, nesse período tive a sorte de conhecer pessoas incríveis que com certeza foram fundamentais nesse processo. Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que esse momento fosse possível.

*"A mente que se abre a uma ideia jamais
voltará ao seu tamanho original. "*

Albert Einstein

RESUMO

Atualmente, grande atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento de uma nova classe de estruturas potencialmente importantes, os chamados nanofios monocristalinos baseados em óxidos, que podem tornar-se partes de dispositivos eletrônicos ou constituir-se como novos dispositivos completos, com propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas bem definidas e controláveis. Particularmente, estes nanofios podem apresentar características semicondutoras ou metálicas por construção tendo a dopagem como um parâmetro controlável durante o processo de crescimento. O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo dos mecanismos de transporte elétrico em nanofios de óxido de índio dopado com estanho - ITO. Para isto, primeiramente o material foi sintetizado e caracterizado estrutural e morfologicamente. Posteriormente foram preparados os dispositivos para a caracterização individual dos nanofios por meio de litografia óptica e, por fim, devidamente caracterizado eletricamente. A síntese resultou em nanofios de óxido de índio dopados com estanho crescidos pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS). A caracterização individual dos nanofios permitiu concluir que a maioria dos nanofios em uma grande faixa de temperatura possuem comportamento elétrico metálico, uma vez que a resistividade aumenta com o aumento da temperatura. As análises também indicaram que alguns nanofios apresentam transição metal-isolante e que essa transição aumenta com a diminuição da largura dos nanofios. Com os resultados obtidos a partir dos ajustes realizados com os modelos de transporte pode-se concluir que vários mecanismos são responsáveis pela condução nos nanofios de ITO, dependendo da largura e da concentração de portadores dos mesmos. Em relação aos modelos de transição metal isolante, alguns nanofios apresentam transição metal isolante de Mott e outros, transição metal isolante de Anderson. Os resultados com nanofios de largura distintas mostraram que entre 155 nm e 126 nm há uma mudança na dimensionalidade da condução de 3D para 1D.

Palavras chave: ITO. Nanofios. Mecanismos de Transporte Elétrico.

ABSTRACT

Nowadays, considerable attention has been devoted to the development of a new class of potentially important structures, called monocrystalline nanowires based on oxides, which may become parts of electronic devices or form themselves into complete new devices with mechanical, electronic and optical properties well defined and controllable. Particularly, these nanowires may have a metal or semiconductor construction, with the doping characteristics as a controllable parameter during the growth process. In the present work, the main objective is study the mechanisms of electrical transport in tin doped indium oxide nanowires - ITO. For this, firstly the material was synthesized, and structurally and morphologically characterized. Subsequently devices for individual characterization by optical lithography were prepared and, finally, characterized suitably electrically. The synthesis resulted in nanowires of tin doped indium oxide that grow-up by the mechanism of vapor-liquid - solid growth (VLS). The characterization of individual nanowires showed that the majority of nanowires in a wide temperature range have a metallic electrical behavior, since the resistivity increases with increasing temperature. The analysis also indicated that some nanowires presented metal-insulator transition, and this transition increases with decreasing width of the nanowires. With the results obtained from the settings made with the transport models can conclude that several mechanisms are responsible for conducting the ITO nanowires, depending on the width and the carrier concentration of the same. Regarding the insulator transition models, some nanowires have Mott insulator transition metal and other metal insulator transition Anderson. The results with nanowires of different width showed that width between 155 nm and 126 nm there is a change in the dimensionality of driving from 3D to 1D.

Key-words: ITO. Nanowires. Electrical Transport Mechanisms.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Sequência de espalhamentos com estado finais: (a) oposto ao inicial e (b) um outro qualquer. 26
- Figura 2: Densidade de estados em função da energia para U crescente. 32
- Figura 3: Representação da transição de Anderson, na qual com a desordem os níveis de energia ficam organizados de forma aleatória. 33
- Figura 4: Estrutura de bandas eletrônicas para sólidos a 0 K. 35
- Figura 5: Desenho esquemático da estrutura de banda de semicondutores: (a) não dopado, (b) dopado. As áreas cinza representam os estados ocupados. 37
- Figura 6: Desenho esquemático da estrutura cristalina do óxido de índio dopado com estanho. 38
- Figura 7: Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados projetadas por DFT para o In_2O_3 puro. 39
- Figura 8: Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados projetadas por DFT para o In_2O_3 dopado com Sn em uma proporção de 6,5%. 40
- Figura 9: Desenho esquemático do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS). 43
- Figura 10: Imagens in situ de MET durante o processo de crescimento de nanofios de Ge. 43
- Figura 11: Ilustração da configuração utilizada no forno tipo tubular com o respectivo mapa da temperatura em função da posição no tubo de alumina utilizado nas sínteses. 46

Figura 12:	Desenho esquemático com a etapas da fotolitografia: a) substrato com nanofios depositados, b) foto-resiste depositado sobre o substrato com os nanofios, c) exposição do substrato ao laser nas áreas determinadas pelo desenho carregado na Laser Writer, d) substrato após a revelação, e) evaporação de Cr/Au e f) substrato após o processo de lif-off, resulta apenas nos nanofios com os contatos previamente desenhados.	49
Figura 13:	Resultado da litografia	50
Figura 14:	Esquema de um FET de um único nanofio.	51
Figura 15:	Difratograma de raios X do material obtido na síntese.	52
Figura 16:	Material obtido na síntese: a) nas paredes do tubo de alumina; b) após coletado.	53
Figura 17:	Imagens de MEV do material obtido na síntese	54
Figura 18:	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para o material obtido na síntese.	55
Figura 19:	Espectro de EDX: a) para o nanofio e b) para a esfera presente em sua extremidade.	56
Figura 20:	Espectro de UV-Vis para o material obtido na síntese	57
Figura 21:	Determinação do gap óptico para o material obtido na síntese.	57
Figura 22:	Exemplos de problemas enfrentados no processo de litografia.	58
Figura 23:	Imagem de MEV de um nanofio rompido durante as medidas elétricas.	59
Figura 24:	Imagem de MEV de um nanofio com os contatos elétricos feitos por litografia.	59
Figura 25:	Curvas IxV para um nanofio de ITO em diferentes temperaturas.	60
Figura 26:	Curvas IxV a temperaturas de 4,6 e 300 K com diferentes	61

voltagens de *gate* aplicada.

Figura 27:	Resistividade em função da temperatura para diferentes nanofios de ITO.	62
Figura 28:	Espectro de EDX para diferentes nanofios de ITO.	64
Figura 29:	Temperatura de transição metal isolante (T_c) em função da largura dos nanofios.	66
Figura 30:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #1 com o respectivo ajuste	68
Figura 31:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #2 com o respectivo ajuste	69
Figura 32:	Resistência elétrica em função do campo magnético.	70
Figura 33:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #4 com os respectivos ajustes.	71
Figura 34:	Comparação entre a condução 3D e 1D no regime de VRH.	72
Figura 35:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #7 com os respectivos ajustes.	73
Figura 36:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #8 com os respectivos ajustes.	74
Figura 37:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #9 com os respectivos ajustes.	75
Figura 38:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #3 com os respectivos ajustes.	76
Figura 39:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #5 com os respectivos ajustes.	77
Figura 40:	Resistividade em função da temperatura para o nanofio #6 com os respectivos ajustes.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Temperatura de transição metal isolante em função da largura dos nanofios.	64
Tabela 2:	Densidade de portadores para cada nanofio estudado.	66
Tabela 3:	Mecanismos de transporte presentes em cada nanofio estudado.	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Condutividade elétrica nos sólidos	19
2.1.1	<i>Aspectos gerais da condutividade elétrica</i>	19
2.2	Mecanismos de transporte elétrico	21
2.2.1	<i>Interação elétron-fônon</i>	21
2.2.2	<i>Interação elétron-elétron</i>	23
2.2.3	<i>Localização fraca</i>	25
2.2.4	<i>Ativação térmica e Hopping</i>	27
2.3	Transição Metal Isolante	31
2.4	Óxidos Transparentes Condutores – TCOs	34
2.4.1	<i>Materiais condutores, semicondutores e isolantes</i>	34
2.4.2	<i>Propriedades dos TCOs</i>	36
2.4.3	<i>Óxido de índio dopado com estanho – Sistema ITO</i>	38
2.5	Materiais nanoestruturados unidimensionais	41
2.6	Mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido – VLS	42
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1	Síntese dos nanofios	45

3.2	Caracterização do material obtido na síntese	46
3.3	Confecção dos eletrodos por litografia óptica	48
3.4	Caracterização individual dos nanofios	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Caracterização do material obtido na síntese	52
4.2	Dificuldades na confecção dos dispositivos	57
4.3	Caracterização individual	60
4.3.1	<i>Curvas IxV em diferentes temperaturas</i>	60
4.3.2	<i>Resistividade em função da temperatura</i>	61
4.3.3	<i>Mecanismos de transporte elétrico para os nanofios com $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$</i>	67
4.3.4	<i>Mecanismos de transporte elétrico para os nanofios com $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$</i>	75
4.3.5	<i>Transição metal isolante</i>	79
5	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICE A - Parâmetros ajustados para cada mecanismo de transporte	95

1 INTRODUÇÃO

A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991 (1) impulsionou a síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais devido às suas propriedades mecânicas, químicas e elétricas (2). Desde então nanoestruturas de diversas morfologias como fios, agulhas, varas, fitas, entre outras, foram sintetizadas (3, 4).

Atualmente, grande atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento de uma nova classe de estruturas potencialmente importantes – os chamados nanofios monocristalinos baseados em óxidos semicondutores (ZnO, CdO, Ga₂O₃, PbO₂, SnO₂, entre outros) – que podem tornar-se partes de dispositivos eletrônicos ou constituir-se em novos dispositivos completos, com propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas bem definidas e controláveis (5). Particularmente, estes nanofios podem apresentar características semicondutoras ou metálicas por construção tendo a dopagem como um parâmetro controlável durante o processo de crescimento (6, 7, 8, 9).

Trabalhos recentes têm mostrado algumas propriedades e aplicações importantes para este tipo de material: são capazes de suportar altas densidades de corrente, podem ser usados como elementos ativos em transistores de efeito de campo, apresentam alta sensibilidade à presença de determinados gases, podem ser usados como eletrodos transparentes, eletrodos para células combustíveis e células solares, entre outros (10,11,12, 13).

Em grande parte desses estudos, os nanofios não são intencionalmente dopados, e os portadores são normalmente gerados por defeitos estruturais, como por exemplo, vacâncias de oxigênio. Como resultado, os dispositivos tornam-se semicondutores de *band gap* largo e seu desempenho é influenciado pelo ambiente. Por outro lado, a dopagem intencional pode modificar significativamente as propriedades do dispositivo e possibilitar novas aplicações. O óxido de índio dopado com estanho (ITO), devido a sua alta condutividade e alta transmitância na região do espectro visível, tornou-se, de longe, o mais importante óxido condutor transparente. Filmes finos deste sistema vêm sendo utilizados como eletrodos transparentes, sensores de gás, heterojunções em células solares, entre outras aplicações (14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22).

A capacidade de obter nanofios de ITO altamente transparentes e altamente condutores pode aumentar potencialmente ainda mais o desempenho de tais dispositivos. Além disso, os nanofios de ITO altamente condutores podem também ser usados como interconexões em dispositivos integrados em escala nanométrica, entretanto para que sejam utilizados para tais finalidades suas propriedades de transporte precisam ser bem compreendidas (22).

Variando desde dezenas de micrometros até dezenas de nanômetros, os nanofios têm entre outras propriedades, dimensões espaciais que os fazem atrativos do ponto de vista da Física fundamental: apresentam seção transversal retangular ou quadrada, (distintamente dos nanotubos de carbono com seção transversal cilíndrica) que os torna sistemas únicos para estudos de fenômenos de transporte em baixas dimensões. Sua anisotropia espacial pode ser usada como ferramenta para estudar interações mecânico-quânticas, responsáveis pelas características macroscópicas observadas.

Mesmo com as propriedades diferenciadas que podem ser investigadas nestes materiais nanoestruturados, um dos grandes problemas no estudo e na construção de dispositivos com nanofitas e nanofios é a necessária tecnologia para a implementação de contatos elétricos. As técnicas que estão disponíveis atualmente para a integração de um dispositivo são baseadas em técnicas de litografia óptica e eletrônica, usadas em processamento de semicondutores. O estudo de propriedades como resistência específica de contatos, ou o controle na formação de contatos ôhmicos ou bloqueantes é ainda um desafio para este tipo de material (6, 7, 8, 9, 23).

Desta forma este trabalho tem como objetivo principal o estudo dos mecanismos de transporte elétrico responsáveis pela condução em nanofios de óxido de índio dopado com estanho. Para isto, primeiramente o material foi sintetizado e caracterizado estrutural e morfológicamente. Posteriormente foram preparados os dispositivos para a caracterização individual por meio de litografia óptica e, por fim, devidamente caracterizado eletricamente.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão a respeito da teoria de condução em sólidos, os principais mecanismos de transporte dentre estes: interação elétron-fônon interação elétron-elétron, localização fraca, os mecanismos de *hopping* e a ativação térmica. Posteriormente são apresentadas as principais teorias a respeito de transição metal isolante e suas causas. Em seguida, as definições e

características dos óxidos transparentes e condutores, dando destaque ao sistema ITO. Na sequência os resultados reportados na literatura para a síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais e um dos mecanismos de crescimento a partir do qual estes materiais podem crescer – vapor-líquido-sólido (VLS).

No capítulo 3 é apresentado o procedimento experimental utilizado na síntese dos nanofios, e na caracterização do material obtido na síntese, a metodologia para a confecção dos eletrodos por litografia óptica e, por fim, a descrição dos procedimentos utilizados para a caracterização individual dos nanofios.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na síntese dos nanofios e os mecanismos de transporte predominantes para cada nanofio estudado. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Condutividade elétrica nos sólidos

2.1.1 Aspectos gerais da condutividade elétrica

A descoberta do elétron de 1897 por J. J. Thomson causou impacto imediato nas teorias da época sobre a estrutura da matéria e sugeriu um mecanismo, aparentemente óbvio, para a condução dos metais. Em 1900, Drude desenvolveu sua teoria sobre a condução elétrica e térmica dos metais, aplicando a teoria cinética dos gases a um metal. Esta teoria trata as moléculas de um gás como esferas sólidas idênticas, que se movimentam em linha reta até colidirem umas nas outras. Baseia-se na hipótese de que o tempo gasto em uma colisão é desprezível, e com exceção das forças que momentaneamente agem na colisão, nenhuma outra força parece agir entre as partículas. De forma simplificada, Drude considerou um metal como um gás de elétrons livres, de forma que quando os átomos dos elementos metálicos se unem para formar o metal, os elétrons de valência, fracamente ligados aos átomos, desligam-se e passam a se movimentar livremente através do metal, enquanto os íons positivos mantêm-se relativamente fixos, formando uma rede cristalina. O metal é visualizado como um arranjo tridimensional regular de átomos ou íons com um grande número de elétrons livres para se moverem por todo o seu volume, como um gás (24, 25).

A lei de Ohm, afirma que a densidade de corrente (\vec{J}) e o campo elétrico aplicado em um metal, à temperatura constante, estão relacionados por um fator de proporcionalidade denominado condutividade elétrica σ .

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.1)$$

O modelo de Drude descreve o processo da condução elétrica nos metais satisfazendo a relação estabelecida pela lei de Ohm e fornece uma estimativa do

valor da condutividade em termos de propriedades intrínsecas dos metais. De acordo com o modelo, os elétrons livres em um metal devem se movimentar aleatoriamente, com uma velocidade média igual a zero, como as moléculas de um gás ideal. Uma corrente elétrica líquida surge somente quando um campo elétrico é aplicado numa dada direção, caracterizando assim uma velocidade de deriva (24, 26).

Apesar do grande avanço alcançado com o modelo de Drude com a descrição microscópica da condução nos metais e as relações entre sua condutividade elétrica e sua condutividade térmica, este modelo não era suficiente para explicar algumas propriedades eletrônicas dos materiais, como por exemplo, a relação entre a condutividade elétrica e a temperatura. Tais inconsistências do modelo encontram-se no uso da mecânica estatística clássica para a descrição do comportamento do gás de elétrons.

Sommerfeld foi o primeiro a considerar as propriedades quânticas dos elétrons em um metal utilizando a premissa de que os sólidos são constituídos por um arranjo periódico de átomos e livres de quaisquer fontes de espalhamento eletrônico. Este novo modelo apesar de ser bem mais robusto que seu antecessor, também não foi capaz de explicar as diferenças entre condutores, semicondutores e isolantes.

Para explicar tais comportamentos foi necessário um tratamento puramente quântico considerando que os elétrons sofrem influência de um potencial periódico fraco devido a rede cristalina, ou seja, são quase livres (24, 25, 27).

Usando essas considerações, Bloch assumiu que os elétrons se movimentam sob a ação de um potencial periódico unidimensional e demonstrou que a função de onda do elétron em um autoestado de energia em uma rede periódica perfeita tem a forma do produto de uma onda plana por uma função periódica, com o período da rede, concluindo que o elétron poderia se mover livremente através da rede perfeita, em pleno acordo com o modelo semiclássico de Sommerfeld, resultando em uma condutividade infinita. Portanto, a condutividade finita observada experimentalmente só poderia ser resultado de imperfeições do cristal (24, 27).

As conclusões de Bloch são consistentes, já que na prática a periodicidade perfeita nunca é observada, devido a presença de impurezas, defeitos no cristal, vibrações elásticas da rede (fônons), entre outros, gerando mecanismos de espalhamento eletrônico. Sob ação de um campo elétrico aplicado, as perturbações

na regularidade da rede fazem com que os elétrons permaneçam como ondas planas por um intervalo de tempo (entre colisões) até que sejam espalhados por algum defeito para um outro estado com energia e momento diferentes. As fontes de espalhamento eletrônico nesse caso não são independentes entre si porque a taxa com que um elétron participa dos processos de espalhamento no material depende da sua configuração eletrônica. Assim, a cada novo evento de espalhamento, é preciso definir novas funções de ocupação dos elétrons dentro dos níveis eletrônicos (28).

Os tipos de espalhamento que os elétrons podem sofrer dependem fortemente dos tipos de centros espalhadores presentes no material: podem ser estáticos como um átomo dopante inserido na rede, ou as bordas do material, ou dinâmicos como fônons e outros elétrons que atuam como fontes de espalhamento inelástico.

2.2 Mecanismos de transporte elétrico

2.2.1 Interação elétron-fônon

A interação elétron-fônon, originada da interação entre elétrons de condução de um metal e os fônons da rede, representa um dos principais canais de resistividade elétrica nos metais comuns.

A movimentação dos íons em torno de suas posições de equilíbrio devido à agitação térmica da rede cristalina, introduz uma desordem que quebra a sua periodicidade, resultando em uma perturbação da energia de toda a rede cristalina uma vez que o fônon distorce a rede movendo os íons em torno de suas posições de equilíbrio. Quando isso acontece, o potencial cristalino que antes era periódico tem que ser definido como uma soma de contribuições dos deslocamentos individuais de todos os íons da rede. Essa deformação afeta a distribuição eletrônica fazendo com que os elétrons sejam espalhados toda vez que houver um acoplamento entre elétrons e fônons no cristal. Definindo a probabilidade de transição associada ao espalhamento de um elétron devido à presença de um fônon chega-se a conclusão que para que a transição ocorra o momento deve ser conservado, portanto, um

elétron só pode ser espalhado se um fônon for emitido ou absorvido, caracterizando assim um processo de espalhamento inelástico entre elétron e fônon. Sendo interação elétron-fônon de natureza inelástica, é possível concluir que altera significativamente o processo de condução eletrônica uma vez que há troca de energia entre elétrons e fônons no material (24, 28, 29).

Em um metal a resistividade elétrica resulta principalmente da interação elétron-fônon. Utilizando o modelo de Debye que descreve fônons como excitações independentes em um dado material, Grüneisen mostrou que a resistividade da maioria dos metais pode ser dada por uma função universal da temperatura.

Para altas temperaturas, $T \gg \theta_D$, sendo θ_D uma temperatura característica de cada material chamada de temperatura de Debye, todos os modos normais de vibração são excitados de modo que a resistividade pode ser aproximada para $\rho \propto T$, ou seja, neste intervalo a resistividade aumenta linearmente com a temperatura (24).

Em baixas temperaturas $T \ll \theta_D$, somente vibrações com baixas energias devem existir no cristal. Como resultado, os elétrons deverão ser espalhados em pequenos ângulos, ou seja, com baixa eficiência de espalhamento. Desta forma a resistividade será proporcional a T^5 . Esta dependência da resistividade neste intervalo é consequência da combinação de vários fatores: para uma temperatura bem abaixo da temperatura de Debye a razão líquida de espalhamento elétron-fônon decai com T^3 e nestas condições o espalhamento de fônons é predominantemente elástico e a variação da energia é pequena, isso introduz um fator final de T^2 para a resistividade. Como efeito final, a dependência da resistividade em função da temperatura será proporcional a T^5 (24).

De forma geral a resistividade como uma função da temperatura nos metais pode ser explicada pela teoria de transporte de Boltzmann utilizando a equação Bloch-Grüneisen:

$$\rho(T) = \rho_0 + \beta T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.2)$$

sendo ρ_0 a resistividade residual devido a defeitos de dispersão e essencialmente independente da temperatura, β é uma constante (30, 31).

2.2.2 Interação elétron-elétron

A interação elétron-elétron é um dos principais tipos de processos de espalhamento eletrônico, entretanto tem um papel relativamente pequeno na teoria da condução em sólidos, uma vez que em altas temperaturas é muito menos intensa do que o espalhamento por vibrações térmicas da rede e, em baixas temperaturas, exceto em cristais de excepcional pureza e perfeição, é dominado pelo espalhamento de impurezas ou defeitos (24).

Este mecanismo ocorre entre portadores de carga (elétrons ou buracos) quando a concentração destes portadores no material é alta, como em metais e em semicondutores altamente dopados. Sendo assim torna-se impossível desprezar a interação entre elétrons porque flutuações de densidade dentro da nuvem eletrônica perturbam elétrons distribuídos ao longo do cristal como consequência do caráter de longo alcance da interação coulômbica. Em geral, o gás de elétrons tenta equilibrar essa flutuação do potencial redistribuindo toda a energia no sistema de forma que os elétrons de condução sentem esse novo potencial estabelecido (blindagem). Como consequência, a interação entre elétrons e o novo *background* de energia criado pela blindagem deve ser de curto alcance (24, 25).

O potencial de Coulomb é do tipo e^2 / r para qualquer dimensionalidade, em três dimensões a transformada de Fourier para este potencial é dado pela equação (2.3). Para baixa dimensionalidade a transformada de Fourier do potencial descreve a interação para partícula localizadas em um plano (2D) ou em uma linha (1D), como segue as equações abaixo (32, 33):

$$V_0(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (3D) \quad (2.3)$$

$$V_0(q) = \frac{4\pi e^2}{|q|} \quad (2D) \quad (2.4)$$

$$V_0(q) = e^2 \ln \frac{1}{q^2 r^2} \quad (1D) \quad (2.5)$$

Pelo potencial de Coulomb para a blindagem nota-se a dependência com a dimensionalidade do sistema, de forma que a condutividade devido a interação efetiva elétron-elétron também dependerá da mesma. A transição para menor dimensionalidade ocorre quando a dimensão do sistema é menor do que q_c^{-1} , onde q_c é o valor característico da transferência de momento. Para a interação elétron-elétron em um condutor fracamente desordenado, q_c^{-1} é da ordem de 1 - 10 μm na temperatura do hélio líquido (32).

Sendo assim a correção para a condutividade devido a interação elétron-elétron em função da temperatura é dada por (33, 34, 35, 36):

$$\delta\sigma_d(T) = \frac{e^2}{4\pi\hbar} \left(\frac{4}{d} + \frac{3}{2} \lambda_\sigma \right) \left(\frac{T}{\hbar D} \right)^{\frac{d}{2}-1} \times \begin{cases} 0.915 \rightarrow d = 3 \\ \ln \frac{T\tau}{\hbar} \rightarrow d = 2 \\ -4.91 \rightarrow d = 1 \end{cases} \quad (2.6)$$

onde λ_σ é uma quantidade que depende do fator de blindagem F e D é o coeficiente de difusão.

Conseqüentemente teremos a seguinte proporcionalidade para a resistividade e temperatura:

$$\rho_{3D} \propto T^{-1/2} \quad (2.7)$$

$$\rho_{2D} \propto \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.8)$$

$$\rho_{1D} \propto T^{1/2} \quad (2.9)$$

Com estas relações é possível determinar se a condução de um sistema ocorre via 3D, 2D ou 1D.

2.2.3 Localização fraca

A introdução de dopantes ou a redução na dimensionalidade de sistemas podem gerar defeitos na rede. Na presença de defeitos, as funções de onda dos elétrons podem sofrer interferência, de forma que esse efeito de interferência quântica dá origem ao fenômeno de localização fraca em baixas temperaturas. Esse fenômeno foi primeiramente explicado por Anderson que mostrou que elétrons não interagentes em um sistema, têm autoestados estendidos ou localizados dependendo do grau de desordem (37, 38).

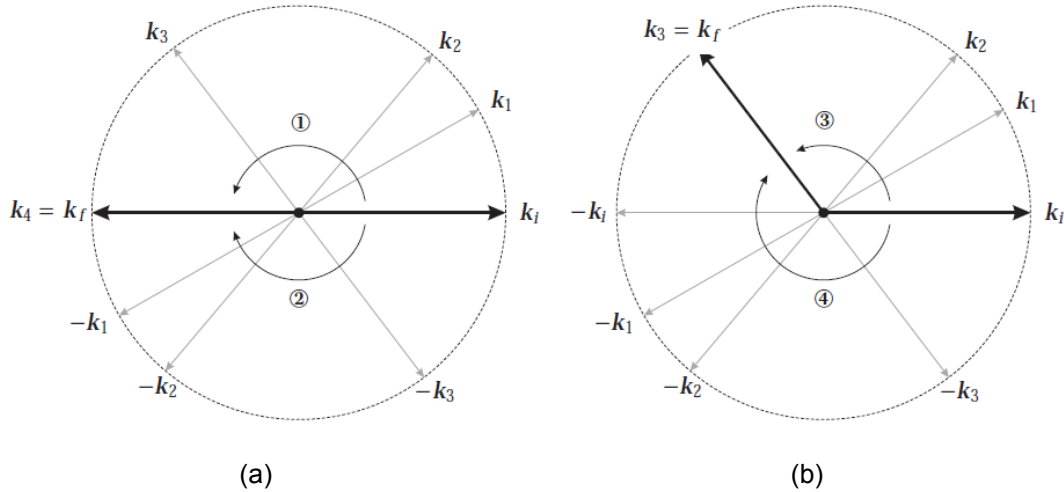
A localização fraca resulta do processo de interferência construtiva entre ondas eletrônicas quando sujeitas a espalhamentos elásticos. Durante um processo de n espalhamentos elásticos, desde $|k_i\rangle$ até $|k_f\rangle$, o elétron troca de momento com os agentes espalhadores, passando por vários estados de momento $k_i \rightarrow k_1 \rightarrow k_2 \rightarrow \dots \rightarrow k_n = k_f$. A probabilidade desse elétron terminar em um estado $|k_f\rangle$ qualquer é a mesma, exceto se $k_f = -k_i$, na qual existe uma outra sequência exatamente oposta que pode ocorrer $k_i \rightarrow -k_n \rightarrow -k_{n-1} \rightarrow \dots \rightarrow -k_1 = k_f = -k_i$.

Como as trocas de momento são simétricas, as mudanças de fase nesses dois processos são idênticas e a amplitude do estado final em cada processo será a mesma. Desta forma, as probabilidades de ambos processos ocorrerem são iguais, o que não ocorre com outro estado final diferente de $-k_i$, e portanto, a probabilidade desses processos acontecerem aos pares é o dobro de qualquer outro, de forma que esta tendência de sempre retornar mantém o elétron parcialmente localizado, de forma que a resistência elétrica será maior do que a prevista pela teoria de Drude (39, 40).

A Figura 1 ilustra duas sequências de espalhamento: um com o estado final sendo oposto ao inicial e um outro qualquer. No primeiro, ambos processos (1 e 2) ocorrem por meio de quatro espalhamentos elásticos, de forma que ambos possuem a mesma diferença de fase. No outro caso, há três espalhamentos elásticos no processo (3) e cinco no processo (4), havendo portanto, uma diferença de fase entre as duas funções de onda. Para temperaturas maiores, os espalhamentos tornam-se parcialmente inelásticos, de forma que as diferenças de fase são alteradas,

consequentemente o espalhamento torna-se incoerente e a localização fraca é destruída (39).

Figura 1: Sequência de espalhamentos com estados finais: (a) oposto ao inicial e (b) um outro qualquer.



Fonte: Adaptada da referência (39).

Como já discutimos esse efeito de localização aumenta a resistência do sistema e também depende da sua dimensionalidade, de forma que a condutividade em um sistema sujeito a localização fraca é dada por:

$$\sigma_{3D}(T) = \sigma_0 + \frac{e^2}{\hbar\pi^3} \frac{1}{a} T^{p/2} \quad (2.10)$$

$$\sigma_{2D}(T) = \sigma_0 + \frac{p}{2} \frac{e^2}{\hbar\pi^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.11)$$

$$\sigma_{1D}(T) = \sigma_0 - \frac{ae^2}{\hbar\pi} T^{-p/2} \quad (2.12)$$

Sendo σ_0 a condutividade residual e p o valor que determina o mecanismo de espalhamento (35, 36, 41).

Pelas equações acima é possível observar que o comportamento da condutividade (ou resistividade) em função da temperatura são similares para a interação elétron-elétron e para a localização fraca, entretanto é possível encontrar o mecanismo predominante em um dado sistema com a aplicação de um campo

magnético externo, uma vez que apenas a localização fraca é sensível ao campo magnético.

A aplicação do campo magnético deve agir curvando as trajetórias das ondas eletrônicas devido à força de Lorentz de forma que se dois elétrons movem-se um em direção ao outro, eles são desviados pelo campo em direções opostas alterando as trajetórias, assim a tendência de retornar desaparece e a localização é quebrada. Portanto, aplicando-se um campo magnético é possível distinguir em um sistema a interação elétron-elétron da localização fraca (28, 35, 39).

Trabalhos para o sistema ITO mostram que a quebra de localização fraca é alcançada com campos magnéticos de no máximo 2 T e temperatura máxima entre 5 e 10 K. (42, 43, 44).

2.2.4 Ativação térmica e Hopping

Até agora vimos os mecanismos de condução em materiais condutores, porém nos materiais semicondutores existem outros mecanismos responsáveis pela condução. Em altas temperaturas o mecanismo predominante é a ativação térmica. A excitação dos portadores acontece devido ao aumento da energia térmica, que provoca um alargamento na função de distribuição dos portadores, possibilitando a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que aumenta a condutividade e conseqüentemente diminui a resistência elétrica do material. De forma que a resistividade em função da temperatura pode ser expressa por:

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (2.13)$$

sendo ρ_0 a resistividade residual, E_a a energia de ativação e k_B a constante de Boltzman.

Em menores temperaturas, a energia térmica não é mais suficiente para provocar a ativação térmica dos portadores diretamente para a banda de condução, nestas regiões a condução ocorre por saltos - *hopping* - e outros mecanismos são responsáveis pela condução. Esse salto pode ocorrer entre sítios mais próximos

(*Nearest Neighbor Hopping* - NNH) e entre vizinhos mais distantes (*Variable Range Hopping* - VRH) dependendo da faixa de temperatura.

Na região de temperatura imediatamente anterior ao mecanismo de ativação térmica, a condução ocorre por salto para sítios mais próximos - NNH. Este tipo de condução também necessita de uma energia de ativação, entretanto essa energia é muito menor do que a energia de ativação para a banda de condução por ativação térmica (45). Sendo assim a dependência da resistividade devido esse mecanismo em função da temperatura tem a mesma dependência do mecanismo anterior.

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(E_{NNH} / k_B T \right)} \quad (2.14)$$

sendo E_{NNH} a energia necessária do salto para um sítio mais próximo.

Em temperaturas mais baixas os portadores podem saltar distâncias maiores, além dos vizinhos mais próximos, desde que a diferença entre os sítios seja suficientemente pequena, sendo assim a condução passa a ser do tipo *hopping* de alcance variável (VRH). No mecanismo de condução VRH os elétrons saltam entre os níveis que estão próximos do nível de Fermi, independentemente da sua distribuição espacial. Portanto, a distância dos saltos não é constante como nos saltos para vizinhos mais próximos. O VRH ocorre normalmente apenas na região de temperatura em que a interação coulombica entre os portadores pode ser desprezada.

Mott (46) determinou que a resistividade em função da temperatura no mecanismo VRH é dada por:

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(T_M / T \right)^m} \quad (2.15)$$

sendo $T_M = (18/k_B N(E)\xi^3)$, onde $N(E)$ é a densidade de estado próximos ao nível de Fermi, ξ é o comprimento de localização do estado localizado e $m = 1/(1+d)$, sendo d a dimensão do sistema (37, 45, 46).

Para que a teoria de Mott seja válida o portador deve "saltar" a uma distância média $\bar{R}_{hop,Mott}$ consideravelmente maior tanto da distância dos sítios dos vizinhos mais próximos quanto do comprimento de localização ξ . Nas condições de Mott a distância média e a energia média entre os saltos são dados por (47, 48):

$$\bar{R}_{hop,Mott} = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (2.16)$$

$$\bar{W}_{hop,Mott} = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (2.17)$$

Das relações de Mott podemos extrair que a relação da resistividade em função da temperatura de acordo com a dimensionalidade do sistema para o mecanismo de condução VRH de Mott é dada por:

$$\rho_{M_{3D}} \propto e^{T^{-1/4}} \quad (2.18)$$

$$\rho_{M_{2D}} \propto e^{T^{-1/3}} \quad (2.19)$$

$$\rho_{M_{1D}} \propto e^{T^{-1/2}} \quad (2.20)$$

Para temperaturas ainda mais baixas, Efros-Shklovskii (49) considerou que as interações coulômbicas entre os estados localizados não podem mais serem desprezadas, desta forma a densidade de estados próximas ao nível de Fermi tende a zero dando origem a um *gap* de Coulomb, sendo a resistividade dada por:

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^m} \quad (2.21)$$

onde $T_{ES} = (2.8e^2 / k_B \epsilon \xi)$, ϵ é a constante dielétrica e m é dado agora por $m = 3/(3+d)$, sendo d a dimensionalidade do sistema (37, 49).

No mecanismo de VRH de Efros-Shklovskii a distância média e a energia média entre os saltos são dados por (47, 48):

$$\bar{R}_{hop,ES} = \frac{1}{4} \xi \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

$$\bar{W}_{hop,ES} = \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Desta forma a relação da resistividade em função da temperatura de acordo com a dimensionalidade do sistema, agora para o mecanismo de condução VRH de Efros-Shklovskii é dada por:

$$\rho_{ES_{3D}} \propto e^{T^{-1/2}} \quad (2.24)$$

$$\rho_{ES_{2D}} \propto e^{T^{-3/5}} \quad (2.25)$$

$$\rho_{ES_{1D}} \propto e^{T^{-3/4}} \quad (2.26)$$

Se esses dois mecanismos ocorrerem em um sistema, haverá uma região de temperatura em que ambos estarão presentes, ou seja, uma região de *crossover*, e nesta região podemos considerar que as energias médias dos saltos serão iguais. Sendo assim, igualando as equações (2.17) e (2.23), fazendo $T = T_{cross}$, tem-se que:

$$T_{cross} = 16 \frac{T_{ES}^2}{T_M} \quad (2.27)$$

Os valores de T_{ES} e T_M podem ser obtidos experimentalmente em curvas de resistividade x temperatura, permitindo a obtenção da temperatura de *crossover* entre os mecanismos VRH de Mott e VHR de Efros-Shklovskii. É importante

destacar que as equações da distância média e a energia média entre os saltos para ambos os mecanismos consideram que o sistema encontra-se próximo da transição metal isolante, que será apresentada em detalhes no próximo tópico, e sendo assim, a equação para encontrar a T_{cross} só tem validade nestas condições.

2.3 Transição Metal Isolante

No contexto de propriedades de transporte de sistemas no estado sólido, é comum diferenciar um metal de um isolante por meio da teoria de bandas. Essa teoria, que será discutida em detalhes no tópico seguinte, descreve o comportamento de um conjunto de átomos agrupados na formação de um sólido. Os níveis atômicos de energia, que são discretos, se sobrepõem formando bandas, ou seja, regiões de energias permitidas. As regiões entre bandas, que não possuem energias permitidas, são chamadas de *gaps*. Nesse contexto, um material é considerado metálico quando o nível de Fermi encontra-se dentro da banda, o que faz com que essa seja parcialmente preenchida e haja um contínuo de energia disponível para excitações, enquanto que nos isolantes, o nível de Fermi encontra-se entre as bandas, restringindo a mobilidade dos elétrons, que precisam transpor um *gap* para atingir novos estados permitidos de energia. Essa teoria aplica-se a grande parte dos casos, mas falha ao determinar a condutividade de certos materiais. Isso ocorre porque o caráter itinerante dos elétrons pode ser limitado por outros mecanismos não considerados na teoria de bandas. Vimos nos tópicos anteriores que a presença de interação entre os elétrons ou de desordem geram efeitos de localização nas funções de onda eletrônicas, que podem resultar em transições metal isolante (50, 51).

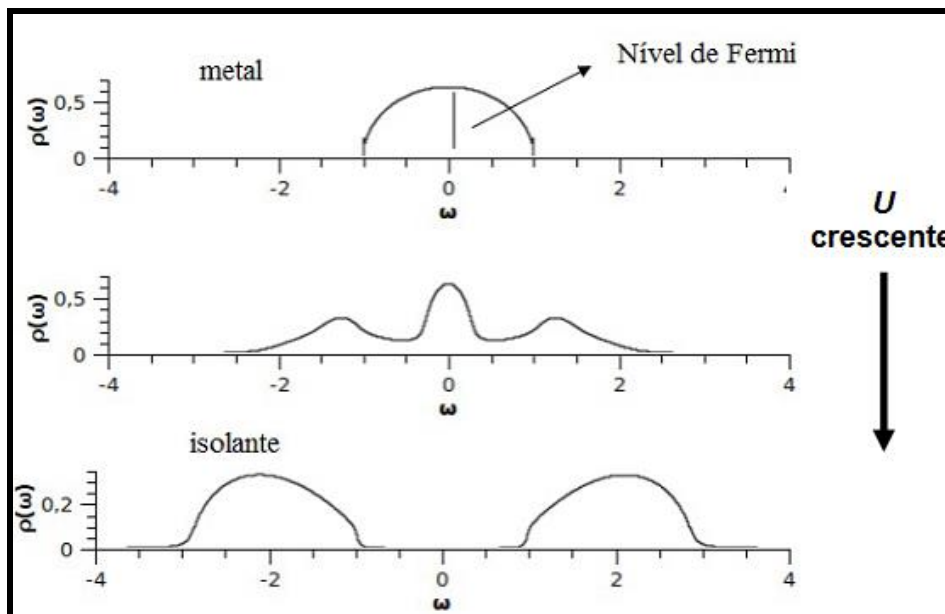
A transição metal isolante pode ser ativada basicamente pelo controle da largura de banda com a aplicação de pressão ou estresse mecânico no material (a pressão pode ser aplicada direta ou indiretamente induzida pela introdução de dopantes na rede), ou pelo controle da temperatura. A transição metal isolante ocorre quando os elétrons (portadores) deixam um estado localizado para um estado itinerante. De maneira geral esta transição pode ser explicada por dois modelos: a transição de Mott, que ocorre em sistemas com forte interação elétron-elétron, e a

transição de Anderson, no qual a transição metal isolante é causada pelo aumento da desordem do sistema.

Quando a energia de interação elétron-elétron é comparável ou dominante à energia cinética do sistema pode levar o mesmo a uma transição de Mott. A teoria de bandas não contempla a possibilidade das correlações entre os elétrons, pois considera a energia de interação elétron-elétron desprezível. O modelo mais simples que considera a competição entre essas energias é o modelo de Hubbard.

A Figura 2 apresenta a densidade de estados em função da energia neste modelo, sendo U a energia de interação elétron-elétron. Inicialmente temos uma densidade de estados metálica, na qual o nível de Fermi se encontra no centro da banda. À medida que a interação U aumenta, surge um *gap* no nível de Fermi, indicando que o material passou da fase metálica para a fase isolante, caracterizado como isolante de Mott. Sendo assim, a condição para a ocorrência de um isolante de Mott é que a energia U seja maior que a largura entre as bandas. Quando essa condição é satisfeita, a interação elétron-elétron, induz uma localização, desta forma os elétrons possuem estados localizados na fase isolante e estados estendidos na fase metálica (condutora), caracterizando uma transição do tipo delocalização-localização para os estados eletrônicos (51, 52).

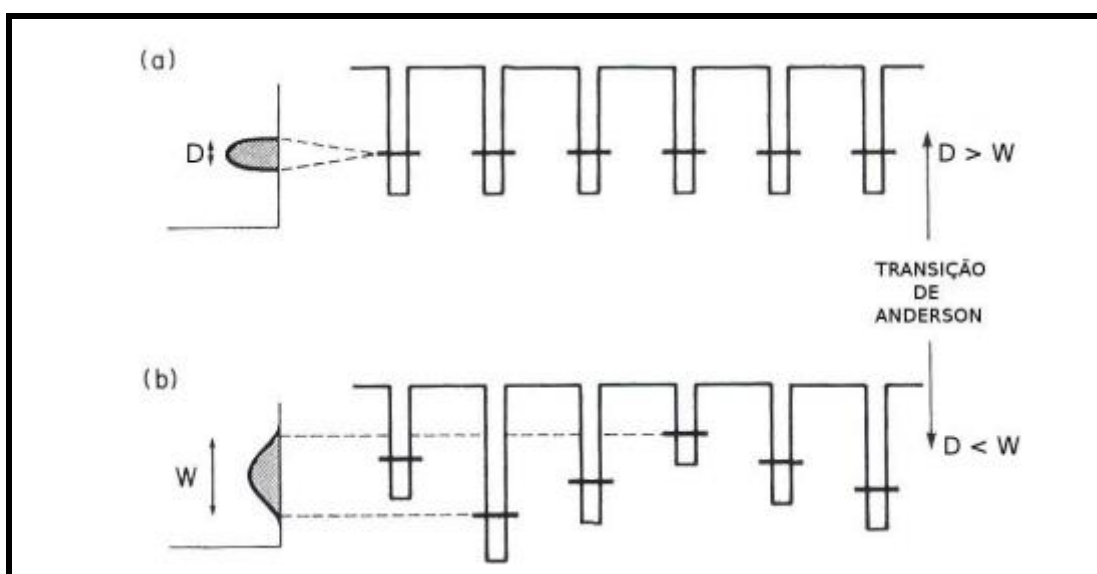
Figura 2: Densidade de estados em função da energia para U crescente.



Fonte: Adaptada da referência (51).

Em casos de elétrons não interagentes a transição metal isolante pode ocorrer na presença de desordem, este tipo de transição é conhecida como transição de Anderson. Neste caso a desordem origina estados localizados, de forma que o aumento da desordem provoca o aumento do surgimento desse tipo de estado, tornando o sistema isolante quando todos os estados se tornam localizados. Assim como no caso do isolante de Mott, o isolante de Anderson também tem uma origem física diferente do isolante de banda. A transição delocalização-localização ocorre devido a desordem dos níveis de energia, como ilustra a Figura 3. Quando a desordem é acrescentada, cada nível fica deslocado por uma energia aleatória, sendo W a largura da distribuição da desordem. Se $W < D$ os elétrons se movem com relativa facilidade de um sítio para outro, para $W > D$, as funções de onda eletrônicas se tornam localizadas. A localização começa pelas bordas das bandas, pois os elétrons com tais energias já possuem menor mobilidade, uma vez que há um menor número de vizinhos com energias próximas. O limite entre estados localizados e estado estendidos, conhecido como borda de mobilidade, se move para o centro da banda à medida que W aumenta, de forma que para $W \gg D$, todos os elétrons na banda tornam-se localizados e o material torna-se um isolante, apesar de não apresentar um *gap* (50, 51, 52).

Figura 3: Representação da transição de Anderson, na qual com a desordem os níveis de energia ficam organizados de forma aleatória.



Fonte: Retirada da referência (52).

Até agora, foi discutido somente os sistemas com elétrons interagentes ou com desordem separadamente, entretanto na prática muitos sistemas podem apresentar ambos processos simultaneamente, de forma que ambos contribuirão para o efeito de localização das funções de onda eletrônicas, neste caso, a transição metal isolante é do tipo Mott-Anderson, este tipo de transição é significativa quando a energia de interação elétron-elétron é comparável à desordem do sistema, entretanto de maneira geral, um mecanismo é sempre predominante sobre o outro e na prática pode-se considerar apenas o predominante como existente, o que obviamente não significa que o mesmo é o único mecanismo presente no sistema (50, 51, 52).

2.4 Óxidos Transparentes Condutores - TCOs

2.4.1 Materiais condutores, semicondutores e isolantes

Como mencionado no tópico anterior, o modelo mais comumente utilizado para explicar o comportamento dos materiais condutores, semicondutores e isolantes é o modelo de bandas.

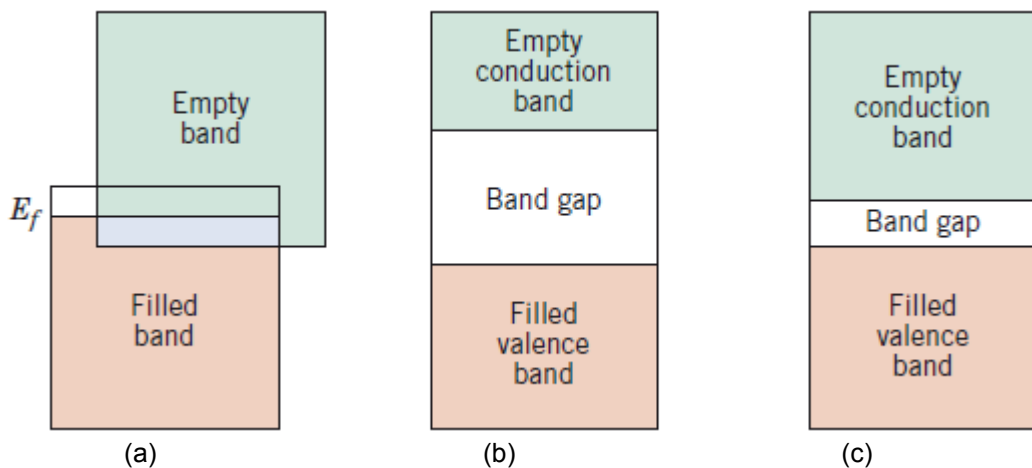
Um sólido pode ser considerado um grande número de átomos inicialmente separados entre si, que são subsequentemente trazidos ao contato mútuo e ligados para formar um arranjo atômico ordenado - material cristalino. Em distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo é independente de todos os outros e terá níveis de energia atômicos e configurações eletrônicas como se estivesse isolado. Entretanto, à medida que os átomos atingem estreita proximidade, elétrons recebem ações ou são perturbados, pelos elétrons e núcleos de átomos vizinhos. Essa influência é tal, que cada estado atômico distinto pode se dividir numa série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido, formando o que chamamos de banda de energia eletrônica (53).

As propriedades elétricas de um material são consequência de sua estrutura de banda eletrônica. Neste sentido, a banda que contém os elétrons de mais alta energia ou elétrons de valência é denominada banda de valência, a banda de condução é a próxima banda de maior energia, que é, sob muitas circunstâncias,

virtualmente desocupada por elétrons. De maneira geral, três diferentes tipos de estruturas de banda são possíveis a 0 K. A Figura 4 ilustra esses três casos.

A primeira estrutura de bandas (Figura 4-a), encontrada em metais, a banda de valência está cheia, mas ela se superpõe à banda de condução, que, na ausência de qualquer superposição estaria completamente vazia. Nos isolantes (Figura 4-b), assim como nos semicondutores (Figura 4-c) todos os estados na banda de valência estão completamente preenchidos com elétrons. Entretanto, não existe nenhuma superposição entre esta e a banda de condução vazia. Em outras palavras, no zero absoluto todos os estados com energia menor que a energia de Fermi (E_F) estão ocupados e todos os estados com energia maior que a E_F estão vazios. Num metal, a estrutura de banda e o número de elétrons faz com que a E_F fique dentro da banda de condução, tornando-a parcialmente preenchida. Já nos semicondutores e nos isolantes, a E_F fica entre as bandas e existe um *gap* separando a banda de valência da banda de condução. Nos semicondutores o *gap* é da ordem de 1 a 4 eV, enquanto nos isolantes é da ordem de 6 a 8 eV (24, 25, 53).

Figura 4: Estrutura de bandas eletrônicas para sólidos a 0 K.



Fonte: Adaptada da referência 53.

Conhecendo a estrutura de bandas dos materiais é possível concluir que os materiais condutores e os semicondutores com *gap* de até 3,1 eV (energia correspondente ao fóton de luz visível mais energético) são opacos, como resultado de uma absorção e conseqüente reemissão da luz visível. A absorção ocorre pela excitação do elétron para um estado energético superior ainda não ocupado e a reemissão ocorre pelo decaimento deste elétron, a cor resultante do material é

determinada pela composição espectral da luz refletida. Já os materiais isolantes podem ser transparentes à luz visível, uma vez que a energia necessária para excitar um elétron é maior que 6 eV, e a luz visível encontra-se no intervalo de 1,8 a 3,1 eV. Alguma absorção mesmo em materiais transparentes pode ocorrer como consequência da polarização eletrônica. Entretanto, existe uma classe de materiais que possuem simultaneamente essas duas propriedades aparentemente antagônicas: condutividade e transparência, os óxidos transparentes condutores - TCOs (*Transparent Conducting Oxides*). No tópico seguinte, descreveremos como este fenômeno ocorre.

2.4.2 Propriedades dos TCOs

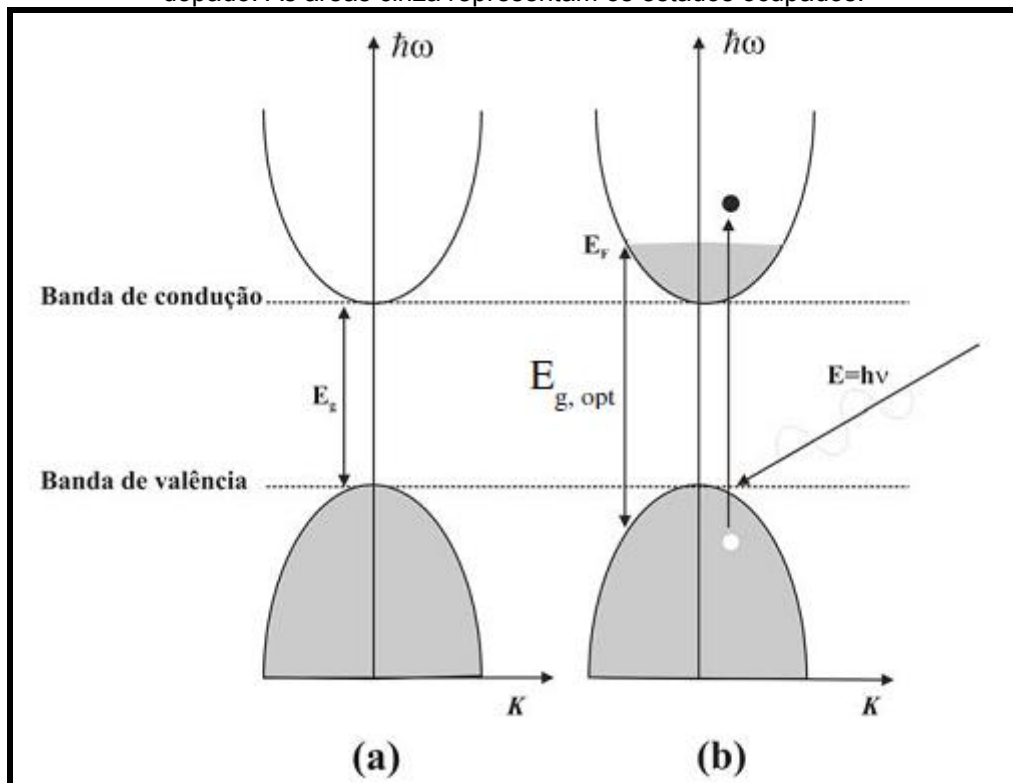
Em 1907, Badeker relatou que filmes finos de cádmio depositados por descarga de plasma tornavam-se ao mesmo tempo transparentes e eletricamente condutores quando oxidados. Essa observação motivou a pesquisa nesse sentido e logo um comportamento similar foi observado para óxido de índio dopado com estanho, comumente conhecido como ITO (54, 55).

Os TCOs são materiais capazes de combinar transparência e condutividade em grande sintonia. O que ocorre é que semicondutores altamente dopados apresentam alargamento do *gap* óptico devido o aumento da densidade de elétrons. Este comportamento é conhecido como efeito Burstein-Moss. Com o aumento da concentração de portadores, a energia de Fermi move-se para dentro da banda de condução devido ao espalhamento de impurezas doadoras, resultando na ocupação completa dos estados abaixo da banda de condução. Desta forma, o efeito de preenchimento da banda relaxa momentaneamente o material, permitindo que todos os elétrons acima do nível de Fermi possam participar das transições ópticas. Assim sendo, pode-se esperar que a energia de absorção de fótons possa ser maior do que a energia do *gap* (55).

Semicondutores altamente dopados possuem uma contribuição dos portadores para a absorção óptica que pode dificultar a estimativa do *gap*. Frequentemente o *gap* é simplesmente assumido como uma extrapolação da borda de absorção para a absorção zero. No caso de semicondutores dopados degenerados, isso pode causar grandes erros na estimativa do *gap*. É conhecido

que em semicondutores com pequena massa efetiva, o *gap* tende a mudar com o aumento da dopagem. No caso de semicondutores dopados degenerados do tipo n, os estados próximos à borda da banda tem uma ocupação não-nula. Como resultado, a energia necessária para a excitação do fóton por meio do *gap* direto torna-se maior, o que resulta em um aumento do *gap* óptico ($E_{g,opt}$), o valor do *gap* fundamental permanece inalterado (56). A Figura 5 ilustra esse processo.

Figura 5: Desenho esquemático da estrutura de banda de semicondutores: (a) não dopado, (b) dopado. As áreas cinza representam os estados ocupados.



Fonte: Referência 55.

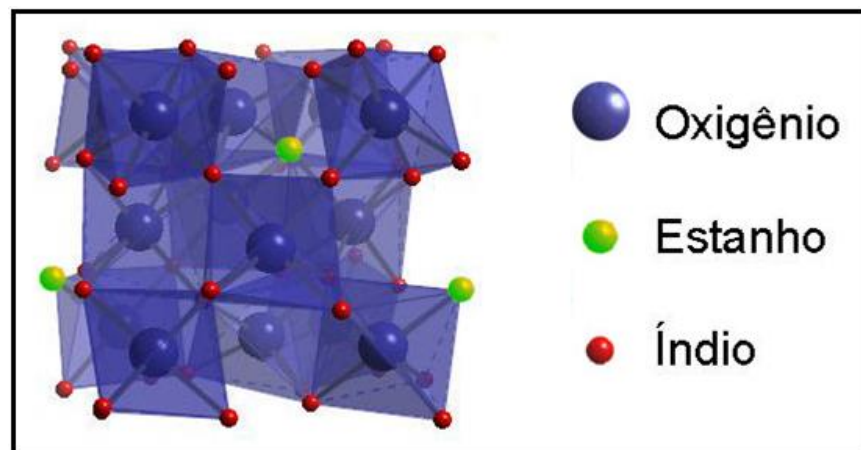
Sendo assim, tem-se que materiais com este comportamento podem exibir alta condutividade devido a baixo valor do *gap* devido a dopagem, entretanto podem simultaneamente demonstrar alta transparência como consequência do aumento do *gap* óptico.

2.4.3 Óxido de índio dopado com estanho – Sistema ITO

O sistema *Indium Tin Oxide* – ITO pode ser formado tanto por óxido de índio dopado com estanho quanto por óxido de estanho dopado com índio. Neste sistema ocorre a substituição de alguns átomos do elemento do óxido por outros átomos do dopante, como ilustra a Figura 6, na qual tem-se a estrutura cúbica do óxido de índio com alguns átomos de estanho ocupando posições que originalmente pertenciam a átomos de índio.

Dentre os TCOs, o ITO, é sem dúvida o mais estudado e mais utilizado em aplicações na indústria de óptica-eletrônica (10, 11, 12, 13).

Figura 6: Desenho esquemático da estrutura cristalina do óxido de índio dopado com estanho.



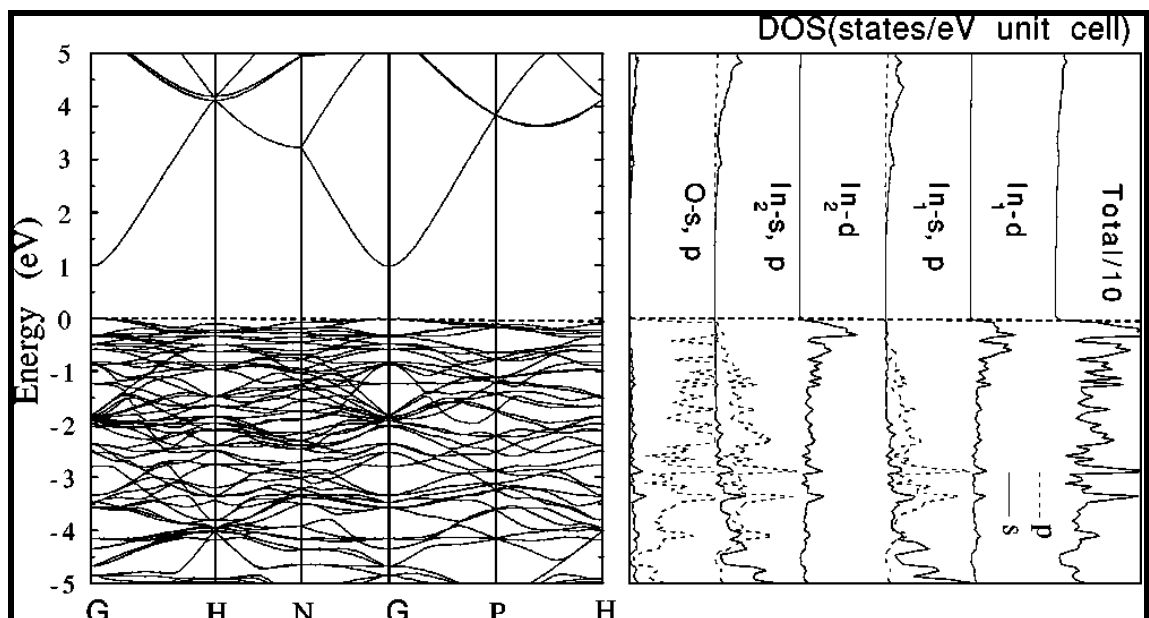
Fonte: Retirada da referência 57.

A condutividade elétrica do sistema ITO é dependente da concentração e mobilidade dos portadores livres, e a concentração destes portadores está relacionada à concentração de defeitos. Com a introdução do dopante é possível obter uma concentração máxima de portadores livres e, portanto obter uma condutividade máxima. Entretanto, uma concentração muito alta de portadores livres pode degradar a mobilidade dos portadores devido à dispersão da impureza e, além disso, não haverá sítios disponíveis para uma concentração muito alta de átomos do dopante, sendo assim não contribuirão para o aumento da condutividade (58, 59).

Mryasov e colaboradores (60) projetaram a estrutura de bandas nos pontos de mais alta simetria da zona de Brillouin e a densidade de estados para o óxido de

índio puro (Figura 7) e para o óxido de índio dopado com estanho (Figura 8) por meio de cálculos da Teoria do Funcional da Densidade - DFT (*Density Functional Theory*). Os resultados mostraram que o óxido de índio puro possui *gap* direto de aproximadamente 1 eV. A principal contribuição para o topo da banda de valência vem dos estados $2p$ do oxigênio hibridizados com estados $5d$ do In_2 , enquanto que o fundo da banda de condução é principalmente formado de estados $5s$ do In_1 e In_2 hibridizados com estados $2s$ do oxigênio.

Figura 7: Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados projetadas por DFT para o In_2O_3 puro.

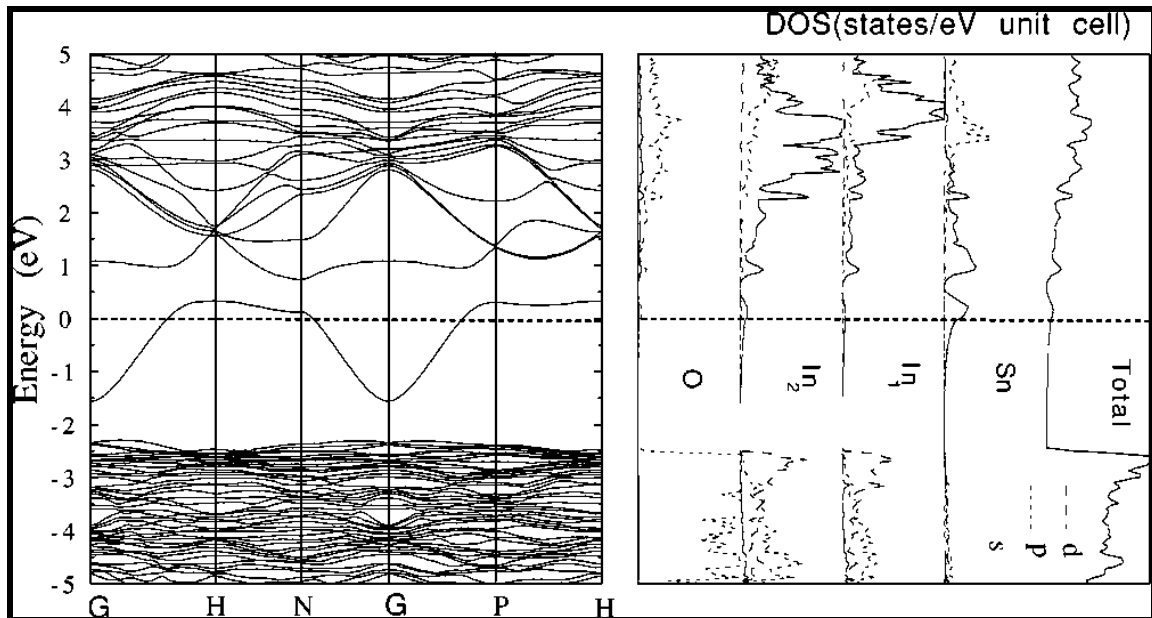


Fonte: Retirada da referência (60).

Já a Figura 8 mostra a estrutura de banda do ITO obtida pela substituição de um dos 16 átomos de índio (trivalente) por um átomo de estanho (tetraivalente), o que corresponde a um nível de dopagem de 6.5 % (limite de solubilidade do material). A presença de dopagem na estrutura do In_2O_3 causa o "deslocamento" das bandas de energia em relação à estrutura não dopada, como já discutido anteriormente devido ao efeito Burstein-Moss. É possível observar uma diminuição do *gap* fundamental e o surgimento de um *gap* adicional dentro da banda de condução que separa aquelas bandas que eram mais dispersas devido a forte hibridização de orbitais s do estanho e do índio. O aparecimento desse novo *gap* de hibridização contribui para a diminuição da absorção óptica devido a transições entre

as bandas de energia, o que conseqüentemente causa um aumento do *gap* óptico do material (60).

Figura 8: Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados projetadas por DFT para o In_2O_3 dopado com Sn em uma proporção de 6,5%.



Fonte: Retirada da referência (60).

Trabalhos experimentais indicam que o *gap* óptico para o óxido de índio dopado com estanho encontra-se na faixa de 3,8 a 4,3 eV (61), o que claramente o torna muito promissor para aplicações óptico-eletrônicas. Filmes finos deste sistema vêm sendo utilizados como eletrodos transparentes, sensores de gás, heterojunções em células solares, entre outras aplicações (14- 22).

Embora existam inúmeras pesquisas para este material na forma de filme ou nanopartículas, a produção de nanoestruturas unidimensionais de ITO ainda é pequena. Começou a ser reportada na literatura a partir de 2001, depois do primeiro estudo sobre nanofitas de In_2O_3 (62, 63).

Nanofios de óxido de índio dopado com estanho foram sintetizados utilizando a mistura de índio metálico e óxido de estanho como material de partida. Os nanofios cresceram pelo mecanismo VLS autocatalítico, sendo a partícula catalisadora composta por uma liga rica em índio. Entretanto, a síntese não resultou em um material homogêneo, parte do material resultante era formado por outras estruturas (62).

Wan, *et al.* (63) obtiveram nanofios de ITO homogêneos utilizando o mesmo material de partida descrito acima, porém com partículas de ouro como catalisador.

2.5 Materiais nanoestruturados unidimensionais

Os materiais nanoestruturados são classificados como bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zero dimensional (0D). As nanoestruturas bidimensionais possuem apenas uma de suas dimensões nanométricas, como por exemplo, os filmes finos. As nanoestruturas unidimensionais são definidas como aquelas que possuem duas dimensões nanométricas, como os nanotubos, os nanofios e as nanofitas. Por fim, as nanoestruturas zero dimensionais são aquelas que possuem todas as dimensões nanométricas, como as nanopartículas.

Com já mencionado a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 (1) impulsionou a síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais (64).

As nanoestruturas do tipo fitas (nanofitas), que possuem secção transversal retangular ou quadrada, vêm sendo produzidas por meio da evaporação térmica dos óxidos. Pan, *et al.* (65) obtiveram nanofitas de ZnO sem a presença de catalisador em um forno tipo tubo, com o controle da pressão, temperatura e tempo de evaporação. Com o mesmo procedimento Yan, *et al.* (3) e Kong, *et al.* (66) sintetizaram nanofitas de In_2O_3 .

Outro método para síntese de nanoestruturas é a redução carbotérmica, que é um processo de evaporação no qual os óxidos de interesse são misturados a alguma forma de carbono, proporcionando crescimento de materiais em temperaturas de síntese inferiores em relação aos métodos de evaporação térmica tradicionais. Esta redução na temperatura deve-se ao fato de que a maioria dos óxidos possuem maior pressão de vapor quanto menor seu estado de oxidação (67, 68).

Utilizando este método, nanofitas de óxido de estanho foram obtidas, na qual o SnO_2 foi misturado mecanicamente com 5% em massa de negro de fumo. A mistura foi colocada na região de maior temperatura (1260°C) em um forno tipo tubo, onde havia controle da temperatura, do tempo de evaporação e do fluxo do gás de arraste

(68). Com este mesmo procedimento nanofitas de MgO foram sintetizadas, a única variação foi a utilização de estanho metálico como catalisador (69).

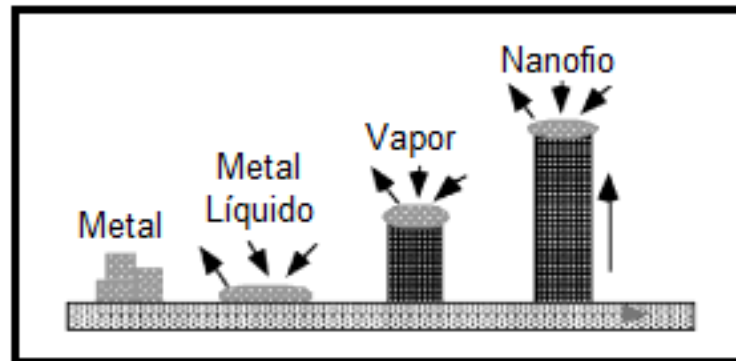
2.6 Mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido – VLS

Até meados de 1958, os cristais que cresciam essencialmente em uma única direção tinham seu crescimento explicado pelo “Mecanismo Frank”, baseado no conceito de crescimento de cristais com a ajuda de um defeito estrutural. Uma pequena imperfeição (discordância) surge a partir de um defeito de empacotamento de átomos, e cria uma região de nucleação preferencial, a nucleação bi-dimensional é desnecessária e o crescimento pode ocorrer com baixa supersaturação. Porém em um estudo realizado por Webb para fios de nove metais diferentes crescidos a partir da fase vapor foi verificada coerência com o modelo de discordâncias apenas para o paládio. Essa discrepância estimulou a criação de novas teorias para descrever o crescimento a partir da fase vapor (70, 71).

Wagner e Ellis (70, 72, 73, 74) realizaram um estudo da morfologia, características do crescimento, defeitos estruturais, e o papel das impurezas no crescimento de microfios de silício e observaram três importantes fatores: os fios de silício não apresentavam defeitos estruturais, uma impureza era essencial para o crescimento e um pequeno glóbulo estava presente como típico no crescimento dos fios. Como resultado deste estudo, um novo modelo de crescimento foi desenvolvido para explicar a dinâmica de crescimento em conformidade com as observações acima. Este modelo foi aceito e até hoje vem sendo bastante utilizado para descrever o crescimento de nanoestruturas unidimensionais de diversos materiais, ficando conhecido por mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).

O mecanismo de crescimento VLS ocorre devido à adsorção de reagentes gasosos por uma gota líquida metálica, que atua como catalisador do processo envolvido. A gota metálica pode adsorver o vapor, porém a adsorção é limitada e se houver vapor suficiente a gota pode tornar-se supersaturada, gerando nucleação. Uma vez que um primeiro núcleo é formado, o crescimento é orientado por esse núcleo e são formadas estruturas monocristalinas, com diâmetro limitado pelo diâmetro da gota metálica (3, 74, 69, 75), como ilustra a Figura 9.

Figura 9: Desenho esquemático do modelo de crescimento por vapor-líquido-sólido (VLS).

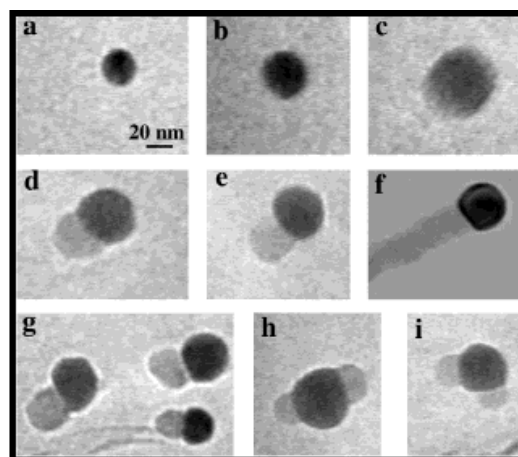


Fonte: Referência 76.

Wu et al. (76) realizaram a primeira observação em tempo real em um microscópio eletrônico de transmissão (MET), para o crescimento de nanofios de germânio utilizando partículas catalisadoras de ouro e comprovaram as etapas do mecanismo de crescimento VLS, como é mostrado na Figura 10.

Em (a) uma partícula de ouro ainda no estado sólido a 500°C, em (b) inicia-se a formação de uma liga de Au/Ge a 800°C, neste estágio o ouro encontra-se principalmente no estado sólido, em (c) a liga Au/Ge já se encontra no estado líquido, em (d) ocorre a nucleação dos nanocristais de germânio na superfície da liga, em (e) os nanocristais se alongam com a condensação do germânio e eventualmente forma-se um fio, como em (f). Em (g) é possível observar vários outros exemplos de nucleação e em (h, i) pode-se observar dois eventos de nucleação em uma única gota líquida.

Figura 10: Imagens in situ de MET durante o processo de crescimento de nanofios de Ge.



Fonte: Referência 76.

Uma pequena variação para o mecanismo VLS ocorre quando a liga catalisadora é produto da própria síntese, resultando no mecanismo de crescimento VLS auto-catalítico. Nanofitas de óxido de estanho foram sintetizadas por este método a partir da evaporação carbotérmica onde um dos produtos da reação química envolvida na síntese era o estanho metálico, na forma de gota, que serviu de catalisador para o crescimento de nanofitas, tanto de SnO quanto de SnO₂, dependendo da quantidade de oxigênio disponível na atmosfera de síntese (68).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

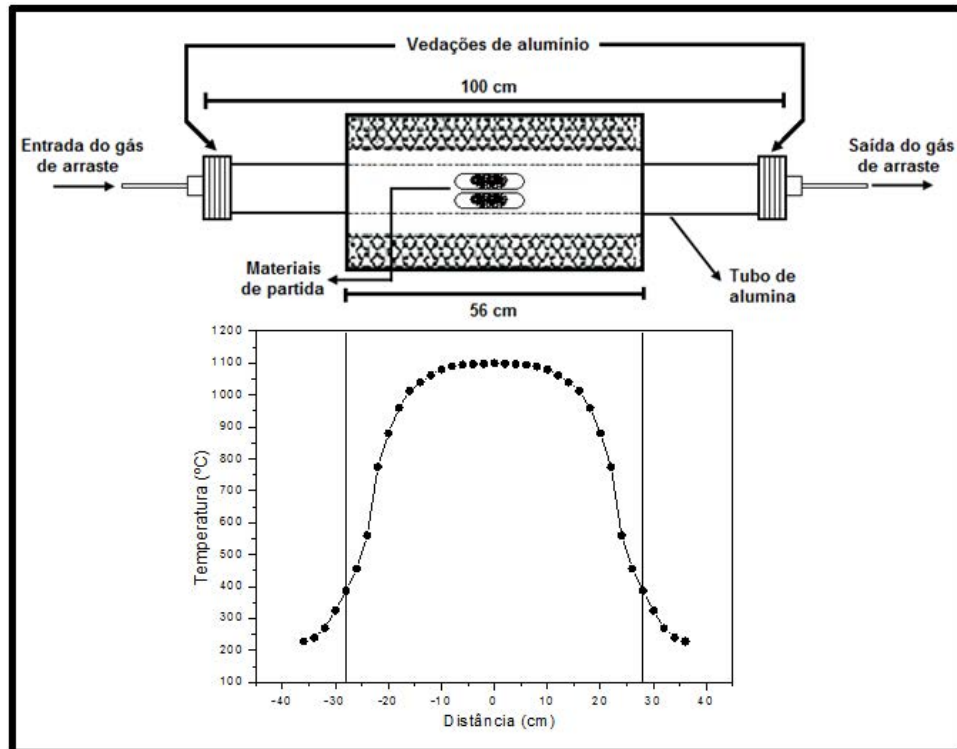
3.1 Síntese dos nanofios

Os nanofios de ITO foram sintetizados pelo método de redução carbotérmica, processo de evaporação no qual os óxidos de interesse são misturados a alguma forma de carbono, proporcionando crescimento de materiais em temperaturas de síntese inferiores em relação aos métodos de evaporação térmica tradicionais. Esta redução na temperatura deve-se ao fato de que a maioria dos óxidos possui maior pressão de vapor quanto menor seu estado de oxidação (67, 68).

As sínteses foram realizadas em um tubo de alumina dentro de um forno tubular (EDG Equipamentos, modelo FT-HI 40).

O método de redução carbotérmica foi realizado com a co-evaporação dos óxidos, na qual dois materiais distintos são evaporados ao mesmo tempo. Para isto o SnO₂ (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza) e o In₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99,99% de pureza) foram misturados mecanicamente ao agente redutor, negro de fumo (Union Carbide, > 99% de pureza) em proporções molares 1:1 para ambos os óxidos. Essas misturas (materiais de partida) foram colocadas em cadinhos de alumina individuais e introduzidas lado a lado na região mais quente do forno, que corresponde ao centro do mesmo. As extremidades do tubo foram fechadas com tampas de alumínio e vedadas com *o-rings* de *viton* e como gás de arraste inerte foi utilizado nitrogênio com fluxo de 80 cm³/min, sendo que a saída do tubo foi conectada a um borbulhador de água para evitar a entrada de oxigênio pela saída do gás de arraste. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e a temperatura de 1150°C por 60 minutos (Figura 11).

Figura 11: Ilustração da configuração utilizada no forno tipo tubular com o respectivo mapa da temperatura em função da posição no tubo de alumina utilizado nas sínteses.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2 Caracterização do material obtido na síntese

Para a determinação das fases cristalinas do material obtido nas sínteses utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX) com um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000, que utiliza a radiação $K\alpha$ do cobre, de 5 a 75° com passo de 0,02° e velocidade de 1°/min. Para as análises das fases obtidas por DRX, os difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) pelo método computacional – *Search Match*.

As características morfológicas dos materiais obtidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV – Jeol, modelo 7500F), que permite obter imagens de alta resolução. Para completar as análises morfológicas e também estruturais utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão (Jeol - Modelo 3010, acelerado em 300 KV) equipado com EDX (Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) que

permite obter informações a respeito da composição do material pontualmente, e peça polar que possibilita a realização de imagens de alta resolução (HRTEM).

Para a obtenção das imagens tanto de MEV quanto de MET, o material obtido na síntese foi disperso em ultrassom em uma suspensão de álcool isopropílico. Para as amostras de MEV algumas gotas do material sobrenadante foram depositadas em um substrato de silício condutor. Já para a MET, as gotas com o material foram depositadas sobre grades de cobre recobertas com um filme ultrafino de carbono, substrato específico para este tipo de caracterização.

Para encontrar o grau de transmitância das nanoestruturas obtidas na região do espectro visível, que é um parâmetro importante para verificar o grau de transparência dos nanofios, utilizou-se um espectrofotômetro de UV-Vis da Perkin-Elmer modelo Lambda 25 no modo de reflectância difusa na faixa de 190 a 1100 nm. Um parâmetro importante que pode ser determinado por meio dos dados de UV-VIS é o valor do *gap* óptico, que pode ser determinado pela análise da dependência da absorção próxima à borda de absorção, ou seja, próximo ao comprimento de onda de corte da janela de transmitância. O coeficiente de absorção α é dado por:

$$\alpha = \frac{A}{t} \text{ e } \alpha = B \frac{(E_{\text{fot}} - E_{\text{g,opt}})^n}{E_{\text{fot}}} \quad (3.1)$$

onde A é a absorbância, t a espessura, B é uma constante que depende da estrutura do material, E_{fot} é a energia do fóton incidente dada por $h\nu$, sendo h a constante de Planck e ν a frequência do fóton, e $E_{\text{g,opt}}$ é a energia de *gap* óptico. Como as medidas de UV-Vis foram realizadas pelo método de reflectância difusa, é preciso utilizar a equação de Munk-Kubelka (77) que relaciona o coeficiente de absorção (α) e a reflectância (R):

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

O valor de n , da equação (3.1) está relacionado ao tipo de transição envolvida, pois a absorção em materiais origina-se de diferentes mecanismos. Para o caso das transições diretas, $n = 1/2$ e não envolve no processo a energia de

fônon; e a para as transições indiretas, $n = 2$, e neste caso envolve também a energia de fônon (78, 79, 80). Desta forma considerando apenas transições diretas e plotando $(\alpha E_{\text{fot}})^2 x E_{\text{fot}}$ e considerando apenas a linearidade da curva na região correspondente à borda de absorção tem-se que a $E_{g,\text{opt}}$ corresponde ao valor da energia para $\alpha = 0$.

3.3 Confeção dos eletrodos por litografia óptica

A litografia óptica ou fotolitografia consiste em realizar a transferência de um padrão contido em uma máscara para a superfície de um substrato. Inicialmente, os padrões são transferidos de uma máscara para um material sensível à luz (foto-resiste). Dependendo do tipo de foto-resiste, a luz pode deixar o resiste solúvel (ou insolúvel) a um determinado solvente, enquanto as áreas que não foram irradiadas se tornam insolúveis (ou solúveis). Nas áreas que são expostas, pode-se então depositar um filme de um determinado material, ou fazer uma corrosão localizada (81).

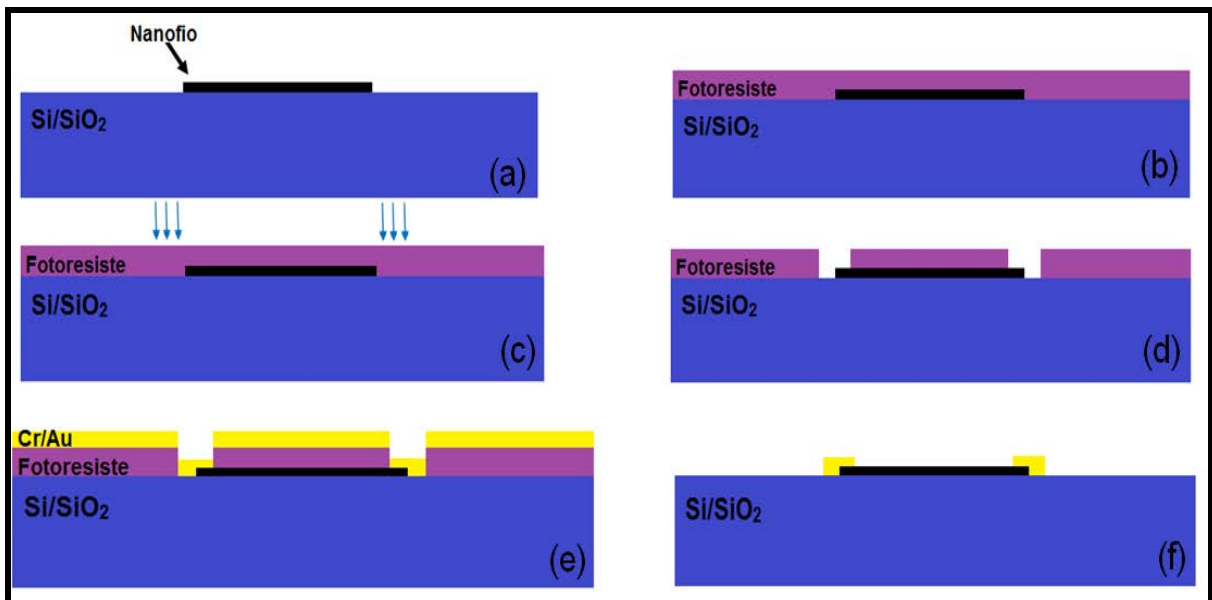
O processo de litografia óptica foi realizado em uma *Laser Writer - LW 405* com substratos de silício dopado e uma camada de 300 nm de óxido de silício. As etapas da litografia são descritas a seguir.

Primeiramente é realizada a limpeza dos substratos, respectivamente, com acetona, álcool isopropílico e água deionizada, durante 5 minutos em ultrassom e secos entre uma etapa e outra com N_2 . Posteriormente uma gota da solução pouco concentrada de nanofios dispersos em ultrassom é depositada sobre o substrato. Depois de seco é depositada uma camada de LOR 3B por *spin coating*, em uma rotação de 5000 RPM por 50 segundos e seco à 180°C por 300 segundos. O LOR possui a função de facilitar a remoção do foto-resiste no processo de *lift-off*. Em seguida, é depositado o foto-resiste S1805 também a 5000 RPM por 50 segundos, porém o mesmo é seco à 100°C por 60 segundos.

Posteriormente é realizado o mapeamento dos nanofios. Após localizados os nanofios, utiliza-se um programa em CAD para a confecção dos contatos. Finalizado o desenho, o mesmo é carregado na *Laser Writer* para exposição do substrato.

Finalizada a exposição a amostra é revelada com uma solução de MF321 por 30 s. Em seguida é evaporado sobre o substrato uma camada de 10 nm de Cr e 150 nm de Au. Por último é realizado o processo *de lift-off*, processo utilizado para remoção do foto-resiste nos locais não sensibilizados, nesse caso utilizamos o solvente *PG Remover*. Este processo dura o tempo necessário para que toda região não sensibilizada seja removida, o que resulta nos contatos desenhados previamente. A Figura 12 ilustra as etapas do processo de fotolitografia.

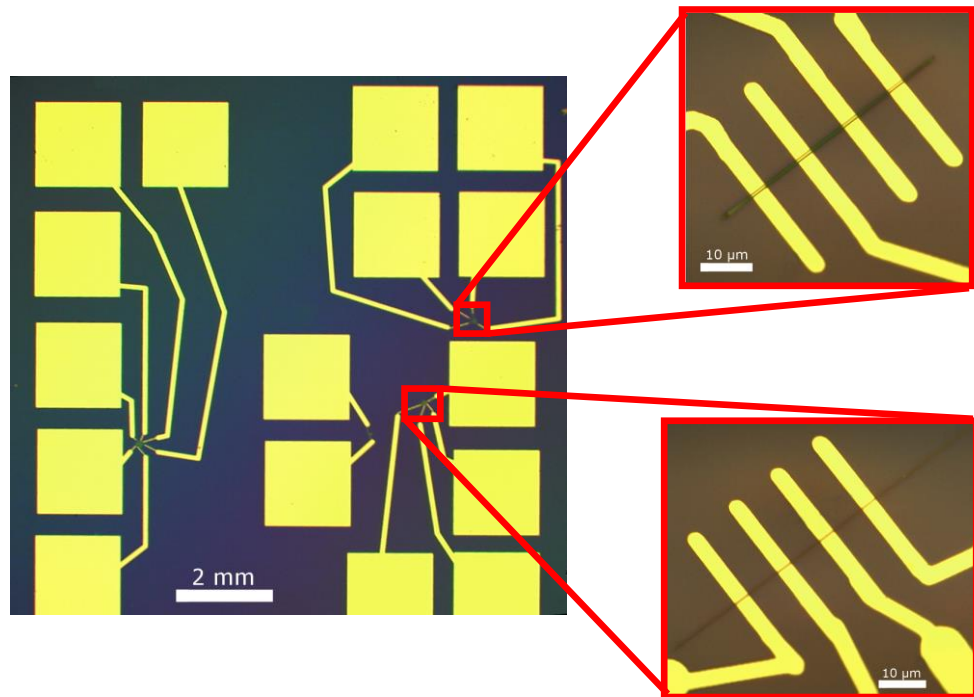
Figura 12: Desenho esquemático com a etapas da fotolitografia: a) substrato com nanofios depositados, b) foto-resiste depositado sobre o substrato com os nanofios, c) exposição do substrato ao laser nas áreas determinadas pelo desenho carregado na Laser Writer, d) substrato após a revelação, e) evaporação de Cr/Au e f) substrato após o processo de lift-off, resulta apenas nos nanofios com os contatos previamente desenhados.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 13 ilustra um substrato após todo o processo de litografia. Na imagem com menor aumento é possível observar os *pads* nos quais são soldados os fios de ouro com tinta prata para transferir os contatos para o porta-amostra das respectivas medidas. Em destaque observa-se os eletrodos sobre cada nanofio, com excelente aderência dos metais ao substrato.

Figura 13: Resultado da litografia



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4 Caracterização individual dos nanofios

Com os dispositivos prontos foram então soldados fios de ouro com tinta prata para poder transferir os contatos para o porta-amostra dos criostatos utilizados.

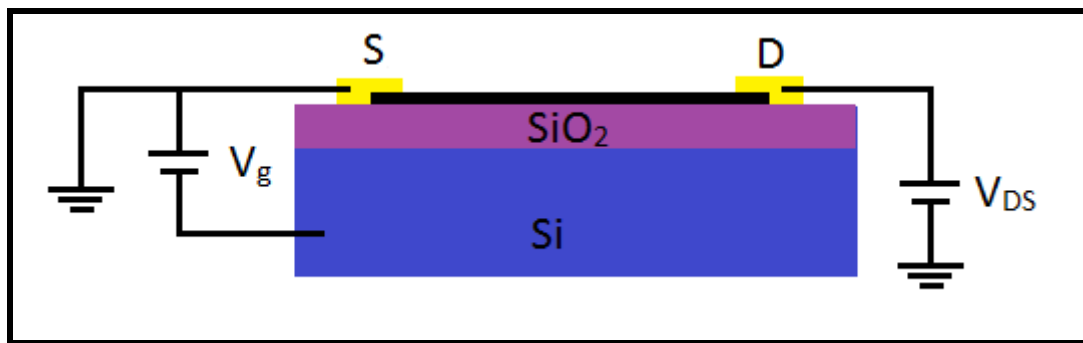
As medidas elétricas foram realizadas em um criostato da Oxford utilizando hélio líquido, na faixa de 4 a 400 K e uma fonte Keithley modelo 237. Para cada amostra foram feitas medidas de corrente pela tensão (I/V) em diferentes temperaturas, variando a diferença de potencial de -15 a +15 mV. Também foram realizadas medidas de resistividade em função da temperatura, aplicando-se uma diferença de potencial de 10 mV e variando a temperatura de 4 a 400 K em uma taxa de 2 K/min. Essas medidas foram realizadas para vários nanofios distintos com diferentes espessuras.

Dentre as medidas elétricas, realizamos também medida para dispositivos FET (transistor de efeito de campo) uma vez que nanofios de diferentes materiais têm mostrado bons resultados como dispositivos FET.

Os dispositivos FET são compostos por três terminais: fonte (*source*, S), dreno (*drain*, D) e porta (*gate*, G), e a resistência do canal de condução entre os terminais fonte e dreno pode ser controlada pela aplicação de uma diferença de potencial no *gate*, como ilustra a Figura 14. Ao aplicarmos uma diferença de potencial entre a fonte e o dreno, V_{DS} , haverá uma corrente I_{DS} no canal de condução, esta corrente pode ser controlada pela aplicação de um campo elétrico perpendicular ao canal de condução, de forma que este campo elétrico é gerado pelo aplicando-se uma tensão elétrica no *gate*.

As medidas de FET foram realizadas em diferentes temperaturas, variando V_{DS} de -15 a +15 mV, e a tensão de *gate* de - 20 a + 20 V.

Figura 14: Esquema de um FET de um único nanofio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O mesmo criostato possui um sistema adaptado para aplicação de campo magnético com um magneto resistivo com controle digital, e a detecção do campo magnético é feito através de um sensor Hall, que possibilita a realização de medidas de magnetoresistência. Essas medidas foram realizadas posicionando os nanofios perpendicularmente ao campo magnético e as medidas de resistividade como função do campo magnético foram realizadas em diferentes temperaturas, variando-se o campo magnético de -0,7 T a +0,7 T.

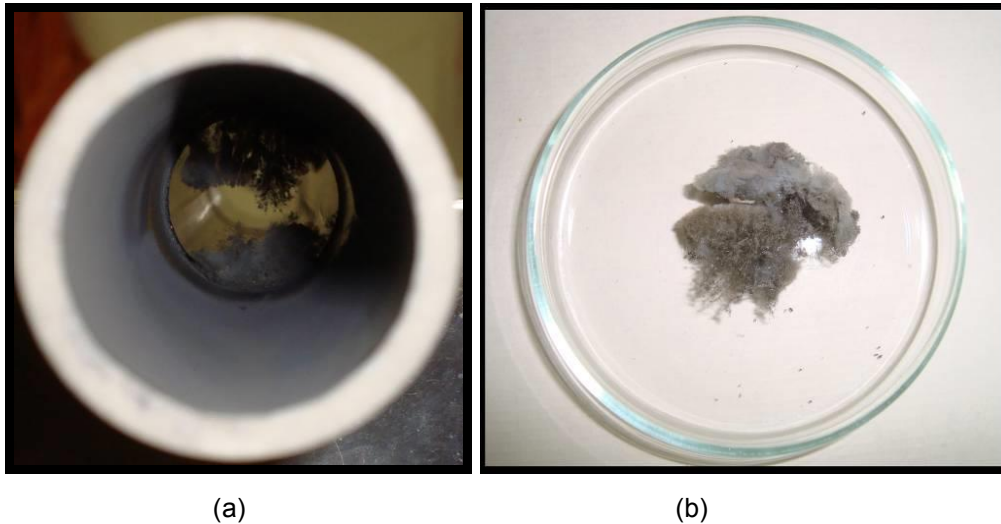
Para fazer os ajustes dos modelos escolhidos com os resultados experimentais utilizou-se o programa *MathCad*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do material obtido na síntese

O material resultante na síntese foi retirado das paredes do tubo em uma região em torno de 25 cm a partir do centro do tubo, região em que a temperatura encontrava-se em torno de 500°C. O material formado apresentou coloração cinza e aspecto de algodão, como ilustrado na Figura 15.

Figura 15: Material obtido na síntese: a) nas paredes do tubo de alumina; b) após coletado.



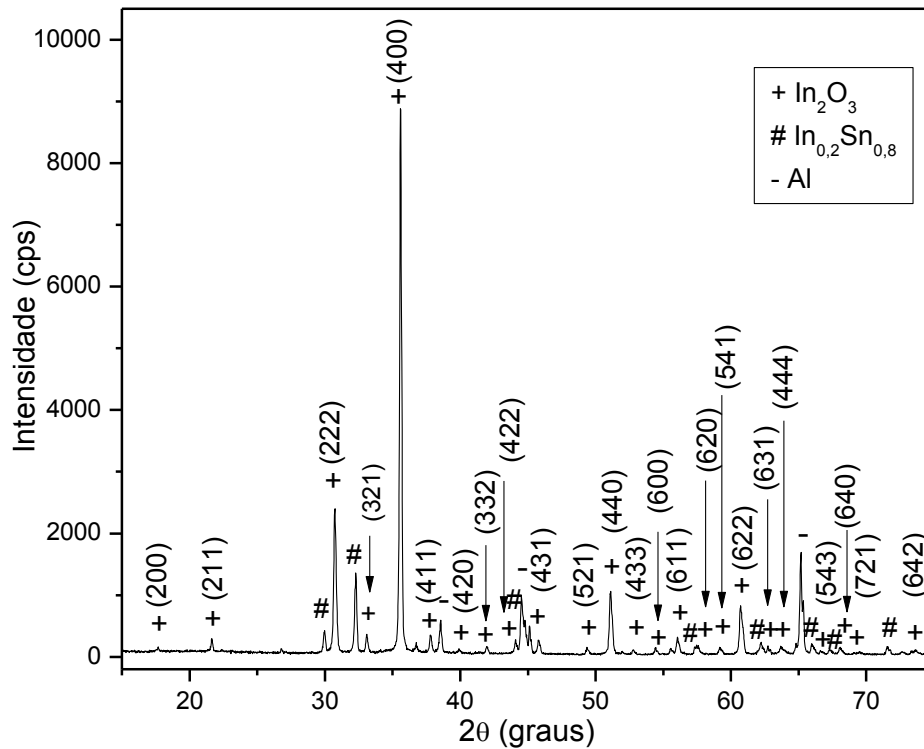
(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 16 mostra o difratograma de raios-X do material obtido. É possível indexar todos os picos do difratograma pela ficha JCPDS #6-416 do In_2O_3 , e existe uma forte orientação preferencial nos planos (400) em $2\theta = 35,5^\circ$. Devido a similaridade entre os picos da fase In_2O_3 e ITO, a identificação da presença da fase desejada do ITO será obtida por outra técnica (EDX). Em menor proporção pode-se observar também a presença de uma liga metálica rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ (ficha JCPDS #48-1547) e da fase do alumínio, que corresponde ao porta amostra utilizado.

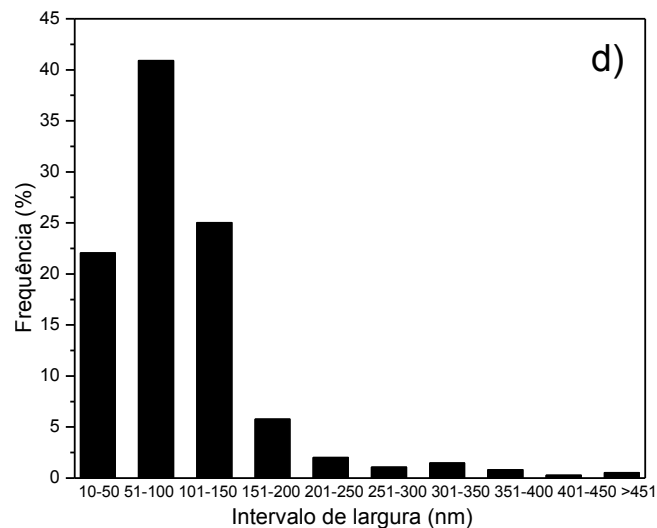
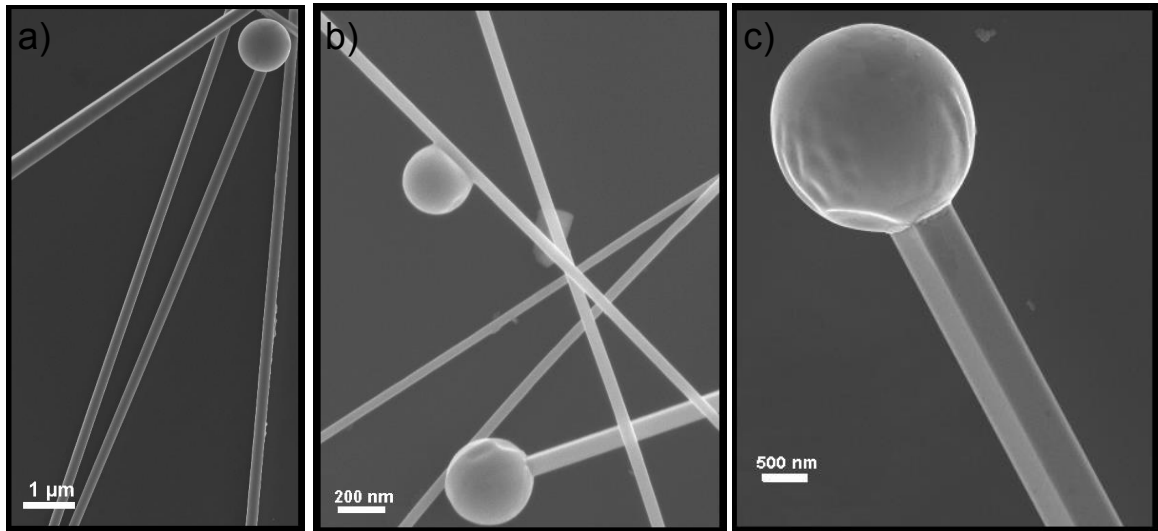
Figura 16: Difratoograma de raios X do material obtido na síntese.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 17 ilustra as imagens de FEG-MEV do material obtido na síntese. Pode-se observar que o material é composto por estruturas nanométricas uniformes ao longo do comprimento e livres de defeitos superficiais aparentes. Pela Figura 17-c) nota-se que as nanoestruturas possuem secção transversal quadrada, o que corrobora o resultado obtido na DRX que indica o crescimento dos nanofios na fase cúbica do In_2O_3 . As figuras também ilustram a presença de esferas em uma das extremidades dos fios, este fato indica que o crescimento das nanoestruturas ocorre pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) autocatalítico. A Figura 17-d) ilustra o histograma da distribuição de larguras dos nanofios obtidos para este material, em que se observa uma distribuição monomodal centrada na faixa de 51-100 nm, e aproximadamente 90% dos nanofios possuem larguras na região entre 1-150 nm.

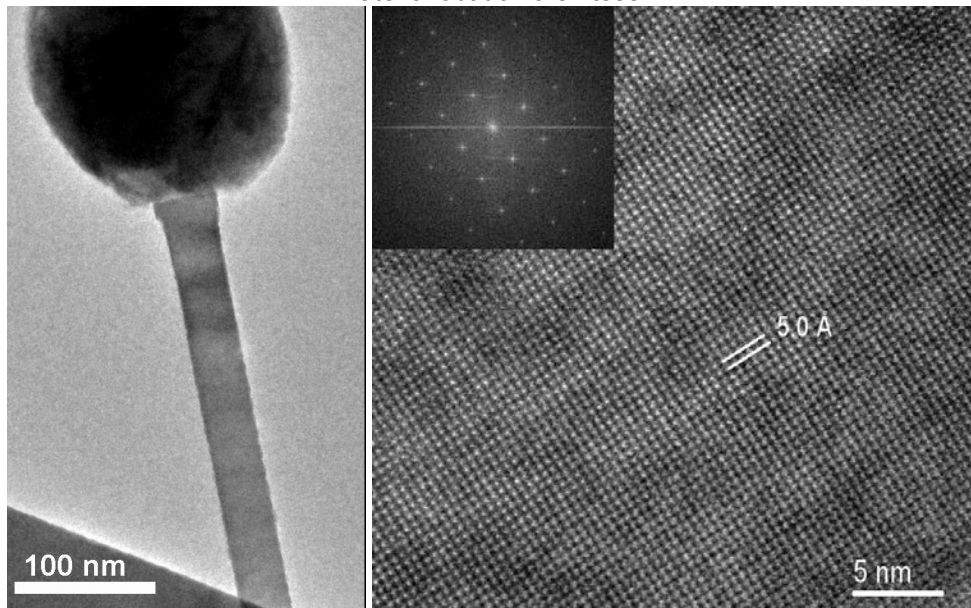
Figura 17: Imagens de MEV do material obtido na síntese.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A Figura 18 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), na qual é possível observar novamente um nanofio que não possui defeitos aparentes e possui largura homogênea ao longo do comprimento. Na Figura 18-b) observa-se que a distância interplanar é de aproximadamente $(0,50 \pm 0,01)$ nm ao longo da direção de crescimento, o qual corresponde aos planos (200) na fase do In_2O_3 . Este resultado comprova que a orientação preferencial para os planos (400) nos difratogramas de raios X corresponde à direção de crescimento, uma vez que os planos (400) e (200) fazem parte da mesma família de planos. A orientação preferencial é expressiva nos planos (400), pois a intensidade relativa para os planos (200) é muito baixa, e por regras de seleção, o plano (100) não apresenta picos de difração nesta estrutura.

Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para o material obtido na síntese.

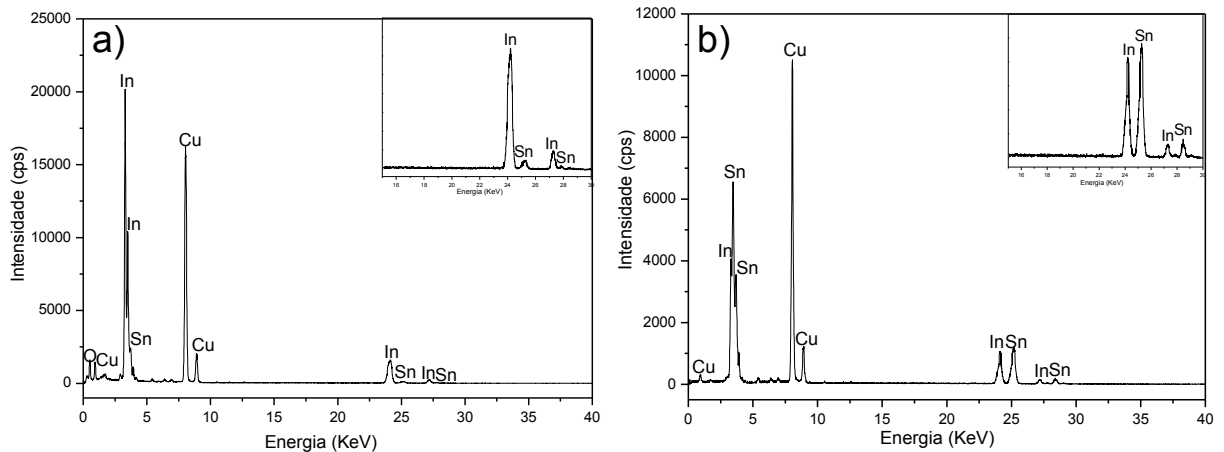


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

As análises de EDX mostraram que os nanofios possuem uma grande quantidade de índio, uma pequena quantidade de oxigênio e de estanho, sendo a proporção de In/Sn é de 88/12. Por outro lado as esferas são compostas por uma liga metálica rica em estanho, em uma proporção In:Sn de 22:78, o que está de acordo com a DRX, onde foi observada a presença de uma fase correspondente a uma liga metálica $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$ (Figura 19).

Sabe-se que os nanofios possuem oxigênio em sua composição e a técnica de DRX indicou como fase principal do material obtido na síntese, a fase de óxido de índio. Desta forma, pode-se afirmar que os nanofios são de óxido de índio, entretanto as análises de EDX indicaram a presença de estanho nos nanofios, o que indica que há alguns átomos de estanho na estrutura do óxido de índio, dado que não é possível observar por meio da DRX uma vez que a estrutura cristalina do óxido não é alterada. Portanto, esses dados indicam que os nanofios são formados por óxido de índio dopado com estanho, ou seja, pelo sistema ITO. O fato de a esfera ser composta apenas por metal (índio e estanho) que são líquidos na temperatura de formação dos nanofios comprova que o crescimento se dá por VLS.

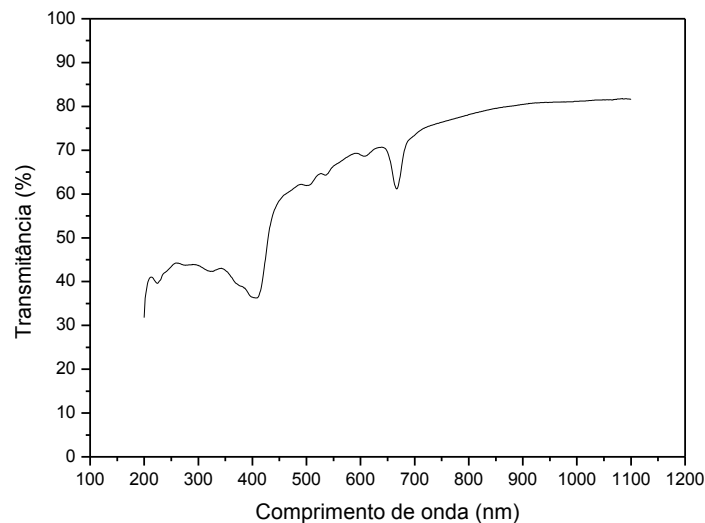
Figura 19: Espectro de EDX: a) para o nanofio e b) para a esfera presente em sua extremidade.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A Figura 20 ilustra o espectro de UV-Vis para o material obtido na síntese. É possível observar a presença de duas principais bandas de absorção que não são características da estrutura do ITO, e sim característica das esferas metálicas presentes na extremidade das nanofios, que catalisam o crescimento dos mesmos (20, 82). O importante a se destacar nessa análise é que na região da luz visível - 400 a 700 nm, o material possui uma transparência maior do que 60%, e também que estes valores correspondem a um "emaranhado" de nanofios, uma vez que as medidas foram realizadas por reflectância difusa. Portanto, a transmitância para o material disperso deve ser maior, o que comprova a potencialidade deste material para aplicações como um material transparente.

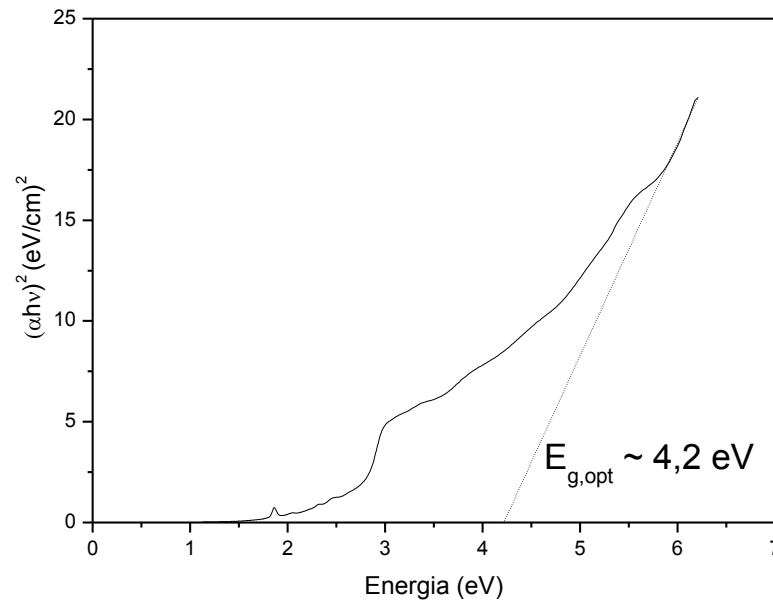
Figura 20: Espectro de UV-Vis para o material obtido na síntese.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A importância da técnica de UV-Vis neste trabalho, encontra-se na possibilidade de se estimar o *gap* óptico do material. A Figura 21 ilustra a extrapolação da região linear para o coeficiente de absorção nulo, de forma que o *gap* óptico encontrado para este material está em torno de 4,2 eV, valor que encontra-se entre os valores reportados na literatura para o sistema ITO (61).

Figura 21: Determinação do *gap* óptico para o material obtido na síntese.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.2 Dificuldades na confecção dos dispositivos

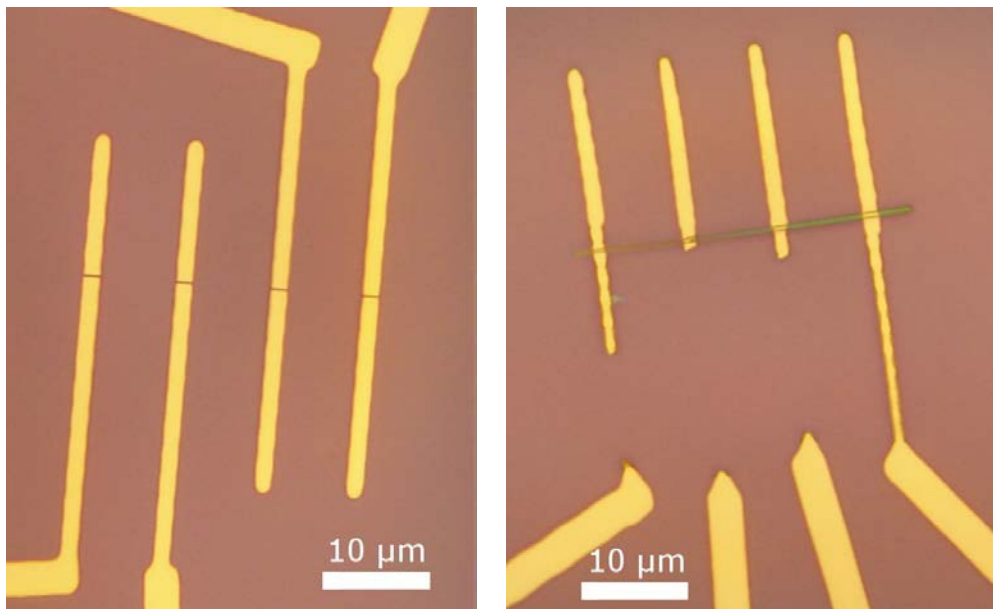
A principal dificuldade deste trabalho, sem dúvida, foi a confecção dos dispositivos para a caracterização individual, mais especificamente no processo de litografia óptica, já que os parâmetros utilizados nesta técnica dependem muito do material a ser utilizado. A fim de colaborar com outros trabalhos, segue abaixo os principais problemas encontrados no processo de litografia e as alternativas utilizadas para contorná-los.

Nas primeiras litografias realizadas nos nanofios de ITO foram encontrados problemas no *lift-off* e na aderência dos metais evaporados ao substrato. Na primeira imagem da Figura 22 é possível observar um exemplo em que o nanofio se soltou dos eletrodos durante o procedimento de *lift-off*. As causas apontadas para este problema vão desde má aderência do nanofio no substrato à utilização de

ultrassom para acelerar o *lift-off*. Com a finalidade de minimizar a "perda" de nanofios nesta etapa, o ultrassom não foi mais utilizado e a largura dos eletrodos desenhados foi aumentada de 1 para 3 μm . A segunda imagem ilustra a má aderência dos metais no substrato. Para contornar esse problema, a espessura de cromo evaporado antes do ouro foi aumentada de 5 para 10 nm.

A litografia óptica é um procedimento bastante delicado que requer atenção e cuidados para que seja bem sucedida. Além dos problemas apontados, a limpeza dos substratos e a solução a ser depositada são essenciais para a obtenção de bons resultados.

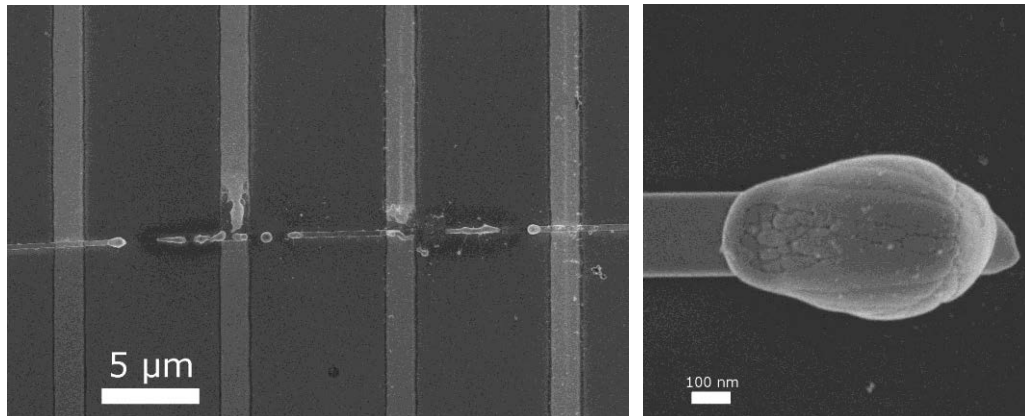
Figura 22: Exemplos de problemas enfrentados no processo de litografia.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a litografia, outra dificuldade encontrada foi durante a caracterização elétrica de um único nanofio. A Figura 23 mostra a imagem de um nanofio fundido durante as medidas elétricas. A experiência indicou que deve-se evitar mudanças abruptas em potenciais elétricos aplicados na amostra. Tais mudanças geralmente resultavam na perda de contato elétrico, com a fusão pontual do nanofio gerado pelo aquecimento localizado devido a alta densidade de corrente através do mesmo.

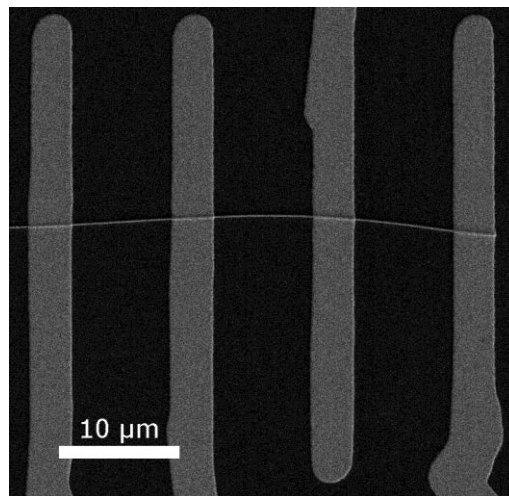
Figura 23: Imagem de MEV de um nanofio rompido durante as medidas elétricas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 24 mostra uma imagem de MEV de um nanofio conectado com sucesso pela litografia óptica. É possível observar a boa aderência do conjunto Cr/Au no substrato e a cobertura completa dos mesmos sobre o nanofio.

Figura 24: Imagem de MEV de um nanofio com os contatos elétricos feitos por litografia.



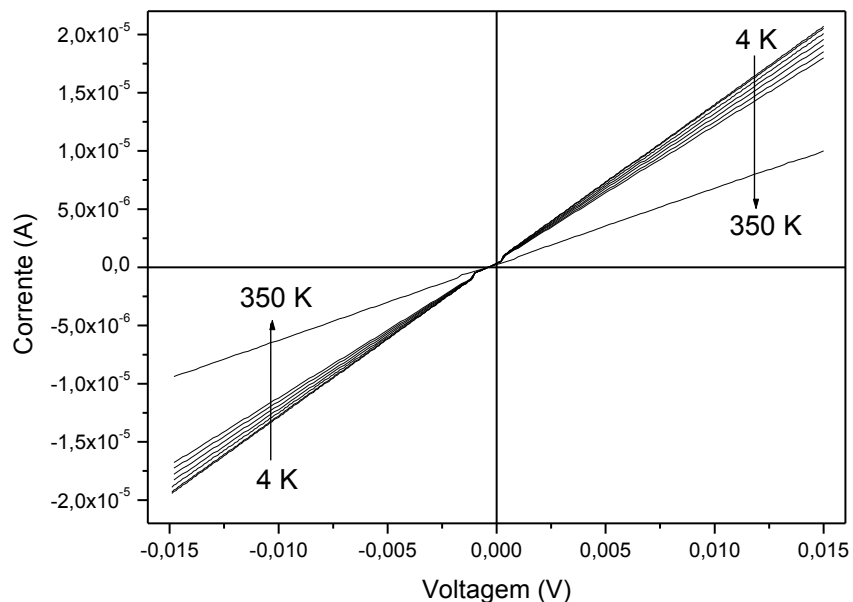
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3 Caracterização individual

4.3.1 Curvas $I \times V$ em diferentes temperaturas

A Figura 25 ilustra algumas curvas $I \times V$ para um nanofio de ITO em diferentes temperaturas (de 4 a 350 K). É possível observar que o nanofio é ôhmico neste intervalo de potencial aplicado, e que a resistência aumenta com o aumento da temperatura sendo este aumento maior quanto maior for a temperatura, uma vez que a mudança na inclinação da reta fica mais evidente em maiores temperaturas (vide a diferença na inclinação entre as curvas de 300 e de 350 K). Este aumento da resistência elétrica com a temperatura, que é característico de materiais metálicos, sugere que o nanofio de ITO possui comportamento metálico.

Figura 25: Curvas $I \times V$ para um nanofio de ITO em diferentes temperaturas.



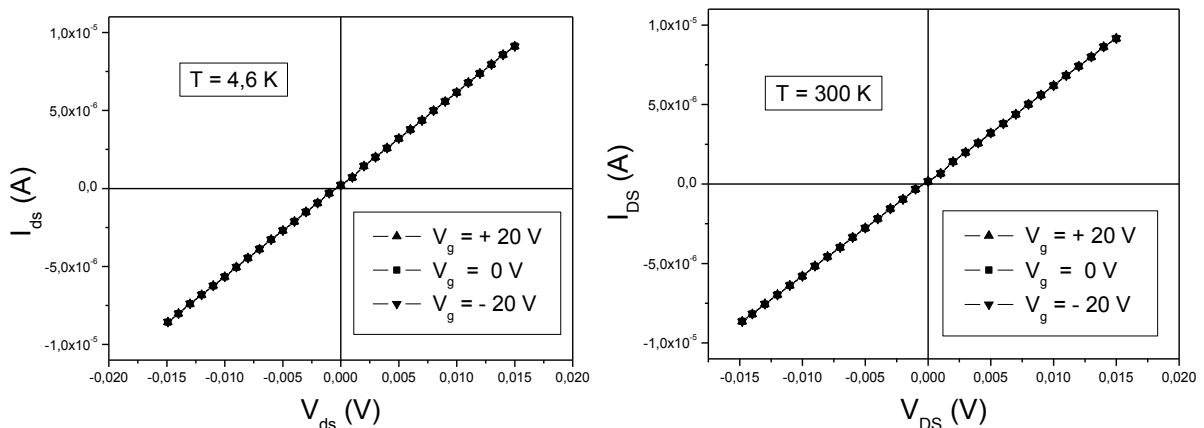
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Como mencionado também foram realizadas medidas $I \times V$ com a aplicação de *gate*. Entretanto, a voltagem de *gate* não altera a corrente no canal de condução fonte e dreno independentemente da temperatura.

A Figura 26 ilustra um dos resultados desta medida, em que tanto para 4,6 K quanto para 300 K, as curvas $I \times V$ são idênticas independentemente da aplicação da voltagem de *gate*, e o que significa que a resistividade do nanofio permanece inalterada. Embora o gráfico indique apenas a aplicação máxima de ± 20 V, a tensão de *gate* foi aumentada até romper a camada de SiO_2 , que ocorreu a aproximadamente 80 V, e mesmo com este altíssimo potencial a corrente no canal de condução permaneceu a mesma.

Uma explicação para este efeito é que a densidade de portadores no canal é tão alta que nem mesmo a aplicação de um campo elevado foi capaz de limitar o fluxo de elétrons de forma efetiva. Desta forma estes resultados mostram que os nanofios não possuem potencial para aplicação em dispositivos FET.

Figura 26: Curvas $I \times V$ a temperaturas de 4,6 e 300 K com diferentes voltagens de *gate* aplicada.



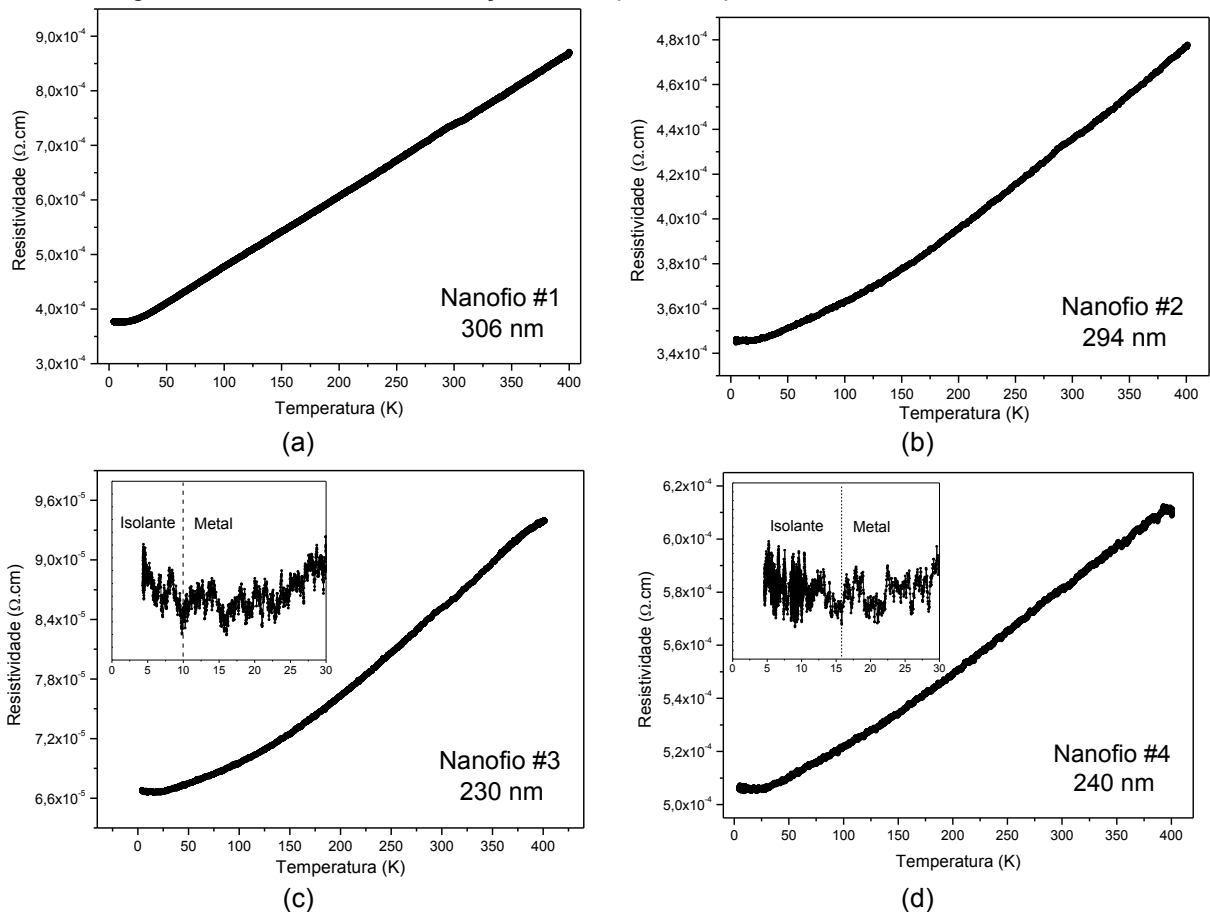
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

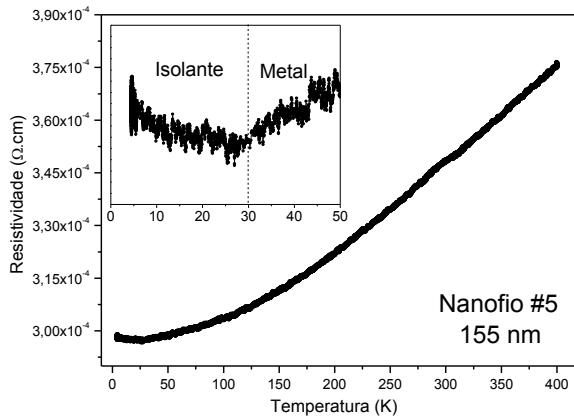
4.3.2 Resistividade em função da temperatura

A Figura 27 ilustra o comportamento para a resistividade em função da temperatura para diferentes nanofios. De maneira geral é possível observar que a maior parte dos nanofios estudados possuem comportamento metálico em uma grande faixa de temperatura, assim como observado nas curvas $I \times V$. Entretanto, como as curvas de resistividade possuem "formas" distintas para cada nanofio, pode-se concluir que existem mecanismos diferentes responsáveis pela condução em cada nanofio.

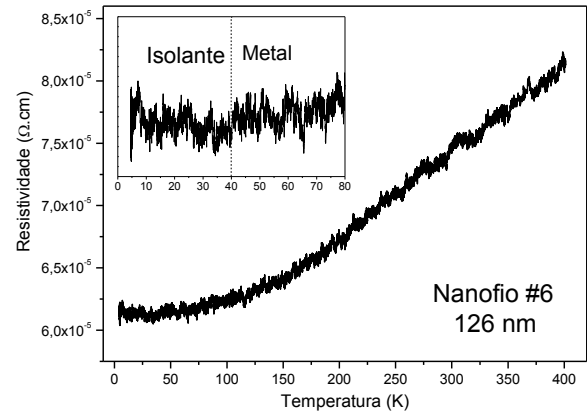
Nas Figura 27 (a) e (b) possuem exclusivamente comportamento metálico, em toda a faixa de temperatura estudada, uma vez que a resistividade aumenta com o aumento da temperatura, devido a interação entre os elétrons e os fônons da rede, como discutido anteriormente. A partir da Figura 27 (c) os nanofios possuem uma transição no comportamento da resistividade em função da temperatura, de forma que abaixo desta transição a resistividade diminui com o aumento da temperatura, caracterizando um material isolante, ou seja, estes nanofios possuem uma transição metal isolante. Nos gráficos seguintes, observa-se a temperatura em que ocorre a transição metal isolante, até a Figura 27 (i) em que o comportamento do nanofio é exclusivamente isolante em toda faixa de temperatura estudada.

Figura 27: Resistividade em função da temperatura para diferentes nanofios de ITO.

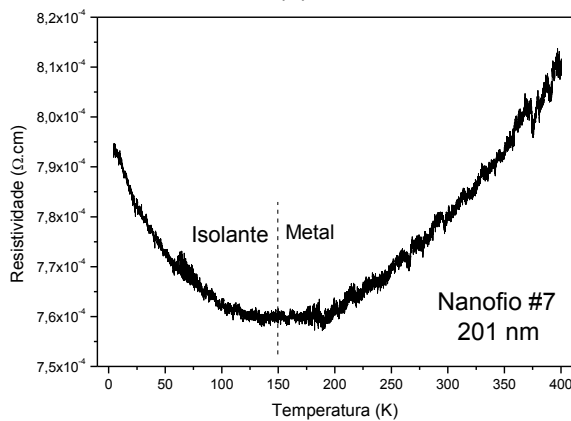




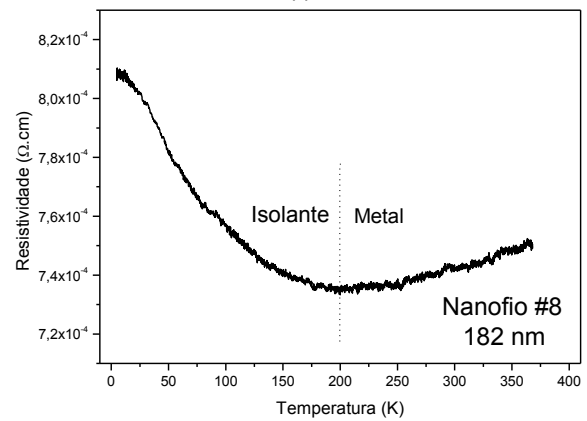
(e)



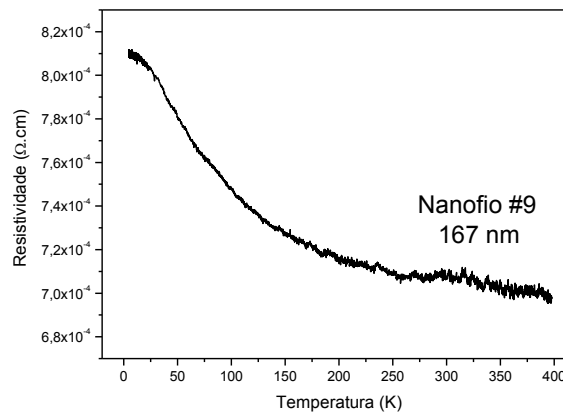
(f)



(g)



(h)



(i)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A primeira hipótese para explicar essa mudança da temperatura de transição metal isolante foi de que ela deveria estar relacionada à largura/espessura (seção transversal quadrada), já que a diminuição da largura pode gerar defeitos que poderiam ocasionar este comportamento. Entretanto, ao organizar os dados da temperatura de transição e a largura do respectivo nanofio, os dados não apresentarem regularidade, como indica a Tabela 1.

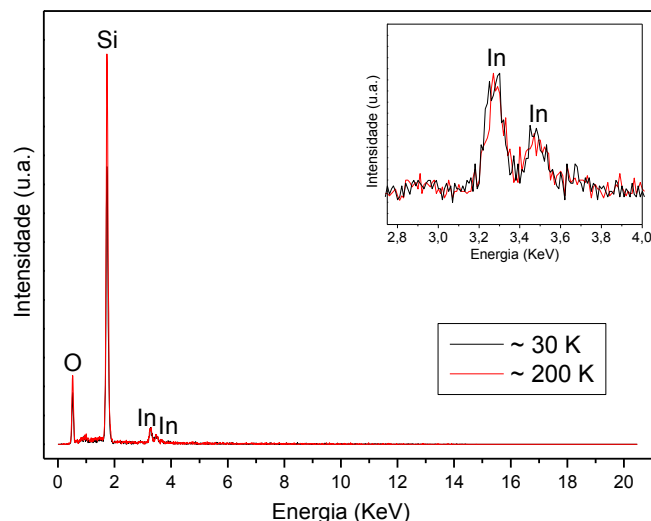
Tabela 1: Temperatura de transição metal isolante em função da largura dos nanofios.

Nanofio (Figura 27)	Temperatura de transição (K)	Largura/Espessura (nm)
#1 (a)	-	306
#2 (b)	-	294
#3 (c)	10	230
#4 (d)	16	240
#5 (e)	30	155
#6 (f)	40	126
#7 (g)	150	201
#8 (h)	200	182
#9 (i)	> 400	167

Fonte: Elaborada pelo próprio autor

Como aparentemente não existia uma relação direta entre a transição metal isolante e a largura dos nanofios, outro parâmetro que poderia influenciar nessa mudança seria a composição dos nanofios, ou seja, a proporção In/Sn. Sendo assim, com o objetivo de verificar se havia diferença de composição de um nanofio para o outro foi realizada análise química de dois nanofios com comportamento elétrico distinto, um que apresentou transição metal isolante em ~ 30 K e outro em ~ 200 K. A Figura 28 ilustra um espectro de EDX feitos em um MEV para esses dois nanofios.

Figura 28: Espectro de EDX para diferentes nanofios de ITO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

É possível observar que as análises não foram conclusivas, uma vez que a limitação da técnica não permitiu a observação dos picos relativos ao estanho,

devido a proximidade das bordas L de absorção de ambos. As bordas K do índio e do estanho são distantes o suficiente para diferenciá-las, entretanto só é possível de ser observada com o potencial utilizado em um MET, o que não é possível ser feito com o dispositivo já montado.

Como a análise química não foi conclusiva, se realmente existir uma diferença de composição de um nanofio para o outro, a mesma se manifestará na densidade de portadores presentes nos nanofios, já que esta está diretamente relacionada ao grau de dopagem do estanho.

Masseti e colaboradores (83) modelaram o comportamento da densidade de portadores para alguns semicondutores dopados, acima da transição metal isolante e ajustaram os resultados a uma curva empírica descrita pela equação

$$\mu = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + \left(n/n_{ref1}\right)^{\alpha_1}} - \frac{\mu_1}{1 + \left(n_{ref2}/n\right)^{\alpha_2}} \quad (4.1)$$

sendo que μ_{\max} descreve a mobilidade dos portadores à baixa densidade de portadores μ_{\min} a mobilidade limitada pelo espalhamento da impureza (dopante) e n representa a densidade de portadores. Este modelo foi ajustado experimentalmente para o ITO por Ellmer e colaboradores (84) que obtiveram os seguintes parâmetros:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{\max} = 210 \text{ cm}^2 / \text{Vs} \\ \mu_{\min} = 55 \text{ cm}^2 / \text{Vs} \\ \mu_1 = 50 \text{ cm}^2 / \text{Vs} \\ n_{ref1} = 15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \\ \alpha_1 = 1 \\ n_{ref2} = 20 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \\ \alpha_2 = 2 \end{array} \right.$$

Usando a equação (4.1) e a relação entre a mobilidade, densidade de portadores e condutividade dada por $\sigma = n\mu e$, foi possível encontrar a densidade de portadores para cada nanofio. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Sendo assim, pode-se concluir que dentre os nanofios estudados existem três diferentes densidades de portadores envolvidas, de forma que os nanofios 1, 2, 4, 7, 8 e 9 possuem densidade de portadores da ordem de 10^{20} cm^{-3} , já o nanofio 5 da ordem de 10^{21} cm^{-3} , enquanto os nanofios 3 e 6 da ordem de 10^{22} cm^{-3} .

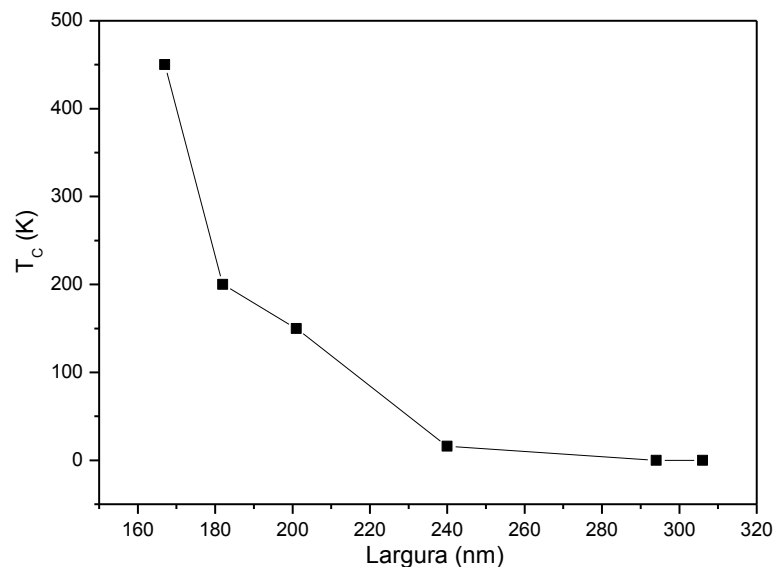
Tabela 2: Densidade de portadores para cada nanofio estudado.

Nanofio	Densidade de portadores (cm^{-3})
#1	$1,5 \times 10^{20}$
#2	$2,6 \times 10^{20}$
#3	$1,1 \times 10^{22}$
#4	$1,9 \times 10^{20}$
#5	$3,3 \times 10^{20}$
#6	$1,4 \times 10^{22}$
#7	$1,4 \times 10^{20}$
#8	$1,5 \times 10^{20}$
#9	$1,6 \times 10^{20}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Agora conhecendo a densidade de portadores de cada nanofio é possível verificar a relação entre a temperatura de transição metal isolante (T_C) e a largura dos mesmos. A Figura 29 ilustra esta relação para os nanofios com densidade de portadores da ordem de 10^{20} cm^{-3} .

Figura 29: Temperatura de transição metal isolante (T_C) em função da largura dos nanofios.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O gráfico acima indica que para nanofios com a mesma densidade de portadores, ou seja, com o mesmo grau de dopagem, a temperatura de transição metal isolante aumenta drasticamente com a diminuição da largura dos nanofios. Guo e colaboradores (85) observaram o mesmo comportamento para filmes finos de ITO, para temperatura de transição e a espessura dos filmes e concluíram que as propriedades físicas são fortemente influenciadas pela microestrutura e dimensões do sistema. Discutiremos detalhadamente as causas deste comportamento nos tópicos seguintes.

4.3.3 Mecanismos de transporte elétrico para os nanofios com $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

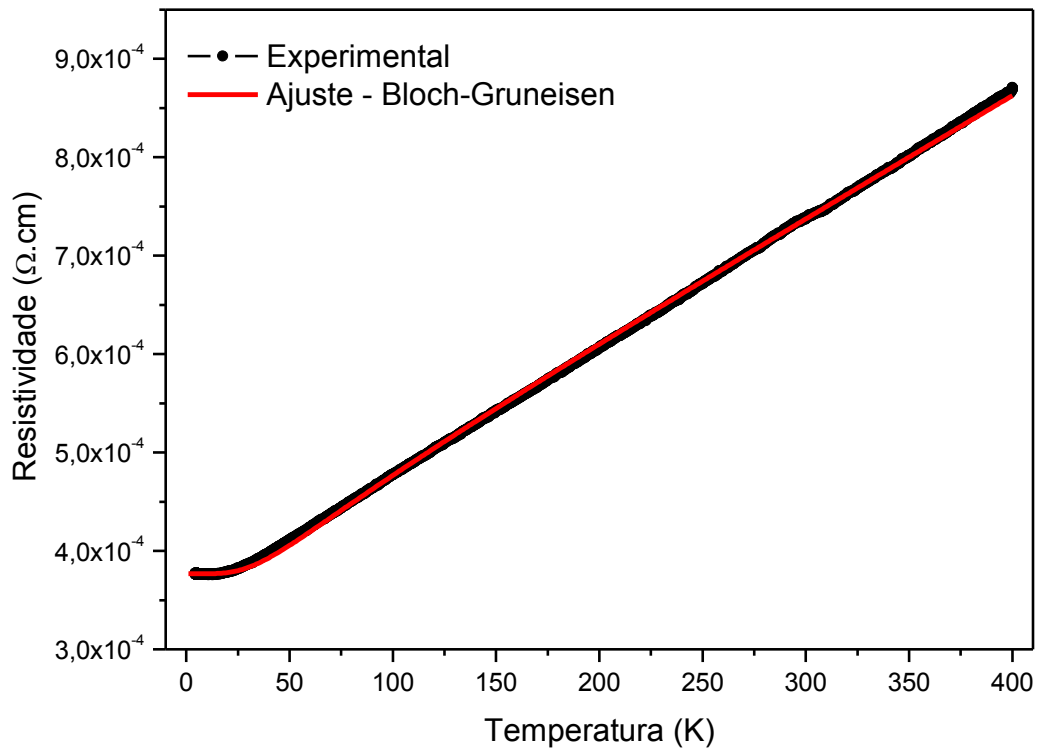
Conhecendo a densidade de portadores de cada nanofio é possível agrupá-los para então fazer comparações e discutir a respeito dos mecanismos de transporte elétrico presentes em cada caso.

Começando pelo grupo que possui aproximadamente a mesma densidade de portadores (10^{20} cm^{-3}), tem-se os nanofios #1, #2, #4, #7, #8 e #9, que possuem largura de 306 nm, 294 nm, 240 nm, 201 nm, 182 nm e 167 nm, respectivamente organizando-os de acordo com a temperatura de transição metal isolante.

O nanofio #1 como já mostrado na Figura 27 (a), possui comportamento exclusivamente metálico em toda faixa de temperatura estudada. Nesse regime, como discutido no capítulo 2, o principal mecanismo responsável pela resistividade é a interação entre os portadores de carga (elétrons) e os fônons da rede, que pode ser explicada pela equação de Bloch-Grüneisen.

A Figura 30 ilustra a comparação entre o resultados experimental e o simulado utilizando o modelo de Bloch-Grüneisen. O ajuste mostrou que a temperatura de Debye θ_D para este nanofio é de aproximadamente 197 K, que é um valor bem abaixo do encontrado na literatura para filmes de ITO, que fica em torno 1000 K este valor encontrado para θ_D é próximo dos valores encontrados para nanofios de alguns metais (31).

Figura 30: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #1 com o respectivo ajuste.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

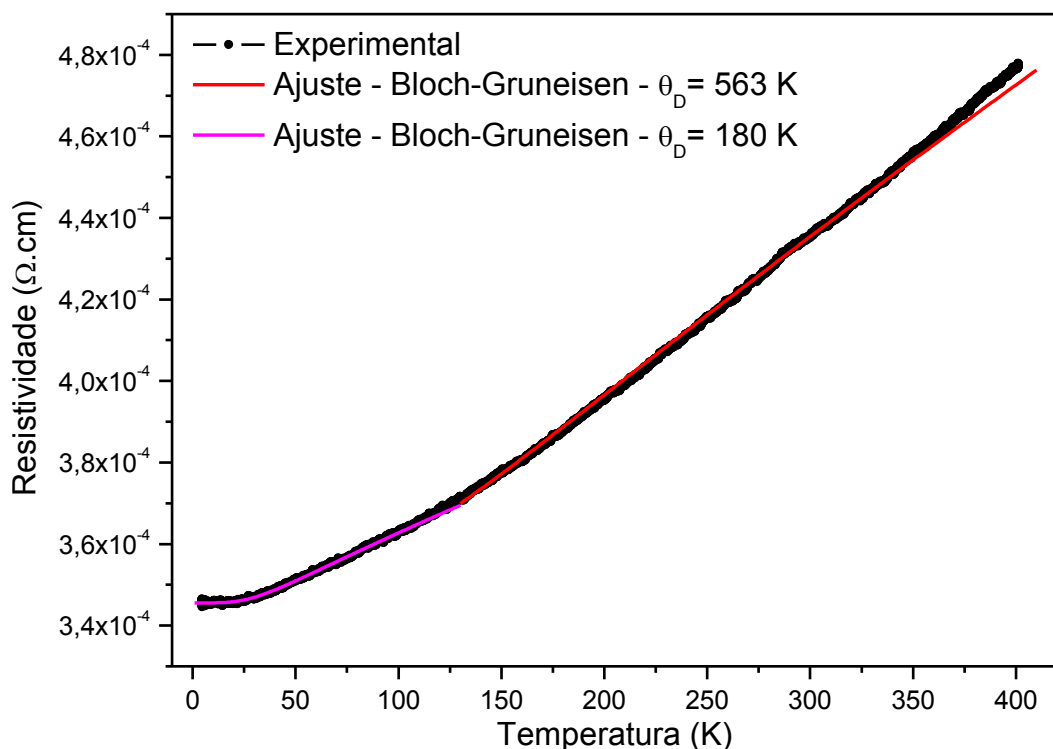
O nanofio #2 (Figura 27 (b)) também possui apenas comportamento metálico para a faixa de temperatura estudada, entretanto, o único ajuste possível foi separando a curva em duas partes, de forma que cada parte possui valores para θ_D diferentes (Figura 31). Na faixa de 4 a 130 K, θ_D encontra-se em torno de 180 K, valor próximo do encontrado para o nanofio anterior, já acima de 130 K, θ_D é aproximadamente 563 K, este comportamento para θ_D não é comum para o sistema ITO.

O comportamento de θ_D em função da temperatura foi estudado por Li e colaboradores (86) para o silício na forma de *bulk* e nanofios, de forma que identificaram que θ_D pode ser considerada constante para o *bulk*, entretanto para os nanofios, os estudos demonstraram que a temperatura de Debye θ_D possui duas regiões distintas no comportamento em relação à temperatura: até aproximadamente 150 K, θ_D aumenta quase que linearmente com a temperatura, acima de 150 K há uma saturação de θ_D de forma que a mesma permanece praticamente constante com a

temperatura. Também encontraram θ_D para os nanofios maior do que θ_D para o *bulk*, comportamento atribuído à desordem presente nos nanofios.

O comportamento observado para o nanofio de ITO #2 pode ser devido a este efeito, uma vez que para o nanofio #1, que possui maior largura, foi possível ajustar os resultados com apenas uma temperatura de Debye (θ_D). Entretanto no segundo caso os resultados ajustados indicam duas θ_D diferentes. A primeira θ_D encontrada na faixa de 4 a 130K com valor de 180K, representa a região em que a θ_D aumenta com a temperatura, sendo este valor ajustado a um valor médio para essa região. Já o valor de 563 K a partir de 130 K, representa a região em que θ_D é praticamente constante com a temperatura.

Figura 31: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #2 com o respectivo ajuste.



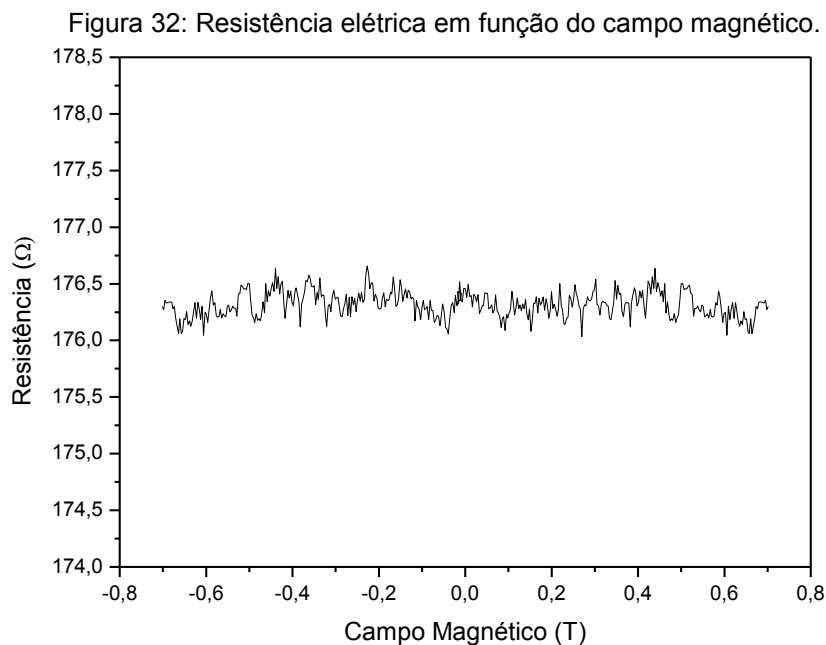
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir do nanofio #4 (Figura 27 (d)), observa-se a presença de uma transição metal isolante em torno de 16 K. O comportamento do regime metálico é similar ao nanofio anterior. Possui duas regiões com θ_D diferentes. De 16 a 100 K, θ_D encontra-se em torno de 195 K, e acima de 100 K, θ_D é aproximadamente 664

K, valores próximos aos encontrados anteriormente. No regime isolante, vimos que vários mecanismos podem ser responsáveis pela condução dependendo da faixa de temperatura. Nesse caso, a resistividade possui uma dependência linear com $T^{-1/2}$, que representa o comportamento de um sistema 3D tanto para a interação elétron-elétron quanto para a localização fraca.

Já foi discutido que a maneira de distinguir esses dois mecanismos é por meio da aplicação de um campo magnético, uma vez que apenas a localização fraca é sensível ao mesmo, manifestando uma magnetoresistência.

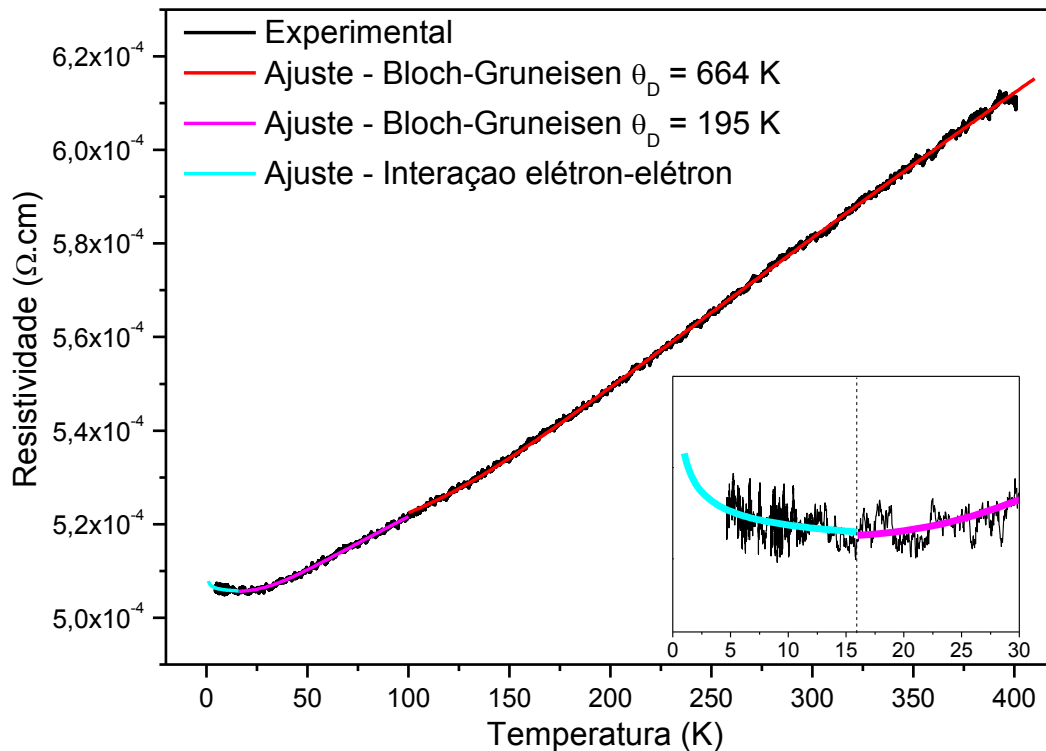
A Figura 32 ilustra o comportamento da resistência do nanofio com a aplicação de um campo magnético de -0,7 a +0,7 T. Observa-se que a resistência do nanofio não sofre alterações com a aplicação do campo, logo a ausência de magnetoresistência indica que não há localização fraca e portanto pode-se concluir que o mecanismo predominantemente responsável pela condução no regime isolante é a interação elétron-elétron.



A Figura 33 mostra os ajustes realizados para este nanofio, com o modelo de interação elétron-elétron e de Bloch-Grüneisen, de forma que:

- 4 a 16 K - Interação elétron-elétron
- 16 a 400 K - Interação elétron-fônon (Bloch-Grüneisen).

Figura 33: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #4 com os respectivos ajustes.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

O nanofio #7, como já mostrado na Figura 27 (g) apresenta transição metal isolante em aproximadamente 150 K.

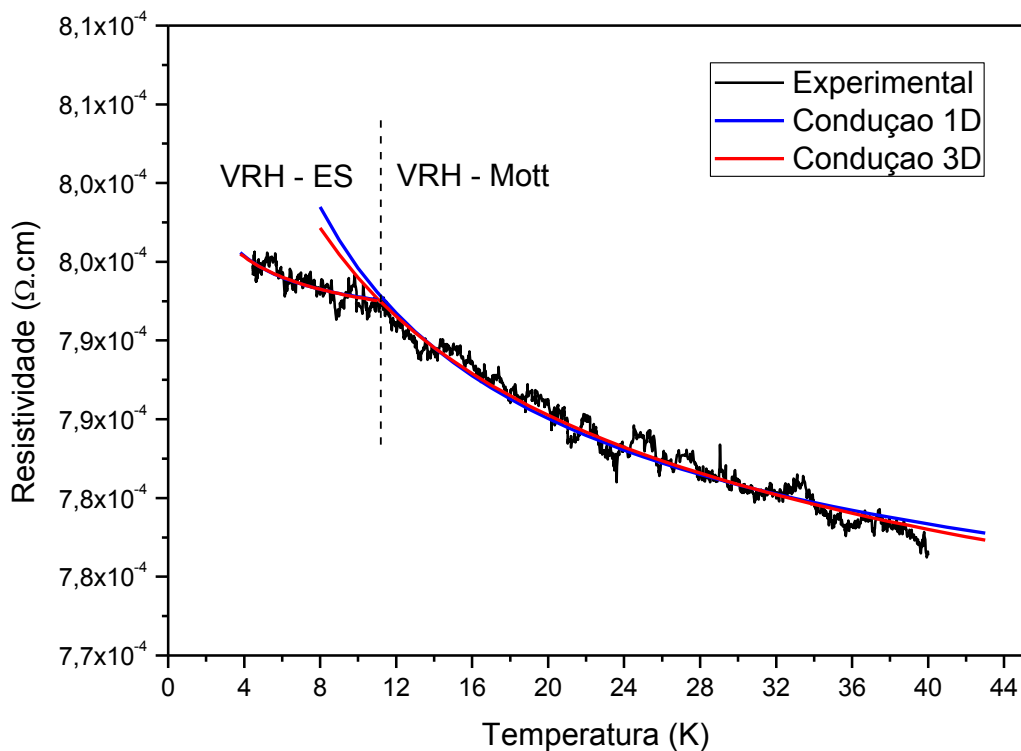
No regime metálico o ajuste de Bloch-Gruneisen foi efetuado agora com apenas um valor para θ_D de aproximadamente 1735 K. O desaparecimento de θ_D de menor valor ocorre porque a região do regime metálico está acima de 150 K e em concordância com o estudo de Li e colaboradores (86), para temperaturas mais altas θ_D é constante. O valor mais alto observado, também concorda com os seus resultados, uma vez que esse nanofio possui largura menor.

Já no regime isolante, para este caso os modelos que melhores ajustaram os dados foram os de *hopping*. Logo abaixo da transição metal isolante a condução do nanofio se dá por *hopping* de primeiros vizinhos - NNH, ou seja, existe uma energia de ativação necessária para que o *hopping* aconteça, o comportamento permanece com este mecanismo sendo predominante até uma temperatura de 40 K, abaixo dessa temperatura o mecanismo predominante passa a ser o de *hopping* de alcance variável (VRH) de Mott, entretanto, a partir de aproximadamente 11 K o mecanismo é o VRH de Efros-Shklovskii, e portanto a partir desta temperatura as interações coulômbicas entre os estados localizados não podem mais serem desprezadas.

Como os mecanismos de VRH não ocorrem nas proximidades da transição metal isolante, não é possível encontrar a temperatura de *crossover* T_{cross} , pela equação apresentada no capítulo 2, entre os regimes de Mott e Efros-Shklovskii.

A Figura 34 apresenta os resultados do ajuste na região de VRH via 3D e via 1D, no regime de VRH de Efros-Shklovskii. Ambos modelos ajustaram bem os resultados, entretanto no regime de VRH de Mott é possível perceber que o modelo de condução 3D ajusta melhor os resultados, já que o modelo 1D diverge do resultado experimental nas proximidades de transição entre o regime de Mott e Efros-Shklovskii e entre os regimes de VRH de Mott e de NNH. Portanto, pode-se concluir que a condução ainda ocorre igualmente nas três dimensões do nanofio.

Figura 34: Comparação entre a condução 3D e 1D no regime de VRH.

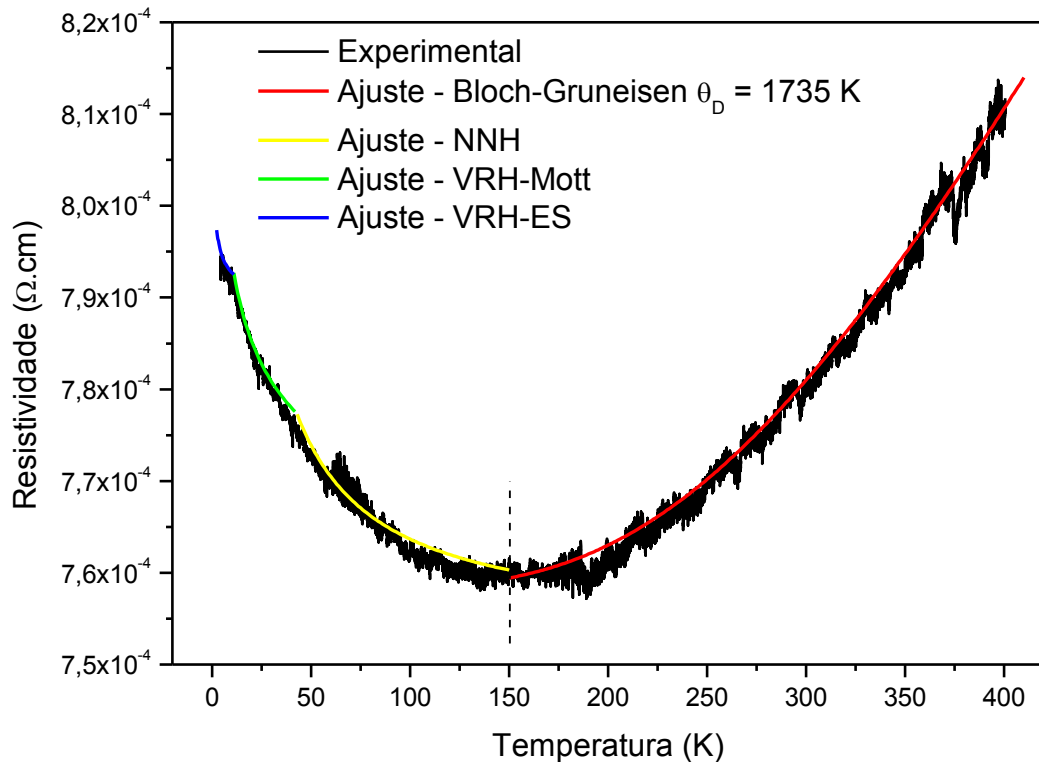


Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A Figura 35 ilustra os ajustes para toda a faixa de temperatura:

- 4 a 11 K - VHR de Efros-Shklovskii
- 11 a 40 K - VRH de Mott
- 40 a 150 K- NNH
- 150 a 400 K - Interação elétron-fônon (Bloch-Gruneisen)

Figura 35: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #7 com os respectivos ajustes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O nanofio #8, conforme mostrado na Figura 27 (h) apresenta transição metal isolante em aproximadamente 200 K.

No regime metálico o ajuste de Bloch-Gruneisen, assim como no nanofio anterior, foi ajustado com apenas um valor para θ_D de aproximadamente 2184 K. Nota-se uma aumento para θ_D com o aumento da temperatura de transição metal isolante, e essa relação deve surgir pois ambos dependem da desordem do sistema.

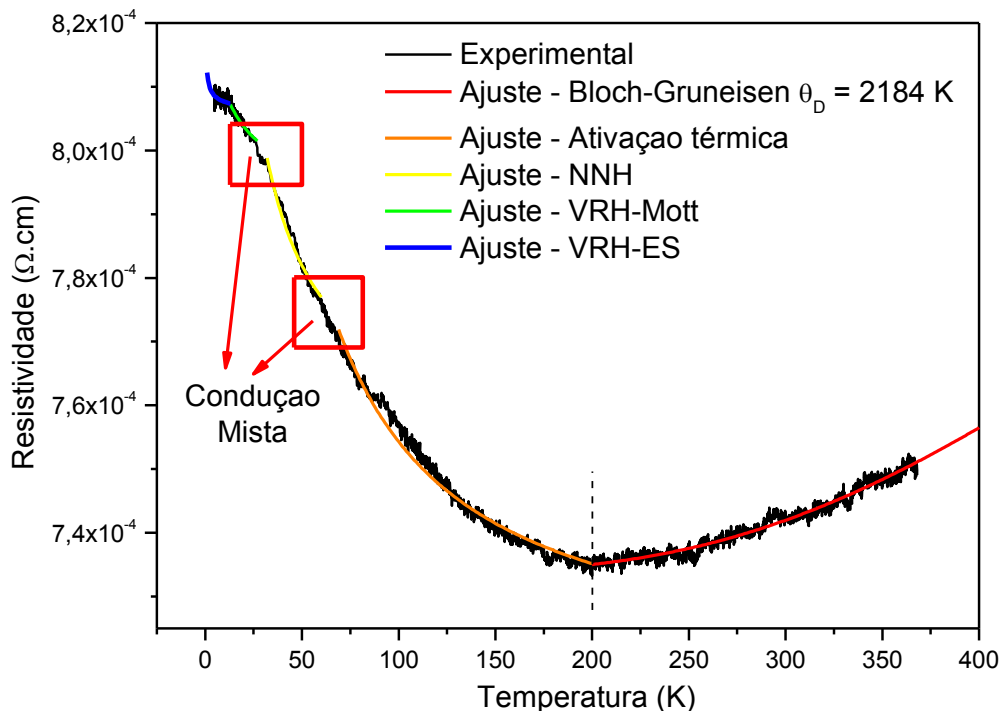
No regime isolante os modelos ajustados são os mesmos do nanofio anterior mais o aparecimento do mecanismo de ativação térmica, entretanto nesse caso em duas regiões, entre 25 e 30 K e entre 60 e 70 K, não foi possível encontrar nenhum mecanismo predominante, provavelmente nessas regiões a condução é mista, de forma que não há um mecanismo predominante, ou seja, existe uma região de *crossover* entre dos regimes, os quais competem em igualdade na contribuição para a condutividade observada. A primeira região de condução mista (de 25 a 30 K), corresponde a um *crossover* entre os mecanismos VRH de Mott e NNH, a segunda região (de 60 a 70 K) corresponde a uma região de *crossover* para os mecanismos de NNH e ativação térmica.

Os dados foram ajustados tanto para os modelos de *hopping* 3D quanto 1D, de forma que ambos modelos proporcionaram bons ajustes aos resultados, sendo assim considerou-se que se a condução 3D também corresponde aos resultados deve-se considerar que a condução no nanofio ainda ocorre via 3D.

A Figura 36 ilustra os ajustes com os mecanismos de transporte predominante em cada faixa de temperatura, de forma que:

- 4 a 16 K - VHR de Efros-Shklovskii
- 16 a 25 K - VRH de Mott
- 25 a 30 K - Condução Mista
- 30 a 60 K - NNH
- 60 a 70 K - Condução Mista
- 70 a 200 K - Ativação Térmica
- 200 a 400 K - Interação elétron-fônon (Bloch-Gruneisen)

Figura 36: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #8 com os respectivos ajustes.



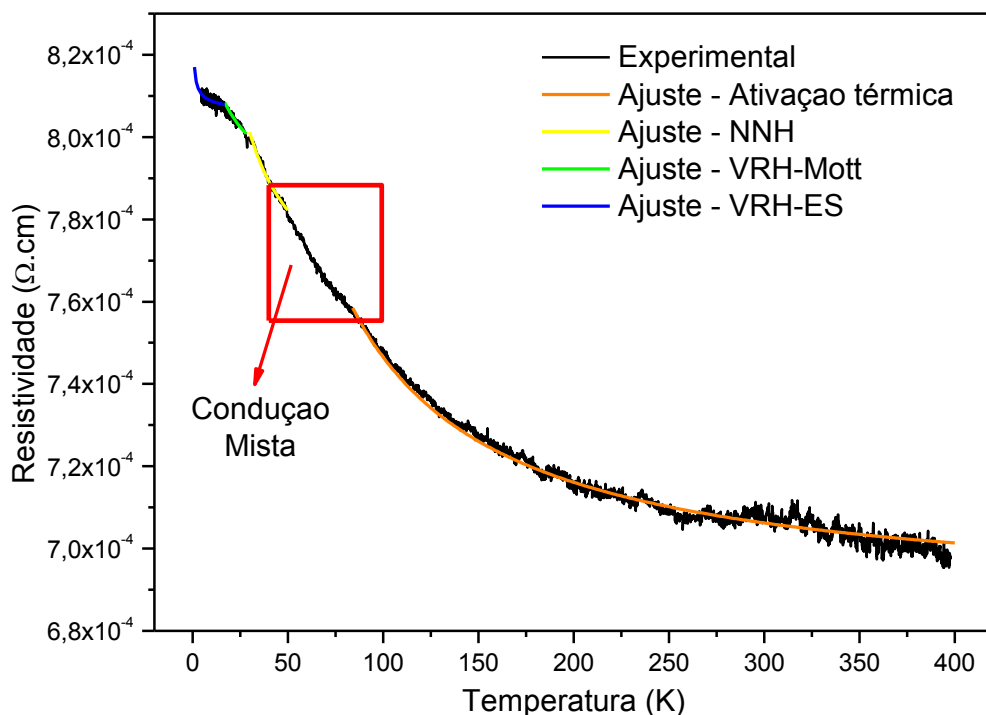
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Por fim, o nanofio #9, com largura de 167 nm, possui comportamento exclusivamente isolante, na faixa de temperatura observada. Os modelos ajustados são os mesmos do nanofios anterior, com uma região de condução mista entre 50 e

80 K. A Figura 37 ilustra os ajustes com os mecanismos de transporte predominantes para o nanofio #9:

- 4 a 17 K - VHR de Efros-Shklovskii
- 17 a 28 K - VRH de Mott
- 28 a 50 K - NNH
- 50 a 80 K - Condução Mista
- 80 a 400 K - Ativação Térmica

Figura 37: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #9 com os respectivos ajustes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.4 Mecanismos de transporte elétrico para os nanofios com $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

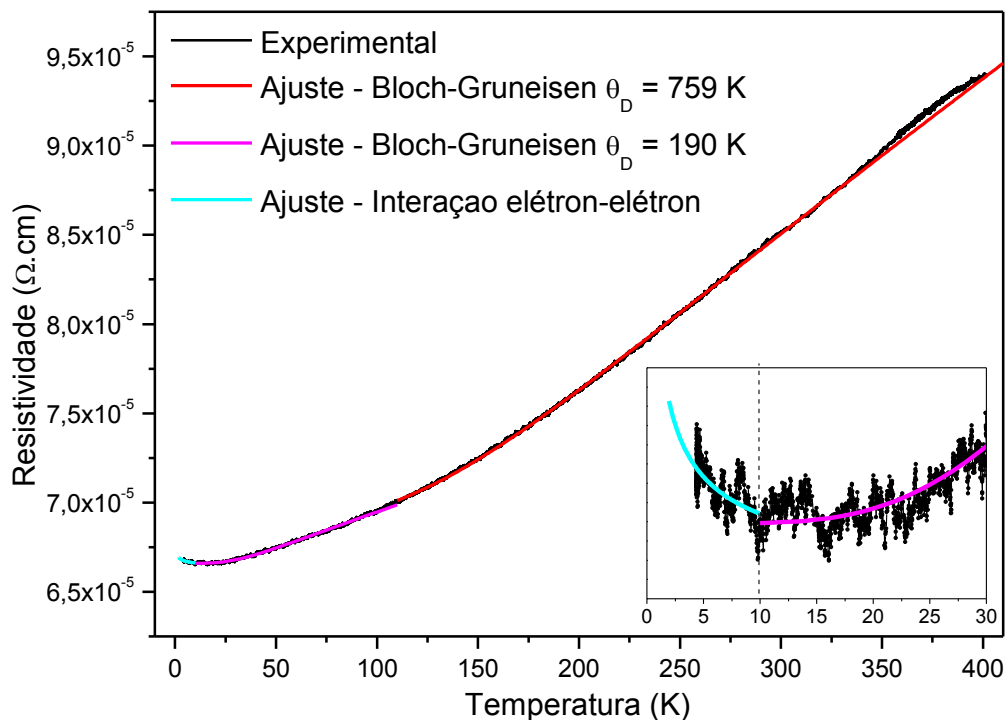
Analisando o restante dos nanofios, que possuem densidade de portadores $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, tem-se os nanofios #3, #5 e #6, que possuem largura de 230 nm, 155 nm e 126 nm, respectivamente.

O nanofio #3, de 230 nm, como já mostrado na Figura 27 (c), apresenta transição metal isolante em aproximadamente 10 K. No regime metálico, o principal mecanismo responsável pela resistividade é a interação entre os portadores de carga (elétrons) e os fônons da rede, e os dados foram ajustados pelo modelo de

Bloch-Grüneisen com duas temperaturas de Debye θ_D distintas, assim como nos nanofios anteriores, devido o regime metálico encontrar-se na faixa em que θ_D depende da temperatura, conforme discutido anteriormente. No regime isolante, a dependência com a temperatura sugere interação elétron-elétron ou localização fraca, entretanto, assim como no caso do nanofio #4, a aplicação de um campo magnético não causou quebra de localização, portanto não manifestou magnetoresistência, sendo assim o mecanismo responsável pela condução nesta região é a interação elétron-elétron. A Figura 38 ilustra o resultados dos ajustes para este caso.

E

Figura 38: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #3 com os respectivos ajustes.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

O nanofio #5, de 155 nm, como já mostrado na Figura 27 (e) apresenta transição metal isolante na temperatura de aproximadamente 30 K.

No regime metálico novamente para ajustar os dados foi necessário considerar duas θ_D distintas, possuindo aproximadamente os mesmos valores dos nanofios anteriores que apresentaram comportamento similar.

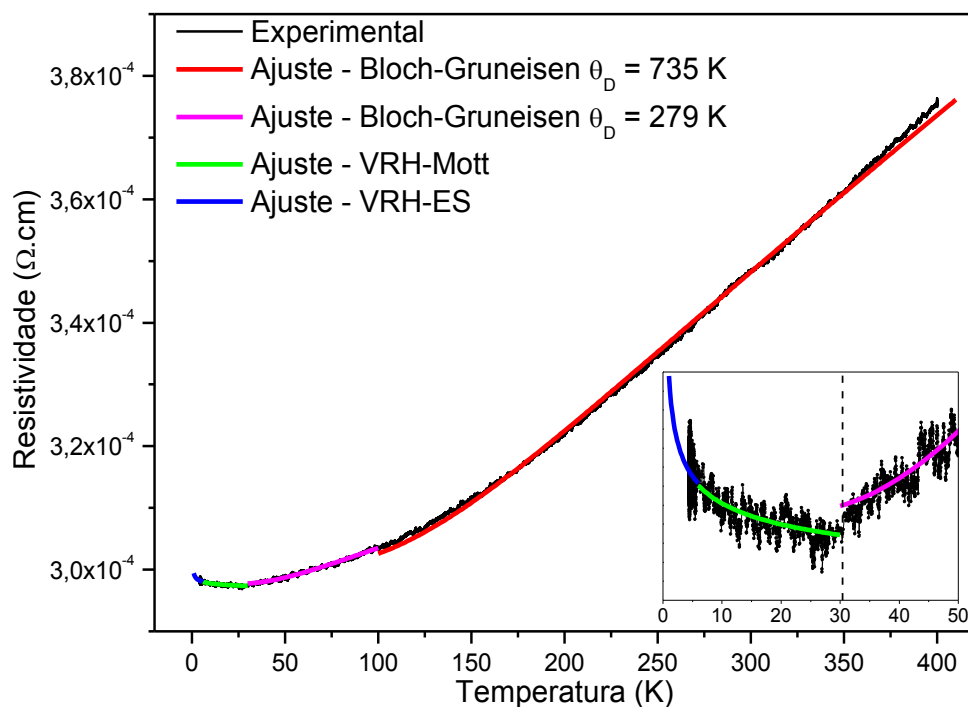
Já no regime isolante, neste caso, os modelos que melhores ajustaram os dados foram os de VRH. Logo abaixo da transição metal isolante a condução do

nanofio se dá por VRH de Mott, entretanto a partir de aproximadamente 6 K o mecanismo é o VRH de Efros-Shklovskii.

As curvas em ambos regimes foram ajustadas, tanto para o caso 3D quanto para o caso 1D, porém aparentemente ambos modelos ajustam bem os resultados. Entretanto, como neste caso esses mecanismos ocorrem nas proximidades da transição metal isolante, nessas condições é possível encontrar a temperatura em que ocorre a mudança de VRH de Mott para VRH de Efros-Shklovskii (T_{cross}) utilizando a equação (2.27). Com os valores de T_M e T_{ES} em ambos modelos, a T_{cross} encontrada foi de aproximadamente 5,7 K para o caso 3D e de 0,4 K para o caso 1D. Como já mencionado a temperatura em que ocorre a mudança entre os dois modelos é de aproximadamente 6 K, portanto pode-se concluir que a condução neste nanofio ocorre via 3D, já que a T_{cross} encontrada para este modelo é muito próxima da observada experimentalmente.

A Figura 39 mostra os ajustes realizados para o nanofio 5, com os modelos de VRH de Mott e VRH de Efros-Shklovskii, no regime isolante, e o modelo de Bloch-Grüneisen no regime metálico.

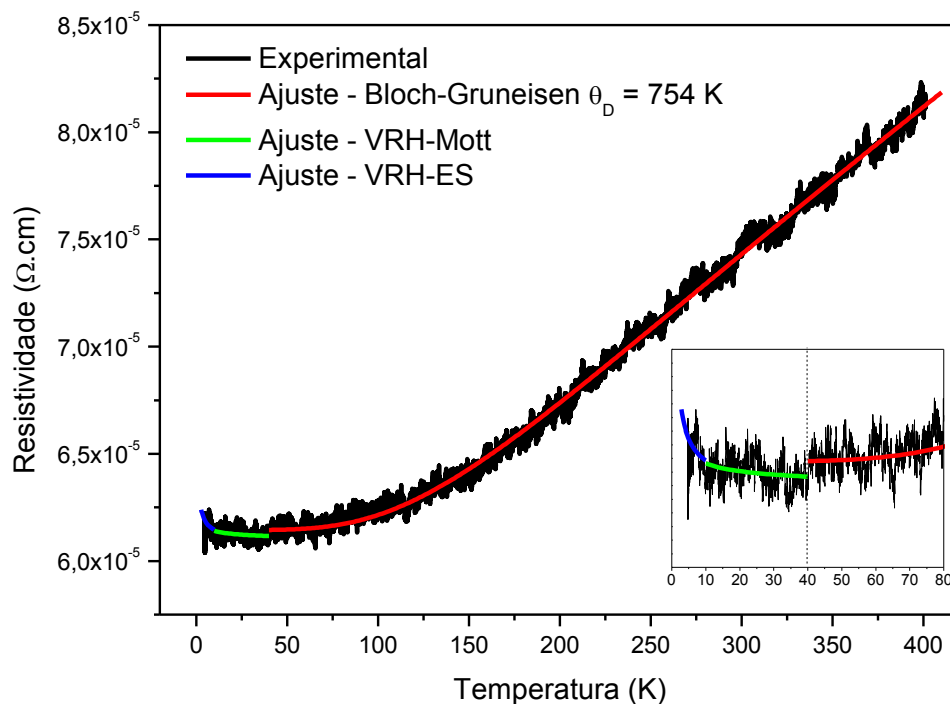
Figura 39: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #5 com os respectivos ajustes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O nanofio #6, de 126 nm, possui uma transição metal isolante em torno de 40 K, e seu comportamento é muito similar ao nanofio anterior, entretanto no regime metálico houve o desaparecimento da menor temperatura de Debye, sendo que a curva foi ajustada somente com θ_D em torno de 700 K. Os mecanismos ajustados para o regime isolante foram os mesmos: VRH de Mott e VRH de Efros-Shklovskii, sendo que a temperatura de crossover T_{cross} encontra-se em aproximadamente em 10 K. Os cálculos com os valores de T_M e T_{ES} para o caso 3D e 1D, resultaram em uma T_{cross} de 264,2 K para o caso 3D e de 10,2 K para o caso 1D. Portanto é possível concluir que para essa largura há uma mudança no regime de condução de 3D para 1D. A Figura 40 apresenta a comparação entre o resultados experimental e o simulado.

Figura 40: Resistividade em função da temperatura para o nanofio #6 com os respectivos ajustes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.5 Transição metal isolante

No tópico anterior discutiu-se os mecanismos de transporte para cada nanofio. De maneira geral pode-se concluir que existem vários mecanismos de transporte envolvidos na condução elétrica dos nanofios estudados. Para fins de comparação deve-se destacar que dois parâmetros são os responsáveis por determinar quais mecanismos de transporte estarão presentes em cada nanofio: a densidade de portadores e a largura/espessura dos nanofios.

A Tabela 3 sintetiza as informações mais importantes para o transporte dos nanofios: a temperatura de transição metal isolante (MIT), a largura e os respectivos mecanismos de transporte presentes - a interação elétron-fônon (e-ph) explicada pelo modelo de Bloch-Gruneisen, a interação elétron-elétron(e-e), o mecanismo por *hopping* de alcance variável (VRH) de Mott e de Efros-Shklovskii (ES), o mecanismo de hopping de vizinhos mais próximos (NNH) e a ativação térmica (TA).

Tabela 3: Mecanismos de transporte presentes em cada nanofio estudado.

Nanofio	MIT (K)	Largura (nm)	Mecanismos de Transporte
#1	-	306	e-ph
#2	-	294	e-ph
#3	10	230	e-e → e-ph
#4	16	240	e-e → e-ph
#5	30	155	VRH-ES → VRH-Mott → e-ph
#6	40	126	VRH-ES → VRH-Mott → e-ph
#7	150	201	VRH-ES → VRH-Mott → NNH → e-ph
#8	200	182	VRH-ES → VRH-Mott → NNH → TA → e-ph
#9	> 400	167	VRH-ES → VRH-Mott → NNH → TA

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para os nanofios com maior largura (#1 e #2) a condução é exclusivamente metálica, sendo o mecanismo responsável pela resistência elétrica observada a interação elétron-fônon.

Diminuindo a largura dos nanofios surge uma transição metal isolante em baixa temperatura (#3 e #4), e a condução no regime isolante é devido a interações elétron-elétron. Já foi discutido no capítulo 2 que a interação elétron-elétron ocorre em materiais com alta densidade de portadores, entretanto esta não é a única

condição para que esta interação seja observada. Para isso, a interação não só deve existir, como deve ser mais intensa que a interação elétron-fônon, que é o principal mecanismo de condução nos nanofios, já que a o mecanismo observado muitas vezes não é o único presente e sim o predominante. Desta forma, o surgimento desta interação em baixa temperatura para os nanofios com menor largura, se deve ao fato de que a diminuição das dimensões do sistema, causa uma diminuição no livre caminho médio dos portadores (elétrons), o que torna essa interação intensa suficientemente para suprimir a interação elétron-fônon nessa faixa de temperatura.

O nanofio #3 possui 230 nm de largura e transição metal isolante em 10 K, enquanto o nanofio #4 possui largura de 240 nm e transição em 16 K. Com apenas o argumento utilizado acima era esperado que quanto menor a largura, maior seria a temperatura de transição metal isolante, ou seja, por uma maior faixa de temperatura a interação elétron-elétron seria predominante, limitada obviamente por uma temperatura limite em que as interações com a rede são muito mais intensas. Entretanto, deve-se levar em conta que os nanofios acima possuem densidades de portadores diferentes, com $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para os nanofios #3 e #4, respectivamente. Desta forma, se ambos possuíssem a mesma densidade de portadores, por exemplo, $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, seria esperado que a transição metal isolante para o nanofio #3 ocorresse em temperatura maior do que a observada para o nanofio #4 (16 K) que possui largura maior. Isso não ocorreu neste caso, devido a maior densidade de portadores, de forma que a interação elétron-elétron não foi suficiente para manter todos os estados localizados em uma faixa maior de temperatura, já que a interação entre os elétrons e a rede é mais intensa.

A transição metal isolante para esses dois nanofios, por ser causada por interação elétron-elétron é uma transição de Mott, conforme discutido no capítulo 2.

Para o restante dos nanofios estudados (#5, #6, #7, #8 e #9) os mecanismos de transporte abaixo da transição metal isolante são de maneira geral *hopping*. Como esses nanofios possuem largura menor do que os anteriores, essa mudança de comportamento pode ser associada a maior concentração de defeitos presente nos nanofios devido a diminuição da largura/espessura, o que aumenta a desordem do sistema. Já foi discutido que a desordem pode causar localização dos estados eletrônicos e gerar transição metal isolante, sendo este tipo de transição uma transição de Anderson.

Para os nanofios #7, #8 e #9 que possuem largura de 201 nm, 182 nm e 167 nm, respectivamente, sendo que o primeiro apresenta transição metal isolante em 150 K e o segundo em 200K, nota-se que o efeito de diminuição da largura nesta região altera drasticamente a transição metal isolante, consequência da desordem que é capaz de manter os estados eletrônicos localizados por uma maior faixa de temperatura.

No nanofio #7 o transporte a partir de 4 K é dominado pelo mecanismo de VRH-ES que é caracterizado pelo *hopping* de alcance variável com influência das interações coulômbicas entre os portadores de carga. Este mecanismo é predominante até a temperatura de 11 K, o que faz sentido, já que para os outros nanofios que não possuem desordem significativa nesta faixa de temperatura, existe uma forte interação entre os elétrons (interação elétron-elétron). A partir dessa temperatura o *hopping* passa a ser de VRH-Mott, ou seja, essas interações já se tornaram desprezíveis, aumentando a temperatura devido aos efeitos de vibração da rede os elétrons já não conseguem mais saltar grandes distâncias, e sendo assim, o *hopping* passa a ocorrer apenas entre os vizinhos mais próximos (NNH) até o limite da transição metal isolante, em que mecanismo dominante passa a ser a interação elétron-fônon.

Para o nanofio #8 o efeito de desordem é tão significativo que antes da transição metal isolante, a condução ocorre por ativação térmica no qual o elétron precisa de uma energia de ativação necessária para sair do estado localizado.

Já o nanofio #9 a desordem é tão efetiva que até a temperatura de 400 K ele ainda encontra-se no regime isolante, ou seja, todos os estados eletrônicos estão localizados.

Por fim, os nanofios #5 e #6, que possuem largura de 155 nm e 126 nm, respectivamente, embora possuam menor largura, apresentaram transição metal isolante abaixo dos nanofios anteriores. Isso se deve ao fato de que esses nanofios possuem maior concentração de portadores, nesse caso mesmo o efeito de desordem sendo mais significativo, a concentração de portadores é cerca de 2 ordens de grandeza maior. Sendo assim, a desordem não é capaz de causar localização de todos os estados eletrônicos por uma faixa muito grande de temperatura, já que existem mais portadores disponíveis.

O estudo para esses dois nanofios foi interessante pois a proximidade dos mecanismos de VRH da transição metal isolante permitiu encontrar a temperatura

de *crossover* entres os regimes de Mott e Efros-Shklovskii, e esse cálculo permitiu decidir a dimensionalidade da condução. Sendo assim, foi encontrado que para o nanofio de 155 nm a condução ocorre via 3D, enquanto que para o nanofio de 126 nm a condução ocorre via 1D. Este é um dado importante, uma vez que a dimensionalidade da condução depende apenas dos efeitos da dimensão do sistema, desta forma, pode-concluir que para os nanofios de ITO, entre as larguras de 155 nm e 126 nm, há uma mudança na dimensionalidade da condução de 3D para 1D, ou seja, para nanofios que possuem largura abaixo de 126 nm a condução ocorre via 1D.

É importante destacar que a consideração de que o nanofio encontra-se no regime isolante é apenas no sentido da dependência da resistividade com a temperatura, entretanto em termos de ordem de grandeza da resistividade, ainda são considerados condutores. Essa mudança no comportamento dos nanofios em função da sua largura, pode ser importante para aplicação em sistemas que necessitem de resistividades com uma dependência específica com a temperatura.

De maneira geral, em relação aos modelos de transição isolante, dentre os nanofios que possuem esta transição, podemos separá-los em dois grupos. Sendo que os nanofios #3 e #4 apresentam transição metal isolante de Mott e os nanofios #5, #6, #7, #8 e #9, transição metal isolante de Anderson.

5 CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado pode-se concluir que a síntese proporcionou o crescimento de um material homogêneo, crescido na fase cúbica do ITO, orientado preferencialmente na direção (400), e contendo em menor quantidade uma fase correspondente a uma liga metálica rica em estanho $\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}$.

Na análise por FEG-MEV observou-se que os nanofios são uniformes ao longo do comprimento, livres de defeitos superficiais aparentes e possuem seção transversal quadrada. A HRTEM permitiu confirmar que a orientação preferencial observada pela DRX está relacionada à direção de crescimento. As análises de EDX mostraram que os nanofios são compostos predominantemente por índio e oxigênio e as esferas são compostas por uma liga metálica rica em estanho. A presença de metal na esfera está relacionada ao mecanismo de crescimento VLS.

Nas medidas de UV-Vis observou-se que o material possui uma transparência maior do que 60%. Também é importante destacar que estes valores correspondem a um "emaranhado" de nanofios, uma vez que as medidas foram realizadas por reflectância difusa, e que portanto, a transmitância para o material disperso deve ser maior, o que comprova a potencialidade deste material para aplicações como um material transparente. O *gap* óptico encontrado por essa análise encontra-se em torno de 4,2 eV.

A caracterização individual permitiu concluir que a maioria dos nanofios em uma grande faixa de temperatura possuem comportamento elétrico metálico, uma vez que a resistividade aumenta com o aumento da temperatura. As análises também indicaram que alguns nanofios apresentaram transição metal-isolante e que a temperatura em que esta transição ocorre varia de nanofio para nanofio.

Separando os nanofios estudados de acordo com a densidade de portadores, ou seja, com o mesmo grau de dopagem, percebeu-se que a temperatura de transição metal isolante aumenta drasticamente com a diminuição da largura dos nanofios.

Os resultados para os ajustes realizados com os modelos de transporte apresentados no capítulo 2 mostraram que nos nanofios #1 e #2, o mecanismo de transporte predominante em toda faixa de temperatura é a interação elétron-fônon,

sendo que o nanofio #1 possui uma temperatura de Debye θ_D de 197 K, valor próximo para alguns nanofios metálicos. Já o nanofio #2 demonstrou possuir duas temperaturas de Debye distintas. Estudos indicam que em alguns materiais θ_D é constante com a temperatura apenas para materiais em forma de *bulk*, e em nanofios além de θ_D não ser constante com a temperatura seu valor é maior quando comparado com o *bulk*. Este comportamento explicaria o comportamento acima observado neste trabalho.

Nos nanofios #3 e #4, com a diminuição da largura dos nanofios, surge uma transição metal isolante em baixa temperatura e a condução no regime isolante é devido a interações elétron-elétron. O surgimento desta interação deve-se ao fato de que a diminuição das dimensões do sistema, causa uma diminuição no livre caminho médio dos portadores (elétrons), o que torna essa interação intensa suficientemente para suprimir a interação elétron-fônon.

Para os nanofios #5, #6, #7, #8 e #9 os mecanismos de transporte abaixo da transição metal isolante são de maneira geral *hopping*. Essa mudança de comportamento pode ser associada a maior concentração de defeitos presente nos nanofios devido a diminuição da largura/espessura, o que aumenta a desordem do sistema.

No nanofio #7 os mecanismos de transporte são VRH-ES, VRH-Mott, NNH até o limite da transição metal isolante, em que mecanismo dominante passa a ser a interação elétron-fônon.

Para o nanofio #8 o efeito de desordem é tão significativo que antes da transição metal isolante, a condução ocorre por ativação térmica no qual o elétron precisa de uma energia de ativação necessária para sair do estado localizado.

Já o nanofio #9 a desordem é tão efetiva que até a temperatura de 400 K ele ainda encontra-se no estado no regime isolante, ou seja, todos os estados eletrônicos estão localizados.

Por fim, os nanofios #5 e #6, embora possuam menor largura apresentaram transição metal isolante abaixo dos nanofios anteriores, isso se deve ao fato de que esses nanofios possuem maior concentração de portadores. Nesse caso, mesmo o efeito de desordem sendo mais significativo, a concentração de portadores é cerca de 2 ordens de grandeza maior. Assim a desordem não é capaz de causar localização de todos os estados eletrônicos por uma faixa muito grande de

temperatura, já que existem mais portadores disponíveis. A proximidade dos mecanismos de VRH da transição metal isolante permitiu encontrar T_{cross} , o que possibilitou determinar que para o nanofio de 155 nm a condução ocorre via 3D, enquanto que para o nanofio de 126 nm a condução ocorre via 1D. Este é um dado importante, uma vez que a dimensionalidade da condução depende apenas dos efeitos da dimensão do sistema. Desta forma, pode-se concluir que para os nanofios de ITO, entre as larguras de 155 nm e 126 nm, há uma mudança na dimensionalidade da condução de 3D para 1D, ou seja, para nanofios que possuem largura abaixo de 126 nm a condução ocorre via 1D.

Em relação aos modelos de transição isolante, dentre os nanofios que possuem esta transição, podemos separá-los em dois grupos. Sendo que os nanofios #3 e #4 apresentam transição metal isolante de Mott e os nanofios #5, #6, #7, #8 e #9 transição metal isolante de Anderson.

De maneira geral os resultados permitiram encontrar os mecanismos de condução para os diferentes nanofios em uma ampla faixa de temperatura, de forma que, compreendendo melhor a influência da concentração de portadores (dopagem do sistema) e das suas dimensões, pode-se melhorar, tanto as condições das aplicações já existentes, quanto propor novas possibilidades para este sistema tão utilizado na indústria óptica-eletrônica.

REFERÊNCIAS

-
1. IJIMA, S. Helical microtubes of grafitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
 2. KIM, D. O.; LEE, M. H.; LEE, J. H.; LEE, T.; KIM, K. J.; LEE, Y. K.; KIM, T.; CHOI, H. R.; KOO, J. C.; NAM, J. Transparent flexible conductor of poly(methylmethacrylate) containing highly-dispersed multiwalled carbon nanotube. **Organic Electronics**, v. 9, n.1, p. 1-13, 2008.
 3. BURDA, C.; CHEN, X.; RADHA, N.; EL-SAYED, A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.
 4. WANG, C.; WANG, B.; YANG, Y. YANG, G. Thermodynamic and Kinetic Size Limit of Nanowire Growth. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 20, p., 2005.
 5. LIEBER, C.M. Nanoscale Science and Technology: Building a Big Future from Small Things. **MRS Bulletin**, v. 28, p. 486–491, 2003.
 6. PRINZ, G. A. Magnetoelectronics. **Science**, v. 282, p. 1660-1663, 1998.
 7. RONNING, C.; GAO, P. X., DING, Y.; WANG, Z. L.; SCHWEM, D. Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 783-785, 2004.
 8. POSTMA, H. W. C.; SELLMEIJER A.; DEKKER, C. Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics. **Advanced Materials**, v. 12, n. 17, p. 1299-1302, 2000.
 9. BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
 10. MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; INADA, I. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide, **Journal Applied Physics**, v. 8, 1275, 1969.

-
11. GINLEY, D. S.; BRIGHT, C. Transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 15, 2000.

 12. WANG, Z. L. Functional oxide nanobelts: Materials, properties and potential applications in nanosystems and biotechnology. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 55, p. 159, 2004.

 13. Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Zhou, Z. H.; Sun, S. G.; Wang, Q.; Yan, S. Y.; Li, H.Q.; Tian, J.; Guo, J. S.; Zhou, B.; Xin, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8774, 2005.

 14. RAY, S.; BANERJEE, R.; BASU, N.; BATABYAL, A. K.; BARUA, A. K. Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal Applied Physics**, Nova York, v. 54, n. 6, p.3497-3501, 1983.

 15. ENOKI, H.; ECHIGOYA, J.; SUTO, H. The intermediate compound in the In₂O₃-SnO₂ system. **Journal of Materials Science**, Londres, v. 26, n. 15, p. 4110-4115, 1991.

 16. WERNER, J.; BEHR, G.; BIERGER, W.; KRABBES, G. Chemical transport of restricted solid solutions of In₂O₃ and SnO₂: experiments and thermodynamic process analysis. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 165, n. 3, p. 258-267, 1996.

 17. ALAM, M. J.; CAMERON, D. C. Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 142, 144, p. 776-780, 2001.

 18. EDERTH, J.; HESZLER, P.; HULTAKER, A.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 445, n. 2, p. 199-206, 2003.

 19. WARSCHKOW, O.; ELLIS, E. D.; GONZALEZ, G. B.; MASON, T. O. Defect structures of tin-doped indium oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 86, n. 10, p. 1700-1706, 2003.

 20. UTSUMI, K.; IIGUSA, H.; TOKUMARU, R.; SONG, P. K.; SHIGESATO, Y. Study on In₂O₃-SnO₂ transparent and conductive films prepared by d.c. sputtering using

-
- high density ceramic targets. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 445, n. 2, p. 229-234, 2003.
21. HOSHI, Y.; KATO, H.; FUNATSU, K. Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering. **Thin Solid Films**, Lausanne , v. 445, n. 2, p. 245-250, 2003.
22. WAN, Q.; DATTOLI, E. N.; FUNG, W. Y.; GUO, W.; CHEN, Y.; PAN, X.; LU, W. High-Performance Transparent Conducting Oxide Nanowires. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2929-2915, 2006.
23. ARNOLD, M. S.; AVOURIS, P.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 659-663, 2002.
24. ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage, 2011. 888 p.
25. OLIVEIRA, I. S., JESUS, V. L. B. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 2 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011. 507 p.
26. PEREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de drude completa 100 anos. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v.17, n.3, p. 348 - 359, 2000
27. BASSALO, J. M. F. A Crônica da Física do Estado Solo II: Teoria dos Metais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 15, p. 139-152, 1993.
28. BERENGUE, O. M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos**. 2010, 118 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal São Carlos, São Carlos, 2010.
29. MIZUTANI, U. **Introduction to the electron theory of metals**. New York: Cambridge University Press, 2011, 602 p.
30. LI, Z. Q.; LIN, J. J. Electrical resistivities and thermopowers of transparent Sn - doped indium oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 10, p. 5918-5920, 2004.

-
31. BID, A., BORA, A. RAYCHAUDHRI, A. K. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm: applicability of Bloch-Grüneisen theorem. **Physical Review B**, v. 74, p. 035426, 2006.
32. SERGEEV, A.; REIZER, M. Y.; MITIN, V. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions in weakly disordered conductors and heterostructures. **Physical Review B**, v. 69, n. 7, p. 075310, 2004.
33. ALTSHULER, B. I.; ARONOV, A. G. **Electron-electron interaction in disordered conductors**. 1. ed. [S.I.]: North-Holland, 1985.
34. FERRY, D. K.; GOODNICK, S. M.; BIRD, J. **Transport in Nanostructures**. 2 ed. New York: Cambridge University Press, 2009. 659 p.
35. BEUTLER, D. E.; GIORDANO, N. Localization and electron-electron interaction effects in thin Bi wires and films. **Physical Review B**, v. 38, n. 1, p. 8-19, 1988.
36. LEE, P. A. Disordered electronic systems. **Physics Today**, v. 41, n. 12, p. 36-44, 1988.
37. PERES, M. L. **Localização de Anderson e transição metal-isolante em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p**. 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
38. Anderson, P. W. Local Moments and Localized States. **CESKOSLOVENSKY CASOPIS PRO FYSIKU SEKCE A**, v. 28, n. 6, p. 565-586, 1978.
39. PAGNOSSIN, I. R. **Pontos-quânticos: fotodetectores, localização fraca e estados de borda contra-rotativos**. 2008, 98 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
40. BERGMANN, G. Weak localization in thin films a time-of-flight experiment with conduction electrons. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 107, n. 1, p. 1-58, 1984.
41. CHOUDHURY, P. K.; JAISWAL, M.; MENON, R. Magnetoconductance in single-wall carbon nanotubes: Electron-electron interaction and weak localization contributions. **Physical Review B**, v. 76, n. 23, p. 235432, 2007.

-
42. LIU, X. D.; JIANG, E. Y.; ZHANG, D. X. Electrical transport properties in indium tin oxide films prepared by electron-beam evaporation. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 7, p. 073711, 2008.
43. YANG, P.; WANG, L. Y.; HSU, Y.; LIN, J. Universal conductance fluctuations in indium tin oxide nanowires. **Physical Review B**, v. 85, n. 8, p. 085423, 2012.
44. CHIU, S.; CHUNG, H.; LIN, Y.; KAI, J.; CHEN, F.; LIN, J. Four-probe electrical-transport measurements on single indium tin oxide nanowires between 1.5 and 300 K. **Nanotechnology**, v. 20, n. 10, p. 105203, 2009.
45. KUMAR, R.; NEERAJ, K. Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 6, p. 1302-1307, 2008.
46. MOTT, N. F. **Metal insulator transitions**. 2. Ed. London: Taylor & Francis Ltd., 1990, 530 p.
47. ROSENBAUM, R. Crossover from Mott to Efros-Shklovskii variable-range-hopping conductivity in In_xO_y films. **Physical Review B**, v. 44, n. 8, p. 3599-3603, 1991.
48. JI, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, X.; LI, Z. Structures, optical properties, and electrical transport processes of SnO_2 films with oxygen deficiencies. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 250, n. 10, p. 2145-2152, 2013.
49. SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic Properties of Doped Semiconductors**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 537 p.
50. GANTMAKHER, V. F. **Electrons and Disorder in Solids**. Oxford: Clarendon Press, 2005. 225 p.
51. BRAGANÇA, H. S. **Efeitos de localização de Anderson próximo à transição metal-isolante de Mott**. 2014, 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
52. OLIVEIRA, W. S. **Transição metal-isolante induzida por desordem e interação elétron-elétron**. 2010, 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

-
53. CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
54. BÄDEKER, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. **Annalen der Physik**, v.327, n.4, p.749 - 766. 1907.
55. FERREIRA, N. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008, 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
56. GIBBS, Z. M.; LALONDE, A.; SNYDE, G. J. Optical band gap and the Burstein–Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **New Journal Of Physics**, v. 15, p. 075020, 2013.
57. LEGNANI, C. **Propriedades de filmes finos de óxido de índio - estanho produzidos por “pulverização catódica com rádio-freqüência assistida por um campo magnético constante**. 2002, 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2002.
58. KULKARNI, A. K.; KNICKERBOCKER, S. A. Estimation and verification of the electrical properties of indium tin oxide based on the energy diagram. **Journal Vacuum Science Technological A**, Nova York, v. 14, n. 3, p. 1709-1713, 1996.
59. OHYA, Y.; YAMAMOTO, T.; BAN, T. Equilibrium dependence of the conductivity of pure tin-doped indium oxide on oxygen partial pressure and formation of an intrinsic defect cluster. **Journal of the American Ceramic Society**, Oxford, v. 91, n. 1, p. 240-245, 2008.
60. MRYASOV, O. N.; FREEMAN, A. J. Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. **Physical Review B**, v. 64, n. 23, p. 233111, 2001.
61. HAMBERG, I. GRANQVIST, C. G. Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 . **Physical Review B**, v. 30, n. 6, p. 3240-3249, 1984.
62. CHEN, Y. Q.; JIANG, J.; WANG, B.; HOU, J. G. Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 37, n. 23, p. 3319-3322, 2004.

-
63. WAN, Q.; DATTOLI, E. N.; FUNG, W. Y.; GUO, W.; CHEN, Y.; PAN, X.; LU, W. High-performance transparent conducting oxide nanowires. **Nano Letters**, Washington, v. 6, n. 12, p. 2909-2915, 2006.
64. KIM, D. O.; LEE, M. H.; LEE, J. H.; LEE, T.; KIM, K. J.; LEE, Y. K.; KIM, T.; CHOI, H. R.; KOO, J. C.; NAM, J. Transparent flexible conductor of poly(methylmethacrylate) containing highly-dispersed multiwalled carbon nanotube. **Organic Electronics**, Amsterdam, v. 9, n.1, p. 1-13, 2008.
65. PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, Nova York, v. 291, n. 5510, p. 1947-1949, 2001.
66. KONG, X. Y.; WANG, Z. L. Structures of indium oxide nanobelts. **Solid State Communications**, Oxford, v. 128, n. 1, p. 1-4, 2003.
67. LEITE, E. R.; GOMES, J. W.; OLIVEIRA, M. M.; LEE, E. J. H.; LONGO, E. VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; PIZANI, P. S.; SOARES, P. C. Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 2, n. 2, p. 125-128, 2002.
68. ORLANDI, M. O. **Síntese e caracterização de nanoestruturas à base de SnO₂**. 2005. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2005.
69. YAN, Y.; ZHOU, L.; ZHANG, J.; ZENG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. Synthesis and growth discussion of one-dimensional mgo nanostructures: nanowires, nanobelts, and nanotubes in VLS mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 112, n. 28, p. 10412-10417, 2008.
70. WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C.; JACKSON, K. A.; ARNOLD, S. M. Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 35, n. 10, p. 2993-3000, 1964.
71. CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2006.
72. GREINER, E. S.; GUTOWSKI, J. A.; ELLIS, W. C. Preparation of silicon ribbons. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 32, n. 11, p. 2489-2490, 1961.

-
73. WAGNER, R. S.; TREUTING, R. G. Morphology and growth mechanism of silicon ribbons. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 32, n, 11, p. 2490-2491, 1961.
74. WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, Nova York, v. 4, n. 5, p. 89-90, 1964.
75. TAN, Y. T.; LI, N.; GÖSELE, U. Is there a thermodynamic size limit of nanowires grown by the Vapor-Liquid-Solid process? **Applied Physics Letters**, Nova York, v. 83, n. 6, p.1199-1201, 2003.
76. WU, Y.; YANG, P. Direct observation of Vapor-Liquid-Solid nanowire growth. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 123, n. 13; p. 3165-3166, 2001.
77. KUBELKA, P.; MUNK, F. An article on optics of paint layers. **Fuer Tekn. Physik**, v.12, n. 2, p. 593-609, 1931.
78. ALANI, S. K. J. Determination of the optical gap of amorphous materials. **International Journal of Electronics**, Londres, v. 75, n. 6, p. 1153-1163, 1993.
79. ZIDAN, H. M.; ELNADER, M. A. Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films. **Physica B**, Amsterdam, v. 355, n. 1-4, p. 308-317, 2005.
80. RAJA. V.; SARMA, A. K.; NARASIMHA RAO, V. V. R. Optical properties of pure and doped PMMA-CO-P4VPNO polymer films. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 57, n. 30, p. 4678-4683, 2003.
81. GOLÇALVES, A. **Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte.
82. LEE, J. Y.; YANG, J. W.; CHAE, J. H.; PARK, J. H; CHOI, J. I.; PARK H. J., KIM, D. Dependence of intermediated noble metals on the optical and electrical properties of ITO/metal/ITO multilayers. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 282, n. 12, p. 2362–2366, 2009.

-
83. MASETTI, G.; SEVERI, M.; SOLMI, S. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-doped, phosphorus-doped, and boron-doped silicon. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 30, n. 7, p. 764-769, 1983.
84. ELLMER, K.; MIENTUS, R. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4620-4627, 2008.
85. GUO, E.; GUO, H.; LU, H.; JIN, K.; HE, M.; YANG, G. Structure and characteristics of ultrathin indium tin oxide films. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 1, p. 011905, 2011.
86. Li, J. C.; WANG, C. L.; PENG, H.; WANG, M. X. ; HANG, R. Z.; WANG, H. C.; LIU, J.; ZHAO, M. L.; MEI, L. M. Vibrational and thermal properties of small diameter silicon nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 6, p. 063702, 2010.

APÊNDICE A - Parâmetros ajustados para cada mecanismo de transporte

Nanofio #1

O nanofio #1 possui comportamento exclusivamente metálico em toda faixa de temperatura estudada. Nesse regime, o principal mecanismo responsável pela resistividade é a interação entre os portadores de carga (elétrons) e os fônons da rede, que pode ser explicada pela equação de Bloch-Grüneisen.

$$\rho(T) = \rho_0 + \beta T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (1)$$

sendo ρ_0 a resistividade residual devido a defeitos de dispersão e essencialmente independente da temperatura, β é uma constante.

O ajuste utilizando a equação acima forneceu os seguintes resultados:

$$\rho_0 = 3,8 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 4,9 \times 10^{-6} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 197 K$$

Nanofio #2

O nanofio #2 também possui apresentou exclusivamente comportamento metálico para a faixa de temperatura estudada. O ajuste utilizando a equação (1) foi realizado separando a curva em duas parte, de maneira que:

→ De 4 a 130 K

$$\rho_0 = 3,5 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 8,2 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 180 K$$

→ De 130 a 400 K

$$\rho_0 = 3,5 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 1,3 \times 10^{-6} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 563 K$$

Nanofio #3

O nanofio #3, apresentou transição metal isolante em aproximadamente 10 K. No regime metálico, os ajustes foram realizados utilizando a equação (1). No regime isolante, foi utilizada relação entre a resistividade e temperatura para sistema 3D sujeito a interação elétron-elétron ($\rho_{3D} \propto T^{-1/2}$).

Regime metálico:

→ De 10 a 110 K

$$\rho_0 = 6,7 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$\beta = 1,4 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 190 K$$

→ De 110 a 400 K

$$\rho_0 = 6,9 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$\beta = 3,0 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 759 K$$

Regime isolante:

$$\rho = \rho_0 + aT^{-1/2} \quad (2)$$

sendo ρ_0 a resistividade residual e a uma constante.

→ De 4 a 10 K

$$\rho_0 = 6,6 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$a = 7,3 \times 10^{-7}$$

Nanofio #4

O nanofio #4, apresentou transição metal isolante em aproximadamente 16 K. No regime metálico, os ajustes foram realizados utilizando a equação (1). No regime isolante, foi utilizada a equação (2).

Regime metálico:

→ De 16 a 100 K

$$\rho_0 = 5,1 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 7,9 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 195 K$$

→ De 100 a 400 K

$$\rho_0 = 5,2 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 1,1 \times 10^{-6} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 664 K$$

Regime isolante:

→ De 4 a 16 K

$$\rho_0 = 5,1 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$a = 2,9 \times 10^{-6}$$

Nanofio #5

O nanofio #5, apresentou transição metal isolante em aproximadamente 30 K. No regime metálico foi utilizada a equação (1). Já no regime isolante, os modelos que melhores ajustaram os dados foram os de VRH de Mott - equações (3) - e VRH de Efros-Shklovskii - equações (4) e a temperatura de crossover entre esses dois regimes é dada pela equação (5).

$$\rho_{M_{3D}} = \rho_0 e^{\left(\frac{T_M}{T}\right)^{-1/4}} \quad \rho_{M_{1D}} = \rho_0 e^{\left(\frac{T_M}{T}\right)^{-1/2}} \quad (3)$$

$$\rho_{ES_{1D}} = \rho_0 e^{\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{-1/2}} \quad \rho_{ES_{1D}} = \rho_0 e^{\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{-3/5}} \quad (4)$$

$$T_{cross} = 16 \frac{T_{ES}^2}{T_M} \quad (5)$$

Regime metálico:

→ De 30 a 100 K

$$\rho_0 = 3,0 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 3,6 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 279 K$$

→ De 100 a 400 K

$$\rho_0 = 3,0 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 8,9 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 735 K$$

Regime isolante:

3D:

$$\rho_0 = 3,0 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_{ES} = 6,367 \times 10^{-5}$$

$$\rho_0 = 3,0 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_M = 1,141 \times 10^{-8}$$

$$T_{cross} = 5,7 K$$

1D:

$$\rho_0 = 3,0 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_{ES} = 1,562 \times 10^{-3}$$

$$\rho_0 = 3,0 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_M = 9,876 \times 10^{-5}$$

$$T_{cross} = 0,4 K$$

Nanofio #6

O nanofio #6, apresentou transição metal isolante em aproximadamente 40 K. No regime metálico foi utilizada a equação (1) e no regime isolante, as equações (3), (4) e (5).

Regime metálico:

→ De 40 a 100 K

$$\rho_0 = 6,1 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$\beta = 2,4 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 754 K$$

Regime isolante:

3D:

$$\rho_0 = 6,0 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$\rho_0 = 6,1 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$T_{ES} = 2,54 \times 10^{-3}$$

$$T_M = 3,907 \times 10^{-7}$$

$$T_{cross} = 264,2K$$

1D:

$$\rho_0 = 6,1 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$\rho_0 = 6,1 \times 10^{-5} \Omega cm$$

$$T_{ES} = 0,02$$

$$T_M = 6,282 \times 10^{-4}$$

$$T_{cross} = 10,2K$$

Nanofio #7

O nanofio #7, apresentou transição metal isolante em aproximadamente 150 K. No regime metálico foi utilizada a equação (1) e no regime isolante as equações (3) e (4) e o mecanismo de NNH - equação (6).

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{E_{NNH}}{k_B T} \right)} \quad (6)$$

→ 4 a 11 K - VHR de Efros-Shklovskii

$$\rho_0 = 7,8 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_{ES} = 2,5 \times 10^{-7}$$

→ 11 a 40 K - VRH de Mott

$$\rho_0 = 7,4 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_M = 2,3 \times 10^{-4}$$

→ 40 a 150 K- NNH

$$\rho_0 = 7,5 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$E_{NNH} = 1,2 eV$$

→ 150 a 400 K - Interação elétron-fônon (Bloch-Gruneisen)

$$\rho_0 = 7,6 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 1,3 \times 10^{-6} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 1735 K$$

Nanofio #8

O nanofio #8, apresentou transição metal isolante em aproximadamente 200 K. No regime metálico foi utilizada a equação (1) e no regime isolante as equações (3), (4) e (6) e o modelo de ativação térmica - equação (7).

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T} \right)} \quad (7)$$

Em duas regiões, entre 25 e 30 K e entre 60 e 70 K, não foi possível encontrar nenhum mecanismo predominante e essa foi considerada como uma região mista.

→ 4 a 16 K - VHR de Efros-Shklovskii

$$\rho_0 = 8,0 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_{ES} = 3,4 \times 10^{-4}$$

→ 16 a 25 K - VRH de Mott

$$\rho_0 = 7,7 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_M = 4,4 \times 10^{-5}$$

→ 30 a 60 K - NNH

$$\rho_0 = 7,5 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$E_{NNH} = 1,6 eV$$

→ 70 a 200 K - Ativação Térmica

$$\rho_0 = 7,2 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$E_a = 4,4 eV$$

→ 200 a 400 K - Interação elétron-fônon (Bloch-Gruneisen)

$$\rho_0 = 7,3 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$\beta = 8,5 \times 10^{-7} \Omega cm / K$$

$$\theta_D = 2184 K$$

Nanofio #9

Por fim, o nanofio #9, apresentou comportamento exclusivamente isolante, na faixa de temperatura observada, também foi encontrada uma região de condução mista de 50 a 80 K . Os ajustes foram realizados com as equações (3), (4), (6) e (7).

→ 4 a 17 K - VHR de Efros-Shklovskii

$$\rho_0 = 8,1 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_{ES} = 2,2 \times 10^{-4}$$

→ 17 a 28 K - VRH de Mott

$$\rho_0 = 7,5 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$T_M = 6,5 \times 10^{-4}$$

→ 28 a 50 K - NNH

$$\rho_0 = 7,6 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$E_{NNH} = 1,6 eV$$

→ 80 a 400 K - Ativação Térmica

$$\rho_0 = 6,9 \times 10^{-4} \Omega cm$$

$$E_a = 7,2 eV$$