



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

RONALDO PEREIRA DE MELO JÚNIOR

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE NÍQUEL, FERRO,
COBALTO E GÁLIO PARA APLICAÇÕES FOTÔNICAS**

Recife
2018

RONALDO PEREIRA DE MELO JÚNIOR

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE NÍQUEL, FERRO,
COBALTO E GÁLIO PARA APLICAÇÕES FOTÔNICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Óptica e Fotônica

Orientador: Prof Dr Cid Bartolomeu de Araújo

Coorientador: Prof Dr Edilson Lucena Falcão Filho

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

M528f Melo Júnior, Ronaldo Pereira de
 Fabricação e caracterização de óxidos de níquel, ferro, cobalto
 e gálio para aplicações fotônicas / Ronaldo Pereira de Melo
 Júnior. – 2018.
 108 f.: il., fig., tab.

 Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
 CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Óxido de níquel. 2. Óxido de ferro. 3. Óxido de cobalto. 4.
 Nanoestruturas. I. Araújo, Cid Bartolomeu de (orientador). II.
 Título.

620.11

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-55

RONALDO PEREIRA DE MELO JÚNIOR

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE NÍQUEL, FERRO,
COBALTO E GÁLIO PARA APLICAÇÕES FOTÔNICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 15 / 08 / 2018

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Antônio Azevedo da Costa (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. André Galembeck (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho a minha esposa Paulinha, meus filhos Hugo e Bruno, meus pais Ronaldo e Eliane e a minha avó Edite.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família (esposa, filhos, pais, irmãos, sogros e cunhados) pelo apoio e paciência. A todos os integrantes do Colégio Militar do Recife, representados pelos colegas, Artur, Cláudio, Fernando Ivo, Flávio, Myrian, Luciane, Renan, Venâncio, Pedro Júnior, Bernadete, Luiz Neto e Goretti, que torceram por mim e me ajudaram quando precisava coordenar horários e eventos. Também não poderia deixar de agradecer aos senhores comandantes do CMR por concederem dispensas de expediente para que eu pudesse me dedicar às aulas e experimentos.

Aos colegas do Departamento de Física da UFPE: Anderson, Renato, Hans, Gemima, Talita, Blenio, Euclides e tantos outros amigos que fiz nesses duros anos de trabalho.

Aos professores Cid B. de Araújo e Edilson Falcão Filho, pelos exemplos de cientistas persistentes e dedicados. Agradeço pela orientação, pela amizade, pela compreensão de minhas dificuldades e por não deixarem que eu desistisse dessa empreitada. Gostaria de fazer agradecimentos especiais a grandes professores que contribuíram sobremaneira com a evolução das pesquisas realizadas, dentre eles Marco Sacilotti, sem o qual eu não conseguiria evoluir no processo MOCVD, Antônio Azevedo no apoio à produção dos filmes finos e a interpretação dos resultados destes e Eduardo Falcão, pelas conversas e discussões elucidativas acerca dos processos estudados e propostos.

Aproveito para registrar dois agradecimentos profundos, infelizmente póstumos: o primeiro ao meu amigo, grande professor e exemplo de pessoa Dimitri V. Petrov (Dima) que conheci quando veio da Sibéria para o Recife nos idos de 1993 e foi um grande exemplo de profissional que me ensinou muito. O outro a minha avó Edite Correia Pessoa, talvez uma das pessoas mais importantes da minha vida. Ela sempre estava do meu lado, era minha melhor amiga. Sei que os dois estão com o Senhor e olhando por mim.

“Nobody said it was easy
No one ever said it would be this hard “
(COLDPLAY. The Scientist, 2002).

RESUMO

Foram produzidos filmes finos e nanofios de óxidos de elementos metálicos com propriedades que os viabilizam para aplicações em óptica e fotônica. Os filmes finos dos óxidos de níquel, cobalto e ferro, foram produzidos por deposição dos respectivos metais sobre a superfície de substratos transparentes no espectro visível e, em seguida, submetidos à oxidação com temperatura controlada em um forno tubular. Os nanofios de óxido de gálio também foram produzidos em duas etapas: Inicialmente realizou-se deposição química de vapor organometálico em substrato de silício, obtendo-se microestruturas em forma de balões. Em seguida, estas foram submetidas à oxidação de maneira semelhante ao processo de obtenção dos outros óxidos. Os materiais produzidos foram caracterizados estruturalmente, utilizando técnicas como microscopia eletrônica, difratometria de raios-x e outras, para identificação de suas morfologias e fases cristalinas. Também foram caracterizados por técnicas ópticas lineares e não-lineares, como transmissão, fotoluminescência e varredura-z com gerenciamento térmico, para estudos dos níveis energéticos e índices de refração. Os filmes óxidos apresentaram estruturas estáveis com altos índices de refração linear e não-linear (comparados com padrões) demonstrando serem bons candidatos para aplicações de fotônicas. Os nanofios apresentaram-se cristalinos e, juntamente com a estrutura de microbalões que lhes servem de base, foram utilizados como elementos espalhadores para a construção de lasers aleatórios. O trabalho inclui propostas a respeito de diagramas de níveis de energia dos materiais e formação de estruturas micro e nanoscópicas, a partir dos resultados dos experimentos realizados e de revisão bibliográfica do estado-da-arte destes assuntos para os óxidos de elementos metálicos estudados.

Palavras-chave: Óxido de níquel. Óxido de ferro. Óxido de cobalto. Óxido de gálio. Nanoestruturas.

ABSTRACT

Thin films and nanowires of oxides of metallic elements were produced with properties that make them feasible for optical and photonic applications. The thin films of the nickel, cobalt and iron oxides were produced by depositing the respective metals on the surface of transparent substrates in the visible spectrum and then subjected to controlled temperature oxidation in a tubular furnace. The nanowires of gallium oxide were also produced in two stages: Initially, chemical deposition of organometallic vapor on silicon substrate was obtained, obtaining microstructures in the form of balloons. Then, they were subjected to oxidation in a manner similar to the process of obtaining the other oxides. The materials produced were characterized structurally using techniques such as scanning and transmission electronic microscopy, X-ray diffraction and others, to identify their morphologies and crystalline phases. They were also characterized by linear and nonlinear optical techniques, such as transmission, photoluminescence and z-scan with thermal management, for studies of energy levels and refractive indexes. The oxide films presented stable structures with high linear and nonlinear refractive indices (compared to standards), showing to be good candidates for photonic applications. The nanowires were crystalline and, together with the structure of microballoons that serve as their base, were used as scattering elements for the construction of random lasers. The work includes proposals regarding diagrams of energy levels of materials and formation of micro and nanoscopic structures, based on the results of the experiments carried out and bibliographic review of the state of the art of these subjects for the oxides of metallic elements studied.

Keywords: Nickel oxide. Iron oxide. Cobalt oxide. Gallium oxide. Nanostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina cúbica de face centrada do Ni e do NiO	23
Figura 2 - Estrutura cristalina hexagonal da Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e cúbica da Magnetita (Fe ₃ O ₄)	24
Figura 3 - Diagrama de fase Fe - O	25
Figura 4 - Célula unitária do Co ₃ O ₄ . Os íons Co ²⁺ estão representados pelos círculos azul-claros e os Co ³⁺ pelos azul-escuro. Os O ₂ ⁻ estão representados pelos círculos vermelhos.....	26
Figura 5 - (a) Estrutura monoclinica do β -Ga ₂ O ₃ . Grupo cristalográfico C2/m, com eixo de rotação indicado em vermelho. (b) Célula unitária mostrando sítios Ga(1), de coordenação tetraédrica, Ga(2) de coordenação octaédrica, O(1) e O(3) em sítios tricoordenados e O(2) em sítios tetracoordenados.	30
Figura 6 - (a) Esquema de um sistema de evaporação térmica. (b) Sistema de evaporação térmica utilizado para fabricação dos filmes metálicos deste trabalho.	31
Figura 7 - Esquema do resultado dos experimentos realizados por Sacilotti <i>et al</i> (2007) mostrando diferentes nanoestruturas obtidas. Destaque a estrutura tipo “cetro”.	33
Figura 8 - Representação do estudo de crescimento de nanofios, baseado no processo VLS, segundo Xinlei <i>et al</i> (2017). (a) “molhamento” da partícula catalisadora com raio r_0 . (b) crescimento do nanofio (com raio r e altura h) e partícula catalisadora no topo.	35
Figura 9 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica: (a) mostra a densidade de partículas de gálio obtidas pela deposição de TMGA a 500 °c por 10 s e (b) cavidades observada após “annealing” a 800 °C por 5 min. (c) imagem mostrando a cavidade piramidal de acordo com a estrutura cristalina do substrato (imagem obtida por <i>high angle annular dark field</i> (HAADF) e <i>scanning transmission electron microscopy</i> (STEM)).	36
Figura 10 - Espectros de transmissão dos substratos utilizados: (a) Quartzo (b) Soda-lime (c) Corning 7059	39
Figura 11 - Filmes de NiO e Fe ₂ O ₃ . (a) Esquema da oxidação no forno tubular. (b) Equipamento utilizado para fabricação dos filmes óxidos deste trabalho.....	41
Figura 12 - Esquema da montagem experimental do TM-EZ scan (Eclipse Z-scan com gerenciamento térmico)	47
Figura 13 - Evolução da espessura do filme com o tempo (filme inicial de níquel com 160 nm de espessura)	50
Figura 14 - Difratogramas de Raios-X de filmes de NiO com diferentes tempos de oxidação (0,5, 1,5, 4, 6 e 20 horas)	51
Figura 15 - Imagens de MFA para (a) filme de níquel com 38 nm de espessura e (b) filme de NiO com 47 nm de espessura, após 1,5 horas de oxidação sob fluxo de O ₂ a 400 °C.	52
Figura 16 - Imagens de MFA construídas em 3D para (a) filme de níquel com 38 nm de espessura e (b) filme de NiO após oxidação de 1,5 horas.	52

Figura 17 - Histogramas para (a) filme de níquel com 38 nm de espessura e (b) filme de NiO após oxidação de 1,5 horas.	53
Figura 18 - Imagens de MEV de filme de NiO preparado a partir de filme de Ni (160 nm) após 90 min de oxidação a 400 °C. (a) Aumento de 1.100 vezes. (b) Aumento de 75 vezes.	53
Figura 19 - Espectros de transmissão de filmes de NiO em função do tempo de oxidação.	54
Figura 20 - Espectro de absorção do filme de NiO e determinação da energia do gap.	55
Figura 21 - Resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas para dois filmes de NiO com espessuras de (a) 47 nm e (b) 65 nm.	56
Figura 22 - Estrutura eletrônica e níveis de energia do NiO e transições reais dos ions de Ni ²⁺	57
Figura 23 - Evolução da espessura do filme de Fe ₂ O ₃ em função do tempo de oxidação.	59
Figura 24 - Difratomogramas de R-X para filmes de Fe ₂ O ₃	60
Figura 25 - Imagens de MFA para filme de Fe ₂ O ₃ com 200 nm de espessura, após 1 hora de oxidação sob fluxo de O ₂ a 400 °C. (a) As manchas esbranquiçadas correspondem às regiões com concentrações de nanoestruturas de óxido de ferro sobre a superfície. (b) Vista em projeção 3D que permite estimar as alturas das nanoestruturas da ordem de 100 nm.	61
Figura 26 - Histograma para filme de Fe ₂ O ₃ com 200 nm de espessura.	62
Figura 27 - Imagens de MEV de filme de Fe ₂ O ₃ produzido com 1h de oxidação a 400 °C. (a) Aumento de 18.000 vezes (Equipamento Jeol 5900 LV). (b) Aumento de 50.000 vezes (Equipamento Quanta 200FEG).	62
Figura 28 - Espectros de (a) transmissão e (b) absorção para filmes de Fe ₂ O ₃	63
Figura 29 - Gráfico de α_0^2 em função da energia do fóton. As extrapolações das porções lineares permitem estimar a energia dos gaps. E _g corresponde ao Fe ₂ O ₃ e E _s corresponde ao substrato.	64
Figura 30 - Resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas para filme de Fe ₂ O ₃ com espessuras de 200 nm.	64
Figura 31 - Difratomogramas de R-X para filmes de Co ₃ O ₄	66
Figura 32 - Imagens de MFA para (a) filme de cobalto com 32 nm de espessura e (b) filme de Co ₃ O ₄ com 70 nm de espessura, após 2 horas de oxidação sob fluxo de O ₂ a 400 °C.	66
Figura 33 - Histogramas para (a) filme de cobalto com 32 nm de espessura e (b) filme de Co ₃ O ₄ com 70 nm de espessura, após 2 horas de oxidação sob fluxo de O ₂ a 400 °C.	67
Figura 34 - Imagens de MEV de filme de Co ₃ O ₄ produzido com 2h de oxidação a 400 °C. Aumento de 60.000 vezes (Equipamento Quanta 200FEG).	68
Figura 35 - Espectros de (a) transmissão e (b) absorção para filmes de Co ₃ O ₄	69

Figura 36 - Resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas para filme de Co_3O_4 com espessuras de 70 nm.	69
Figura 37 - Gráfico de α_0^2 em função da energia do fóton. As extrapolações das porções lineares permitem estimar a energia dos gaps (E_{g1} e E_{g2}) do Co_3O_4	70
Figura 38 - Gráficos das leis de potência da absorção em função da energia do fóton para determinar valores das transições (a) indiretas permitidas, (b) diretas proibidas e (c) indiretas proibidas.	71
Figura 39 - Diagrama de energia apresentando transições intra-banda do Co_3O_4 . (I) Representa as transições diretas, (II) as indiretas e (III) as proibidas.	72
Figura 40 - Imagens de MEV dos micro balões de gálio e carbono, formados sob substrato de silício [100] por MOCVD (a) visão geral do aglomerado de balões (b) visão lateral de uma das estruturas, onde se observa uma textura sobre a superfície. (OBS: Amostras distintas).....	74
Figura 41 - Imagens de MFA de varredura da superfície dos micros balões de gálio e carbono mostrando a presença de nanoestruturas com altura e diâmetro da ordem de 30 nm. Estruturas obtidas por MOCVD no tempo de 17 min, pressão de 760 Torr a 650 °C.....	75
Figura 42 - Esquema proposto para a formação dos balões de gálio baseado nas situações de minimização de energia. R_c = raio atômico do carbono e R_{Ga} = raio atômico do gálio.....	76
Figura 43 - Imagem de MEV dos micro balões de gálio e carbono após oxidação na atmosfera de oxigênio puro a 800 °C, a pressão ambiente, por uma hora. Observa-se a formação de nanofios (com até dezenas de micrometros de comprimento) emergindo da superfície dos balões numa estrutura que se assemelha a ouriços-do-mar.	77
Figura 44 - Proposta para a formação dos nanofios. (a) Microesferas de gálio; (b) Nanoesferas de gálio; (c) Saída do gálio pelas rachaduras; (d) Reação com oxigênio e migração; (e) Acúmulo do óxido de gálio formando o nanofio.....	79
Figura 45 - Imagem de MEV destacando: (a) Substrato com região onde as microesferas foram retiradas antes da oxidação. (b) crescimento de nanofios em toda a superfície da microesfera, inclusive no suporte cônico. (Parâmetros do MEV: HV = 20kV, mag = 15.000 X.)	79
Figura 46 - Análise de raios-X para o óxido de gálio dos nanofios (OBS: o pico do alumínio é devido ao suporte da amostra).	80
Figura 47 - Análise de EDX para os nanofios de óxido de gálio, indicando a presença dos elementos oxigênio e gálio.....	81
Figura 48 - Análise TEM dos nanofios de óxido de gálio. (a) Nanofios. (b) e (c) Cristalinidade e direção de crescimento do nanofios. (HRTEM realizado com equipamento Jeol JEM2100F)	81
Figura 49 - Espectro de fotoluminescência com excitações em 250, 285 e 336 nm das estruturas tipo ouriço-do-mar, contendo nanofios de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, realizada à temperatura de 10 K.	83
Figura 50 - Espectro de fotoluminescência por emissões (PLE) em 394, 530 e 712 nm das estruturas tipo ouriço-do-mar, contendo nanofios de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, realizada à temperatura de 10 K.....	84

Figura 51 - Proposta de níveis de energia para $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, baseado nos resultados das PL e PLE, associadas a outras propostas (BINET, 200), para realizada à temperatura de 10 K. As setas azuis – Ex1, 2, 3 - indicam as energias de excitação (PL). As setas verdes – Emi- indicam possíveis emissões.....	84
Figura 52 - Emissão de laser aleatório produzido com as estruturas tipo ouriços-do-mar como centros espalhadores. Excitação laser 532 nm e emissão laser aleatório 570 nm.	86
Figura 53 - Tensão de crescimento do filme sobre o substrato. (a) tensão por expansão. (b) tensão por compressão.	99
Figura 54 - Valores da razão de Pilling-Bedworth.	100
Figura 55 - Esquema de difusão e codifusão do íon oxigênio (vermelho) e do cátion metálico (branco).....	101
Figura 56 - Recobrimento da superfície de um filme	101
Figura 57 - Tipos básicos de reatores: (a) verticais e (b) horizontais.	102
Figura 58 - Fatores limitantes da taxa de crescimento do filme depositado em função da temperatura para processos de MOCVD. (Taxa de Crescimento do Filme em valores arbitrários)	103
Figura 59 - Mecanismos de crescimento de filmes por MOCVD.	104
Figura 60 - Esquema do escoamento no reator horizontal (U representa a velocidade de escoamento e U_∞ representa que o perfil é plano.).....	107
Figura 61 - Esquema do processo de reação, adsorção e migração de átomos sobre a superfície do substrato	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedade relativas à evaporação do Ni, Fe e Co.	40
Tabela 2 - Intervalos de tempo para oxidação dos filmes metálicos de Ni, Fe e Co.	42
Tabela 3 - Valores dos índices de refração lineares para filmes óxidos estudados, obtidos pela técnica de “m-line” descrita.	46
Tabela 4 - Algumas aplicações de óptica não-linear para óxidos de níquel, ferro e cobalto mencionadas na literatura científica.	47
Tabela 5 - Razão de Razão de Pilling-Bedworth (R_{P-B}) para os filmes metálicos estudados e seus óxidos.	100
Tabela 6 - Situações de espontaneidade de reações.	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Organometálicos típicos utilizados como fontes de semicondutores III e V.	33
Quadro 2 - Sequência de procedimentos para limpeza de substratos.....	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	PROBLEMA.....	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo geral.....	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
1.3	JUSTIFICATIVA	20
1.4	ESTRUTURA DA TESE	20
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1	FILMES	21
2.2	ÓXIDO DE NÍQUEL.....	22
2.3	ÓXIDO DE FERRO.....	23
2.4	ÓXIDO DE COBALTO	25
2.5	NANOFIOS.....	26
2.6	ÓXIDO DE GÁLIO	28
2.7	PROCESSOS.....	31
2.7	1 Evaporação térmica.....	31
2.7.2	MOCVD (Deposição Química de Vapor Metal-Orgânico)	31
2.7.2.1	Outras possibilidades de uso do MOCVD.....	33
2.7.2.2	O processo VLS (Vapor – Líquido – Sólido)	34
2.7.3	Oxidação	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1	SÍNTESE DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE NÍQUEL, FERRO E COBALTO	37
3.1.1	Preparação dos substratos.....	38
3.1.2	Sistema de evaporação	39
3.1.3	Condições de evaporação	39
3.1.4	Oxidação	41
3.2	SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE GÁLIO	42
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	43
3.3.1	Medida de espessura de filmes	43
3.3.2	Análise por Difração de Raios-X.....	44

3.3.3	Análise por Microscopia de Força Atômica.....	44
3.3.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
3.3.5	Caracterização óptica linear	45
3.3.5.1	Transmissão e absorção	45
3.3.5.2	Índice de refração linear	46
3.3.6	Caracterização de óptica não linear	46
3.3.6.1	Índice de refração não linear	47
3.3.6.1.1	<i>Técnica de Eclipse Z-Scan com Gerenciamento Térmico – TM-EZscan.....</i>	<i>47</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	FILMES DE ÓXIDOS METÁLICOS (NiO, Co_3O_4 E Fe_2O_3)	49
4.1.1	Filmes de óxido de níquel.....	49
4.1.1.1	Formação dos filmes de óxido de níquel.....	49
4.1.1.2	Análise por Difração de Raios-X do filme de NiO.....	50
4.1.1.3	Análise por Microscopia de Força Atômica do filme de NiO.....	51
4.1.1.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NiO	53
4.1.1.5	Transmissão e absorção do filme de NiO	54
4.1.1.6	Índice de refração não linear do filme de NiO	55
4.1.1.7	Transições Ópticas e Bandas de Energia do filme de NiO.....	56
4.1.1.8	Indicadores de Mérito para Aplicações Fotônicas do filme de NiO.....	57
4.1.2	Filmes de óxido de ferro (Fe_2O_3).....	58
4.1.1.1	Formação dos filmes de Fe_2O_3	59
4.1.2.2	Análise por Difração de Raios-X do filme de Fe_2O_3	60
4.1.2.3	Análise por Microscopia de Força Atômica do filme de Fe_2O_3	60
4.1.1.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Fe_2O_3	62
4.1.2.5	Transmissão e absorção do filme de Fe_2O_3	63
4.1.1.6	Índice de refração não linear do filme de Fe_2O_3	64
4.1.3	Filmes de óxido de cobalto.....	65
4.1.3.1	Formação dos filmes de óxido de cobalto Co_3O_4	65
4.1.3.2	Análise por Difração de Raios-X do filme de Co_3O_4	66
4.1.3.3	Análise por Microscopia de Força Atômica do filme de Co_3O_4	66
4.1.3.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Co_3O_4	67
4.1.3.5	Transmissão e absorção do filme de Co_3O_4	68

4.1.3.6	Índice de refração não linear do filme de Co_3O_4	69
4.1.3.7	Transições Ópticas e Bandas de Energia do filme de Co_3O_4	70
4.2	NANOFIOS DE ÓXIDO GÁLIO	72
4.2.1	Sequência de processos CVD para obtenção dos nanofios de óxido de gálio	73
4.2.1.1	Formação das estruturas em balões por MOCVD	73
4.2.1.2	Formação dos nanofios de óxido de gálio.....	77
4.2.2	Análise por Difração de Raios-X dos nanofios de óxido de gálio	80
4.2.3	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, Transmissão e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX) dos nanofios de óxido de gálio	80
4.2.4	Transições ópticas e bandas de energia dos nanofios de óxido de gálio	82
4.2.5	Aplicação dos nanofios de óxido de gálio	85
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE A – CONSIDERAÇÕES SOBRE CRESCIMENTO DE FILMES ÓXIDOS	99
	APÊNDICE B – ALGUMAS CONDIÇÕES PARA CRESCIMENTO DE FILMES FABRICADOS POR MOCVD	102

1 INTRODUÇÃO

Óptica e Fotônica são áreas do conhecimento muito vastas. Relacionam-se ao estudo da luz, respectivamente, quanto às suas interações com a matéria e energia e uso tecnológico destas. Notadamente, após o advento do laser em 1960, limitações impostas por tecnologias anteriores foram sendo sobrepujadas tanto na Academia quanto nas aplicações tecnológicas. Fibras ópticas substituíram fios para transmissão de informações, multiplexadores e demultiplexadores eletrônicos deram lugar a equipamentos de chaveamento puramente óptico, capazes de aumentar suas capacidades de processamento em ordens de grandeza. Além disso, processos ópticos não-lineares permitem a regeneração de sinais luminosos, dispensando o uso de amplificadores eletrônicos em transmissões de longo alcance. Processadores fotônicos, com elementos de óptica linear e não-linear, estão sendo aplicados em Inteligência Artificial (SHEN *et al.* 2018), com vantagens em termos de rapidez de processamento e redução no consumo de energia devido a dissipação térmica. Materiais invisíveis são produzidos com a utilização de nanopartículas de óxido de cobalto (YEOM *et al.*, 2018) fazendo-se uso de suas propriedades magnéticas e quirais.

De maneira geral, estudos que permitam melhorias das formas conhecidas de comunicação e processamento de informações ou que ofereçam vantagens sobre as atuais são de constante interesse. O trabalho discutido nesta Tese visa contribuir, de alguma maneira, com a busca de materiais adequados às utilizações da sociedade, bem como apresentar resultados que sejam proveitosos para estudos em Óptica e Fotônica.

1.1 PROBLEMA

A busca por materiais que apresentam características que possibilitem aplicações ou inovações nas áreas de Óptica e Fotônica, passa, necessariamente pelo melhor entendimento da interação dos fótons com a matéria.

Nesta pesquisa, procurou-se fazer uso de experiências anteriores nos estudos de filmes finos e fabricação de guias-de-ondas ópticos (Tese de Mestrado do autor – DE MELO JR, 1994) para propor a produção de novos materiais fotônicos potenciais para diversas aplicações. Para tanto, buscou-se desenvolver materiais transparentes no espectro visível e que possuam altos índices de refração.

Além das características anteriormente apresentadas, foi levado em conta que a utilização dos materiais também pode ser dependente de sua apresentação geométrica e estrutural, visto que muitas das melhorias de aplicações destes materiais dependem de suas relações área superficial e volume. Nos casos apresentados neste trabalho há duas: uma

unidimensional, que se refere aos nanofios de óxido de gálio, e outra bidimensional, no caso dos filmes finos de óxidos de níquel, ferro e cobalto.

1.2 OBJETIVOS

Dentro do panorama de possibilidade de materiais com potencial para utilização em Fotônica, buscou-se produzir materiais utilizando-se as técnicas disponíveis no Departamento de Física e Química Fundamental da UFPE. Para tanto, os estudos se concentraram na obtenção de semicondutores óxidos metálicos, porque possuem, como características gerais, transparência no espectro visível e altos valores de índices de refração lineares e não lineares.

1.2.1 Objetivo geral

Identificar, produzir e caracterizar materiais óxidos metálicos com potencial para uso em processos fotônicos. Para tanto precisam ser compatíveis aos processos tecnológicos de fabricação de dispositivos ópticos-eletrônicos. O estudo se concentrou nos seguintes materiais: óxido de níquel, óxido de ferro, óxido de cobalto e óxido de gálio. Os três primeiros em estrutura de filme fino e o último em nanofios. Visto que para aplicações tecnológicas que envolvem dispositivos ópticos muitas vezes se apresentam em forma bidimensional, como filmes em sensores, ou unidimensionais como guias-de-ondas para interferômetros, por exemplo.

1.2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral foi preciso:

Selecionar os materiais a serem utilizados a partir de pesquisa bibliográfica e alinhamento com trabalhos desenvolvidos pelo grupo de estudo;

Avaliar e adaptar metodologias conhecidas para produção de filmes de óxidos metálicos (níquel, ferro e cobalto), ajustando parâmetros para se obter filmes finos e bem aderidos aos substratos;

Avaliar e adaptar metodologias para produção de nanofios de óxido de gálio conhecidas;

Propor nova metodologia de produção de nanofios de óxido de gálio a partir de micro estruturas produzidas por técnicas de deposição química de vapores;

Avaliar os processos de oxidação dos filmes metálicos para formação de filmes óxido com boa aderência e sem fissuras;

Investigar parâmetros ópticos relativos a efeitos não lineares, que podem vir a ser explorados pelos materiais produzidos.

1.3 JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa apresenta propostas de novos materiais que possuem características físicas e químicas consideradas importantes para a produção e/ou melhorias de dispositivos de comunicação e/ou processamento de informações atuais, além de outras aplicações, como limitadores ópticos, filtros de cor e outros. Para tanto, busca-se materiais que apresentem altos valores de índices de refração não-lineares, visto que as aplicações em questão estão diretamente relacionadas a este parâmetro.

Esta Tese abrange métodos de produção de filmes e nanofios de óxidos metálicos, particularmente NiO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Co₃O₄ e Ga₂O₃. A escolha inicial destes materiais deveu-se ao fato dos metais-base possuírem várias camadas eletrônicas (o que aumentaria suas condições de polarizabilidade, portanto afetando os índices de refração não lineares), também a produção de material semicondutores (visto que os óxidos de níquel, ferro e cobalto apresentam esta propriedade e o gálio já ser elemento semicondutor); três deles serem elementos de transição (com propriedades elétricas e magnéticas destacadas, o que poderia vir a suscitar efeitos que relacionem estas duas propriedades). As rotas de fabricação utilizadas nestas estruturas podem ser empregadas para obtenção de produtos tecnológicos que façam uso da interação destes materiais com a luz, como limitadores de intensidade luminosa, lasers aleatórios, geradores de harmônicos, amplificadores ópticos, diodos e outros. Desta forma, esperamos contribuir com a evolução das áreas de optoeletrônica e fotônica.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida em cinco capítulos, iniciando por este, que introduz o assunto do trabalho. O Capítulo 2 corresponde ao estudo dos conceitos físicos importantes para o entendimento dos fenômenos, bem como uma revisão da literatura científica dos últimos anos. Nele, houve a necessidade em apresentar os materiais juntamente com suas estruturas, uni ou bidimensionais, para que o levantamento fosse mais conciso. No Capítulo 3 apresenta-se a metodologia utilizada para a produção dos materiais, os equipamentos e técnicas utilizados para suas caracterizações. No Capítulo 4 estão concentrados os resultados e análises. Destacando as contribuições à área do conhecimento e ao estudo de novos materiais. Grande parte dos resultados discutidos aqui foram publicados nos periódicos *Journal of Applied Physics* e *Applied Physics B*. Considerações finais a respeito dos resultados e possibilidades de continuação de trabalho estão descritas no Capítulo 5.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Os óxidos metálicos transparentes (OMT) vêm sendo estudados no passado recente por possuir características que combinam condutividade e transparência (HEGDE *et al.*, 2015). Estas propriedades relacionam-se diretamente às fases de suas formas estruturais, cristalinas ou amorfas. Muitas vezes, preservando identidades dos elementos químicos envolvidos. Segundo Hedge *et al.* (2015) este tipo de material vem sendo utilizado para diversas aplicações como eletrodos, painéis “*display*” de alta resolução e “*touch screens*”.

Nesta revisão da literatura optou-se por focar nos OMT de níquel, ferro e cobalto, em estruturas bidimensionais (filmes) e o de gálio em estruturas unidimensionais (fios). Para cada um dos OMT estudados, foram levantadas as estruturas, fases e características mais destacadas visando suas aplicações nas áreas de óptica e fotônica.

2.1 FILMES

A busca em se produzir materiais em forma de filmes deve-se principalmente à possibilidade de fabricação de dispositivos estruturados, visto que esta tecnologia se tornou bem estabelecida com o desenvolvimento da microeletrônica.

Os avanços das tecnologias de microfabricação permitiram o desenvolvimento dos circuitos integrados, que são constituídas por muitos transistores funcionando numa lógica binária. Estes permitiram a fabricação de computadores e outros equipamentos, os quais a humanidade faz usos importantes nos dias atuais.

A miniaturização dos dispositivos eletrônicos permitiu a condensação de cada vez mais elementos ativos e passivos nos circuitos integrados, aumentando sobremaneira a capacidade de processamento. Porém, há uma tendência de que se atinja um limite de miniaturização e capacidade de processamento a partir dos materiais e métodos estabelecidos à época da expansão da microeletrônica, pois efeitos quânticos podem se tornar tão indesejados quanto as perdas energéticas por dissipação térmica, por exemplo. Assim, para estender esse horizonte, outros materiais e/ou técnicas de fabricação de dispositivos estão sendo desenvolvidas. Neste caminho, processadores fotônicos, por exemplo, surgem como alternativa ao avanço da tecnologia de dispositivos estruturados. Não somente pela possibilidade real de reduzir o tamanho dos circuitos, mas também por incorporar neles, fenômenos do domínio da óptica não linear, como geração de harmônicos, amplificação óptica e outros.

Em uma das inúmeras frentes de trabalho na busca de materiais voltados à alta tecnologia, escolheu-se a produção de filmes finos de óxidos de metais de transição (OMT), em escala nanoscópica ou contendo elementos de nanotecnologia, buscando assim,

incorporar e/ou adaptar técnicas de fabricação experimentadas com oportunidades de aplicação em dispositivos estruturados.

De uma forma geral, os óxidos de metal de transição apresentam boa estabilidade química assim como propriedades ópticas, elétricas e magnéticas bastante importantes que chamam atenção às aplicações tecnológicas.

Inicialmente procurou-se desenvolver uma rota de fabricação de filmes de OMT, partindo do óxido de níquel (NiO), visto que outros trabalhos desenvolvidos por integrantes do Laboratório de Óptica Não-Linear do Departamento de Física da UFPE estavam em andamento e/ou haviam sido concluídos a partir deste material, apresentando resultados confiáveis e, portanto, capazes de servir como referência ou comparação com os resultados a serem obtidos com filmes (CORREIA, 2013). Com o sucesso da rota de produção do filme de NiO, foram produzidos filmes de óxido de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) e de cobalto (Co_3O_4), visto que compartilham de propriedades magnéticas semelhantes. A solução para obtenção de filmes estáveis e bem aderidos ao substrato se deu através da técnica de evaporação térmica utilizando pastilhas de níquel metálico e, em seguida, submetendo o filme metálico a uma oxidação controlada num forno tubular.

Neste trabalho, a ênfase ao estudo dos óxidos de níquel, ferro e cobalto é quanto a sua apresentação em filmes finos. Algumas das características principais do cristal “*bulk*” são apresentadas a seguir, com o intuito de fornecer o conhecimento do material. Apesar disso, é sabido que estruturas limitadas a uma ou duas dimensões, podem apresentar outras características peculiares, devido à relação área/volume, por exemplo.

2.2 ÓXIDO DE NÍQUEL

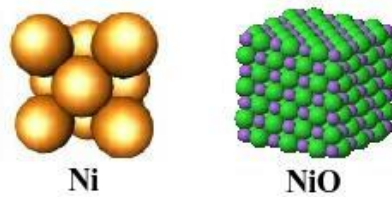
Os óxidos de níquel mais comuns são o NiO (cor verde) e o Ni_2O_3 (cor preta). No processo descrito neste trabalho obteve-se o NiO, que se presta bem às aplicações fotônicas, já que é parcialmente transparente no espectro visível.

O NiO possui estrutura cristalina semelhante ao NaCl, com simetria do grupo espacial $2/m$ (Figura 1). É semicondutor transparente, antiferromagnético (com temperatura de Néel de 523 K) e apresenta um *gap* de energia no ultravioleta próximo (3.6 – 4.0 eV) (SASI *et al.*, 2003). Como filme fino, algumas das aplicações se referem a dispositivos eletrônicos transparentes: diodos e transistores (LIU *et al.*, 2017), sensores de gás (KARADUMAN *et al.*, 2017), detectores e LEDs no UV (NAKAI *et al.*, 2017), janelas inteligentes (BROWNE *et al.*, 2016) e memórias resistivas de acesso aleatório – RRAM (AHN *et al.*, 2017). Filmes finos deste óxido podem ser fabricados por diversas técnicas, como deposição térmica, feixe de elétrons, pulverização catódica e *spin-coating* (EL-NAHASS *et al.* (2015).

O Ni reage diretamente com o oxigênio produzindo NiO sólido de acordo com a reação ($\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NiO}(\text{s})$). Essa reação é espontânea, pois sua variação de energia livre de Gibbs é negativa¹, com valor $\Delta G \sim -7,9 \times 10^3 \text{ J}$ (400 °C e 1 atm).

Filmes de NiO podem ser obtidos diretamente por oxidação do filme metálico (DE MELO JR *et al.*, 2009) ou por RF-*sputtering* (NAKAI *et al.*, 2017), por exemplo.

Figura 1 - Estrutura cristalina cúbica de face centrada do Ni e do NiO



Fonte: Arquivo do autor

2.3 ÓXIDO DE FERRO

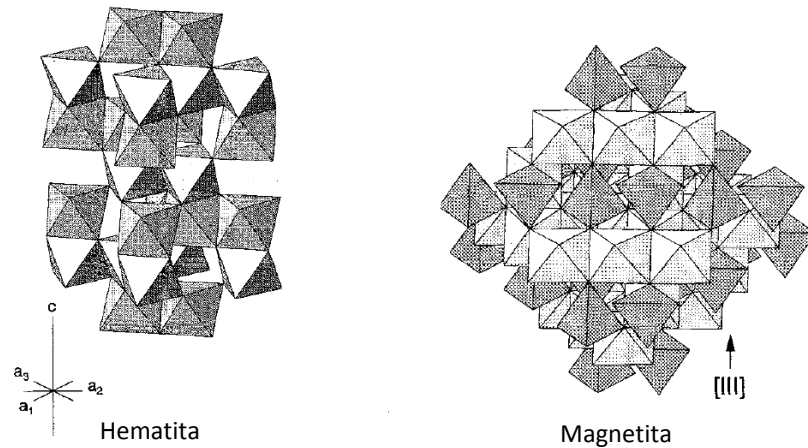
Óxidos de ferro são bastante estudados por causa de sua presença na natureza e suas inúmeras aplicações, como para criação de magnetos, catalisadores, controle de corrosões. Além disso, o ferro natural é minerado em forma de óxido.

O ferro se apresenta em duas valências (Fe^{II} ou Fe^{III}) e possui alguns óxidos com propriedades diferentes, dentre os mais comuns estão a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4). Em termos cristalinos, a hematita é hexagonal (hcp) e a magnetita possui estrutura cúbica. Essas possibilidades de estrutura cristalina estão representadas na Figura 2. Hematita consiste em camadas octaédricas de FeO_6 que são conectadas pelas arestas e faces (como o *corundum*, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Magnetita é um *spinel* cujas posições tetraédricas são completamente ocupadas pelo Fe^{II} , nas posições octaédricas ficam as vacâncias.

O ferro na sua valência +3 produz o Fe_2O_3 diretamente pela exposição do metal ao oxigênio. É o que se chama comumente de “ferrugem”. Quando a valência do átomo de ferro é +2, a oxidação do ferro forma o FeO (*wustita*), que é menos comum na natureza, pois tende a se transformar em Fe_3O_4 abaixo de 570°C.

¹ “Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics.Montreal” (F.A.C.T., 2011)

Figura 2 - Estrutura cristalina hexagonal da Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e cúbica da Magnetita (Fe_3O_4)



Fonte: Schertmann e Cornell (2000)

Uma característica importante dos óxidos de ferro que permitem sua identificação é a cor, o que realça sua importância em aplicações ópticas. Os óxidos de ferro podem ser encontrados em cores que vão desde o amarelo até o preto. Segundo Schertmann e Cornell (2000) essa paleta de cores se dá pela interação da luz com os elétrons de valência dos óxidos de ferro em três maneiras possíveis:

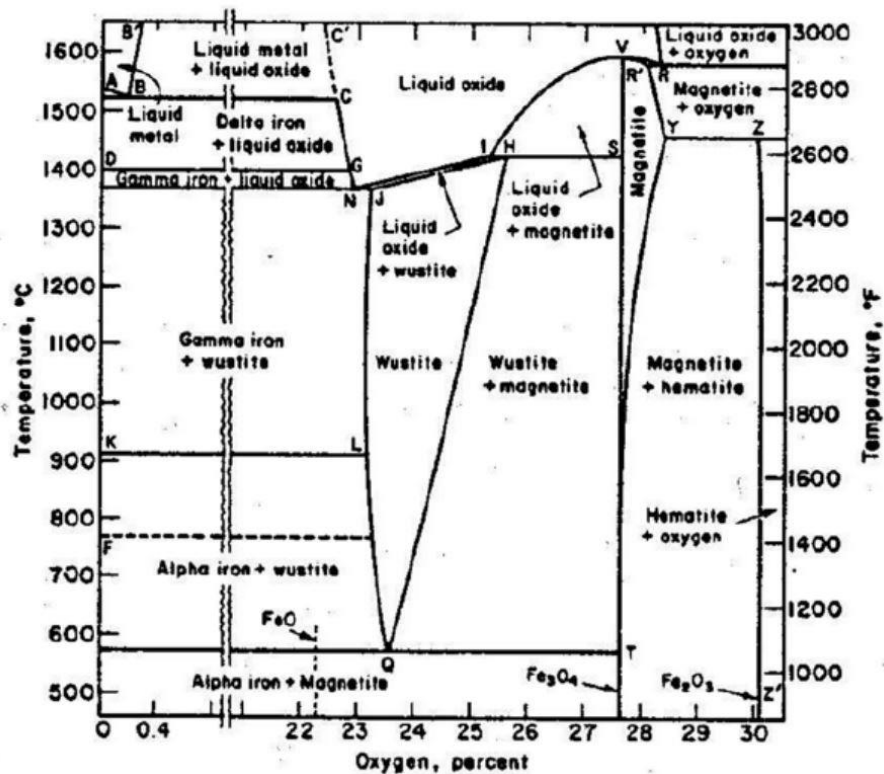
- “1) Transferência de carga do oxigênio para o metal (OMCT), que corresponde à absorção na banda UV,
- 2) Transição de par de elétrons (EPT), que ocorre devido ao acoplamento de spins dos íons Fe^{III} que ficam próximos na estrutura da célula unitária, isso faz uma absorção na faixa azul do espectro eletromagnético, e
- 3) transferência de carga *intervalências* (IVCT) que ocorre entre íons Fe^{II} e Fe^{III} vizinhos, o que faz que apareçam mais bandas de absorção no vermelho. O IVCT da magnetita ocorre em 1500 nm mas se estende por quase todo o espectro visível, dando-lhe a cor preta.” (2000, pg XX)

Para produzir a magnetita, em geral utiliza-se um ambiente aquoso (LIANG *et al.*, 2011). Isso reduz a velocidade da reação de oxidação, já que disponibilidade percentual do oxigênio para a reação diminui (ver diagrama de fase Fe-O – Figura 3). Com isso, evita-se a rápida transformação de magnetita em hematita, o que causaria grande rearranjo na estrutura, podendo criar defeitos (trincas ou fissuras). Situação destacada por Falero (2011) visto que há redução da célula unitária pela substituição do $\text{Fe}(\text{II})$ pelo $\text{Fe}(\text{III})$ com raio iônico aproximadamente 12% menor.

O Fe reage diretamente com o oxigênio produzindo Fe_2O_3 sólido de acordo com a reação ($2\text{Fe} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})$) e reage com água produzindo Fe_3O_4 sólido ($3\text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$). Essas reações são espontâneas, pois apresentam variação de

energia livre de Gibbs negativa²: $\Delta G \sim -1,9 \times 10^4$ e $\Delta G \sim -8,6 \times 10^4$ J respectivamente (400 °C e 1 atm).

Figura 3 - Diagrama de fase Fe - O



Fonte: Rizzo, H. P.; Brosch, C. D.; Da Silva, L. C. (1966)

2.4 ÓXIDO DE COBALTO

Óxidos de cobalto normalmente cristalizam em três formas: CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4 . Este último tem despertado interesse para diversas aplicações optoeletrônicas por suas características estruturais (CHEN *et al.* 2011). Co_3O_4 apresenta-se em espinélio (*spinel* de grupo cristalino $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) onde os íons Co^{3+} ocupam o centro de sítios octaédricos e o Co^{2+} o centro de sítios tetraédricos. Nesta configuração, os íons oxigênio formam uma estrutura cúbica de face centrada. A Figura 4 representa a distribuição dos íons na estrutura descrita. Este óxido é um semicondutor. Este material apresenta gaps diretos e indiretos, devido às possibilidades de transferência de cargas entre os íons. O gap direto corresponde à absorção de 561 nm, ou seja, 2,20 eV. Por sua vez, dois valores de gaps indiretos (~3,04 eV e ~1,66 eV) relacionam-se às absorções de radiação em ~410 nm e ~750 nm respectivamente. A primeira atribui-se à transição de transferência de cargas entre os íons de oxigênio e o Co^{3+} ,

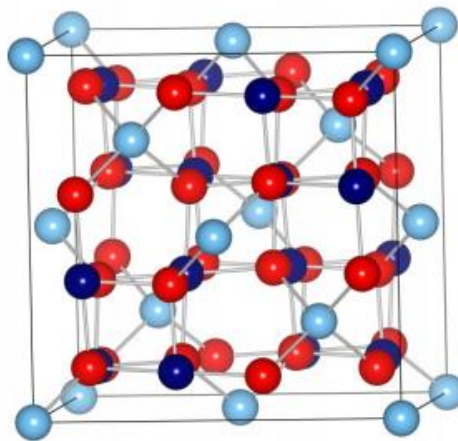
² "Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics.Montreal" (F.A.C.T., 2011)

enquanto a segunda atribui-se às transferências de cargas entre os íons cobalto. (GARCIA *et al.*, 2013)

O cobalto reage diretamente com o oxigênio produzindo Co_3O_4 sólido de acordo com a reação $(3\text{Co(s)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)})$. Essa reação é espontânea, pois sua variação de energia livre de Gibbs é negativa³, com valor $\Delta G \sim -2,12546 \times 10^4 \text{ J}$ (400 °C e 1 atm).

Algumas das aplicações em Óptica e Fotônica na apresentação de filme fino destacam suas propriedades semicondutoras em diodos (HERNER *et al.* 2017) ou eletrocrômicas (FAISAL *et al.* 2018). Outras aplicações envolvem apresentações do Co_3O_4 em nanoestruturas, como nanopartículas para geração de segundo harmônico (GARCIA *et al.*, 2012), ou envolvem a utilização de suas propriedades magnéticas como transparência ao ser aplicado um campo magnético externo (ZHANG *et al.* (2018). Com essa gama de aplicações, filmes e nanopartículas de Co_3O_4 podem ser obtidos por diferentes técnicas: oxidação de filmes metálicos (GARCIA *et al.*, 2013), eletrodeposição (KAZAZI *et al.* 2018) e *spin coating* (BERNIER *et al.*, 2013) são algumas delas.

Figura 4 - Célula unitária do Co_3O_4 . Os íons Co^{2+} estão representados pelos círculos azul-claros e os Co^{3+} pelos azul-escuro. Os O_2^- estão representados pelos círculos vermelhos.



Fonte: Chen *et al.*, (2011).

2.5 NANOFIOS

Estruturas com dimensões nanométricas vêm sendo uma alternativa tecnológica para viabilizar processos físicos e químicos que eram limitados por fatores relacionados ao

³ “Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics.Montreal” (F.A.C.T., 2011)

tamanho dos materiais. Esses processos incluem reações químicas, transformações energéticas e espalhamento de luz, por exemplo.

Com a “nanomitização” dos materiais, muitos efeitos previstos por determinadas teorias passaram a ser observados e controlados. Esse desenvolvimento tecnológico aumentou o interesse em se obter materiais com comportamentos específicos. Segundo Yan (2009), inicialmente, houve um interesse em materiais que possuíssem pontos quânticos (*Quantum Dots* – QD), devido ao confinamento tridimensional de elétrons. Por exemplo, um efeito observado foi que quanto menor o tamanho do QD maior é o seu gap. Com isso, foi possível obter emissão de comprimentos de onda curtos, como o ultravioleta, por exemplo.

Por volta do ano de 1990, houve interesse no estudo de estruturas com confinamento unidimensional, pois a outra dimensão livre permitiria a propagação de elétrons e fótons. Essas estruturas, conhecidas atualmente como nanofios, podem ser definidas quando a relação comprimento/diâmetro é de algumas ordens de grandeza. Essa relação de proporção permite que se faça uso dos nanofios como uma estrutura básica que estabelece uma ligação entre o mundo nano e o macroscópico.

Essa ligação nano-macro é a base fundamental para construção de dispositivos totalmente ópticos ou optoeletrônicos, visto que as plataformas fotônicas convencionais, frequentemente, consistem em estruturas com essas dimensões para conexões e guias de ondas. Desta maneira, nanofios semicondutores foram imediatamente reconhecidos como um dos blocos de construção essenciais para a nanofotônica (YAN *et al.*, 2009).

Há muitas linhas de ação em pesquisas e aplicações relacionadas à nanofios semicondutores transparentes, como os obtidos nesta Tese. Entre essas aplicações estão: lasers, LEDs, guias-de-onda, dispositivos de óptica não-linear, fotodetectores e células solares.

Destaca-se a produção de nanofios de óxido de gálio, com diâmetros da ordem de 30 nm e com comprimentos até cem vezes maiores, crescidos a partir de esferas de carbono contendo gálio em seu interior. O processo de produção dos nanofios é realizado em duas fases: uma utilizando uma técnica de MOCVD⁴ e outra de oxidação, como será detalhado no Capítulo 3. Como resultado, os fios se formam como espinhos apontados para fora da esfera e presos nela. A estrutura completa, esfera e fios, assemelham-se a ouriços-do-mar.

É interessante destacar que a semelhança entre materiais sintéticos e formas da natureza é bastante observada e relatada na literatura científica, como destacado por Sacilotti, M. *et al.* (2007). Apesar de não haver um consenso sobre o motivo de tais semelhanças, sabe-

⁴Sigla em inglês para Deposição Química de Vapores Metalorgânicos.

se que as condições experimentais são decisivas na apresentação deste mimetismo. Assim como as formas em ouriços obtidos nesta Tese, formas semelhantes a asas de insetos, flores, legumes e outras estruturas são, em geral, produzidas por técnicas de deposição química de vapor (CVD)⁵.

2.6 ÓXIDO DE GÁLIO

O óxido de gálio é um semicondutor transparente com muitas possibilidades de aplicações em Óptica e Fotônica. Alguns exemplos de aplicações podem ser encontrados na literatura como dispositivos optoeletrônicos (HIGASHIWAKI *et al.* (2012), LEDs brancos (JOHN *et al.*, 2016), sensores de gás (ZINKEVICH; ALDINGER, 2004) e emissores de luz ultravioleta (WU *et al.*, 2000). Uma aplicação dos nanofios de óxido de gálio produzidos foi a observação de emissão laser, pelo processo de laser aleatório (DOMINGUEZ *et al.*, 2012) e (MELO Jr *et al.*, 2016).

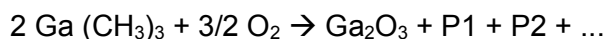
Mesmo com grande número de possibilidades de utilização, ainda há uma diversidade de estudos sobre suas propriedades estruturais e ópticas. Dentre estas, destacam-se aquela sobre os valores de gap. Muitos trabalhos apresentam valores diferentes para o *bandgap*, de 4,4 a 5,68 eV, seja em estruturas nanoscópicas ou macroscópicas (“*bulk*”) (Kumar; Singh, 2013). Alguns autores (HAJNAL *et al.*, 1999) sustentam que defeitos estruturais e vacâncias estão relacionados diretamente a essa variação de valores encontrados. Outros (VARLEY *et al.*, 2010) levantam a possibilidade de que o óxido de gálio possa estar presente em mais de uma fase, permitindo várias condições de transição energética observáveis nesse material (TAKIGUCHI; MIYAJIMA, 2017).

Segundo Stepanov *et al* (2016), o primeiro trabalho conhecido da produção de um filme de óxido de gálio é atribuído a Lecoq, em meados de 1875. No processo utilizado, aqueceu-se gálio metálico a 500 °C na presença de oxigênio puro e observou-se a formação de um filme de óxido esponjoso na superfície do gálio líquido. Utilizando-se processos de CVD, considera-se o trabalho de 1974, de autoria de Matsumoto *et al* (1974), o pioneiro na produção de cristais de β -Ga₂O₃. Para obter o material, Matsumoto utilizou HCl sobre uma superfície de Ga metálico, para obter vapor de GaCl como subproduto. Este é transportado para a região de reação pelo gás de arrasto (argônio). Nesta região, em que está o substrato aquecido, também é inserido gás oxigênio e a reação ocorre, depositando o óxido de gálio

⁵CVD é a sigla em inglês para deposição química de vapor – Chemical Vapor Deposition. Será utilizada nesse trabalho por ter seu uso universalizado no meio científico.

sobre o substrato. Desde então, vários processos foram desenvolvidos, seja por CVD e suas derivações, pulverização catódica ou síntese química (GONÇALVES, 2002).

Por MOCVD, Paskaleva *et al* (2017), produziram filmes de β -Ga₂O₃ com espessuras variando entre 15 e 130 nm, utilizando um reator horizontal com organometálico trimetilgálio. Neste caso, supõe-se que a reação de formação do óxido de gálio possa ser expressa por:



onde P1, P2 e outros, representam os produtos que possuem os átomos de carbono, hidrogênio e possíveis impurezas. Neste caso, evita-se o uso do vapor de ácido clorídrico na entrada do sistema, aumentando-se a segurança dos operadores com possíveis vazamentos destes.

O óxido de gálio (Ga₂O₃) possui cinco fases cristalinas. As fases γ , δ , ϵ são cúbicas, a fase α é hexagonal e a fase β é monoclinica e a mais estável à temperatura ambiente. Todos os outros polimorfos são metaestáveis e transformam-se na forma β quando atingem temperaturas suficientemente altas (ZINKEVICH *et al.*, 2004). O ponto de fusão da fase β é 1800 °C.

A Figura 5 representa a célula unitária do β -Ga₂O₃, caracterizada como monoclinica do grupo espacial C2/m⁶, com parâmetros de rede: $a = 12,23 \text{ \AA}$, $b = 3,04 \text{ \AA}$, e $c = 5,80 \text{ \AA}$, e com ângulo $\beta = 103,7^\circ$.

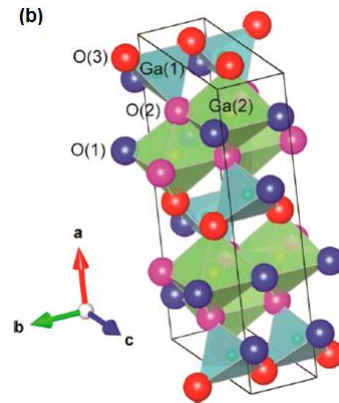
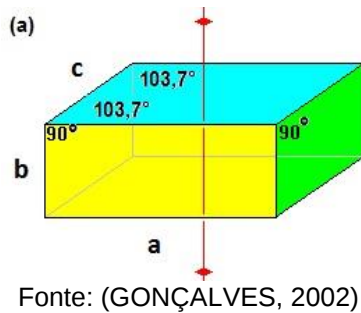
Segundo Hegde *et al* (2015) (Figura 5 (b)), a célula unitária, contendo quatro unidades de fórmula Ga₂O₃, é formada por oito átomos de Ga e doze átomos de O. Nessa estrutura, metade dos átomos de gálio está em coordenação tetraédrica e outra metade em coordenação octaédrica distorcida. Essa distorção refere-se à posição do átomo de Ga, um pouco desviado na direção **b** da posição central do eixo maior do octaedro, criando uma anisotropia na estrutura eletrônica.

A propriedade semicondutora do β -Ga₂O₃ está associada a defeitos da rede, relacionados a vacâncias de oxigênio (HAJNAL *et al.*, 1999) e/ou a impurezas do processo de fabricação (VARLEY *et al.* (2010). A vacância é ocupada por elétrons, ou seja, há um desbalanceamento entre cargas positivas e negativas na estrutura cristalina para o lado

⁶ C significa que é estrutura de base centrada. O numeral **2** indica que há um eixo de rotação que gera a mesma figura num ângulo de 360°/2. O símbolo **/m** significa que há um plano de espelho perpendicular ao eixo de rotação.

negativo. Medidas de efeito Hall nesses semicondutores revelam que os elétrons são os portadores majoritários (VÍLLORA *et al.* (2002).

Figura 5 - (a) Estrutura monoclinica do β -Ga₂O₃. Grupo cristalográfico C2/m, com eixo de rotação indicado em vermelho. (b) Célula unitária mostrando sítios Ga(1), de coordenação tetraédrica, Ga(2) de coordenação octaédrica, O(1) e O(3) em sítios tricoordenados e O(2) em sítios tetracoordenados.



Vários autores realizaram cálculos *ab initio* para determinar as estruturas de banda deste semicondutor. He *et al.* (2006) compararam os cristais das fases α -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃ e verificaram muitas semelhanças entre as estruturas de banda. Para o β -Ga₂O₃, estimaram a energia de gap direto em 4,69 eV e para o indireto 4,66 eV. Já para o α -Ga₂O₃ estimaram em 5,08 eV e 5,03 eV para as energias de gap direto e indireto, respectivamente. Reforçando a ideia, Hajnal *et al* (1999) chamam atenção para o fato de que valores distintos medidos em β -Ga₂O₃, que variam de 4,2 a 4,9 eV, estão relacionados a alguma anisotropia no material monoclinico ou, até mesmo, a diferenças de preparações.

Levando em consideração estas incertezas quanto aos valores dos gaps, é esperado também que possam existir diferentes valores medidos para os índices de refração. Ortiz *et al.* (2001) produziram filmes finos de óxido de gálio amorfo por spray pirólise e, por recozimento a 900 °C, obtiveram o material cristalino. No primeiro, o índice de refração encontrado foi 1,846 e no segundo 1,935 para 632 nm. A diferença é que as estruturas mais compactas apresentam maiores índices de refração. O valor obtido para a fase β é comparável a 1,9523 @532nm apresentado no trabalho de revisão de Romanov *et al.* (2016).

2.7 PROCESSOS

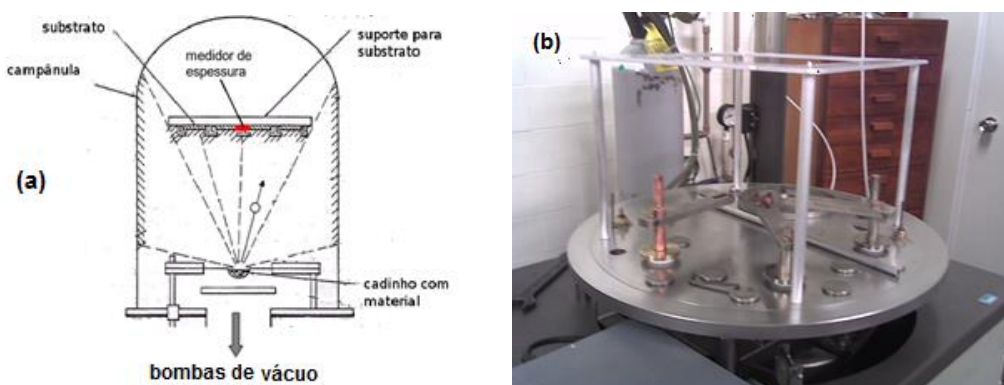
Os processos de fabricação dos materiais desta Tese incluem evaporação térmica (para filmes), MOCVD (deposição química de vapores organometálicos) e oxidação. Apresenta-se, a seguir, algumas considerações sobre estes métodos. Detalhes específicos também podem ser encontrados nos Apêndices.

2.7.1 Evaporação térmica

O processo de evaporação térmica pode ser resumido em poucas etapas: coloca-se o metal a ser depositado num cadinho de tungstênio ligado a uma fonte de corrente. Quando há aumento no valor da corrente, o cadinho aquece por efeito Joule, o que faz com que o material colocado nele se funda. Como o sistema está a baixa pressão (da ordem de 10^{-6} Torr), o material fundido atinge sua pressão de vapor nestas condições e começa a evaporar, depositando-se sobre o substrato. Este foi previamente limpo e colocado numa posição acima do cadinho, como mostrado na Figura.6.

A fim de obter filmes de alta qualidade, é preciso estabelecer uma sequência de atividades que inclui a escolha e preparação dos substratos, determinação das condições de evaporação e o controle da contaminação.

Figura 6 - (a) Esquema de um sistema de evaporação térmica. (b) Sistema de evaporação térmica utilizado para fabricação dos filmes metálicos deste trabalho.



Fonte: Arquivo do autor.

2.7.2 MOCVD (Deposição Química de Vapor Metal-Orgânico)

O processo de MOCVD utiliza reagentes organometálicos (chamados de precursores). Estes são formados por moléculas compostas de duas partes: uma dimensionalmente maior, orgânica, de preferência de baixa ordem, como metil ou etil, e outra

constituída por um átomo metálico. Ao utilizar reagentes organometálicos ocorre uma reação (de *pirólise*, por exemplo) em que as partes orgânicas dos reagentes formam um produto orgânico em fase vapor, enquanto os átomos metálicos formam o produto sólido depositado.

Esta técnica é muito utilizada industrialmente para produção de filmes semicondutores, como arseneto de gálio, por exemplo, utiliza-se trimetilgálio ((CH₃)₃Ga ou TMGa) e hidreto de arsênio (AsH₃). (COLEMAN, 1997). Porém, como será discutido a seguir, essa técnica vem sendo utilizada na produção de estruturas micro e nanométricas com configurações geométricas peculiares.

Grande parte dos precursores são líquidos e colocados em recipientes com borbulhadores de um gás (hidrogênio, nitrogênio ou argônio) que também serve como meio de transporte das moléculas dos organometálicos até o substrato (é o chamado *gás de arrasto*). Em geral, os precursores após sofrerem o borbulhamento estão na fase vapor⁷, assim como muitos dos hidretos dos elementos semicondutores da coluna V-A da tabela periódica (como fósforo e arsênio). Precursores sólidos, como o trimetilíndio, também podem ser utilizados, mas necessitam de condições específicas para manterem taxas de evaporação constantes (MAURY, 1995). Alguns precursores típicos, usados como fontes para semicondutores III e V são apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Organometálicos típicos utilizados como fontes de semicondutores III e V.

Trimethylgallium	TMGa
Triethylgallium	TEGa
Trimethylaluminum	TMAI
Triethylaluminum	TEAl
Trimethylindium	TMIn
Triethylindium	TEIn
Arsine	AsH ₃
Phosphine	PH ₃
Stibine	SbH ₃
Ammonia	NH ₃
Trimethylphosphorus	TMP
Trimethylarsenic	TMA _s
Trimethylantimony	TMS _b
Triethylphosphorus	TEP
Triethylarsenic	TEA _s
Triethylantimony	TES _b
Tertiarybutylarsenic	TBA _s
Tertiarybutylphosphorus	TBP

Fonte: Coleman (1997). *Nomenclatura em língua inglesa

⁷ Isto ocorre pela baixa pressão de vapor do material. Quando o organometálico está no cilindro ele está condicionado à alta pressão.

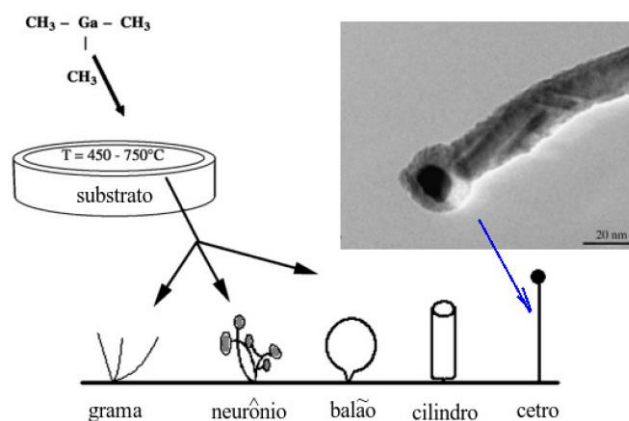
2.7.2.1 Outras possibilidades de uso do MOCVD.

Há de se destacar que o processo MOCVD não é utilizado apenas para crescimento de filmes. Atualmente existem muitos grupos de trabalho atuando na produção de nanoestruturas a partir da técnica, visto que ela já está bem estabelecida. Apesar disso, em geral se observa a busca da manutenção das condições termodinâmicas e hidrodinâmicas que favorece os processos formadores de filmes.

As estruturas nanoscópicas obtidas se apresentam de diversas formas e são comumente referenciadas na literatura pelo seu mimetismo com plantas, animais e objetos. Materiais com esse tipo de estrutura têm aplicações em processos de catálise, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, além de sensores químicos e biológicos.

Um trabalho abrangente sobre algumas das possibilidades de se obter estruturas nanoscópicas por meio do MOCVD foi publicado por Sacilotti, M *et al.* (2007). A partir de variações de temperaturas (entre 450 °C e 550 °C) e pressão (entre 50 e 760 Torr) e utilizando substratos metálicos, observaram uma dependência da temperatura com o tipo de nanoestrutura. Para temperaturas entre 450 °C a 550 °C, formaram-se estruturas parecidas com “grama”. Em temperaturas médias, de 550 °C a 650 °C, observaram a formação de estruturas “tipo neurônios” e, para temperaturas maiores, entre 650 °C e 750 °C, obtiveram “balões” e “cilindros”. Destacam também que, algumas estruturas tipo “cetro” sempre são obtidas quando se utiliza substratos metálicos ou contendo metais nas temperaturas maiores. A Figura 8 apresenta um esquema do processo, com destaque a estrutura tipo “cetro” constituída de CuGa_2O_4 , obtida no substrato de cobre a 650 °C. Este tipo particular de estrutura possui uma característica de crescimento que foi descrita como *processo VLS* (*Vapor-Líquido-Sólido*).

Figura 7 - Esquema do resultado dos experimentos realizados por Sacilotti *et al* (2007) mostrando diferentes nanoestruturas obtidas. Destaque a estrutura tipo “cetro”.



Fonte: Sacilotti *et al* (2007) – adaptada.

2.7.2.2 O processo VLS (Vapor – Líquido – Sólido)

VLS é um processo de formação de nanoestruturas muito citado na literatura, que direciona “um crescimento aproveitando-se uma partícula ou gota que forma uma interface entre o ambiente do reator e a frente de crescimento do cristal” (MONEMAR *et al.* 2016). Segundo Stringfellow (1999) a formação de estruturas tipo “*whiskers*” (ou “bigodes de gato”) estão relacionadas à presença de fase líquida e essas estruturas são muito comuns na literatura especializada.

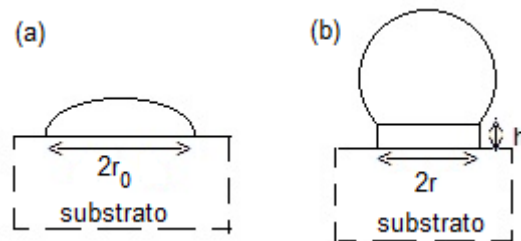
O processo passou a ser considerado muito importante porque apresenta alto rendimento e baixo custo, além de permitir a formação de vários materiais semicondutores. O estudo do VLS auxilia a compreensão da direção de crescimento de nanofios e orientação cristalina destes. Estes fatores são fundamentais já que se relacionam diretamente às propriedades elétricas, ópticas e mecânicas do material preparado (Xinlei *et al.*, 2017).

A proposta inicial do mecanismo VLS foi utilizada por Wagner e Ellis, (1964) para explicar a formação de colunas de silício em substrato de silício, usando partículas de ouro para induzir o processo. De uma forma simplificada, pode-se entender o processo a partir de uma semente, ou seja, uma partícula, ou gota, que atua como elemento de minimização da energia de formação da estrutura. Segundo Cheyssac *et al.* (2006) o material que chega em forma de vapor difunde pela solução líquida até a superfície de contato desta com o substrato. Ao encontrar esta posição, se solidifica construindo uma coluna, que pode ser ou não oca. Porém, como o material é agregado praticamente átomo a átomo, a estrutura formada tenderá a formar um cristal camada a camada (por condições energéticas mais favoráveis). Este pode ser dependente das variáveis intensivas do ambiente de crescimento, como temperatura, pressão e composição geral.

Em 2017, Li *et al.* (2017) usaram a proposta de crescimento VLS como base de um modelo termodinâmico para explicar a dependência entre a temperatura e o diâmetro de nanofios semicondutores. Para o grupo, é importante compreender que a partir da introdução da partícula líquida (que forma a liga catalítica) o vapor vai sendo adsorvido continuamente por ela provocando uma supersaturação do líquido, ou seja, a concentração dos componentes fica maior que a de equilíbrio. O crescimento de cristais ocorre a partir de sementes nucleadas na interface líquido-sólido e há uma altura crítica (h na Figura 8) a partir da qual o crescimento do nanofio fica determinado. Esta altura crítica depende do diâmetro inicial da gota líquida (r_0 na Figura 8) e da temperatura de deposição da seguinte forma: quanto maior a temperatura e menor o diâmetro da gota, maior a altura crítica.

Ainda segundo Li *et al.* (2017) há uma forte relação entre o diâmetro do nanofio ($2r$ da Figura 8) e sua direção cristalina de crescimento. Pelo modelo termodinâmico proposto, calculam que nanofios de silício tendem a crescer na direção $\langle 111 \rangle$ se possuem diâmetros maiores que 40 nm, na direção $\langle 112 \rangle$ entre 40 nm e 20 nm e na direção $\langle 110 \rangle$ se possuem diâmetros menores que 20 nm. Estes cálculos baseiam-se em experimentos de deposição em substratos de GaAs (111) ou (001).

Figura 8 - Representação do estudo de crescimento de nanofios, baseado no processo VLS, segundo Xinlei *et al* (2017). (a) “molhamento” da partícula catalisadora com raio r_0 . (b) crescimento do nanofio (com raio r e altura h) e partícula catalisadora no topo.



Fonte: o autor.

No caso da formação de outras estruturas, como balões e folhas, não há na literatura, até o momento, um estudo específico que proponha uma explicação para elas.

Ainda há uma discussão sobre a formação da partícula catalisadora (ou gota) sobre a superfície do substrato. Werner *et al.* (2014) realizaram um trabalho sobre a interação do TMGa (trimetilgálio) e TEGa (triethylgálio) sobre substratos de silício, via MOCVD. De acordo com este trabalho, há a formação inicial de uma partícula de gálio sobre a superfície, para temperaturas de crescimento de 500 °C e tempo de deposição de 10 segundos. Para TMGa há menor densidade superficial de partículas que para TEGa, além disso, para TMGa, as partículas de gálio formadas são mais altas. Também se observa uma corrosão no substrato, acompanhando a sua estrutura cristalina. Ou seja, o gálio adsorvido produz cavidades com formas piramidais no substrato. Este fato está diretamente ligado à estrutura cristalina do Si(100) do substrato. No experimento, após a deposição, realizaram um “annealing” a 800 °C durante 5 minutos, e observaram que o gálio é totalmente extraído do substrato, deixando as cavidades piramidais intactas. O efeito ocorre tanto para o TMGa quanto para o TEGa. Toda esta descrição pode ser visualizada na Figura 9.

O processo VLS também foi utilizado por Rao *et al.* (2004) para explicar a formação de nanofios policristalinos de β -Ga₂O₃ a partir de uma mistura de pós de óxido de gálio e carbono-grafite. Eles observaram a formação de nanofios com diâmetros entre 300 e 400 nm e comprimentos de dezena de micrômetros. Nas terminações dos nanofios

observaram a formação de gotas de gálio, o que reforça a necessidade de uma semente para o início do processo. Segundo Rao *et al* (2004) a formação dos nanofios passa pela redução do pó do óxido de gálio formando um subóxido em fase vapor de monóxido de carbono (Equações 1 e 2). Este subóxido é depositado na superfície do reator e, dependendo do fluxo do gás de arrasto (argônio, no caso) reage com o oxigênio disponível, formando o nanofio de Ga_2O_3 (Equações 3 e 4).

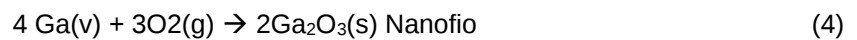
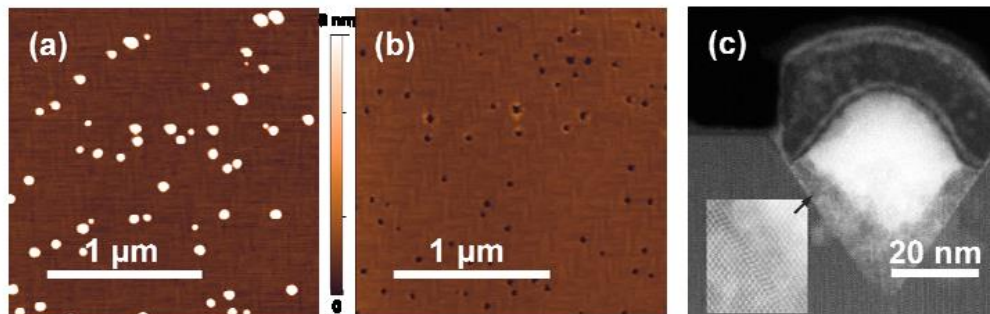


Figura 9 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica: (a) mostra a densidade de partículas de gálio obtidas pela deposição de TMGA a 500 °C por 10 s e (b) cavidades observada após “annealing” a 800 °C por 5 min. (c) imagem mostrando a cavidade piramidal de acordo com a estrutura cristalina do substrato (imagem obtida por *high angle annular dark field* (HAADF) e *scanning transmission electron microscopy* (STEM)).



Fonte: Werner *et al* (2014)

2.7.3 Oxidação

O processo de oxidação das amostras contendo as esferas de gálio é semelhante ao dos filmes metálicos. Há de se levar em conta, apenas, que as temperaturas são mais altas, em torno de 900 °C, e sempre é utilizada a atmosfera de oxigênio puro. Por outro lado, este processo é primordial para que os nanofios sejam formados, uma vez que estes não são produzidos diretamente pelo processo de MOCVD.

O MOCVD permite a formação de “balões” de gálio nos substratos de silício (100), a partir do uso do TMGa e/ou TEGa. Estas amostras são levadas ao forno, segundo o processo já descrito em 2.7.2 (com as restrições aqui discutidas) e, a partir destes “balões” são formados os nanofios de óxido de gálio que ficam presos à superfície do balão. No Capítulo 4 serão discutidos os detalhes a respeito das propostas de formação destes nanofios.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os métodos e procedimentos adotados para o desenvolvimento do trabalho. Estão discutidas as técnicas utilizadas para as preparação e caracterizações dos filmes finos de NiO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ e Co₃O₄, e nanofios Ga₂O₃. Também se apresentam algumas observações peculiares acerca da interação dos materiais nos processos discutidos. Notadamente no que diz respeito à formação de nanofios, visto que, muitas das teorias que descrevem a formação destas estruturas ainda não se apresentam como consenso entre os pesquisadores.

3.1 SÍNTESE DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE NÍQUEL, FERRO E COBALTO

“Sputtering”, evaporação térmica, “CVD” (deposição por vaporização química) e sol-gel estão entre as técnicas mais citadas para preparação de filmes para inúmeras aplicações. Em princípio, utilizando-se qualquer uma delas é possível produzir filmes finos de boa qualidade. Contudo, todas as técnicas possuem variantes operacionais que só são melhor compreendidas com sua utilização e análise continuadas, pois cada processo impõe correções e aperfeiçoamentos no seu uso.

A partir da revisão na literatura, pôde-se observar que uma das técnicas mais comuns para produzir filmes de NiO era via *sputtering*⁸ a partir de alvos de NiO ou ainda a partir de alvos de Ni em atmosfera oxidante (SATO *et al.*, 1993). Desta forma, a fim de produzir os filmes de NiO, utilizou-se a primeira alternativa. Apesar dos resultados quanto à aderência e estabilidade do filme não tenham sido positivos, pôde-se determinar parâmetros importantes do procedimento de *sputtering* para este caso.

Nossas melhores amostras, foram fabricadas em duas etapas: a primeira consiste na obtenção de filmes de níquel metálico por evaporação térmica e, a segunda por meio da sua exposição em ambiente com aquecimento controlado e atmosfera rica em oxigênio puro (forno tubular).

A técnica de evaporação térmica foi escolhida porque não havia interesse em evaporação de ligas ou cobertura de substratos em forma de grau, as suas principais limitações. O objetivo almejado era realizar evaporação de metais para formar filmes finos contínuos em toda superfície exposta do substrato e produzir dispositivos de estado sólido.

⁸ Também conhecida como *pulverização catódica*

3.1.1 Preparação dos substratos

Os substratos utilizados foram vidros soda-lime (lâminas de microscópio), Corning 7059 e quartzo. Inicialmente foi preciso realizar um processo de limpeza, que foi baseado num procedimento comumente utilizado em microeletrônica (MELO Jr, 1994), descrito no Quadro 2.

A escolha dos substratos se deu, inicialmente, porque todos são transparentes no visível e infravermelho (ver Figura 10). O soda-lime (lâmina de microscópio) foi usado para estudos iniciais e determinação de parâmetros como espessura e difratometria de raios-X, devido ao seu baixo custo. O vidro Corning 7059 é um vidro borossilicato especial, pois possui um baixo nível de impurezas e de metais alcalinos. O quartzo foi utilizado visando os casos onde a preparação de filmes exigiria temperaturas superiores a temperatura de amolecimento da soda-lime (aproximadamente 514 °C). Em nenhum dos casos, optou-se por fazer uma limpeza com materiais abrasivos, pois isso poderia danificar a superfície dos substratos, prejudicando a forma e estabilidade do filme.

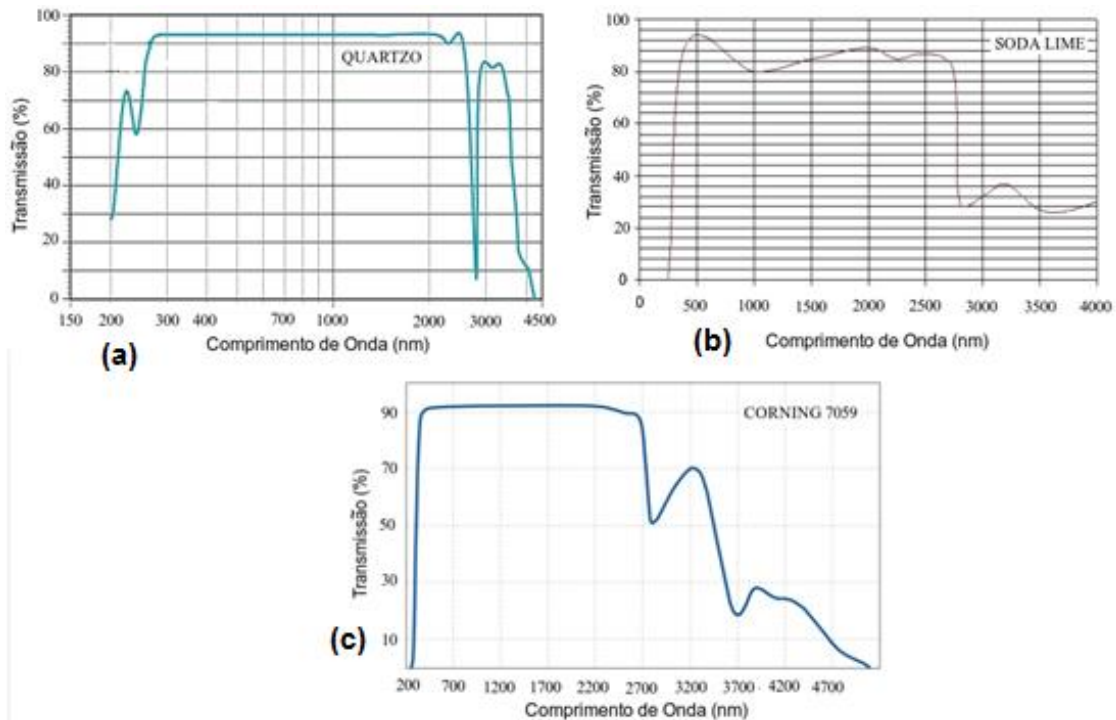
Quadro 2 - Sequência de procedimentos para limpeza de substratos

Etapa	Objetivo	Condições
1	retirada da proteção polimérica (quando existente) *	Mergulhar a amostra durante 5 min em acetona P.A., com uso do ultrassom
2	Limpeza orgânica	Mergulhar a amostra durante 5 min em tricloroetileno TCE P.A., com uso do ultrassom
3	Limpeza orgânica	Mergulhar a amostra durante 5 min em acetona P.A., com uso do ultrassom
4	Limpeza orgânica	Mergulhar a amostra durante 5 min em etanol P.A., com uso do ultrassom
5	Secagem	Secagem com uso de sopro de nitrogênio

OBS	Entre as etapas realizar um enxágue	Mergulhar a amostra durante 5 min em água deionizada, com uso do ultrassom
-----	-------------------------------------	--

* o vidro da Corning possui uma película polimérica de proteção

Figura 10 - Espectros de transmissão dos substratos utilizados:
(a) Quartzo (b) Soda-lime (c) Corning 7059



Fontes: (a) ESCO (2005), (b) SINCLAIR (2011), (c) PGO (2015).

3.1.2 Sistema de evaporação

O sistema de evaporação utilizado⁹ consiste de uma campânula cilíndrica de aproximadamente 1 m³, acoplada a uma bomba de vácuo mecânica e uma bomba de vácuo difusora com armadilha de Nitrogênio líquido (Figura 8). Mesmo com esse grande volume, depois de iniciado o processo de evacuação dos gases, a pressão necessária para dar início ao processo de evaporação torna-se estável em torno de duas horas de bombeamento da difusora.

3.1.3 Condições de evaporação

Para iniciar o processo de evaporação espontânea do material fundido, é preciso que a pressão dentro da campânula atinja aproximadamente em 4×10^{-6} torr, pois isso evita possíveis reações químicas entre o vapor do material e a atmosfera residual. Além disso, para valores de pressão desta ordem, o livre caminho médio¹⁰ das partículas do vapor é da ordem de 12,5 m, bem maior que as dimensões da campânula. Com isso garante-se que as

⁹ Evaporadora Varian modelo 3118

¹⁰ Livre caminho médio estimado pela expressão $L=0,005/P(\text{Torr})$, para temperatura ambiente. (OHRING, 2002)

partículas do vapor metálico emitidas pelo material fundido viajam em linha reta (propagação balística). Isso pode ser comprovado visualmente pelo efeito de sombra nas partes ocluídas pelos substratos.

Uma preocupação do processo de evaporação térmica é a taxa de evaporação. No sistema utilizado neste trabalho, há um sensor piezoelétrico que mede a espessura do filme depositado por unidade de tempo. Esta medida é realizada diretamente pelo fato de que a incorporação de massa do material evaporado no sensor, faz variar sua frequência de oscilação, permitindo medidas de taxa de evaporação menores que 1 Å/s. Durante o processo evita-se que as taxas de evaporação atinjam valores muito maiores que 10 Å/s, pois os filmes podem ficar muito porosos e pouco aderidos ao substrato, mesmo descartando possíveis incorreções no processo de limpeza. O sensor é colocado na mesma altura em que os substratos foram dispostos, para aumentar a precisão das medidas.

Cada material a ser evaporado apresenta características próprias, como ponto de fusão, ponto de evaporação, pressão de vapor e, conseqüentemente, a taxa de evaporação. Além disso, pode-se evaporar materiais em diversas formas de apresentação, como fios, pastilhas, cilindros e até mesmo pó.

A Tabela 1 traz valores para algumas propriedades relevantes à evaporação dos metais selecionados. O comportamento da pressão de vapor do níquel, ferro e cobalto, respectivamente, em função da temperatura são modelados em termos de expressões polinomiais, o que possibilita determinar valores das pressões de vapor em função das temperaturas disponíveis. Os valores podem ser livremente consultados em bancos de dados de Instituições de pesquisa, como a Barbalace (1995) e IAP (2017)

Tabela 1 - Propriedade relativas à evaporação do Ni, Fe e Co.

Material	Propriedade	Valor
níquel	Ponto de fusão	1.453 °C = 1726 K
	Massa molar	58,69 g
	Pressão de vapor no ponto de fusão	$2,0 \times 10^{-3}$ Torr
	Densidade	8,91 g cm ⁻³
cobalto	Ponto de fusão	877 °C = 1612 K
	Massa molar	58,93 g
	Pressão de vapor no ponto de fusão	$5,89 \times 10^{-3}$ Torr
	Densidade	8,7 g cm ⁻³
ferro	Ponto de fusão	1537 °C = 2800 K
	Massa molar	55,94 g
	Pressão de vapor no ponto de fusão	$2,56 \times 10^{-2}$ Torr
	Densidade	7,9 g cm ⁻³

Fontes: Barbalace (1995) e IAP (2017)

Os três metais trabalhados fundem antes de evaporar. Para estimar a taxa de evaporação, verifica-se os valores de temperatura para que se inicie a evaporação para a pressão de vapor. A partir dos dados obtidos das referências (IAP, 2017), utiliza-se a expressão (Equação 5) (OHRING, 2002) para calcular o valor da taxa de evaporação em unidades de massa por segundo. Para se obter a taxa de aumento da espessura do filme, é suficiente realizar a divisão deste resultado pela densidade do material.

$$R_{ev} = 5,84 \times 10^{-2} (M/T)^{1/2} P_v \text{ g.cm}^{-2}\text{s}^{-1}. \quad (5)$$

Para o níquel, verifica-se que, quando a câmara está a $6,5 \times 10^{-6}$ Torr ele evapora a 827°C . Com esses valores, é possível estimar a taxa de evaporação pela Equação (5), onde M é a massa molecular (em gramas/mol), T a temperatura (em $^\circ\text{C}$) e P_v a pressão de vapor (em Torr). Assim, a taxa de evaporação máxima é de $1,01 \times 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dividindo-se pela densidade do metal, obtém-se $1,14 \text{ \AA/s}$. Para o cobalto, a pressão de $4,8 \times 10^{-6}$ Torr, obtém-se $0,83 \text{ \AA/s}$.

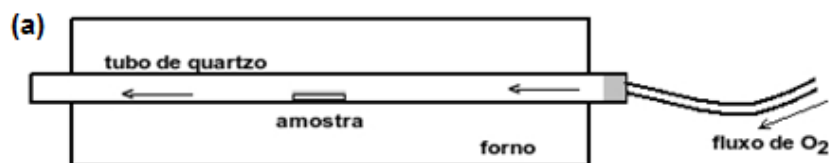
Há de se observar que metais com alto ponto de fusão são mais difíceis de controlar o processo. Como exigem maiores demandas de corrente elétrica, muitas vezes os parâmetros de evaporação ficam no limite das capacidades do equipamento.

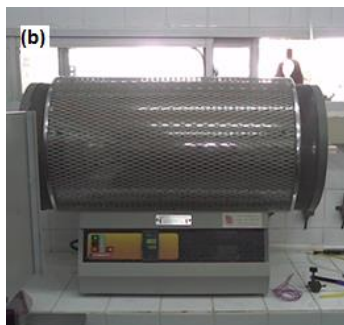
No caso da evaporação do níquel e do cobalto, foi possível se controlar o processo de evaporação. No caso do ferro, a temperatura exigida era muito alta, por isso, foi preciso atenção maior ao processo de aquecimento para que o equipamento não fosse danificado.

3.1.4 Oxidação

O processo de oxidação (reação) se dá em um forno tubular (reator) (Carbolite – Eurotherm 2408CP) com um fluxo de oxigênio puro a $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ e temperatura de 400°C . Neste forno, um tubo de quartzo de 2 cm de diâmetro interno, fica localizado no eixo do forno e o fluxo de oxigênio é provido por uma das extremidades do tubo. O esquema da oxidação para os filmes de NiO e Fe_2O_3 é mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Filmes de NiO e Fe_2O_3 . (a) Esquema da oxidação no forno tubular. (b) Equipamento utilizado para fabricação dos filmes óxidos deste trabalho.





Fonte: Arquivo do autor.

Tabela 2 - Intervalos de tempo para oxidação dos filmes metálicos de Ni, Fe e Co.

Tempo de Oxidação	Espessura (nm)		
	Ni	Fe	Co
inicial	160	100	60
15 min	170		
30 min	194	150	
45 min			
1 h		200	
1,5 h	205		120
2 h		200	
3 h			
4 h	253		
6 h	310		
10 h	300		

De acordo com o objetivo deste trabalho, procura-se compreender como a reação de oxidação pode ser controlada para a formação de filmes de óxido metálicos estáveis e bem aderidos aos substratos. Para isso é preciso levar em conta alguns fatores que limitam a adesão do filme ao substrato, principalmente durante o crescimento do filme óxido. Três fatores são importantes: a tensão de crescimento do filme, a razão entre os volumes molares do metal e do óxido e o processo de difusão. A descrição destes fatores está detalhada no Apêndice A. A Tabela 2 apresenta a relação entre as espessuras dos filmes óxidos obtidos em função do tempo de oxidação para os filmes metálicos de níquel, ferro e cobalto.

3.2 SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE GÁLIO

A produção de óxido de gálio foi realizada em forma de nanofios e não em forma de filme como os outros óxidos anteriormente citados. Para tanto, seguiu-se uma rota de processos diferente, principalmente para o primeiro processo, ou seja, obtenção da estrutura metálica. Neste caso, as estruturas metálicas se relacionam a micro “balões” contendo gálio metálico. Estas estruturas foram obtidas pela técnica MOCVD.

O MOCVD permite a formação de “balões” de gálio nos substratos de silício (100), a partir do uso do TMGa e/ou TEGa. Estas amostras são levadas ao forno, segundo o processo já descrito em 3.1.2 (com as restrições aqui discutidas) e, a partir destes “balões” são formados os nanofios de óxido de gálio que ficam presos à superfície do balão. No Capítulo 4 serão discutidos os detalhes a respeito das propostas de formação destes nanofios.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Neste Capítulo, serão abordados os métodos de caracterização que propiciam informações relevantes acerca dos filmes de óxido de níquel (NiO), ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4), cobalto (Co_3O_4) e os nanofios de óxido de gálio (Ga_2O_3), principalmente dos pontos de vista estruturais e de óptica, devido às possibilidades de aplicações nesta área.

Algumas técnicas são peças-chave para a caracterização de materiais, entre elas Difratometria de Raios-X (DRX), para estudar a formação cristalina ou amorfa; Microscopia de Força Atômica (MFA, ou AFM) revela detalhes da superfície, como rugosidade e estrutura; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), possibilitam a visualização da estrutura superficial com detalhes; Fotoluminescência (PL) e and Espectroscopia de Excitação Fotoluminescente (PLE), que permitem analisar as radiações emitidas pelos níveis energéticos dos materiais. Algumas variações da técnica permitem a visualização lateral de filmes e a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDX), realizada conjuntamente com a MEV, analisa o material em termos de quantidade relativa de seus elementos químicos componentes. Também foram utilizados softwares para análise dos resultados, como o Origin®, para gráficos; SPIP®, para rugosidades; MAUD® para análise de DRX.

3.3.1 Medida de espessura de filmes

A caracterização da espessura foi realizada diretamente com o uso de um perfilômetro. Para tanto, os filmes foram preparados de forma a não ocupar toda a área disponível do substrato. Posiciona-se a agulha do perfilômetro sobre a superfície onde o filme foi depositado e desliza-se a mesa de apoio da amostra no sentido para a parte sem filme. A figura obtida possui a forma de um degrau e a diferença de altura representa a altura do filme depositado.

Com esta técnica, foi possível executar uma série de medidas de espessura dos filmes em função do tempo de oxidação, e assim encontrar uma expressão que serviu de base para a obtenção de filmes óxidos em espessuras desejadas.

3.3.2 Análise por Difração de Raios-X

Com esta técnica é possível identificar se o material é amorfo ou possui alguma orientação preferencial da formação cristalina, além de identificar a composição do material, a partir da comparação com padrões. Os padrões podem ser obtidos no sítio do “Crystallography Open Database”¹¹. As medidas de DRX foram realizadas com o equipamento Rigaku modelo com radiação correspondente à emissão Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Cada amostra foi analisada inicialmente com varredura 2θ entre 20° e 80° na velocidade de 2° por minuto. Os picos foram avaliados e, caso necessário, refeito o DRX em torno deste a uma velocidade menor.

Para determinar o tamanho médio do cristalito utiliza-se a fórmula de Scherrer segundo a qual, quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, o feixe difratado é alargado quando as partículas do cristal são pequenas. Com isso, o tamanho médio dessas partículas pode ser estimado pela Equação 6, onde L é o tamanho do cristalito, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda da radiação de Raios-X e B é a largura máxima a meia altura (FWHM) do pico de difração medido a 2θ (em radianos).

$$L = \lambda / B \cos \theta \quad (6)$$

3.3.3 Análise por Microscopia de Força Atômica

Análise por Microscopia de Força Atômica (MFA ou AFM, sigla em língua inglesa) permite avaliar características relevantes da superfície, como visualização do tamanho das partículas e rugosidade, tanto para materiais condutores quanto em isolantes. Basicamente o microscópio funciona medindo a deflexão de uma ponta sensora, causada por forças de atração (tipo Van der Waals) e de repulsão causada pelos orbitais eletrônicos entre os átomos da ponta sensora e da superfície da amostra. Um feixe de luz laser é direcionado sobre na parte traseira da ponta e refletida sobre um foto sensor. A posição e intensidade com que a luz laser atinge o foto sensor é analisado por um processador e a imagem é formada na tela de um monitor. O equipamento utilizado para as análises foi SHIMADZU, modelo SPM-9600, do DQF-UFPE.

¹¹ www.crystallography.net/search.html

3.3.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No Microscópio Eletrônico de Varredura é utilizado o fato que o comprimento de onda de De Broglie associado aos elétrons pode ser menor que o da luz e, portanto, diminui-se os problemas de difração permitindo um aumento de até 300.000 vezes, enquanto o microscópio óptico está limitado a um aumento de 2.000 vezes aproximadamente.

Em geral a fonte de elétrons é um filamento de tungstênio e os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de 1 a 300 kV. O feixe passa por lentes eletromagnéticas que o focaliza em um diâmetro de 4 nm, aproximadamente. A interação do feixe de elétrons com a amostra produz luz e libera elétrons, que são detectados e usados para montar a imagem, ou fazer análises como EDX (Espectroscopia por Energia Dispersiva), que permite identificar os elementos componentes da amostra. Para as análises das amostras produzidas neste trabalho foram utilizados os MEV do CETENE (Quanta 200FEG 30 kV) do DF-UFPE (Jeol 5900 LV) e da Université de Bourgogne, Dijon, France (Jeol JEM2100F). Em complemento às análises MEV, foram medidos os sinais EDX utilizando os equipamentos EDX (Noran 695A-1SPS) quando realizados no DF-UFPE, e (Bruker XFlash 5030 spectrometer com programa próprio de análise) na Université de Bourgogne.

3.3.5 Caracterização óptica linear

Ainda dentro da motivação principal de buscar novos materiais para aplicações em dispositivos fotônicos, realizou-se a caracterização óptica dos filmes de óxido metálicos obtidos pelo procedimento apresentado neste trabalho.

A etapa inicial é a medida da transmissão e absorção das amostras, visto que a maioria dos dispositivos fotônicos devem ser transparentes, principalmente no visível e na região de telecomunicações (infravermelho em 1,5 μm). Outro parâmetro fundamental é o valor do índice de refração linear, pois, de acordo com a Lei de Miller (TICHÁ e TICHYÁ, 2002), materiais que possuam altos índices de refração lineares também possuem altos índices de refração não-linear.

3.3.5.1 Transmissão e absorção

Como característica geral, os filmes de óxidos metálicos obtidos exibem superfícies opticamente claras parcialmente transparentes e com possibilidade de serem identificadas por suas cores características ao refletirem luz branca. O NiO apresenta cor esverdeada, o Fe_2O_3 avermelhado e o Co_3O_4 castanha. As medidas de transmissão e absorção óptica lineares foram realizadas usando um espectrofotômetro no intervalo entre

300 a 800 nm.

3.3.5.2 Índice de refração linear

Para a medida do índice de refração linear utilizou-se a técnica de “m-line”, na qual um prisma de índice de refração conhecido, maior que o índice de refração procurado, é colocado em contato com o material de índice de refração desconhecido. Este sistema é colocado numa mesa giratória onde um feixe de laser incide sobre o prisma e, por refração e reflexão interna total, é acoplado no material de índice desconhecido. Um fotodetector, disposto na lateral do prisma, detecta a luz que sai do prisma à medida que a mesa giratória se move, mudando o ângulo de incidência do feixe de laser sobre o prisma. Quando o ângulo da luz incidente satisfaz as Lei de Snell para reflexão interna total, ocorre o acoplamento dela no material, portanto atinge o fotodetector produzindo uma brusca diminuição da intensidade luminosa detectada. Finalmente, o índice de refração do material é dado por $n_{filme} = n_{prisma} \sin \theta_{acopl}$. Para a determinação do valor do índice de refração linear dos filmes de óxido de níquel, de cobalto e hematita utilizou-se o equipamento “Metricon – Prism coupler 2010”, que funciona sob o princípio de *m-line* e prisma de acoplamento com índice de refração 2,8659. A Tabela 3 apresenta os valores medidos por esta técnica para os óxidos fabricados neste trabalho.

Tabela 3 - Valores dos índices de refração lineares para filmes óxidos estudados, obtidos pela técnica de “m-line” descrita.

Filme do óxido metálico	Índice de refração linear
NiO	2,4380 @ 632,8 nm
Fe ₂ O ₃	2,6044 @ 632,8 nm
Co ₃ O ₄	2,4791 @ 632,8 nm

3.3.6 Caracterização de óptica não linear

Efeitos ópticos de origem não-lineares nestes materiais são de interesse da comunidade científica há uma dezena de anos, pelo menos. Várias aplicações vêm sendo propostas para diferentes apresentações, como amostras volumeres (“bulk”), filmes cristalinos e nanopartículas, porém estes estudos carecem de contribuições e aprofundamentos, principalmente no entendimento das relações entre suas estruturas e seus comportamentos não-lineares. A Tabela 4 apresenta algumas citações da literatura científica para aplicações de óptica não-linear dos óxidos apresentados neste trabalho.

Tabela 4 - Algumas aplicações de óptica não-linear para óxidos de níquel, ferro e cobalto mencionadas na literatura científica.

Filme do óxido metálico	Aplicações de óptica não-linear
NiO	Limitador óptico (SUN, 2017)
α -Fe ₂ O ₃	Limitador óptico (GARCIA, 2012) (THOMAS, 2015)
	Modulador óptico (LIU, 2018)
Co ₃ O ₄	Gerador de harmônicos de altas ordens (ELLIS, 2017)
	Sensor de CO (VLADIMIROVA, 2017)

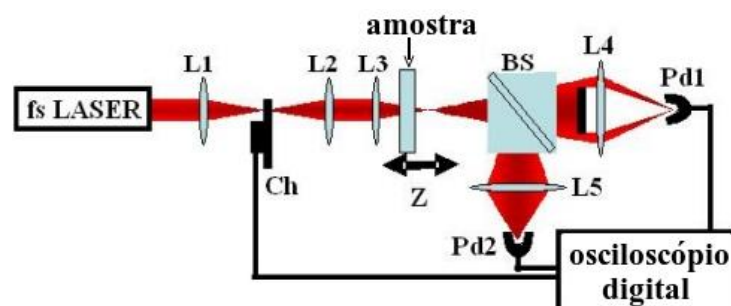
3.3.6.1 Índice de refração não linear

Tendo em vista os altos valores de índice de refração lineares das nossas amostras e levando em consideração a lei de Miller, foram realizadas medidas de índice de refração não-linear (n_2) visto que havia a expectativa de apresentarem altos valores. Essa característica é importante porque quanto maior o n_2 menor a intensidade da luz incidente necessária para indução de efeitos não-lineares.

3.3.6.1.1 Técnica de Eclipse Z-Scan com Gerenciamento Térmico – TM-EZscan

As medidas não-lineares foram realizadas utilizando a técnica de TM-EZ scan (Eclipse Z-scan com gerenciamento térmico) introduzida por Gomes *et al* (2007). Esta técnica permite medidas da não-linearidade eletrônica de materiais usando pulsos de alta repetição e tem sido explorada para investigar diferentes materiais. A montagem experimental usada está ilustrada na Figura 12.

Figura 12 - Esquema da montagem experimental do TM-EZ scan (Eclipse Z-scan com gerenciamento térmico)



Fonte: (DE MELO JR *et al.*, 2009)

Neste trabalho, foi usado um laser Ti-safira “mode-locked” (800 nm, energia do fóton de 1,56 eV, duração de pulso de 150 fs e taxa de repetição de pulso de 76 MHz). Para medir o n_2 (índice de refração não-linear) a amostra é transladada na região focal da lente L3, ao longo da direção da propagação do feixe. Quando o n_2 é positivo, o feixe tende a ser focalizado antes do foco original, logo, o feixe dispersa mais na região da lente L4. O inverso ocorre quando o n_2 é negativo. A análise da intensidade luminosa transmitida através da amostra é realizada posicionando-se um disco opaco em frente à lente L4 e o feixe eclipsado é direcionado ao detector Pd1. O uso do disco opaco maximiza a variação do sinal das intensidades. Ou seja, quanto maior a intensidade luminosa em L4, maior é a variação do sinal detectado por Pd1. A evolução temporal do sinal de EZ-scan é obtida pela evolução temporal do sinal de Pd1 em relação ao tempo de abertura do chopper (Ch) (modulador de intensidade no tempo – é um disco opaco com aberturas de tamanho específico colocado no caminho da luz).

As medidas são realizadas monitorando-se a evolução temporal do sinal de Pd1 com a amostra localizada nas posições pré-focal e pós-focal com respeito à lente L3. A partir destes experimentos, são construídas as curvas de TM-EZscan representando a transmitância da amostra em função do tempo (quando o perfil da amostra está no pico e no vale do EZ-scan). As curvas de TM-EZscan possuem os seguintes significados físicos:

- a) O cruzamento das duas curvas (correspondentes aos sinais pré e pós-focal) indica a presença de não-linearidades térmica e eletrônica com contribuição de sinais opostos.
- b) Quando as curvas não se cruzam, mas a transmitância muda no tempo, os sinais de ambas as não-linearidades são as mesmas.
- c) Curvas paralelas (horizontais) indicam a ausência de contribuição térmica.

O coeficiente de absorção não-linear pode ser medido monitorando-se a intensidade luminosa transmitida pela amostra analisando o sinal detectado pelo fotodetector Pd2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações morfológicas e ópticas separadamente para cada material trabalhado. Inicia-se com os filmes finos, NiO, Fe₂O₃ e Co₃O₄, seguidos pelos nanofios de Ga₂O₃.

Quanto à formação dos nanofios de Ga₂O₃ inclui-se uma proposta de formação das microestruturas em forma de balões, base para a produção daquelas estruturas cristalinas. Trata-se de uma proposta baseada em pesquisa de resultados obtidos nos experimentos descritos nesta Tese, nos de outros autores e no processo VLS, cujas referências-base foram apresentadas no Capítulo 2. A proposta apoia-se no fato de que não há, até o momento, um consenso entre os pesquisadores sobre como se formam as estruturas que apresentam mimetismo, nos processos de MOCVD.

4.1 FILMES DE ÓXIDOS METÁLICOS (NiO, Co₃O₄ e Fe₂O₃)

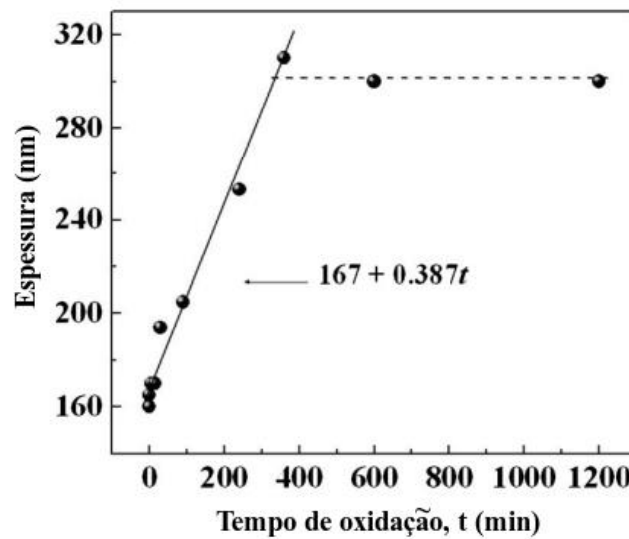
4.1.1 Filmes de óxido de níquel

Os procedimentos da formação e caracterização dos filmes de óxido de níquel (NiO) produzidos serão discutidos a seguir.

4.1.1.1 Formação dos filmes de óxido de níquel

Como já foi apresentado, o filme óxido cresce a partir da reação do filme de metal puro com o oxigênio, no forno tubular. A evolução da espessura do filme óxido com o tempo ocorre em dois estágios, como mostrado na Figura 13. No primeiro estágio, o processo de oxidação dura 6 h e a espessura do filme exibe uma dependência linear com o tempo. No segundo estágio, o filme de Ni está totalmente oxidado para o NiO e a espessura final satura a aproximadamente 300 ± 4 nm (medido com perfilômetro). Como resultado do processo de oxidação, a espessura final do filme aumenta até 88% em comparação com o filme de Ni recém depositado. Este fato é justificado, não só pela incorporação do elemento oxigênio no filme, mas também pelas diferentes estruturas cristalinas do Ni, que é cúbica de face centrada (cfc), e do NiO, que é tipo sal-gema (ou “rock salt”). A oxidação total do filme corresponde à codifusão do níquel em óxido de níquel (SHIM e MOORE, 1957). Desta maneira, átomos de níquel metálico que estão na região mais próxima ao substrato difundem pelo filme de óxido já formado e reagindo com o oxigênio na atmosfera do forno.

Figura 13 - Evolução da espessura do filme com o tempo (filme inicial de níquel com 160 nm de espessura)



Fonte: DE MELO JR *et al.*, (2009)

Além disso, a razão entre as espessuras inicial do filme de Ni (160 nm) e do NiO completamente formado (300 nm) vale aproximadamente 1,8, o que corresponde à faixa de estabilidade ditada pela Razão de Pilling-Bedworth para o par NiO-Ni, que vale $V_{\text{molar NiO}} / V_{\text{molar Ni}} = (11,14 \text{ cm}^3/\text{mol}) / (6,59 \text{ cm}^3/\text{mol}) = 1,7$. Indicando apenas que o filme obtido pela técnica se aproxima muito, em termos estruturais da estimativa teórica dos volumes molares, portanto o filme de NiO formado a partir do processo descrito neste trabalho é considerado como estrutura CFC.

Em consequência, ajustando-se a espessura inicial do filme de Ni, e_0 , monitorando cuidadosamente as condições do processo e considerando que o processo de oxidação é uniforme, a espessura final da camada de NiO, e , pode ser controlada a partir pela Equação (7).

$$e = e_0 + 0,38 t \quad (7)$$

onde t é o tempo, em minutos, e o coeficiente de difusão médio pode ser estimado pela lei de Fick ($e = (4Dt)^{1/2}$) obtendo-se o valor $D = 62,5 \text{ nm}^2/\text{min}$.

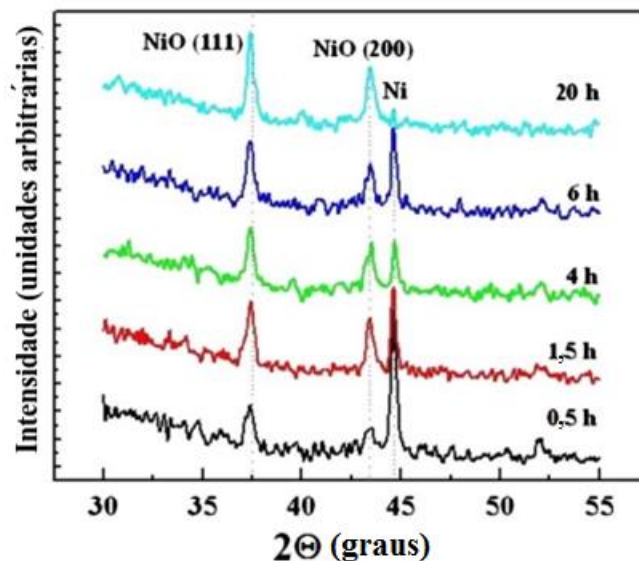
4.1.1.2 Análise por Difração de Raios-X do filme de NiO

Amostras de filmes de óxido de níquel, preparadas em diferentes tempos de oxidação, mas tendo como base um filme de níquel de 160 nm foram utilizadas na análise de difração de raios-X (DRX). A Figura 14 mostra os padrões de DRX obtidos utilizando-se a

radiação Cu K α para a evolução da formação dos filmes de óxido de níquel. Nota-se que a medida que se aumenta o tempo de oxidação, o pico referente ao Ni puro diminui de intensidade gradualmente até praticamente sumir após 20 horas de tratamento térmico. Por outro lado, o pico referente às orientações do óxido de níquel NiO aumenta de intensidade. Esse fato identifica a transformação do filme de Ni em NiO, conforme esperado.

Além disso, não se identifica a formação de outras fases do óxido de níquel, como Ni₂O₃ (SASI *et al*, 2002). Comparando os métodos utilizados percebe-se que o método de oxidação influencia decisivamente no resultado. Ou seja, a oxidação realizada em atmosfera de oxigênio com fluxo constante promove a formação do óxido mais estável, mesmo partindo do mesmo filme metálico. O experimento apresentado neste trabalho e o proposto por Sasi *et al* (2002) se diferenciam apenas no método de oxidação, já que iniciam com filmes evaporados termicamente. No experimento comparativo, o outro grupo usou um forno de mufla, deixando ambiente sem controle de fluxo de oxigênio.

Figura 14 - Difratomogramas de Raios-X de filmes de NiO com diferentes tempos de oxidação (0,5, 1,5, 4, 6 e 20 horas)



Fonte: DE MELO JR *et al.*, (2009)

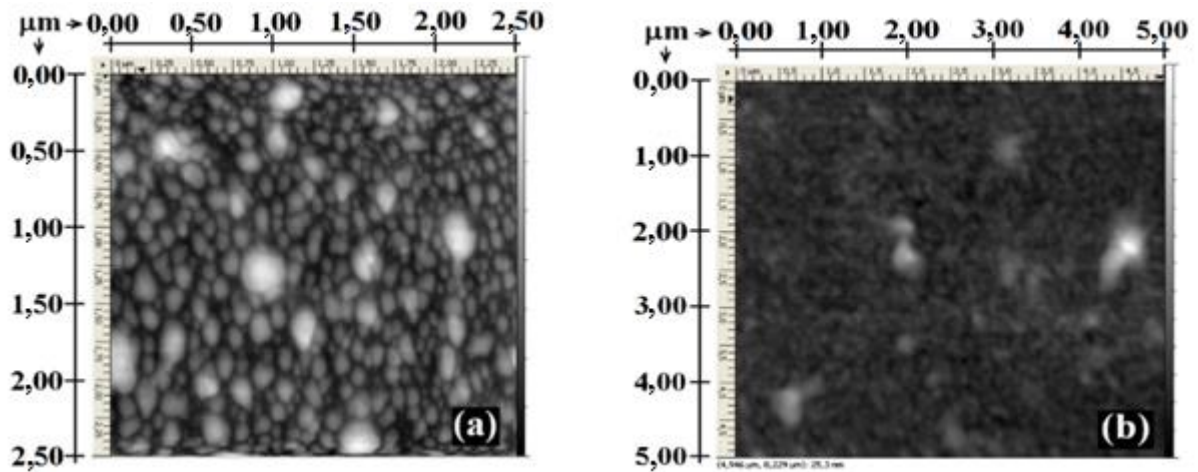
4.1.1.3 Análise por Microscopia de Força Atômica do filme de NiO

A Figura 15a mostra a topografia de superfície do filme de Ni recém depositado (varredura de 2,5x2,5 μm) com uma espessura de 38 ± 4 nm com rugosidade (rms)¹² de 6,29

¹² “root mean square” medida de rugosidade média

$\pm 1,90$ nm, enquanto a Figura 15.b mostra o filme de NiO (varredura de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$) após 1,5h de oxidação com 47 nm de espessura e rms de $8,89 \pm 2,20$ nm.

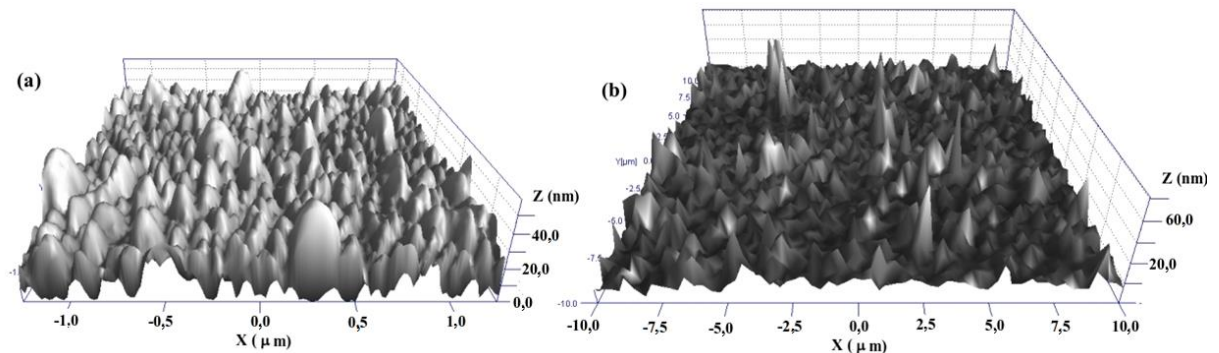
Figura 15 - Imagens de MFA para (a) filme de níquel com 38 nm de espessura e (b) filme de NiO com 47 nm de espessura, após 1,5 horas de oxidação sob fluxo de O₂ a 400 °C.



Fonte: DE MELO JR *et al.*, (2009)

As Figura 16 (a) e (b) mostram a imagens construídas em 3D, com o uso do software SPIP (*Scanning Probe Image Processor*), para os mesmos filmes apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Imagens de MFA construídas em 3D para (a) filme de níquel com 38 nm de espessura e (b) filme de NiO após oxidação de 1,5 horas.

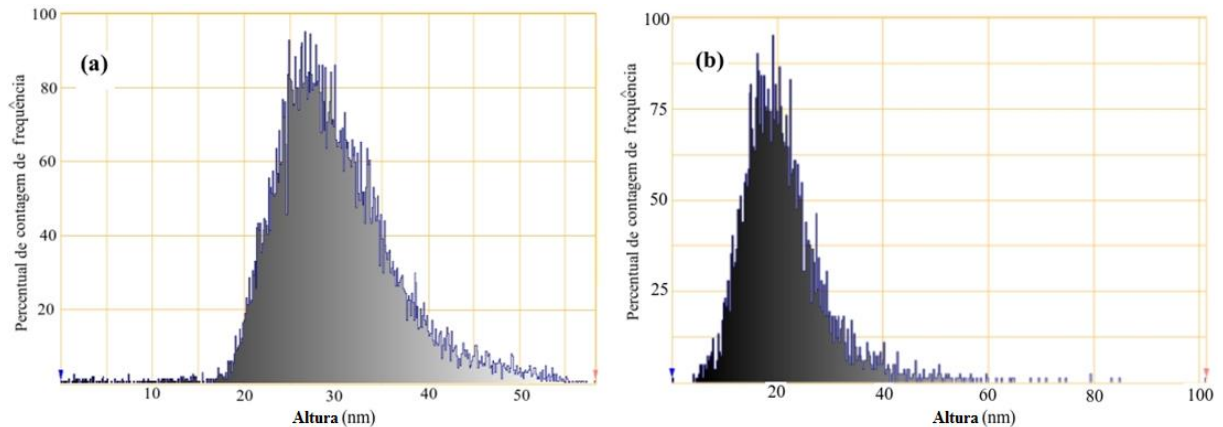


Fonte: arquivo do autor

A Figura 17 apresenta os histogramas para os mesmos filmes. Nota-se que a maior frequência das dimensões das partículas para o filme de NiO oxidado por 1,5 horas é de aproximadamente 20 nm. Em ambos os casos o tamanho médio dos cristalitos mostra uma

excelente concordância com os valores calculados usando os dados obtidos pelo estudo de DRX através da equação de Scherrer. A título de informação complementar, não foram observadas fissuras ou poros na análise topográfica por MFA.

Figura 17 - Histogramas para (a) filme de níquel com 38 nm de espessura e (b) filme de NiO após oxidação de 1,5 horas.

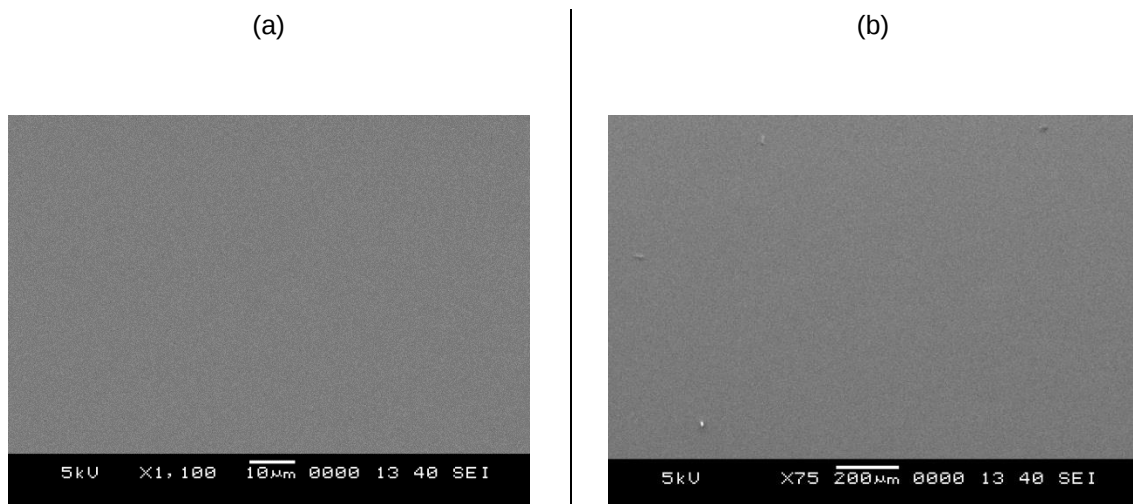


Fonte: DE MELO JR *et al.*, (2009)

4.1.1.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NiO

As análises de MEV não foram decisivas para resolver estruturas que porventura tenham sido formadas pela oxidação do níquel, para a formação do NiO, como pode ser evidenciado nas Figuras 18 (a) e (b) que mostram micrografia MEV do filme de NiO com espessura de 300 nm obtida por oxidação de um filme de Ni de 160 nm de espessura.

Figura 18 - Imagens de MEV de filme de NiO preparado a partir de filme de Ni (160 nm) após 90 min de oxidação a 400 °C. (a) Aumento de 1.100 vezes. (b) Aumento de 75 vezes.



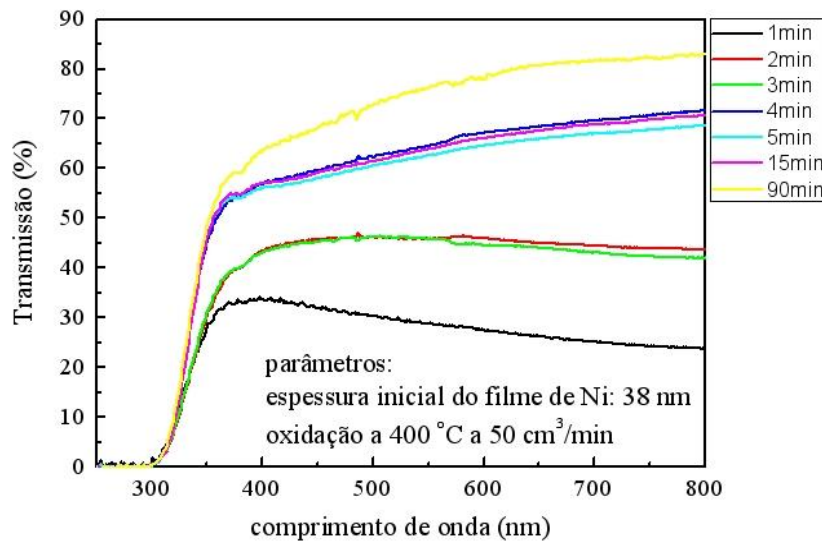
Fonte: DE MELO JR *et al.*, (2009)

Fonte: arquivo do autor

4.1.1.5 Transmissão e absorção do filme de NiO

A fim de se verificar a resposta óptica dos filmes de NiO, foram realizadas medidas de transmissão, cujos espectros estão apresentados na Figura 19. Os espectros de transmissão representam amostras com diferentes tempos de oxidação produzidas a partir de filmes metálicos de níquel de mesma espessura inicial (38 nm). Observa-se que a transmissão óptica aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico devido ao desenvolvimento do filme de NiO.

Figura 19 - Espectros de transmissão de filmes de NiO em função do tempo de oxidação.



Fonte: arquivo do autor

Por outro lado, a partir do espectro de absorção linear é possível se identificar as bandas de absorção, bem como também é possível se fazer estimativas dos “gaps” de energia tanto do material quanto do substrato.

De acordo com a relação de Urbach, modificada por Mott e Davis (DML, 2011), a absorção óptica é diretamente proporcional à raiz quadrada da diferença entre a energia do fóton incidente e a energia do gap, como mostrado na Equação (8).

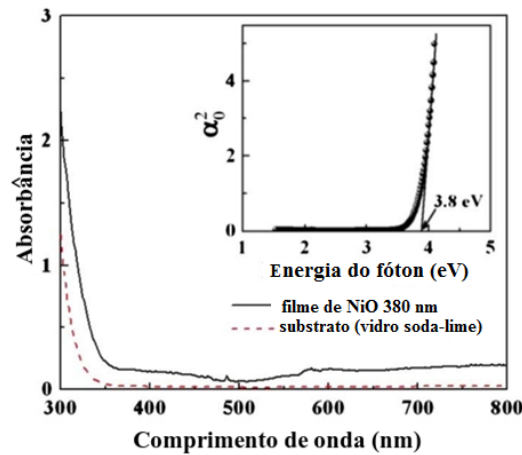
$$\alpha(E) \propto \sqrt{E - E_g} \quad (8)$$

Assim, a partir do espectro de absorção, pode-se tratar os dados, fazendo um gráfico de α_0^2 em função da energia do fóton incidente em elétron-volts, calculada por hc/λ . Traçando uma reta nos dados experimentais, a energia do “gap” será dada pela interseção desta reta com o eixo das abscissas (DML, 2011).

A Figura 20 mostra o espectro obtido para um filme de NiO com 380 nm de

espessura, supondo que foi totalmente oxidado. O destaque na Figura 20 mostra um gráfico da absorção linear quadrática, α_0^2 , versus a energia do fóton. O “band gap” óptico ($E_g \sim 3,8$ eV) foi estimado pela extrapolação da porção linear dos dados através do eixo da energia. O resultado está em concordância com valores já medidos (FANG, 2008). O “band gap” do substrato também pode ser determinado pelo mesmo método e o do soda-lime foi de 4,0 eV.

Figura 20 - Espectro de absorção do filme de NiO e determinação da energia do gap.



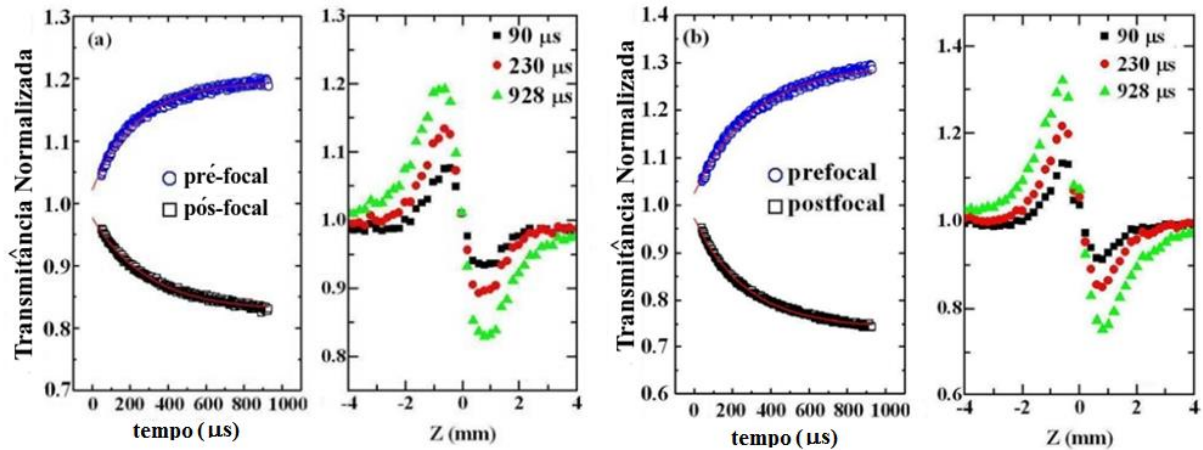
Fonte: DE MELO JR *et al.*, (2009)

4.1.1.6 Índice de refração não linear do filme de NiO

Para medir os parâmetros não-lineares dos filmes de NiO foram usados dois filmes com espessuras diferentes. A Figura 21 mostra resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas para dois filmes de NiO com (a) 47 nm e (b) 65 nm de espessura, usando um disco opaco de 1,7 cm de diâmetro em frente à lente L4 (MELO JR, 2009).

Nota-se que o perfil de TM-EZscan com pico para $z < 0$, ou vale para $z > 0$, indicam que n_2 é positivo. A variação de índice de refração induzida pela luz é determinada pela medida de ΔT_{pv} , a diferença entre as transmitâncias de pico e vale na amostra. Os dados obtidos foram analisados seguindo o procedimento descrito por Gomes *et al.* (2007) onde $\Delta T_{pv} = 15,2 \pi L_{eff} n_2 I_0 \lambda^{-1}$, com $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$, onde L é a espessura da amostra e $I_0 = 2,1 \text{ GW/cm}^2$ é a intensidade de pico no foco da lente L3. As linhas sólidas que descrevem a evolução temporal da transmitância são ajustes numéricos que permitem determinar a contribuição eletrônica do n_2 a partir do valor de ΔT_{pv} para $t = 0$, identificando os pontos de interseção entre estas linhas e o eixo das ordenadas, assumindo que nenhum outro mecanismo rápido contribui durante o tempo de abertura do chopper.

Figura 21 - Resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas para dois filmes de NiO com espessuras de (a) 47 nm e (b) 65 nm.



Fonte: DE MELO JR *et al.*, (2009)

Devido à intensidade do feixe incidente durante as medidas não-lineares, é possível que ocorram danos ópticos (FEDUS, 2009) com os filmes de NiO. Assim, para verificar se ocorreu mudanças nas características da amostra devido à excitação laser, foram realizadas medidas sequenciais em dois regimes de intensidade e não foram detectadas variações nos resultados (MELO JR, 2009).

A medida de ΔT_{pv} permite obter um valor de índice de refração efetivo, n_{2eff} , que depende da não-linearidade do filme e do substrato. O valor de ΔT_{pv} , obtido a partir da interseção das linhas sólidas com o eixo vertical ($t=0$) nas Figura.2.13(a) e (b) permitiram calcular o valor para n_{2eff} de $(3,3 \pm 0,2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ (filme com espessura de 47 nm) e $(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ (filme com espessura de 65 nm). Levando em conta a relação entre a espessura do filme e do substrato ($\sim 1 \text{ mm}$) e o pequeno valor do índice de refração não-linear do vidro soda-lime $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ (JAMSHIDI-GHALEH, 2005) obteve-se $n_2^{NiO} = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$. Este valor é três ordens de grandeza maior que o valor obtido para o CS_2 líquido, utilizado como padrão de referência ($n_2 = 2,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ (GOMES, 2007)).

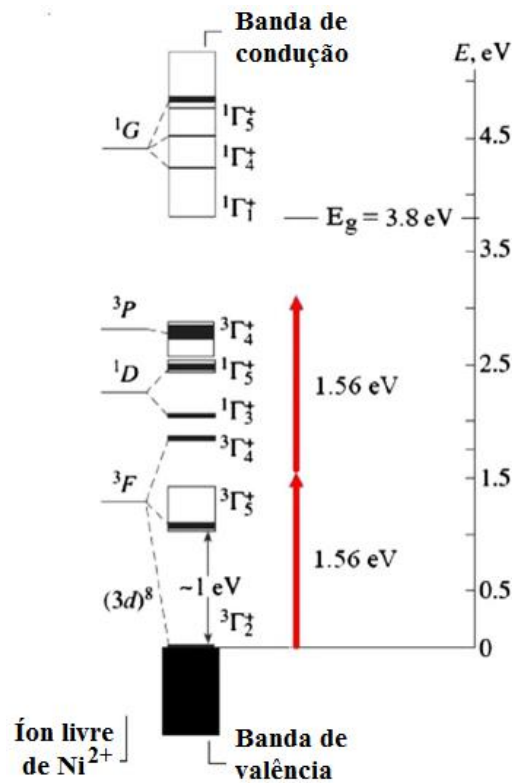
O coeficiente de absorção não-linear α_2 possuía valor menor que o valor mínimo que podia ser detectado pelo sistema no fotodetector Pd2 ($< 660 \text{ cm/GW}$) e o resultado para todos os filmes medidos foram similares.

4.1.1.7 Transições Ópticas e Bandas de Energia do filme de NiO

Os resultados permitem realizar inferências sobre as transições entre níveis e bandas de energia do material estudado. A transição da banda de valência para a de condução ocorrem para energias de fótons maiores que $\sim 3,8 \text{ eV}$. Para uma melhor

visualização das possíveis transições, apresenta-se, na Figura 22, um diagrama combinado de níveis e bandas de energia, baseada na estrutura eletrônica do NiO (TAKAHASHI, 1996) e (BREDOW e GERSON, 2000) e do Ni^{2+} (SHABLEV E PISAREV, 2003). Nota-se que $\hbar\omega_L$ (1,56 eV) e $2\hbar\omega_L$ (3,12 eV) estão fora de ressonância com transições reais dos ions de Ni^{2+} e a dessintonização $\{2\hbar\omega_L - [E(^3\Gamma_4^+) - E(^3\Gamma_2^+)]\} \sim 0,2 \text{ eV}$ é grande o suficiente para tornar irrelevantes as contribuições dos estados dentro do gap. Portanto, pode-se considerar o modelo de duas bandas para descrever as respostas não-lineares do cristal de NiO e, com isso, supor que α_2 deva ser pequeno por causa da grande energia de dessintonização $|2\hbar\omega_L - E_g| \sim 0,82 \text{ eV}$.

Figura 22 - Estrutura eletrônica e níveis de energia do NiO e transições reais dos ions de Ni^{2+} .



Fonte: Melo Jr et al (2009)

4.1.1.8 Indicadores de Mérito para Aplicações Fotônicas do filme de NiO

Um dos objetivos da pesquisa por materiais com propriedades de alta não-linearidade e baixa absorção, inclusive absorção por dois fótons, é que estes possam ser utilizados na fabricação de dispositivos fotônicos como chaveadores totalmente-ópticos. O princípio é o efeito Kerr, onde um feixe é modulado por outro, geralmente trabalhando em frequências de THz. Sua utilização pode ser bem abrangente, inclui desde câmeras, passadores de DVD, hologramas, sistemas de comunicações entre outros.

Em geral, além de apresentar alta não-linearidade, o material deve apresentar outros requisitos, como:

- estabilidade térmica, para suportar variações de temperatura sem danos,
- baixo limite de potência para chaveamento e baixas absorções (inclusive absorção de dois fótons),
- resposta não linear rápida, abaixo de picossegundos,
- compatibilidade com processos de fabricação de guias de ondas.

De todos, o tempo de relaxação do índice não-linear é o mais importante, pois tem que ser bem menor que o tempo entre os pulsos, para evitar o cruzamento de informações. Em resumo, o material deve possuir alta não-linearidade óptica, resposta rápida e baixa absorção.

Para visualizar o potencial de aplicação do material para ser utilizado como um dispositivo de chaveamento totalmente-óptico, utiliza-se um Indicador de Mérito ($F = n_2/\lambda\alpha_2$) que é a razão entre o índice de refração não-linear e o produto do coeficiente de absorção de dois fótons com o comprimento de onda óptico.

Os filmes de NiO obtidos com o processo descrito neste trabalho apresentam os requisitos para serem utilizados com dispositivos de chaveamento totalmente-óptico listados acima. Como o valor real de α_2 não pôde ser determinado, porque é menor que o valor mínimo que o sistema permitiria medir, não foi possível fornecer um valor preciso para o Indicador de Mérito nas medidas apresentadas, assumindo o valor mínimo de α_2 (<660 cm/GW). Para estimar o valor do indicador de mérito obtido para os filmes de NiO, preparados foi considerado o valor 20 cm/GW, obtido por SHABLEV E PISAREV (2003). Desta forma, obteve-se o valor $F = 12,5$, indicando que este filme reúne condições para vir a ser utilizado em aplicações fotônicas.

4.1.2 Filmes de óxido de ferro (Fe_2O_3)

Os filmes de óxido de ferro estão entre aqueles produzidos na expectativa de aplicações fotônicas. Isso corrobora o estudo de Ando *et al* (1995) (que mostra que as susceptibilidades elétricas de terceira ordem para esses materiais não eram desprezíveis ($\chi^{(3)}$ com valores acima de 10^{-8} e.s.u.) tornando-os candidatos ao uso em aplicações de óptica não-linear, inclusive as que operam na ordem de 10 ps (Hashimoto *et al.*, 1996).

4.1.1.1 Formação dos filmes de Fe_2O_3

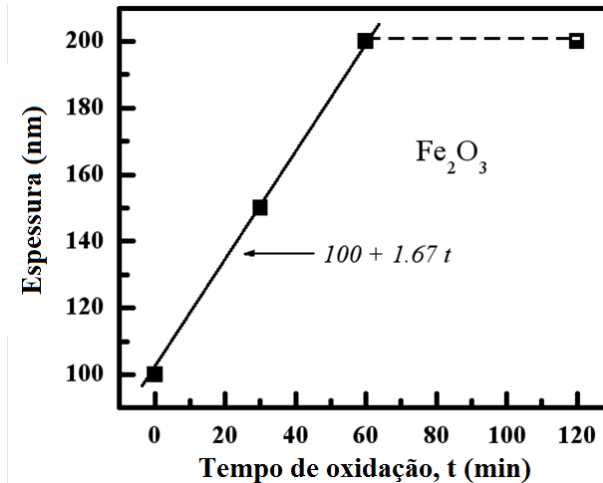
A fabricação dos filmes de óxido de ferro se deu pelo processo de evaporação térmica dos metais, seguida por exposição ao oxigênio puro no forno tubular, como descrito anteriormente. Para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), a espessura do filme metálico utilizado foi de 100 ± 4 nm onde o filme oxidado atingiu a espessura final de 200 ± 4 nm, após 1 hora. A magnetita não foi considerada para este estudo, pois não apresentava transparência no espectro visível, uma das condições requeridas em nosso trabalho.

A evolução do filme de hematita está representada na Figura 23. Observa-se um comportamento linear da espessura em função do tempo de oxidação do filme. De forma similar ao filme de NiO , este comportamento pode ser modelado pela Equação (9), que permite prever a espessura final do filme óxido a partir da espessura inicial do filme metálico depositado.

$$e = e_0 + 1,67 t \quad (9)$$

Neste caso, o coeficiente de difusão médio foi estimado em $D_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 166,67 \text{ nm}^2/\text{min}$.

Figura 23 - Evolução da espessura do filme de Fe_2O_3 em função do tempo de oxidação.



Fonte: Garcia et al. (2013)

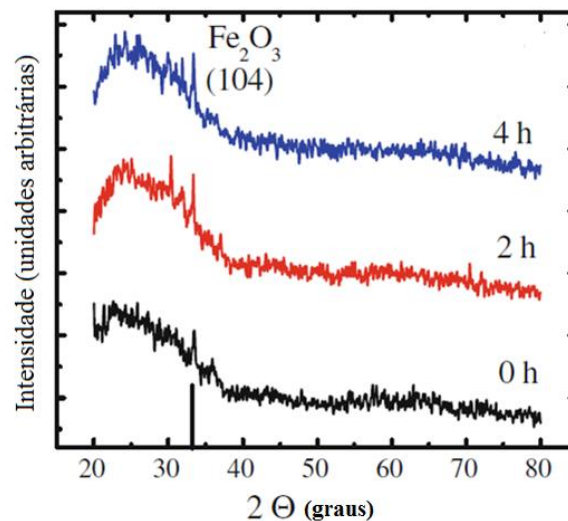
A Razão de Pilling-Bedworth (R_{P-B}) calculada para o caso geral da formação do filme de Fe_2O_3 sobre Fe puro é 2,2, levando em conta apenas as densidades molares do Fe_2O_3 e do Fe, como apresentado na Tabela 5 no Apêndice A. Porém, levando em conta a proporcionalidade entre o volume e a área, tomando os valores das espessuras dos filmes ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 200 \text{ nm}$ e $\text{Fe} = 100 \text{ nm}$) foi possível estimar o valor de R_{P-B} em 2,0. Esse valor está

dentro das expectativas de estabilidade do filme óxido segundo a relação, fato que vem a ser confirmado pelas caracterizações realizadas posteriormente que não mostraram degradação do filme.

4.1.2.2 Análise por Difração de Raios-X do filme de Fe_2O_3

Amostras de filmes de óxido de ferro, Fe_2O_3 (hematita), preparadas em diferentes tempos de oxidação, mas tendo como base um filme de níquel de 100 nm foram utilizadas na análise se difração de raios-X (DRX). A Figura 24 mostra os padrões de DRX obtidos utilizando-se a radiação $\text{Cu K}\alpha$ para o estudo da evolução da formação dos filmes de óxido de ferro. Considerando-se que o filme puro de ferro é muito reativo ao ar ambiente, nota-se que há a indicação de um pico de óxido de ferro, mesmo no filme antes de tratamento térmico. Mesmo levando em conta que com um tempo de tratamento térmico de 1 hora, o filme de ferro já atingiu sua espessura máxima, foram realizadas oxidações em outros intervalos de tempo (2 e 4 horas), afim de observar alterações nas formações cristalinas. O pico indicado por $2\Theta = 33,18^\circ$, correspondente à direção cristalina (104) do Fe_2O_3 e não se identifica a formação de outras fases do óxido de ferro,

Figura 24 - Difratogramas de R-X para filmes de Fe_2O_3 .



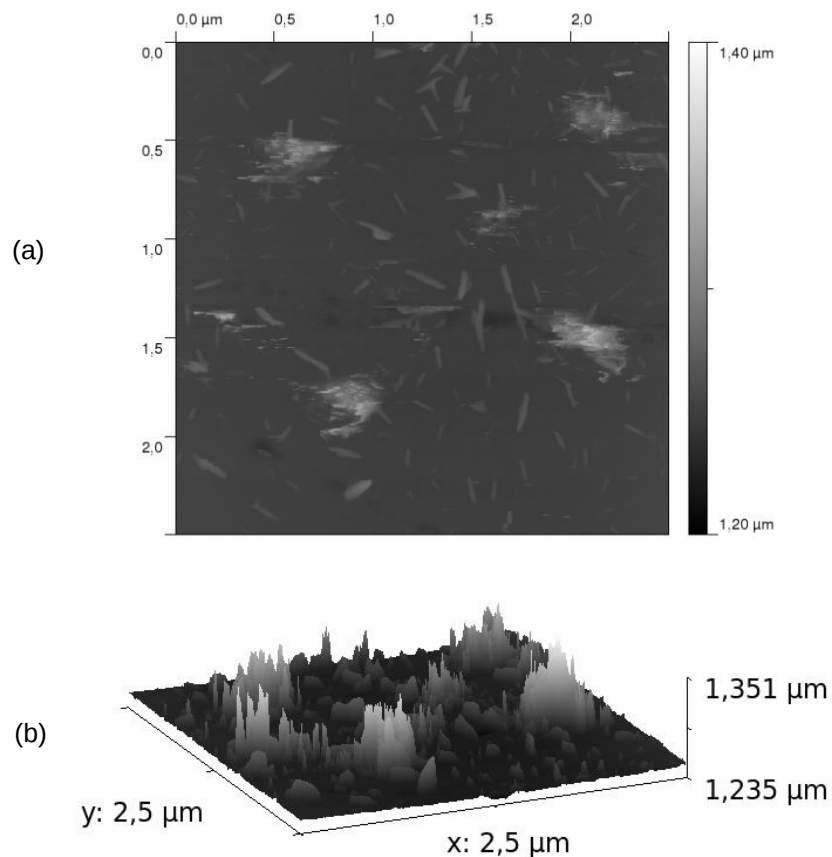
Fonte: Garcia et al. (2013)

4.1.2.3 Análise por Microscopia de Força Atômica do filme de Fe_2O_3

A Figura 25(a) mostra a topografia de superfície do filme de Fe_2O_3 produzido com 1h de oxidação (varredura de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$) com uma espessura de $200 \pm 4 \text{ nm}$ e rms de 8,1 nm, Observa-se a formação de estruturas verticais, com a forma de fios ou bastões, crescidas sobre a superfície do filme, concordando com resultados obtido por Nagato *et al* (2010). De

acordo com os dados apresentados pela Figura 25 b, estas estruturas verticais possuem alturas em torno de 100 nm.

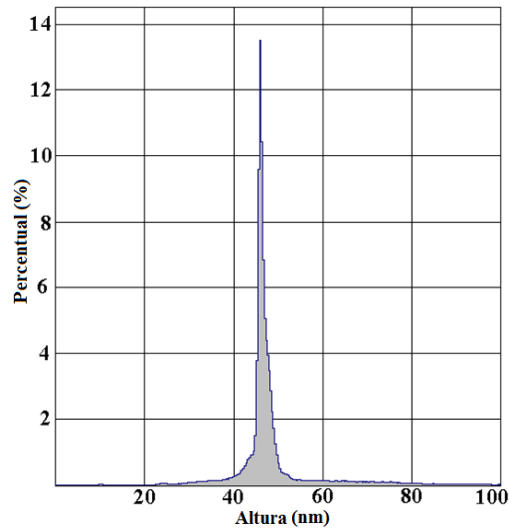
Figura 25 - Imagens de MFA para filme de Fe_2O_3 com 200 nm de espessura, após 1 hora de oxidação sob fluxo de O_2 a 400 °C. (a) As manchas esbranquiçadas correspondem às regiões com concentrações de nanoestruturas de óxido de ferro sobre a superfície. (b) Vista em projeção 3D que permite estimar as alturas das nanoestruturas da ordem de 100 nm.



Fonte: Garcia et al. (2013)

A Figura 26 apresenta histograma para o mesmo filme. Observa-se que o tamanho estimado das partículas formadas é de 45 nm, aproximadamente quatro vezes e meia maior que o previsto pela análise dos difratogramas de R-X. Entende-se que esta discordância seja efeito das nanoestruturas já mencionadas. A título de informação complementar, não foram observadas fissuras ou poros na análise topográfica por MFA.

Figura 26 - Histograma para filme de Fe_2O_3 com 200 nm de espessura.

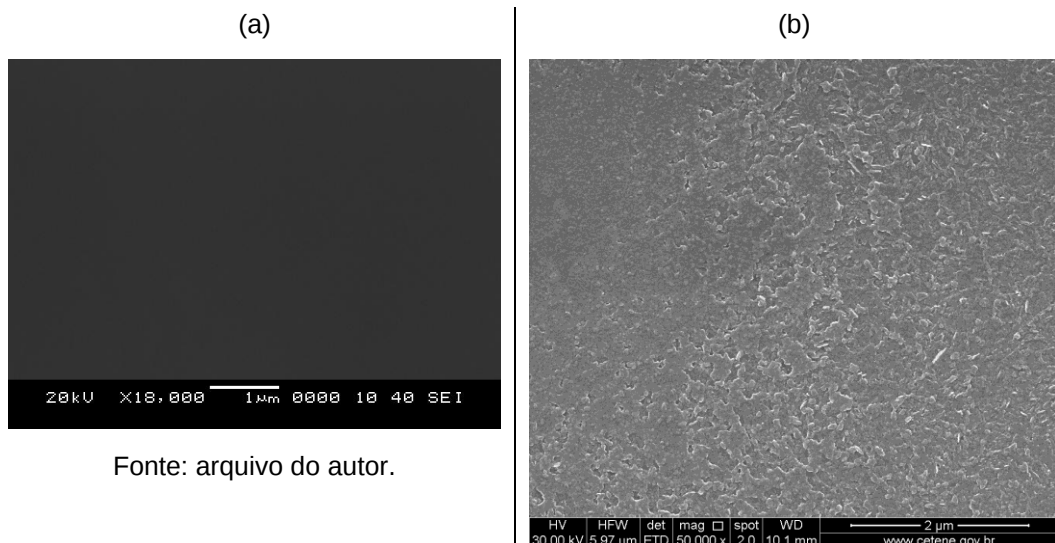


Fonte: arquivo do autor.

4.1.1.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Fe_2O_3

As Figuras 27(a) e (b) mostram imagens MEV do filme de Fe_2O_3 produzido com 1h de oxidação. A Figura 27(a), com aumento de 18.000 vezes, revela a morfologia de um filme denso, contínuo. As estruturas crescidas sobre a superfície, mencionadas na seção anterior, foram identificadas por aumento da resolução, utilizando outro equipamento. A Figura 27(b), realizada com aumento de 50.000 vezes, mostra que o filme apresenta uma textura que foi relacionada à presença das nanoestruturas.

Figura 27 - Imagens de MEV de filme de Fe_2O_3 produzido com 1h de oxidação a 400 °C. (a) Aumento de 18.000 vezes (Equipamento Jeol 5900 LV). (b) Aumento de 50.000 vezes (Equipamento Quanta 200FEG).



Fonte: arquivo do autor.

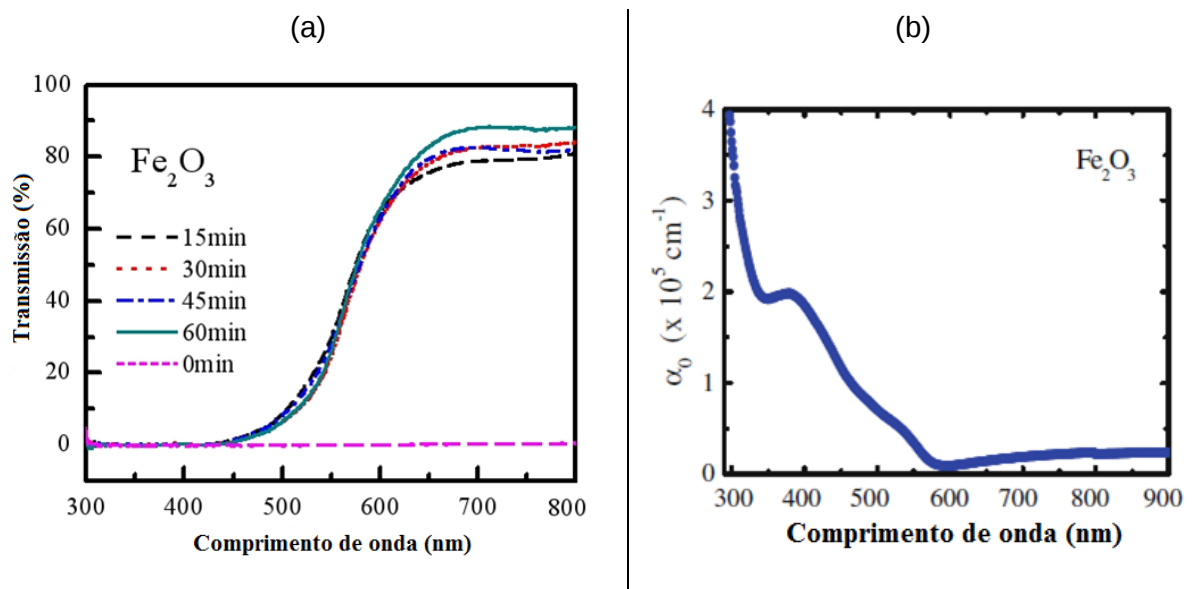
Fonte: Garcia et al. (2013)

4.1.2.5 Transmissão e absorção do filme de Fe_2O_3

No intuito de verificar o comportamento óptico dos filmes de Fe_2O_3 , foram realizadas medidas de transmissão e absorção linear, cujos espectros estão apresentados na Figura 28 a e b, respectivamente. Os espectros de transmissão representam amostras com diferentes tempos de oxidação produzidas a partir de filmes metálicos de ferro com espessura de 100 nm.

Observa-se que, mesmo para os menores intervalos de tempos de oxidação, o comportamento da transmissão se estabelece, correspondendo a uma transparência em torno de 80% para a região do espectro vermelho e infravermelho próximo. Este comportamento espectral da absorção de comprimentos de onda menores que 400 nm do Fe_2O_3 é atribuído às transições de transferência de carga entre oxigênio para o metal. Entre 400 nm e 600 nm a absorção está associada às transições de par de elétrons (EPT), que ocorre devido ao acoplamento de spins dos íons Fe^{III} . Entre 600 nm e 800 nm ocorrem absorções relacionadas às transições dos níveis 3d-3d do metal (SCHERTMANN E CORNELL (2000) e HE *et al* (2005)).

Figura 28 - Espectros de (a) transmissão e (b) absorção para filmes de Fe_2O_3 .

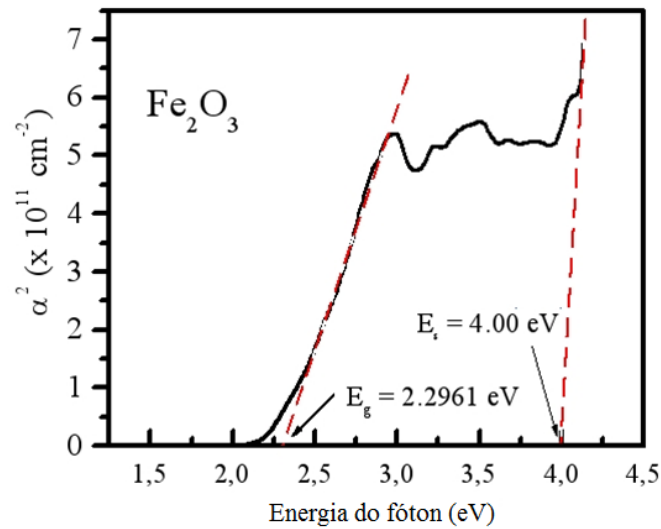


Fonte: Garcia et al. (2013)

Tomando os dados da absorbância linear α_0 e representando α_0^2 em função da energia do fóton, é possível estimar a energia do gap (entre a banda de valência e a banda de condução) do material (DML, 2011). Para tanto, é preciso extrapolar a porção linear do gráfico até o eixo horizontal, como apresentado na Figura 29. A extrapolação linear mais à esquerda corresponde à energia de gap do Fe_2O_3 ($E_{g \text{ Fe}_2\text{O}_3} = 2,3 \text{ eV}$ ou 541 nm,

aproximadamente). A outra extrapolação permite determinar a energia de gap do substrato, no caso, vidro soda-lime ($E_{g \text{ subst}} = 4,0 \text{ eV}$ ou 311 nm, aproximadamente).

Figura 29 - Gráfico de α_0^2 em função da energia do fóton. As extrapolações das porções lineares permitem estimar a energia dos gaps. E_g corresponde ao Fe_2O_3 e E_s corresponde ao substrato.

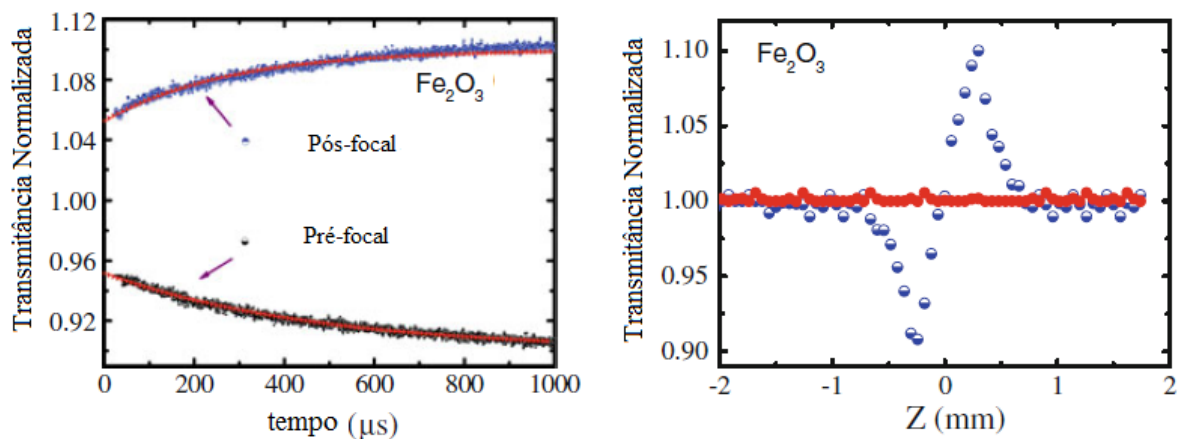


Fonte: Garcia et al. (2013)

4.1.1.6 Índice de refração não linear do filme de Fe_2O_3

Para medir os parâmetros não-lineares dos filmes de Fe_2O_3 foi utilizada a técnica de TM-EZscan (descrita anteriormente) com intensidade de laser de 17 GW/cm^2 sobre o filme com espessura de $200 \pm 4 \text{ nm}$ sob substrato de espessura aproximada de 1 mm. A Figura 30 mostra resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas com laser de comprimento de onda 800 nm.

Figura 30 - Resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas para filme de Fe_2O_3 com espessuras de 200 nm.



Fonte: Garcia et al. (2013)

Nota-se que o perfil de TM-EZscan com pico para $z < 0$, ou vale para $z > 0$, indicam que n_2 é positivo. Os dados obtidos foram analisados seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.6.1.1 semelhante às medidas realizadas para filmes de NiO (seção 4.1.1.6).

O valor de ΔT_{pv} , obtido a partir da interseção das linhas sólidas com o eixo vertical ($t=0$) nas Figura 30 permitiram calcular o valor para n_2^{filme} de $(3,9 \pm 1,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$. Este valor é aproximadamente três ordens de grandeza maior que o valor obtido para o CS_2 líquido, utilizado como padrão de referência ($n_2 = 2,50 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ (GOMES, 2007)).

O coeficiente de absorção não-linear α_2 possuía valor menor que o valor mínimo que podia ser detectado pelo sistema no fotodetector Pd2 ($< 170 \text{ cm/GW}$).

4.1.3 Filmes de óxido de cobalto

Assim como os outros óxidos de metal de transição trabalhados nesta tese, o Co_3O_4 desperta interesse para aplicações fotônicas por terem altos valores de susceptibilidades não lineares de 3ª ordem (Ando *et al.*, 1995). A sua apresentação em forma de filme é uma alternativa em unir estas características ópticas com a possibilidade de integração com guias-de-onda e dispositivos de estado sólido.

4.1.3.1 Formação dos filmes de óxido de cobalto Co_3O_4

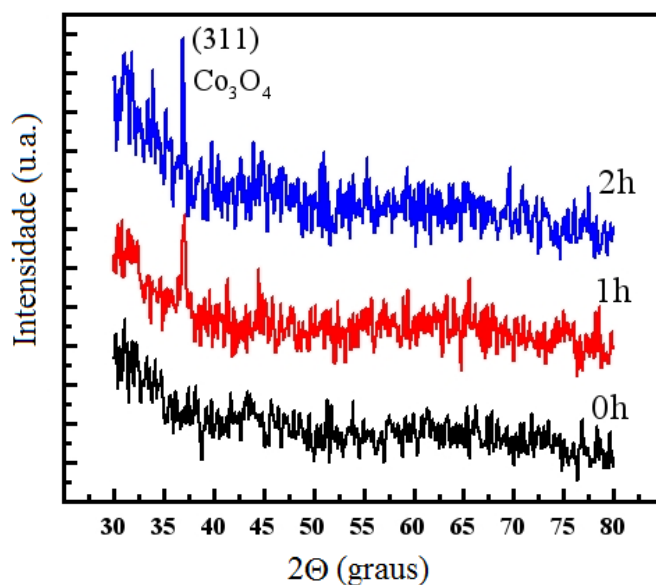
A fabricação dos filmes de óxido de cobalto se deu pelo processo de evaporação térmica do cobalto metálico, seguida por exposição ao oxigênio puro no forno tubular, como descrito anteriormente. Para o filme de Co_3O_4 , iniciou-se com um filme metálico de $32 \pm 4 \text{ nm}$, aumentando a espessura para $70 \pm 4 \text{ nm}$ após 2 horas de oxidação. Outra amostra foi produzida a partir de filme metálico de espessura 60 nm. Tomando por base esta última, pode-se estimar o coeficiente de difusão médio usando a lei de Fick ($e = (4Dt)^{1/2}$). Obteve-se o valor $D_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 41,1 \text{ nm}^2/\text{min}$ sendo este valor apenas um indicativo, visto que não foram produzidas amostras sistematicamente.

A Razão de Pilling-Bedworth (R_{P-B}) calculada para o caso geral da formação do filme de Co_3O_4 sobre Co puro é 2,0, levando em conta apenas as densidades molares do Co_3O_4 e do Co, como apresentado na Tabela 5 no Apêndice A. O que concorda com a valor calculado levando em conta a relação entre área e volume e tomando os valores das espessuras dos filmes ($\text{Co}_3\text{O}_4 = 120 \text{ nm}$ e $\text{Co} = 60 \text{ nm}$) e permite estimar R_{P-B} 2,0. Esse valor está dentro das expectativas de estabilidade do filme óxido, fato confirmado pelas caracterizações realizadas posteriormente que não mostraram degradação das amostras.

4.1.3.2 Análise por Difração de Raios-X do filme de Co_3O_4

Amostras de filmes de óxido de cobalto, Co_3O_4 , preparadas em diferentes tempos de oxidação, mas tendo como base um filme de cobalto de 32 ± 4 nm foram utilizadas na análise de difração de raios-X (DRX). A Figura 31 mostra os padrões de DRX obtidos utilizando-se a radiação $\text{Cu K}\alpha$ para a evolução da formação dos filmes de óxido de cobalto. Nota-se que à medida que se aumenta o tempo de oxidação, o pico referente à orientação (311) do Co_3O_4 aumenta de intensidade. Não foi possível identificar outra orientação cristalina neste difratograma,

Figura 31 - Difratogramas de R-X para filmes de Co_3O_4 .

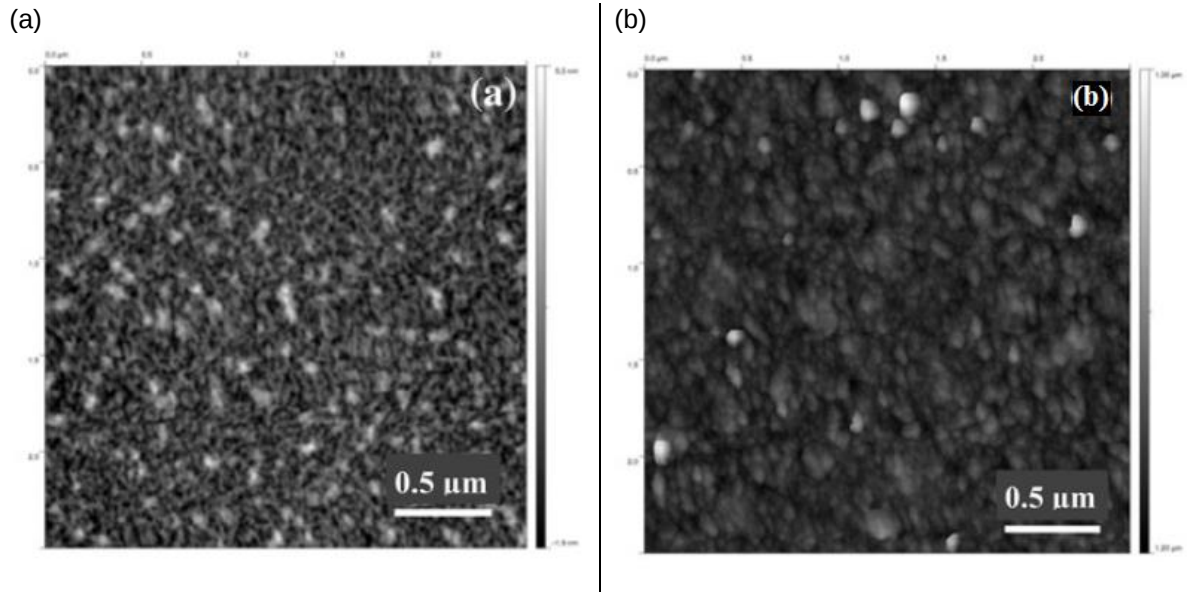


Fonte: Garcia et al. (2013)

4.1.3.3 Análise por Microscopia de Força Atômica do filme de Co_3O_4

As Figuras 32 (a) e 32 (b) mostram, respectivamente, a topografia de superfície do filme de Co e do Co_3O_4 produzido com 2h de oxidação (varredura de $2,5 \times 2,5$ μm) com uma espessura de 70 ± 4 nm e rms de 0,84 nm.

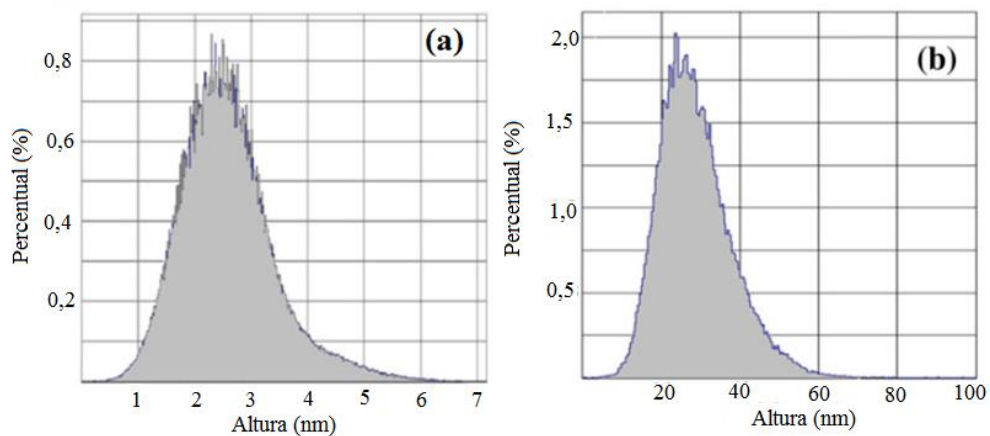
Figura 32 - Imagens de MFA para (a) filme de cobalto com 32 nm de espessura e (b) filme de Co_3O_4 com 70 nm de espessura, após 2 horas de oxidação sob fluxo de O_2 a 400°C .



Fonte: Garcia et al. (2013)

A Figura 33 apresenta os histogramas para os mesmos filmes. Nota-se que a maior frequência de dimensões de partículas para o filme de Co_3O_4 oxidado por 2 horas é de aproximadamente 30 nm, demonstrando relativa concordância com os valores calculados usando os dados obtidos pelo estudo de DRX através da equação de Scherrer. A título de informação complementar, não foram observadas fissuras ou poros na análise topográfica por MFA.

Figura 33 - Histogramas para (a) filme de cobalto com 32 nm de espessura e (b) filme de Co_3O_4 com 70 nm de espessura, após 2 horas de oxidação sob fluxo de O_2 a 400 °C.

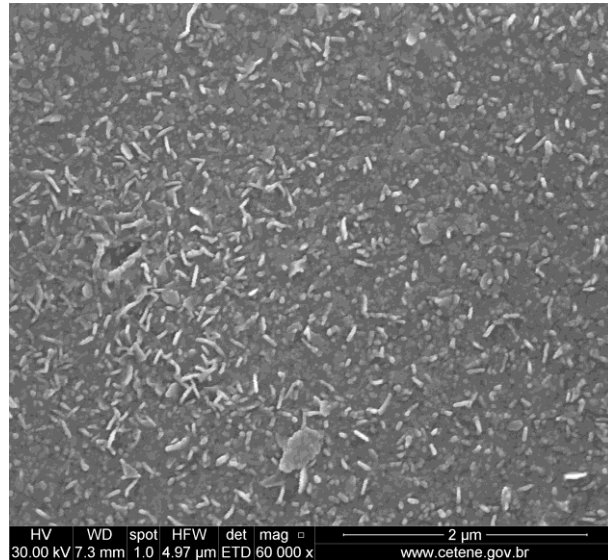


Fonte: Garcia et al. (2013)

4.1.3.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Co_3O_4

A Figura 34 apresenta micrografia MEV do filme de Co_3O_4 produzido com 2h de oxidação, revelando uma textura que ainda é objeto de estudo.

Figura 34 - Imagens de MEV de filme de Co_3O_4 produzido com 2h de oxidação a 400 °C. Aumento de 60.000 vezes (Equipamento Quanta 200FEG).



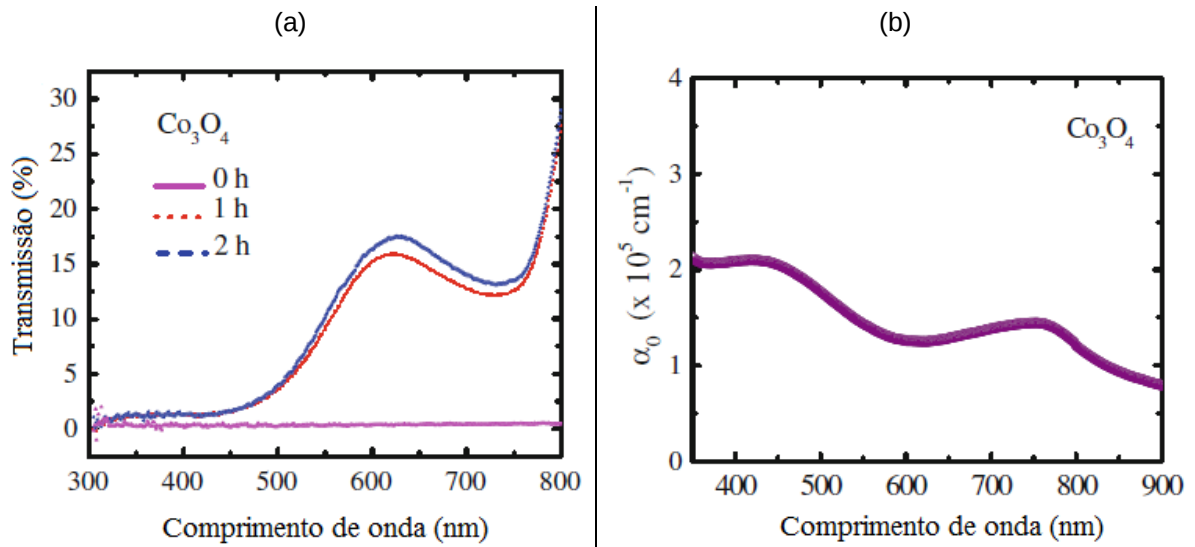
Fonte: Garcia et al. (2013)

4.1.3.5 Transmissão e absorção do filme de Co_3O_4

No intuito de verificar o comportamento óptico dos filmes de Co_3O_4 , foram realizadas medidas de transmissão e absorção linear, Figuras 35 (a) e (b). Os espectros de transmissão representam amostras com diferentes tempos de oxidação produzidas a partir de filmes metálicos de cobalto com espessura de 32 nm.

Observa-se que a transparência do filme é pequena entre 300 nm e 800 nm, comparativamente aos outros filmes produzidos e apresentados neste trabalho. O sinal transmitido aumenta gradativamente a partir dos 500 nm, porém há uma absorção bastante pronunciada em torno de 730 nm. Isto indica a possibilidade de haver outros níveis intrabandas ou mesmo absorções indiretas. Para determinar a energia do gap, utilizou-se a relação de Urbach, modificada por Mott e Davis (DML, 2011), conforme descrito anteriormente (Figura 20), obtendo-se valores para dois gaps de energia $E_{g1} = 1,56$ eV e $E_{g2} = 2,22$ eV. Fato que reforça a hipótese de haver diversos níveis energéticos associados às absorções apresentadas no espectro de transmissão. Algumas considerações acerca deste comportamento serão discutidas na seção de Transições Ópticas e Bandas para o Co_3O_4 na sequência.

Figura 35 - Espectros de (a) transmissão e (b) absorção para filmes de Co_3O_4 .

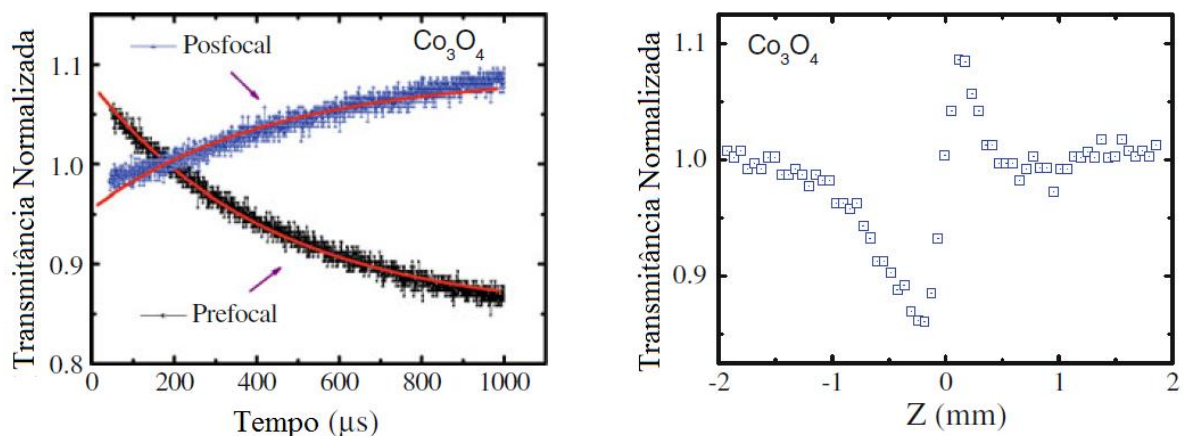


Fonte: Garcia et al. (2013)

4.1.3.6 Índice de refração não linear do filme de Co_3O_4

Para medir os parâmetros não-lineares dos filmes de Co_3O_4 foi utilizada a técnica de TM-EZscan (descrita anteriormente) com intensidade de laser de 5 GW/cm^2 sobre o filme com espessura de $200 \pm 4 \text{ nm}$ sob substrato de espessura aproximada de 1 mm . A Figura 36 mostra resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas.

Figura 36 - Resultados de TM-EZscan (evolução temporal e perfil da transmitância normalizada) obtidas para filme de Co_3O_4 com espessuras de 70 nm .



Fonte: Garcia et al. (2013)

Nota-se que o perfil de TM-EZscan com vale para $z < 0$, ou pico para $z > 0$, indicam que n_2 é negativo. Os dados obtidos foram analisados seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.6.1.1 semelhante às medidas realizadas para filmes de NiO (seção 4.1.1.6).

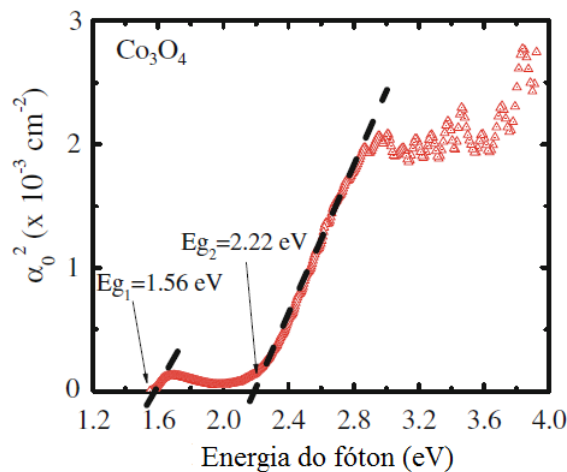
O valor de ΔT_{pv} , obtido a partir da interseção das linhas sólidas com o eixo vertical ($t=0$) nas Figura 36 permitiram calcular o valor para n_2^{filme} de $-(6,6 \pm 1,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$. Este valor é aproximadamente quatro ordens de grandeza maior que o valor obtido para o CS_2 líquido, utilizado como padrão de referência ($n_2 = 2,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ (GOMES et al., 2007)).

O coeficiente de absorção não-linear α_2 obtido no experimento, apresentou o valor de $-(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ cm/GW}$. Para tanto, a medida foi realizada excluindo o disco opaco da frente do fotodetector Pd2, argumentando que, como há uma absorção linear intensa na região do espectro em 760 nm, aproximadamente o mesmo comprimento de onda de operação do laser (800 nm).

4.1.3.7 Transições Ópticas e Bandas de Energia do filme de Co_3O_4

Os resultados permitem realizar inferências sobre as transições entre bandas e níveis energéticos do sistema deste óxido de cobalto. Sabe-se que a relação de Urbach, modificada por Mott e Davis (DML, 2011), permite estimar o valor do gap por extrapolação do trecho retilíneo da curva da absorção linear ao quadrado pela energia do fóton. No caso do Co_3O_4 , são dois gaps identificados: um com valor aproximado de 1,56 eV (@ 798 nm) e outro com valor aproximado de 2,22 eV (@ 561 nm) – Figura 37.

Figura 37 - Gráfico de α_0^2 em função da energia do fóton. As extrapolações das porções lineares permitem estimar a energia dos gaps (E_{g1} e E_{g2}) do Co_3O_4 .



Fonte: Garcia et al. (2013)

Segundo THOTA *et al.*, (2009), existem níveis energéticos intra-bandas, que correspondem a diversas possibilidades de absorção de radiação. Para melhor caracterização dos diversos níveis de energia possíveis, pode-se utilizar as expressões de leis de potência que relacionam as transições energéticas de gap com os coeficientes de absorção linear (Equação 10). A Equação 10 indica as possibilidades de transições diretas, sendo as

transições permitidas quando $n = 1/2$ e as proibidas quando $n = 3/2$. A Equação 11 indica possibilidades de transições diretas, sendo as transições permitidas quando $n = 2$ e as proibidas quando $n = 3$. (CHENG *et al*, 1998) e (PANKOVE, 1975) Nesta última, E'_g corresponde ao valor do gap indireto e $\pm E_p$ é a energia da emissão do fônon, com (+) para emissão e (-) para absorção.

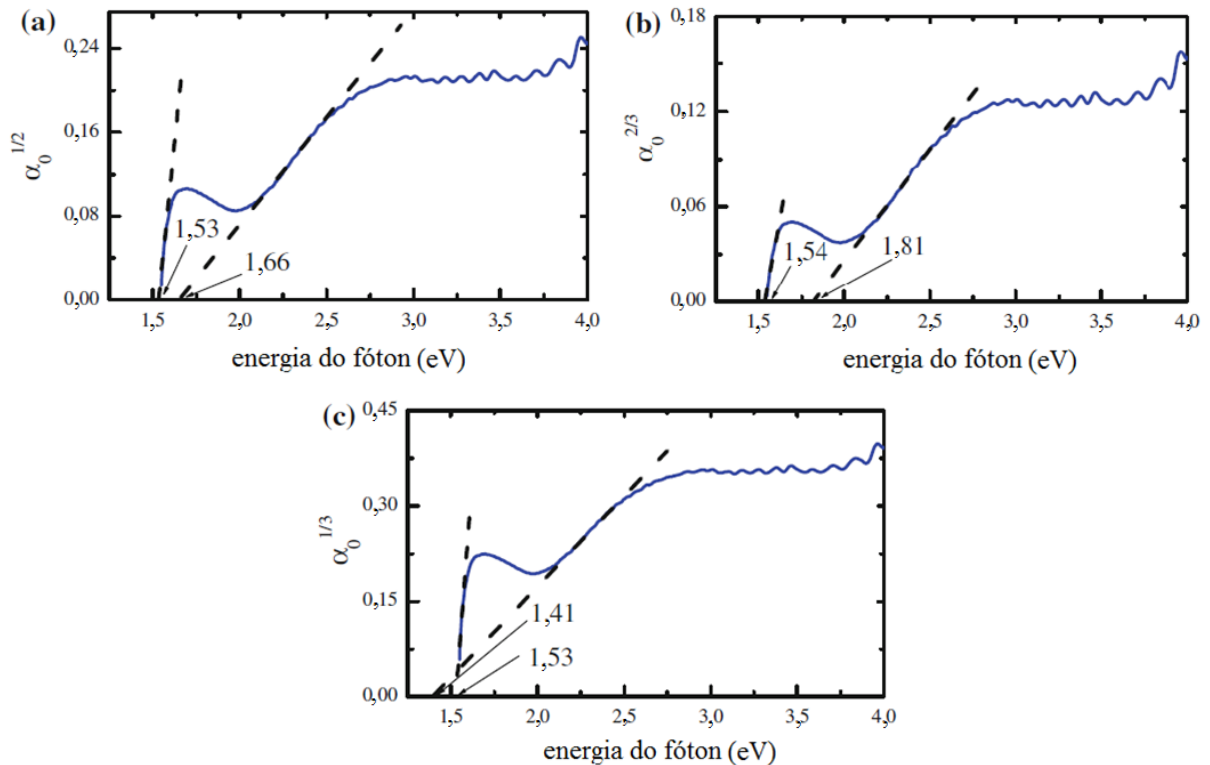
$$\alpha_0 \propto [1 - E_g/hv]^n \quad (10)$$

$$\alpha_0 \propto [1 - (E'_g \pm E_p)/hv]^n \quad (11)$$

As Figuras 38 (a), (b) e (c), indicam os valores obtidos para as transições indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas, respectivamente.

Levando-se em conta que transições indiretas ocorrem com auxílio de fônons, cujas energias típicas são entre 0,01 e 0,02 eV. Ao se construir o diagrama de energia das possíveis transições, percebe-se que é conveniente incluir a energia do exciton para completar as possibilidades de transição. Para estimar este valor, utiliza-se a expressão da dependência logarítmica da transmissão óptica, em função da energia do fóton (KITELL, 2004). Com isso, encontra-se o valor de $E_{ex} = 1.68$ eV identificado como a energia necessária para favorecer a transição indireta.

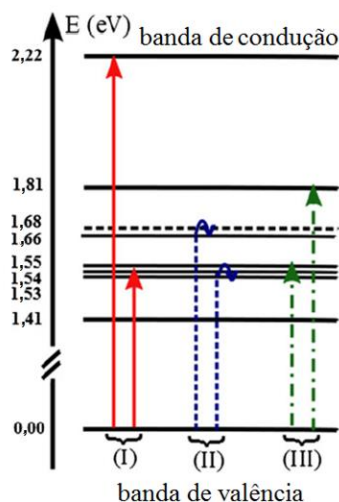
Figura 38 - Gráficos das leis de potência da absorção em função da energia do fóton para determinar valores das transições (a) indiretas permitidas, (b) diretas proibidas e (c) indiretas proibidas.



Fonte: Garcia et al. (2013)

A partir da interpretação destas transições, diretas e indiretas, permitidas e proibidas, pode-se representar o diagrama de níveis do Co_3O_4 , como mostrado na Figura 39.

Figura 39 - Diagrama de energia apresentando transições intra-banda do Co_3O_4 . (I) Representa as transições diretas, (II) as indiretas e (III) as proibidas.



Fonte: Garcia et al. (2013)

4.2 NANOFIOS DE ÓXIDO GÁLIO

Nanofios são estruturas que, em geral, apresentam diâmetros duas ou três ordens de grandeza menores que seus comprimentos, que podem chegar a dezenas de micrômetros. Esta unidimensionalidade permite que a relação superfície/volume seja muito maior nestas estruturas que em filmes, por exemplo. Logo, aplicações que envolvam contatos em dimensões atômicas e/ou moleculares com superfícies podem ser propostas, como catalizadores e sensores, pois os nanofios podem ser vistos como pontes entre as dimensões atômica e a micrométrica.

A escolha do óxido de gálio foi devido ao pelo interesse que este material despertou nos últimos cinco anos no meio científico. Isso ocorreu porque é um material que possui características ópticas importantes para propostas de integração em dispositivos à base de silício. Várias propostas de produção deste material, seja como filmes ou nanoestruturas utilizam MOCVD como técnica principal e, por isso, estes casos serão detalhados neste estudo.

Acompanhando a discussão da técnica propriamente dita, foi incorporado a descrição de dois processos que serão utilizados para sustentar a formação das estruturas tipo “balões” no decorrer do trabalho: VLS e corrosão do substrato pelo organometálico, discutidas no Capítulo 2.

4.2.1 Sequência de processos CVD para obtenção dos nanofios de óxido de gálio

A formação dos nanofios obtidos neste trabalho, passa por uma sequência de dois processos de CVD. Inicialmente o MOCVD, no qual se obtêm as microestruturas com a forma de balões, seguida da oxidação na atmosfera de oxigênio puro. Ao final desta etapa, nanofios de Ga_2O_3 cristalinos se formam sobre a superfície dos balões em uma estrutura que visualmente lembra ouriços-do-mar.

Apesar de ser bastante difundido na literatura que as estruturas obtidas por MOCVD podem ser explicados pelo processo VLS (como discutido no Capítulo 2), não há consenso sobre o mecanismo em que se dá a formação destas estruturas. Assim, nesta Tese nós discutimos uma alternativa de formação dos micros balões, apenas baseada nos resultados obtidos nos experimentos descritos neste trabalho.

4.2.1.1 Formação das estruturas em balões por MOCVD

O processo de MOCVD utilizou um reator horizontal de paredes frias, com 15 cm de diâmetro, para produzirem nanoesferas de gálio. Utilizando TMGa (fluxo de 1 sccm) como organometálico e N_2 como gás de arrasto com fluxo de 5000 sccm¹³ ($\sim 8,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$). A pressão mantida dentro do reator foi 760 Torr e o suscepter (suporte) na temperatura de 650 °C com tempo de deposição de 15 minutos.

Como só foram inseridos no sistema TMGa e N_2 , sendo este último um gás inerte, não era esperado, em princípio uma reação entre eles e apenas uma dissociação da molécula do organometálico. A partir da simulação FACT, obteve-se como produtos não gasosos apenas carbono (grafite) e gálio líquido. Às proporções estimadas foram de 71% e 29% do material depositado. A reação apresenta uma variação negativa da energia livre de Gibbs da ordem de $7,0 \times 10^5$, confirmando a esperada tendência de dissociação do TMGa, que ocorre a partir dos 550 °C (Stringfellow, 1999).

Em termos de transporte de massa, observa-se que a deposição é realizada na faixa de temperatura em que se observa um crescimento constante. Ou seja, os reagentes são fornecidos de acordo com a cinética da reação. Para o cálculo do número de Reynolds é preciso levar em conta a densidade e viscosidade de do gás para a temperatura de trabalho. Para o N_2 , obtemos $\rho = 314,03 \text{ kg/m}^3$ e viscosidade $42,65 \times 10^{-6} \text{ kg/ms}$, a 650 °C (MATOS, 1998). Com estes dados é possível determinar que $\text{Re} \sim 408,62$, portanto indicando um fluxo laminar. Por outro lado, o valor da distância esperada para o fluxo tomar o perfil parabólico

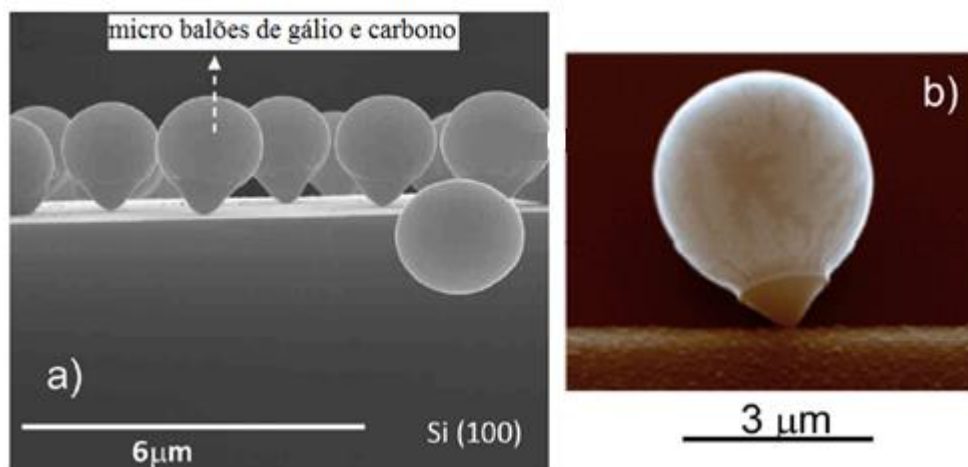
¹³ A unidade sccm significa “*standard cubic centimeter per minute*” ou cm^3 padrão por minuto.

(0,04.a.Re) é de aproximadamente 1,15 m, praticamente o comprimento do tubo. Deste ponto de vista, poderia haver alguma influência sobre a formação de filmes, porém o trabalho deteve-se à formação de nanoestruturas. Neste caso, não esperamos qualquer influência na formação das estruturas.

As nanoestruturas formadas sob o substrato de silício [100] foram balões contendo carbono e gálio, que preenchem toda a superfície do substrato, quase perpendiculares a este e com base cônica, como pode ser visto nas Figuras 40 a e b.

Observando-se as Figuras 40 a e b, nota-se que há, pelo menos, dois pontos que levantam questionamentos sobre as formações: A primeira seria qual a forma da textura observada sobre a superfície do balão, que se assemelham a folhas de samambaia. A segunda seria por que a base da estrutura apresenta uma forma cônica, com um ponto de contato notadamente pequeno em relação às dimensões do balão?

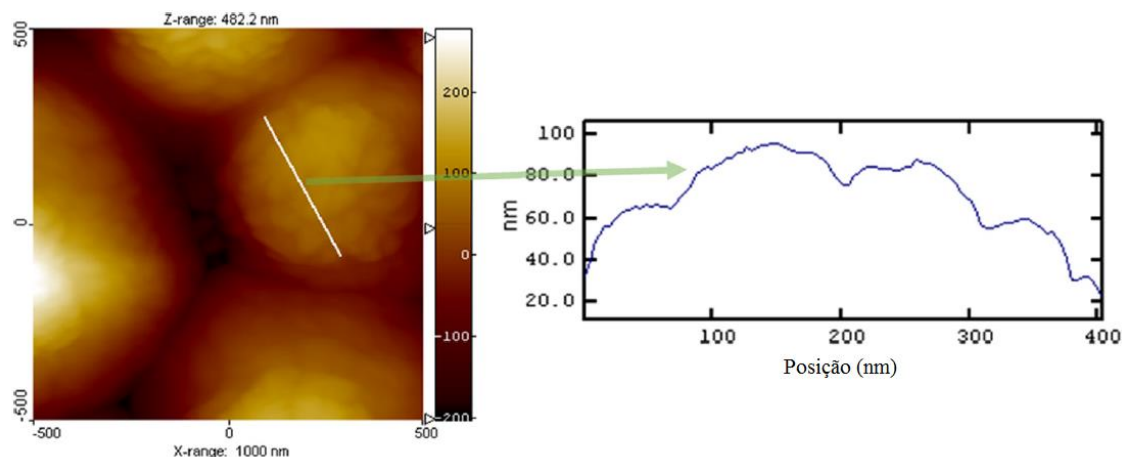
Figura 40 - Imagens de MEV dos micro balões de gálio e carbono, formados sob substrato de silício [100] por MOCVD (a) visão geral do aglomerado de balões (b) visão lateral de uma das estruturas, onde se observa uma textura sobre a superfície. (OBS: Amostras distintas)



Fonte: MELO Jr et al. (2016)

Na tentativa de responder à questão sobre a forma das texturas observadas, foram realizadas análise de Microscopia de Força Atômica, varrendo a superfície do balão para observar a rugosidade. O resultado da análise, revelou uma superfície recoberta por nanoesferas, com aproximadamente 30 nm de diâmetro, como pode ser observado na Figura 41. Estas nanoesferas podem vir a ser as sementes para a formação dos nanofios, como proposto em seguida.

Figura 41 - Imagens de MFA de varredura da superfície dos micros balões de gálio e carbono mostrando a presença de nanoestruturas com altura e diâmetro da ordem e 30 nm. Estruturas obtidas por MOCVD no tempo de 17 min, pressão de 760 Torr a 650 °C.



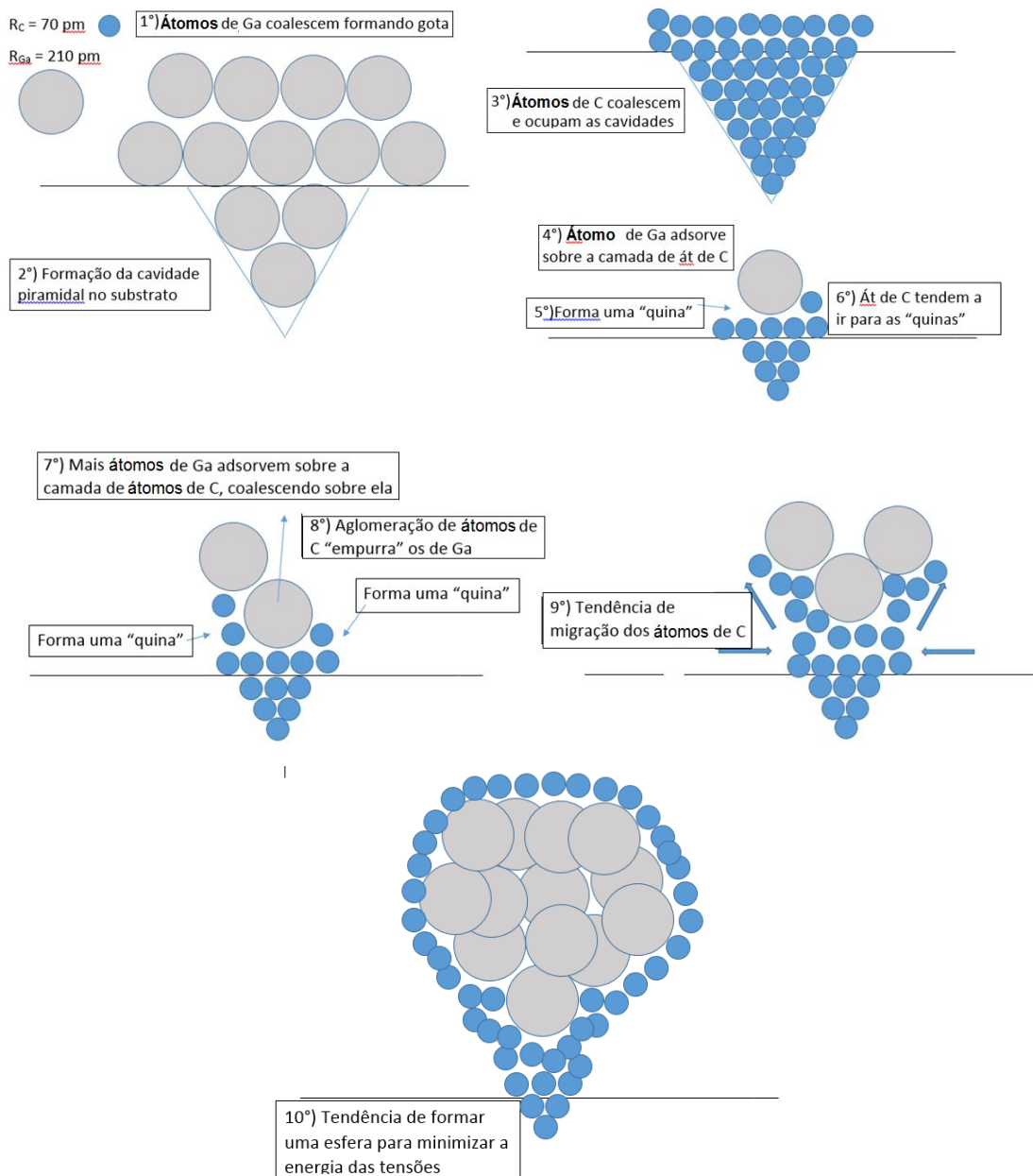
Fonte: MELO Jr *et al.* (2016)

Na expectativa de entender a forma cônica que suporta o micro balão com um ponto de contato da ordem de 10 nm, propõe-se que inicialmente há a formação da cavidade em forma piramidal, devido à adsorção de átomos de gálio, conforme sugerido por *Werner et al.* (2014). Em seguida, estes átomos são removidos, deixando espaço para que átomos de carbono sejam adsorvidos à superfície formando grânulos que tendem a crescer. (A forma de cone pode ser associada ao preenchimento da cavidade piramidal pelos átomos de carbono. É importante destacar que a relação volumétrica entre átomos de gálio e de carbono é de 27, visto que o raio de um átomo de gálio é três vezes maior que o de carbono). Em seguida, alguns átomos de gálio aderem aos átomos do grânulo de carbono que estão mais afastados da superfície, produzindo uma coalescência neste local. O grânulo de carbono com o átomo de gálio forma locais energeticamente mais favoráveis - “quinas” – onde outros átomos tendem a aderir. Como a fonte de átomos das duas espécies é contínua, mais átomos de carbono e de gálio vão aglomerando com seus pares. À medida que a estrutura aumenta de tamanho, vão se formando “taças” de carbono com gálio dentro. A estrutura continua o crescimento, mas, para minimizar a tensão estrutural, a “taça” vai se fechando e produzindo o balão. É possível fazer uma comparação entre as forças de ligação entre os átomos de gálio e entre o gálio e o carbono. De acordo com *Zhao et al* (2004) a energia de ligação entre átomos de gálio formando aglomerados aumenta à medida que o número de átomos aumenta, por exemplo, para dois átomos a energia tem o valor de 1,30 eV, para três átomos a energia vale 1,58 eV e para seis átomos 2,31 eV. Por outro lado, *Bock e Trachtman* (1994) obtiveram o valor de ~176,5 kcal/mol para a energia de ligação entre átomos gálio e carbono. A partir destes dados, é possível verificar que a força entre os átomos de gálio no aglomerado é da ordem de cinco vezes maior que entre o gálio e o carbono. Assim, é possível que haja a

tendência da estrutura “fechar” formando a esfera. A Figura 42 apresenta um esquema para esta proposta.

Segundo Xu *et al* (2012) o gálio puro não “molha” a superfície de vidros. Assim, considerando o substrato formado pelos mesmos componentes do vidro, para as temperaturas de 650 °C, as gotículas de gálio que se formam fora das taças de carbono, rolam para fora da superfície do substrato, ou nem mesmo se formam, por causa da alta temperatura. Neste ponto, é importante destacar que o gálio permanece líquido numa faixa de temperatura que vai de 29,78 a 2400 °C (Werner *et al*, 2014).

Figura 42 - Esquema proposto para a formação dos balões de gálio baseado nas situações de minimização de energia. R_C = raio atômico do carbono e R_{Ga} = raio atômico do gálio.



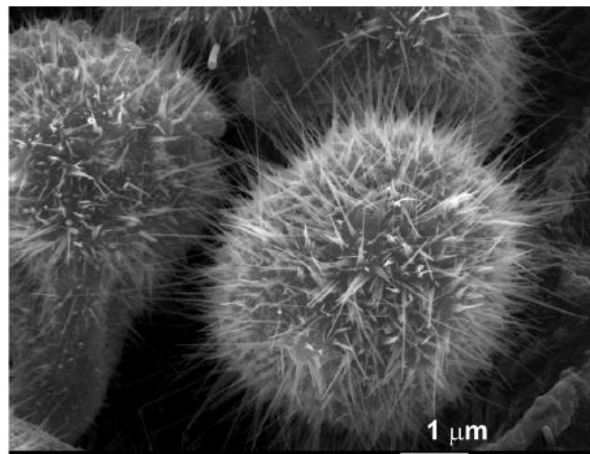
Fonte: o autor.

Esse fato também é observado por Cheyssac *et al* (2006), que destaca a formação dos cones de carbono amorfo criado após a decomposição do TMGa. Segundo estes autores “caso preexistia metal no substrato, a base do cone pode ser alta” (Cheyssac *et al*, 2006). Estas podem crescer verticalmente ou horizontalmente, o que demonstra a força das ligações entre a base de carbono e o substrato.

4.2.1.2 Formação dos nanofios de óxido de gálio

Os micro balões são a fonte para a formação dos nanofios de óxido de gálio. Estes crescem durante o processo de oxidação (já descrito no Capítulo 2) sobre a superfície dos balões e formando estruturas muito semelhantes a ouriços-do-mar, como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43 - Imagem de MEV dos micro balões de gálio e carbono após oxidação na atmosfera de oxigênio puro a 800 °C, a pressão ambiente, por uma hora. Observa-se a formação de nanofios (com até dezenas de micrometros de comprimento) emergindo da superfície dos balões numa estrutura que se assemelha a ouriços-do-mar.



Fonte: o autor

Como mencionado, até o momento, não existe um consenso sobre como se dá a formação e crescimento de nanofios de óxido de gálio. Porém pode-se inferir que não seja devido ao processo VLS, visto que não há a formação de estrutura tipo cetru como descrito anteriormente (SACILOTTI *et al*, 2007). Desta maneira, é possível supor que haja o entendimento de uma alternativa para a formação dos nanofios obtidos nesse trabalho, baseando-se em algumas propostas apresentadas na literatura científica.

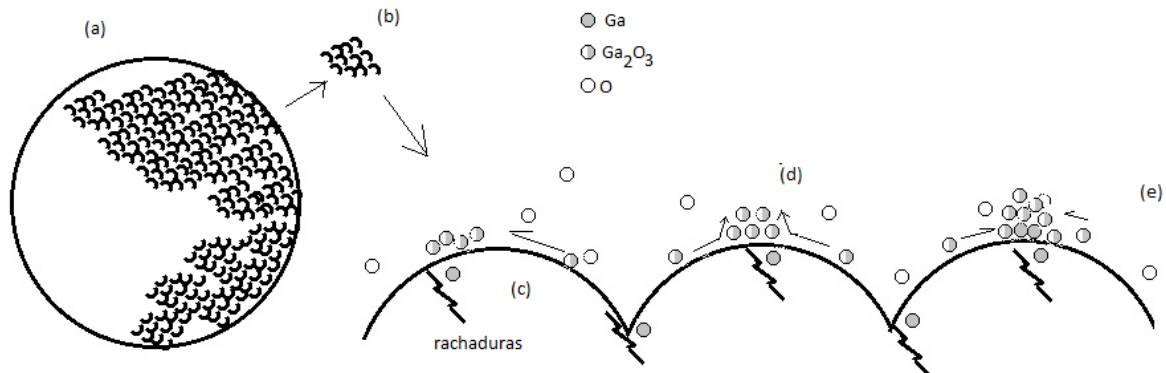
Sharma e Sunkara (2002) realizaram um experimento expondo substratos de quartzo com gálio líquido a uma atmosfera controlada contendo oxigênio, metano e hidrogênio a 550 °C. Inicialmente, obtiveram-se esferas de gálio líquido com a atmosfera de hidrogênio

puro. Em seguida, com a atmosfera de oxigênio e hidrogênio, observaram uma nucleação espontânea do óxido metálico na superfície da esfera (devido a pouca solubilidade do oxigênio em metais de baixo ponto de fusão), seguida pelo o crescimento dos nanofios. Segundo o referido trabalho, o crescimento do nanofios se dá pela incorporação das espécies oxigenadas de gálio dissolvidas no gálio líquido. Essa incorporação se dá de baixo para cima, perpendicularmente à superfície, não havendo crescimento lateral. Esse fato é relacionado ao poder de redução do hidrogênio que impede a formação de uma crosta, pois dissolve os subóxidos na superfície, liberando o oxigênio para a atmosfera e o gálio metálico na forma líquida.

Liu *et al* (2009) obtiveram nanofios de óxido de gálio partindo de substratos cobertos com filme de gálio colocados num forno de mufla com aquecimento controlado entre 700°C e 1000°C. Assim como Sharma e Sunkara (2002), observaram que o crescimento dos fios se dava de baixo para cima. Além disso, descartam os processos de crescimento por VLS (Vapor-Líquido-Sólido), pois não foram observadas estruturas catalíticas nos topos dos nanofios. Identificando os fios formados com estruturas cônicas, sugeriram que ocorre uma formação de um filme de óxido de gálio na superfície do filme de gálio. Em seguida, ocorre um ponto de nucleação que corresponde à formação de uma liga $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}$. Nessa etapa podem ocorrer dois processos de crescimento, um deles assemelha-se ao VLS, onde o oxigênio da atmosfera reage com a espécie gálio da liga no ponto de nucleação e empurra o crescimento para cima. Noutro processo, o óxido de gálio da superfície, lateral ao nanofios, se desagrega e difunde para cima do nanofio formado. Nesse caso, a difusão faz com que a base do nanofios fique mais larga que o topo, dando a forma cônica aos fios observados.

Os nanofios obtidos nesta tese se iniciam com as microesferas de gálio e carbono, que são expostas a uma atmosfera de oxigênio puro. Como observado (Figura 41), as microesferas possuem estruturas de nanoesferas em sua superfície (Figura 44 (a) e (b)), assim, supõe-se que, durante o processo de aquecimento, ocorram rachaduras na superfície destas que facilitam a exposição de átomos de gálio do interior do balão à atmosfera de oxigênio. Ao sair, esse material reage com a atmosfera de oxigênio aquecido, formando o óxido de gálio (Figura 44 (c)). Esse material difunde pela superfície até a posição das nanoesferas, supostas sementes dos nanofios, e acumulam semelhantemente ao proposto por Liu *et al* (2009) (Figura 44 (d) e (e)).

Figura 44 - Proposta para a formação dos nanofios. (a) Microesferas de gálio; (b) Nanoesferas de gálio; (c) Saída do gálio pelas rachaduras; (d) Reação com oxigênio e migração; (e) Acúmulo do óxido de gálio formando o nanofio.

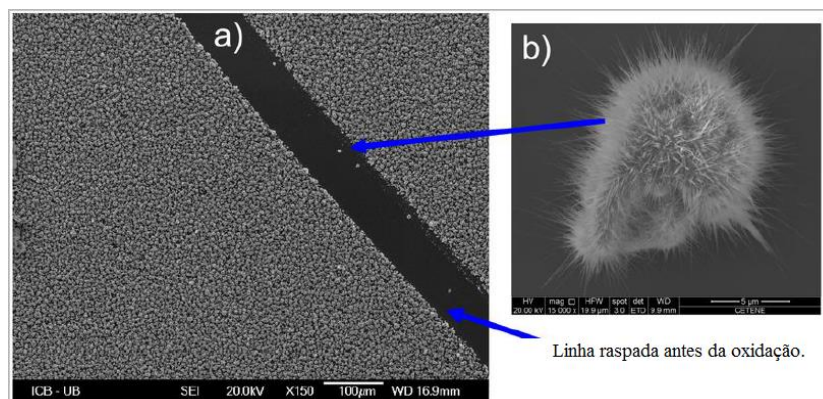


Fonte: o autor.

Corroborando com essa descrição, observou-se que os nanofios crescidos sobre a superfície não estão distribuídos uniformemente, como também não apresentam uniformidade em diâmetros e comprimentos (Figura 45). Isso sugere que haja uma inhomogeneidade na exposição do gálio de dentro para fora do balão, para que o processo de oxidação ocorra na superfície deste.

Há de se destacar que os nanofios só crescem na superfície dos balões, como pode ser observado nas Figuras 45. A Figura 45 (a) apresenta um substrato preparado com a retirada de uma parte das microesferas. Após a oxidação, observa-se que apenas nas regiões onde havia microesferas de gálio, os nanofios foram formados. O que respalda a suposição de que os nanofios cresçam a partir da superfície dos balões, diferentemente do esperado para o processo VLS. Sugere-se, ainda, que a formação de nanofios na base cônica, como observado na Figura 45 (b) se dê a migração de átomos de gálio para esta região durante o processo de aquecimento e oxidação.

Figura 45 - Imagem de MEV destacando: (a) Substrato com região onde as microesferas foram retiradas antes da oxidação. (b) crescimento de nanofios em toda a superfície da microesfera, inclusive no suporte cônico. (Parâmetros do MEV: HV = 20kV, mag = 15.000 X.)



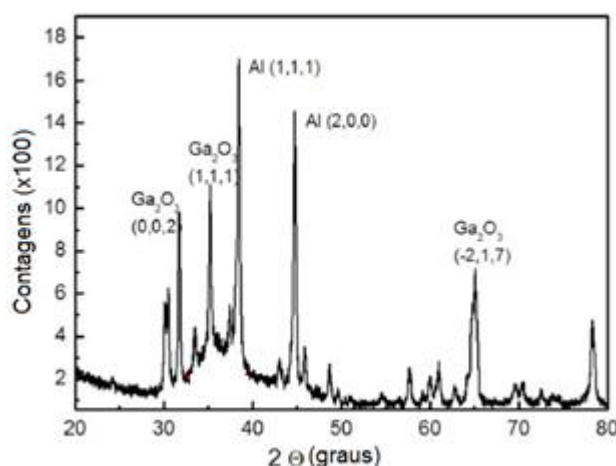
Fonte: Arquivo do autor

4.2.2 Análise por Difração de Raios-X dos nanofios de óxido de gálio

Os nanofios de β -Ga₂O₃ foram analisados por difração de raios-X rasante (GIXRD)¹⁴ com um ângulo de 0,5°, para estudar sua cristalinidade e evitar a contribuição amorfa da difração aleatória das esferas (Figura 46).

Existe a possibilidade de que a formação de material cristalino esteja associada à presença de mais de uma fase o que poderia corresponder às possibilidades da existência de diferentes valores de energia do gap para o óxido de gálio, como citado anteriormente.

Figura 46 - Análise de raios-X para o óxido de gálio dos nanofios
(OBS: o pico do alumínio é devido ao suporte da amostra).



Fonte: o autor

4.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, Transmissão e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX) dos nanofios de óxido de gálio

Das análises realizadas por MEV (Figuras 40, 43 e 45), observou-se que os nanofios de óxido de gálio crescem a partir da superfície e são da ordem de 30 nm de espessura e até 3 micrômetros de comprimento. Propõe-se que as microesferas possuam átomos de carbono tanto na superfície como na sua base cônica. Este carbono é originário da molécula do organometálico (trimetilgálio - (CH₃)₃Ga).

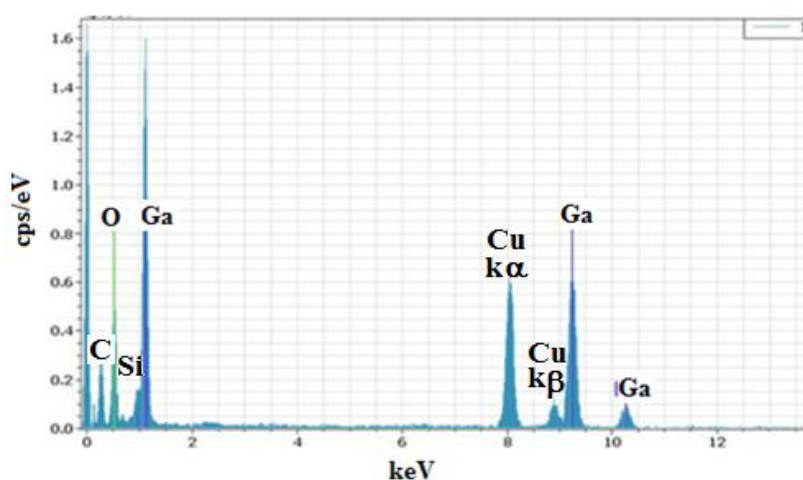
A análise EDX mostrou que gálio e oxigênio estão presentes nos nanofios (Figura 47). Utilizando o programa de análise próprio do sistema (EDX *Bruker Program Database*), que realiza uma comparação com banco de dados das linhas de emissão dos

¹⁴ (Grazing Incidence X-Ray Diffraction - GIXRD)

elementos químicos de interesse, foi possível determinar a concentração dos componentes do nanofio em 60% gálio e 40% oxigênio.

As amostras foram preparadas com os nanofios raspados diretamente do substrato para as grades de cobre, próprias para análise de TEM. Os experimentos de TEM, HRTEM¹⁵ e STEM¹⁶ foram realizados em um JEOL JEM2100F, tipo FEG.

Figura 47 - Análise de EDX para os nanofios de óxido de gálio, indicando a presença dos elementos oxigênio e gálio.



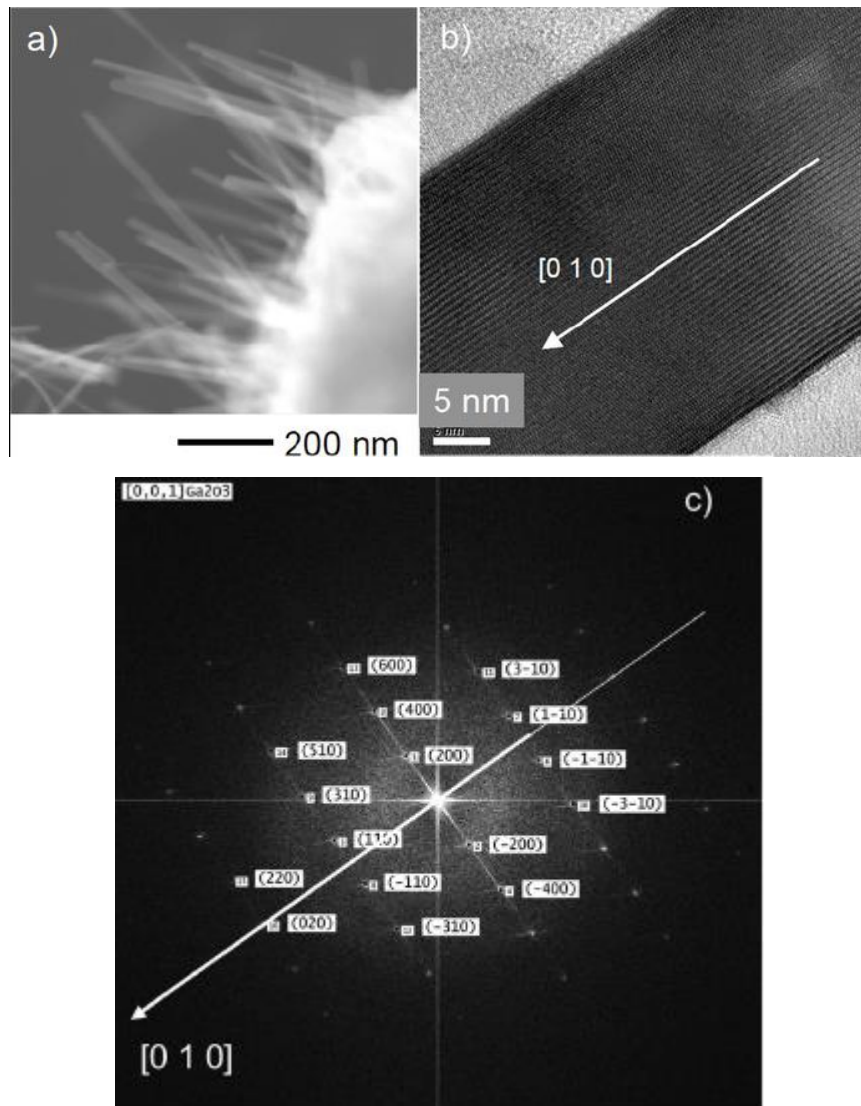
Fonte: Arquivo do autor.

As Figuras 48 (a) e (b) apresentam imagens do TEM, onde se pode observar os nanofios e a direção [010] do crescimento do cristal. A análise da transformada de Fourier das medidas realizadas por HRTEM apresentaram múltiplos pontos coincidentes com a direção [010] de crescimento do cristal de β -Ga₂O₃ (Figura 48 (c)), (MELO Jr *et al*, 2016), reforçando a expectativa de que esta seria a fase presente, devido às condições de preparação.

Figura 48 - Análise TEM dos nanofios de óxido de gálio. (a) Nanofios. (b) e (c) Cristalinidade e direção de crescimento do nanofios. (HRTEM realizado com equipamento Jeol JEM2100F)

¹⁵ Microscopia eletrônica de transmissão de alta definição

¹⁶ Microscopia de transmissão por varredura



Fonte: MELO Jr *et al* (2016)

4.2.4 Transições ópticas e bandas de energia dos nanofios de óxido de gálio

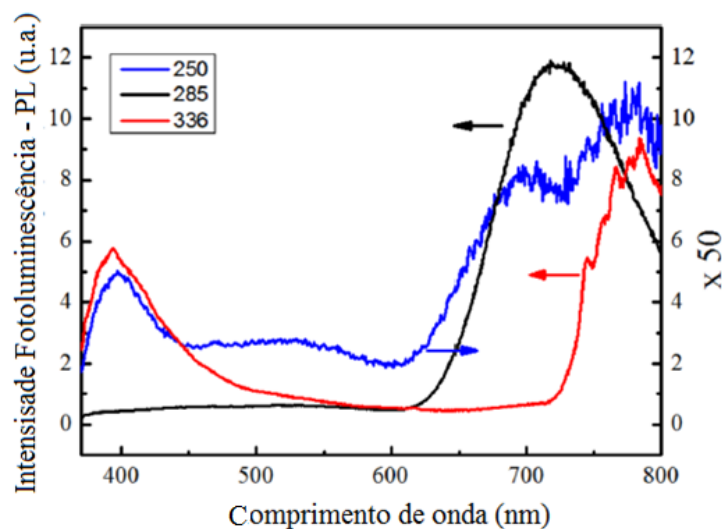
Diferentemente dos filmes de óxidos metálicos discutidos anteriormente, optou-se pelo estudo das transições ópticas por meio de fotoluminescência e não por transmitância. As amostras contendo as estruturas tipo ouriço-do-mar foram caracterizadas por meio de espectrômetro de fotoluminescência (Horiba Jobin Ivon Fluorotub-B IBH), que utiliza lâmpadas de xenônio para excitação eletrônica em três comprimentos de onda específicos do ultravioleta: 250, 285 e 336 nm. O equipamento possui também três fotodetectores que permitem que emissões da amostra possam ser estudadas em maiores detalhes quando coletadas em torno das regiões correspondentes a 394, 530 e 712 nm. Com este equipamento, também é possível variar a temperatura da amostra entre 10 K à temperatura ambiente.

A Figura 49 apresenta os espectros em que se excita a amostra com os comprimentos de onda 250, 285 e 336 nm e se coleta a emissão desta, em todo espectro, na temperatura de 10 K. Percebe-se que para a excitação a 250 nm (linha azul do gráfico) há três regiões principais de emissão: a primeira entre 350 nm (3,54 eV) e 450 nm (2,75 eV), a segunda entre 500 nm (2,48 eV) a 600 nm (2,06 eV), e a terceira entre 625 nm (1,98 eV) a 800 nm (1,56 eV). Todas as emissões observadas possuem energias menores que os valores conhecidos do gap do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (valores entre 4,4 e 5,68 eV) (CHUN *et al*, 2003 e SEMONIN *et al*, 2012). Indicando que são transições entre níveis existentes dentro do gap.

A origem desses níveis pode ser atribuída a várias características, que incluem impurezas, vacâncias de oxigênio, presença de outras fases (por exemplo a fase $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$).

Analisando-se a emissão para excitação a 336 nm (linha vermelha na Figura 49), percebe-se que há emissão em duas regiões principalmente: uma entre ~380 nm e 500 nm e outra entre ~700 nm e 800 nm. Nesta última, observa-se uma série de picos que podem ser atribuídos a transições de menor energia originadas a partir da banda de valência, como proposto por Binet e Gourier (2000), que associou essas transições a aglomerados de poços quânticos. Para a emissão correspondente à excitação a 285 nm (linha preta na Figura 49) observa-se que as emissões praticamente se concentram em torno de 720 nm, que pode ser interpretado como uma densidade alta de níveis energéticos em torno de 1,72 eV, dentro do gap.

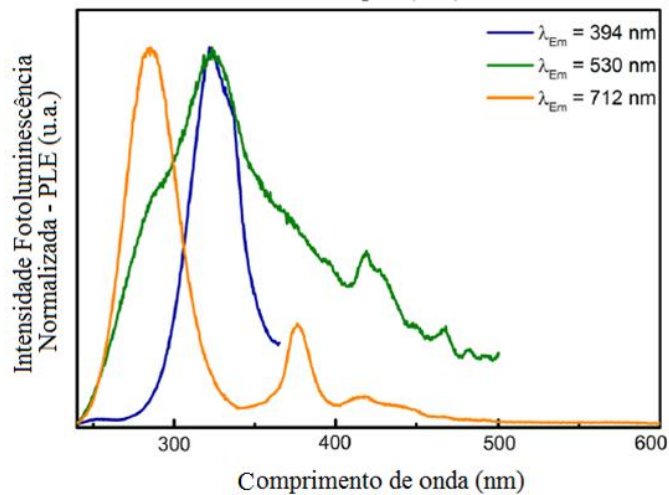
Figura 49 - Espectro de fotoluminescência com excitações em 250, 285 e 336 nm das estruturas tipo ouriço-do-mar, contendo nanofios de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, realizada à temperatura de 10 K.



Fonte: MELO Jr *et al* (2016)

De maneira complementar, a análise do espectro de emissão de fotoluminescência (PLE) para as regiões 394, 530 e 712 nm (Figura 50) demonstram a possibilidade de mais transições dentro do gap. Incluindo regiões de altas energias, associadas a banda de doadores.

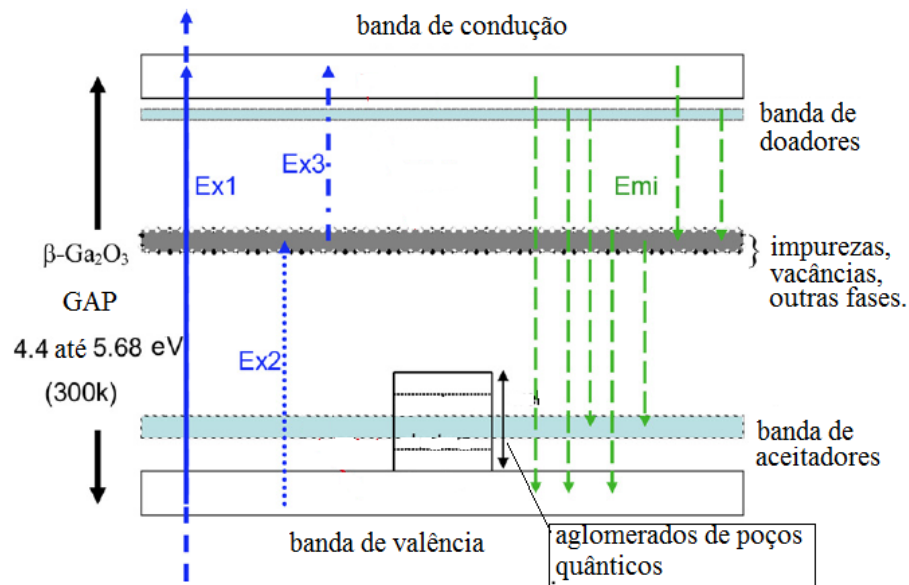
Figura 50 - Espectro de fotoluminescência por emissões (PLE) em 394, 530 e 712 nm das estruturas tipo ouriço-do-mar, contendo nanofios de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, realizada à temperatura de 10 K.



Fonte: MELO Jr *et al* (2016)

Considerando as possibilidades aqui levantadas, e levando-se em conta o comportamento semicondutor da fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, propõe-se um diagrama de energia bastante complexo para este material (MELO Jr *et al*, 2016) apresentado na Figura 51.

Figura 51 - Proposta de níveis de energia para $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, baseado nos resultados das PL e PLE, associadas a outras propostas (BINET, 200), para realizada à temperatura de 10 K. As setas azuis – Ex1, 2, 3 - indicam as energias de excitação (PL). As setas verdes – Emi- indicam possíveis emissões.



Fonte: MELO Jr *et al* (2016) - adaptada

4.2.5 Aplicação dos nanofios de óxido de gálio

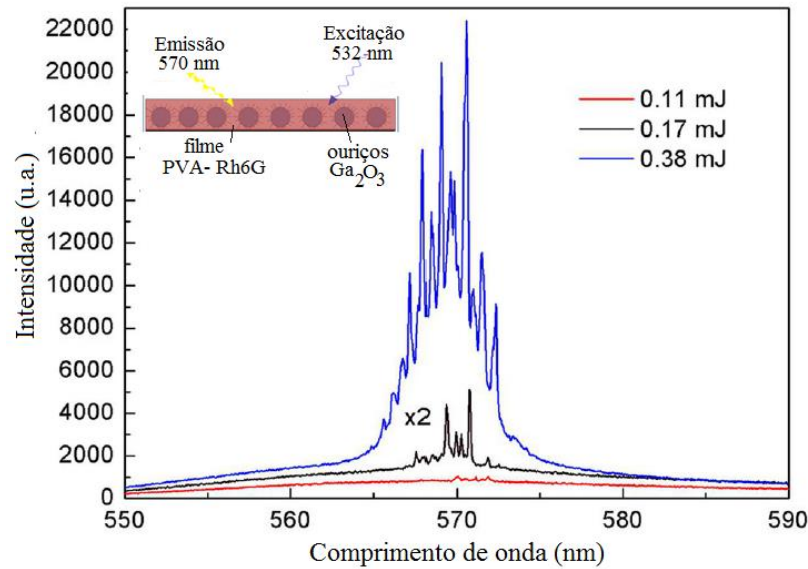
Vários autores indicam aplicações do óxido de gálio como sensores, LEDs e outros dispositivos optoeletrônicos. Essas aplicações estão relacionadas ao fato do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ser um semicondutor transparente com gap largo, além de outras propriedades intrínsecas.

Por outro lado, a estrutura na forma de ouriço-do-mar pode ser utilizada como meio espalhador para a construção de outro tipo de aplicação. Uma aplicação que faz uso dessa propriedade é o *laser* aleatório (RL).

A emissão RL foi observada em 570 nm, utilizando-se um substrato com uma densidade aproximada de $10^6\text{--}10^7$ fios/cm² nas estruturas tipo ouriços como material espalhador. Para o meio de ganho, foi utilizada uma camada de PVA contendo rhodamina 6G, na concentração de 10^{-4} M, colocada por cima das estruturas. Esse conjunto foi excitado por luz pulsada verde (6 ns) com comprimento de onda de 532 nm, obtida pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, numa área de aproximadamente 2×10^{-3} mm². A luz emitida pela amostra foi coletada perpendicularmente a esta e analisada com auxílio de monocromador (resolução de 0,1 nm) equipado com câmera CCD, que podia operar em configuração de pulso único.

A Figura 52 apresenta a emissão de laser aleatório em 570 nm, comprimento de onda não observado nas caracterizações de fotoluminescência discutidos anteriormente. O padrão de vários picos é uma indicação de emissão de RL coerente, segundo Luan *et al* (2015).

Figura 52 - Emissão de laser aleatório produzido com as estruturas tipo ouriços-do-mar como centros espalhadores. Excitação laser 532 nm e emissão laser aleatório 570 nm.



Fonte: MELO Jr *et al* (2016) - adaptada

Também foram medidas as intensidades de emissão e a largura de banda do sinal em função da energia do fóton de excitação, mostrando um comportamento típico de laser. A análise dos resultados permitiu a estimativa de $0,16 \text{ mJ/cm}^2$ para o *threshold* deste RL (MELO Jr *et al* (2016)). Para confirmação da necessidade das estruturas tipo ouriço na emissão de RL, preparou-se amostra com mesmo substrato e corante, mas não foi observada a emissão laser. As estruturas tipo ouriço são meios espalhadores fundamentais para a emissão RL. Outro modelo de laser aleatório baseado em nanomembranas de óxido de titânio pode ser visto no trabalho de Dominguez *et al* (2012) com amostras também preparadas por MOCVD.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os trabalhos desenvolvidos nesta Tese tiveram como objetivo produzir materiais que podem ser utilizados em aplicações ópticas e fotônicas. Para tanto, após pesquisa bibliográfica e alinhamento com estudos do grupo de trabalho, optou-se pelos óxidos de metal de transição, NiO, Fe₂O₃ e Co₃O₄, e do Ga₂O₃, por apresentarem características de serem transparentes no espectro visível e possuírem altos índices de refração.

Para os óxidos de metal de transição, optou-se por produzi-los em forma de filmes finos nanométricos, visando a possibilidade de aplicações fotônicas integradas, como guias-de-ondas, por exemplo. Para os metais níquel, ferro e cobalto, estabeleceu-se um procedimento de produzir um filme do metal, por meio de evaporação térmica, sobre um substrato transparente seguido de oxidação em atmosfera de oxigênio puro. Para o óxido de gálio foi utilizada uma rota que engloba a produção de microestruturas contendo gálio, via MOCVD, seguida de oxidação em forno tubular, semelhante ao caso dos filmes. Ambas as rotas possuem a vantagem de utilizarem processos e equipamentos relativamente comuns em vários laboratórios de pesquisa (evaporação térmica, MOCVD e fornos), o que viabiliza sua reprodutibilidade.

O estudo do material produzido incluiu a caracterização por diversas técnicas, como DRX, MEV, MFA, e outras, que permitiram inferir sobre suas propriedades estruturais. Além disso, como os materiais se propunham a serem utilizados para dispositivos fotônicos, foram também caracterizadas as propriedades ópticas por meio de técnicas como TM-EZScan e fotoluminescência.

Os resultados, em conjunto com a revisão da literatura, permitiram realizar algumas propostas sobre as estruturas de níveis de energia dos materiais, particularmente quanto ao óxido de níquel, demonstrando porque ocorre a baixa absorção não-linear para o comprimento de onda de 800 nm. Outra contribuição refere-se a estrutura de níveis de energia do óxido de cobalto, visto que se realizou uma ampla discussão sobre as possibilidades de transições eletrônicas proibidas e permitidas. Com este estudo foi possível resolver níveis separados por décimos de eV, contribuindo para dirimir a ausência de explicações mais acuradas desta estrutura na literatura especializada. Quanto ao óxido de gálio, a proposta de estrutura dos níveis de energia agrega informações disponíveis, porém acrescenta dados quanto às possibilidades de transição eletrônica intra e interbandas e propõe explicação da inconsistência no valor da energia do *gap* encontrado na literatura.

Outro resultado destacado refere-se à formação de estruturas micro e nanoscópicas e outros processos que ainda são pontos de discussão pela comunidade

científica atualmente. Entre eles, destaca-se a formação de microestruturas que apresentam mimetismo a balões. Para tanto, propõe-se que essa estrutura inicie com um ponto de fixação, que corresponde à produção de uma cavidade piramidal, produzida pelo precursor, seguida da acumulação de átomos de carbono, provindos das reações de pirólise que ocorrem na região do substrato. A acumulação de átomos de carbono forma um cone invertido (como uma “taça”), que se estende do substrato para fora deste. Por estar mais afastado da fonte de calor, a “taça” permite que os átomos de gálio que se depositarem nesta região tenham maior probabilidade de permanecer que os que se depositaram na superfície. Logo, é possível visualizar que os átomos de gálio ficarão prioritariamente dentro das “taças”. Estas continuam agregando átomos de carbono e gálio até se fecharem formando “balões”. Também foi proposto um mecanismo de formação dos nanofios de óxido de gálio, visto que a utilização do modelo VLS não pareceu o mais adequado pois não há a formação da gota líquido-sólida na ponta dos nanofios. Foi proposto que os nanofios se formam a partir de aglomerações induzidas para minimização de energia em irregularidades da superfície dos “balões”. Os átomos de gálio são expostos à atmosfera de oxigênio em alta temperatura, reagem com este e migram da base para o extremo do fio, formando estruturas pontiagudas. O conjunto balão-nanofios passou a ser denominado “ouriço-do-mar” devido ao mimetismo com esse animal. As propostas aqui apresentadas, possuem o intuito de contribuir para a discussão destes fenômenos

Dentre os materiais produzidos, as estruturas em forma de ouriço-do-mar, foram aplicadas para a produção de lasers aleatórios. Para tanto, utilizou-se uma camada de polímero com rodaminha como meio de ganho e os fios de óxido de gálio como meio espalhador. O resultado foi a emissão de luz no espectro laranja, com características típicas de lasers, o que fortalece as expectativas de utilização dos materiais produzidos durante os trabalhos desta Tese, como se objetivava.

Alguns dos resultados apresentados nesta Tese foram publicados em periódicos da área, como *Journal of Applied Physcs* (MELO Jr et al, 2016) e (MELO Jr et al, 2009) e *Physics Review B* (GARCIA et al, 2013). Resultados parciais foram apresentados em congressos e seminários, como o ICSM – 2008, InFo - 2012 e XIII Encontro SBPMat – 2014.

Como proposta de continuidade há a possibilidade de utilizar as técnicas desenvolvidas para a produção de materiais que unam aplicações ópticas e outra área, por exemplo, magnetismo. Para tanto, far-se-ia uso das propriedades magnéticas dos óxidos de metais de transição aqui estudados, incluindo a magnetita. Produzindo anisotropias magnéticas sobre a superfície do filme durante sua produção, por exemplo. Outra linha de trabalho seria utilizar os filmes metálicos e/ou óxidos nos processos de MOCVD para produzir

novos materiais de formas diferentes que possam vir a serem aplicadas em outras áreas. Por fim, estudos teóricos acerca dos mecanismos de formação das estruturas obtidas em processos MOCVD é uma opção completamente aberta e bastante ampla para contribuições científicas.

REFERÊNCIAS

AHN, Y.; JANG, J.; SON, J. Y. Resistive switching characteristics and conducting nanobits of polycrystalline NiO thin films. **Journal of Electroceramics**, v. 38, n.1, jan. 2017.

AI, L., FANG, G., YUAN, L., LIU, N., WANG, M., LI, C., ZHANG, Q., LI, J., ZHAO, X., Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering, **Applied Surface Science**, v. 254, n. 8, p. 2401–2405, fev. 2008.

ALI, M.K., MOHAMMAD, R. S., MOKHTARI, A. Pseudocapacitive performance of electrodeposited porous Co₃O₄ film on electrophoretically modified graphite electrodes with carbon nanotubes, **Applied Surface Science**, v. 441, p. 251-257, Mai. 2018.

ANDO, M., KADONO, K., HARUTA, M., SAKAGUCHI, T., MIYA, M. Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides, **Nature**, v. 374, p. 625-627, abr, 1995.

BARBALACE, K. Periodic Table of Elements – Cobalt – Co, **EnviromentalChemistry.com**, 1995 – 2018. Disponível em: <<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Co.html#Physical>>. Acesso em: 2 mar 2015.

UNITED STATES PATENT. Bernier, W. E., Rawvin, N. A., Jones, Jr., W. E., Skorenko, K. H., **Conductive films and devices comprised thereof**. US9920220B2. 14 mar 2014, 15 mar 2013.

BINET, L., GOURIER, D., Optical evidence of intrinsic quantum wells in the transparent conducting oxide β -Ga₂O₃. **Applied Physics Letters**, v. 77, n.8, p. 1138-1140, jun. 2000.

BREDOW, T., GERSON, A. R., Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO, **Physical Review B**, v. 61, n. 8, p. 5194-5201, fev. 2000.

BROWNE, M. P.; NOLAN, H.; BERNER, N. C.; et al. Electrochromic nickel oxide films for smart window applications. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 6636-6647, jul. 2016.

C.S. CHENG, M. SERIZAWA, H. SAKATA, T. HIRAYAMA, Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition. **Material Chemistry and Physics**, v. 53, n. 3, p. 225-230, jun. 225, 1998.

CHEN, J., WU, X., SELLONI, A. **Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure**. 2018. Disponível em: <<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1104/1104.4383.pdf>>. Acesso em: 10 jun 2018.

CHEYSSAC, P.; SACILOTTI, M.; PATRIARCHE, G. Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster / dot / wire materials. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 34, p. 044315, ago, 2006.

CHUN, H. J., CHOI, Y. S., BAE, S. Y., SEO, H. W., HONG, S. J., PARK, J., YANG, H. Controlled Structure of Gallium Oxide Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 9042-9046, jul. 2003.

COLDPLAY. **The Scientist**. London: Capitol Records, 2002. Disponível em: <https://coldplay.com/song/the-scientist/>. Acesso em 9 ago. 2018.

COLEMAN, J. J. Metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic devices. **Proceedings of the IEEE**, v. 85, n. 11, p. 1715–1729, nov. 1997.

CORREIA, G. B., **Síntese e caracterização de nanopartículas metálicas e óxidos de metais de transição para aplicações em fotônica**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2013.

DE MELO JR, R. P. **Guias de Ondas Ópticas em Substratos de LiNbO₃**. 1994. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 1994.

DML - Display Materials Laboratory – Korea Advance Institute of Science and Techonology - **Optical transmittance measurements and bandgap energy**. 2010. Disponível em: <<http://display.kaist.ac.kr/SSP2010/bandgap1.pdf>>, Acesso em: 15 jan. 2011

DOMINGUEZ, C. T., CHAUMONT, D., LACROUTE, Y., SACILOTTI, M., DE ARAÚJO, C. B., GOMES, A. S. L. **Random Laser Based on TiO₂ – Nanomembranes**. In: CLEO Technical Digest – OSA. 2012. JW4A.54.pdf.

DOMINGUEZ, C. T., MELO Jr, R. P. de, SACILOTTI, M., ARAÚJO, C B. de, GOMES, A. S. L. **Random laser action in urchin-like Ga₂O₃ nanowires combined with PVA-rhodamine 6G doped films**. In: Latin America Optics and Photonics - Conference paper. 2014. LTu4A.12.

ELLIS, J. L., DORNEY, K. M., DURFEE, C. G., HERNÁNDEZ-GARCÍA, C., DOLLAR, F., MANCUSO, C. A., FAN, T., ZUSIN, D., GENTRY, C., GRYCHTOL, P., KAPTEYN, H. C., MURNANE, M. M., HICKSTEIN, D. D. "Phase matching of noncollinear sum and difference frequency high harmonic generation above and below the critical ionization level," **Optics Express**, v. 25, p. 10126-10144, mai. 2017.

EL-NAHASS, M. M.; EMAM-ISMAIL, M.; EL-HAGARY, M. Structural, optical and dispersion energy parameters of nickel oxide nanocrystalline thin films prepared by electron beam deposition technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v.646, p. 937-945, jul. 2015.

ESCO Products Inc. **G1 Commercial Grade & A1 Optical Grade Fused Quartz**. 2005. Disponível em: <https://www.securewebexchange.com/escoproducts.com/html/a1_and_g1_fused_quartz.html>. Acesso em: 2 mar 2015.

F.A.C.T. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics. Montreal: CRCT - Centre de Recherche en Calcul Thermochimique. 1976. Disponível em: <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/index.php?websites=1>>. Acesso em: 5 ago. 2011.

FAISAL, F., BERTRAM, M., STUMM, C., CHEREVKO, S., GEIGER, S., KASIAN, O., LYKHACH, Y., LYTKEN, O., MAYRHOFER, K. J. J., BRUMMEL, O., LIBUDA, J. Atomically Defined Co₃O₄(111) Thin Films Prepared in Ultrahigh Vacuum: Stability under Electrochemical Conditions, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 13, p. 7236–7248, mar. 2018.

FALERO, E. E. T. **Comportamento do fósforo em escórias sintéticas e no pellet feed para redução direta**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2011.

DESHPANDE, N., MAJUMDER, A. LUO, S., CHENG, L. Q., ZHOU, Q., WANG, D. CHUNG, C. NADGOUDA, S., FRYER, C., FAN, L-S. Metal oxide oxygen carriers. In: **Chemical Looping Partial Oxidation: Gasification, Reforming, and Chemical Syntheses**. Cambridge, UK. Cambridge University Press, 2017. p. 55 - 172.

FEDUS K., BOUDEBS G., DE ARAÚJO C. B. de, CATHELINAUD M., CHARPENTIER F., NAZABAL V., Photoinduced effects in thin films of $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ glass with nonlinear characterization, **Applied Physics Letter**, v. 94, p. 061122, mar.2009

GARCIA, H. A., MELO JR, R. P. de, AZEVEDO, A., ARAÚJO, C. B. de. Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide thin films at 800 nm, **Applied Physics B**, v. 111, n. 2, p. 313-321, jan. 2013.

GARCIA, H.A., CORREIA, G.B., OLIVEIRA, R.J. DE, GALEMBECK, A., ARAÚJO, C.B. DE. Third- and fifth-order susceptibilities of cobalt oxide nanoparticles dispersed in *n*-heptane. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 29, n. 7, p. 1613-1617, jul. 2012.

GOMES, A. S. L., FALCÃO-FILHO, E. L., DE ARAÚJO, C. B., RATIVA, D., DE ARAÚJO R. E., Thermally managed eclipse Z-scan, **Optics Express**, v. 15, n. 4, p. 1712-1717, fev. 2007.

GONÇALVES, J. L. **Síntese e deposição de óxido de gálio por CVD**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica. Universidade Estadual de Campinas. 2002.

HAJNAL, Z.; MIRÓ, J.; KISS, G.; et al. Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of β -Ga₂O₃. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 7, p. 3792–3796, out. 1999.

HASHIMOTO, T., YAMADA, T., YOKO, T. Third-order nonlinear optical properties of sol–gel derived α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, and Fe₃O₄ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3184, jun, 1996.

HE, H.; ORLANDO, R.; BLANCO, M. A.; et al. First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 74, n. 19, p. 195193, nov. 2006.

HE, Y. P., MIAO, Y. M., LI, C. R., WANG, S. Q., CAO, L., XIE, S. S., YANG, G. Z., ZOU, B. S., BURDA, C. Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals. **Physical Review B**, v. 71, n. 12, p. 125411, mar. 2005.

HEDGE, M., HOSEIN, I. D., RADOVANOVIC, P. V. Molecular Origin of Valence Band Anisotropy in Single β -Ga₂O₃ Nanowires Investigated by Polarized X-ray Absorption Imaging. The **Journal of Physical Chemistry C**, v.119, n. 30, p. 17450–17457, jul. 2015.

HERNER, S. B., BELKADI, A., WEERAKKODY, A., PELZ, B., MODDEL, G. Responsivity–Resistance Relationship in MIIM Diodes. **IEEE Journal Of Photovoltaics**, v. 8, n. 2, p. 499 – 504, mar. 2018 .

HIGASHIWAKI, M.; SASAKI, K.; KURAMATA, A.; MASUI, T.; YAMAKOSHI, S. Gallium oxide (Ga₂O₃) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β -Ga₂O₃(010) substrates. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 1, p. 3–6, fev. 2012.

IAP - INSTITUTE FÜR ANGEWANDTE PHYSIK. **Vapor pressures calculator**. 2018. Disponível em:< https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure>. Acesso em: 8 mar 2017.

JAMISHIDI-GHALEH, K., MANSOOR, N., NAMDAR, A. "Nonlinear optical properties of sodalime glass at 800-nm femtosecond irradiation," **Laser Physics**, v. 15, n.12, p. 1714-1717, dez. 2005.

WALLACE, J. White LED has gallium oxide substrate, vertically placed electrodes. **Laser Focus World**. Tulsa, 1 mar 2013. Disponível em: <<https://www.laserfocusworld.com/articles/2013/01/white-led-has-gallium-oxide-substrate--vertically-placed-electro.html>>. Acesso em: 10 mar 2015.

KARADUMAN, I., ÇORLU, T. YILDIRIM, M. A., ATES, A., ACAR, S., Hydrogen gas sensing characteristics of nanostructured NiO thin films synthesized by SILAR method. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 7, p. 4017-4023, jul. 2017

KAZAZI, M.; SEDIGHI, A. R.; MOKHTARI, M. A. Pseudocapacitive performance of electrodeposited porous Co₃O₄ film on electrophoretically modified graphite electrodes with carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 251–257, 2018.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 8. ed. New York: Wiley, 2004.

KUMAR, S.; SINGH, R. Nanofunctional gallium oxide (Ga₂O₃) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 7, n. 10, p. 781–792, ago. 2013.

LI, X.; NI, J.; ZHANG, R. A Thermodynamic Model of Diameter- and Temperature-dependent Semiconductor Nanowire Growth. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.

LIANG, J.; LI, L.; LUO, M.; WANG, Y. Fabrication of Fe₃O₄ octahedra by a triethanolamine-assisted hydrothermal process., **Crystal Resesarch & Technology**, v. 98, n. 1, p. 95–98, nov. 2011.

LIU, A., ZHU, H., GUO, Z., MENG, Y., LIU, G., FORTUNATO, E., MARTINS, R., SHAN, F. Solution combustion synthesis: low-temperature processing for p-type Cu:NiO thin films for transparent electronics. **Advanced Materials**, v. 29, n.34, p. 1701599, jul. 2017.

LIU, R.N., YANG, H., ZHANG, R., DONG, H. X., CHEN, X., LI, L., ZHANG, L. H., MA, J. H., ZHENG, H. R. In-situ growth and photoluminescence of β-Ga₂O₃ cone-like nanowires on the surface of Ga substrates. **Science in China Series E-Technological Sciences**, v. 52, n. 6, p. 1712-1721, 2009.

LIU, X., YANG, K., ZHAO, S., ZHAO, J., LI, T., QIAO, W., LI, G., LI, D., ZHANG, B., HE, J., BIAN, J., ZHENG, L., SU, L., XU, J. ferroferric-Oxide Nanoparticle Based Optical Modulator for 2 μm Spectral Region, **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 30, n.9, p. 777-784, mai. 2018.

CETEC-MG. Laboratório de Material Didático Multimídia. **Ciência dos materiais multimídia**. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=23&top=182>>. Acesso em 2 mar 2015.

LUAN, F. GU, B.. GOMES, A. S. L YONG, K.-T. WEN, S , PRASAD, P. N. Lasing in nanocomposite random media **Nanotoday**, v.10, n. 2, p. 168-192, abr. 2015.

LUTTEROTTI, L., BORTOLOTTI, M., ISCHIA, G., LONARDELLI, I., WENK, H.-R., Rietveld texture analysis from diffraction images, **Zeitschrift für Kristallographie**, Suplemento 26, p.125-130, set. 2007.

MATSUMOTO, T., AOKI, M., KINOSHITA, A. AONO, T. Absorption and Reflection of Vapor Grown Single Crystal Platelets of β -Ga₂O₃. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.13, n. 10, p.1578-1582, out. 1974.

MAURY, F. Recent Trends in the Selection of Metal-Organic Precursors for MOCVD Process, In: **Journal de Physique IV**, Colloque C5. Journal de Physique II, vol. 5, p. C5-449 – 463, 1995. Suplemento.

MELO, JR., R. P. DE, SILVA, B. J. P. DA, SANTOS, F. E. P. DOS, AZEVEDO, A., ARAÚJO, CID B. DE. Nonlinear refraction properties of nickel oxide thin films at 800 nm. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n.9, 093517-1 - 093517-6, nov. 2009.

MONEMAR, B., JONASOHLSSON, B., GARDNE, F., SAMUELSON, L. Nanowire-Based Visible Light Emitters, Present Status and Outlook. In: WEBER, E. R. e JAGADISH, C.. **Semiconductor nanowire II, Properties and Applications**. Academic Press, 2016. p. 227-271.

NAGATO, K., FURUBAYASHI, M., HAMAGUCHI, T., NAKAO, M. Direct synthesis of vertical α -Fe₂O₃ nanowires from sputtered Fe thin film. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 28, n.6, p. C6P11, nov. 2010.

NAKAI, H., SUGIYAMA, M., CHICHIBU, S. F., Ultraviolet light-absorbing and emitting diodes consisting of a p-type transparent-semiconducting NiO film deposited on an n-type GaN homoepitaxial layer, **Applied Physics Letters**, v. 110, n. 18, p. 181102-1-181102-6, mai. 2017.

OHRING, M. **The Physics and Chemistry of Evaporation**. In: Ohring. M. Materials Science of thin films – Deposition & Strutucture. 2 ed. Orlando, Florida: Academic Press, 2002. p. 97-105

ORTIZ, A.; ALONSO, J. C.; ANDRADE, E.; URBIOLOLA, C. Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n.2, p. F26-F29, fev. 2001.

PATIL, P.S., KADAM, L.D., LOKHANDE, C.D., Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 272, n.1, p. 29-32, jan. 1996.

PANKOVE, J.I. **Optical Process in Semiconductors**. New York: Dover, 1975.

PASKALEVA, A., SPASSOV, D., TERZIYSKA, P Electric, dielectric and optical properties of Ga₂O₃ grown by metal organic chemical vapour deposition. **Journal of Physics: Conference Series**, v.794, p. 012017-1 - 012017-6. 2017.

PGO - Präzisions Glas & Optik GmbH. **7059 Transmission**. Disponível em:< http://www.pgo-online.com/intl/katalog/curves/7059_kurve.html >. Acesso em: 2 mar 2015.

RAO, C. N. R.; GUNDIAH, G.; DEEPAK, F. L.; GOVINDARAJ, A. Carbon-assisted synthesis of inorganic nanowires. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n.4, p. 440–450, fev. 2004.

RIZZO, H. P.; BROSCHE, C. D.; DA SILVA, L. C. Ensaios de redutibilidade dos minérios de ferro e seus aglomerados – Estudo de um novo tipo de ensaio. In: __ 21º CONGRESSO

ANUAL DA ABM, Volta Redonda. **Anais...**, Volta Redonda: ABM. 1966. Disponível em: < <https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/download-pdf/ensaios-mecanicos-em-aglomerados-autorredutores-de-concentrado-de-niquel>>

ROMANOV, A. E.; STEPANOV, S. I.; NIKOLAEV, V. I.; BOUGROV, V. E. Gallium Oxide: Properties and Applications- A Review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 44, p. 63–86, fev. 2016.

S. THOTA, A. KUMAR, J. KUMAR, Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol–gel derived oxalates, **Materials Science and Engineering: B**, v. 164, n. 1, p. 30-37, ago. 2009.

SACILOTTI, M. CHEYSSAC, P., PATRIARCHE, G., DECOBERT, J., CHIARAMONTE, TH., CARDOSO, L.P., PILLIS, M.F., BRASIL, M.J., IIKAWA, F., NAKAEMA, M., LACROUTE, Y., VIAL, J.C., DONATINI, F. Organometallic precursors as catalyst to grow three-dimensional micro/nanostructures: Spheres, clusters & wires, **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 22-23, p. 9104–9108, jan. 2007.

SASI, B., GOPCHANDRAN, K. G., MANOJ, P. K., KOSHY, P., RAO, P. P. VAIDYAN, V. K., Preparation of transparent and semiconducting NiO films, **Vacuum**, v. 68, n. 2, p. 149-154, out. 2002.

SATO, H.; MINAMI, T.; TAKATA, S.; YAMADA, T. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 236, n. 1–2, p. 27–31, dez. 1993.

SCHERTMANN, U. E CORNELL, R. M., **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2000.

SEMONIN, O. E., LUTHER, J. M., BEARD, M. C. Quantum dots for next generation photovoltaics **Materials Today**, v.15, n.11, p. 508-515, nov. 2012.

SHABLEV, S. I., PISAREV, R. V., Giant Nonlinear Absorption in the NiO Antiferromagnet, **Physics of the Solid State**, v. 45, n. 9, p. 1742–1745, jan. 2003.

SHARMA, S., SUNKARA, M. K. Direct Synthesis of Gallium Oxide Tubes, Nanowires, and Nanopaintbrushes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n.41, p. 12288-12293, set. 2002.

SHEN, Y.; HARRIS, N. C., ENGLUND, D.; SOLJACIC, M. Deep learning with coherent nanophotonic circuits. 5° BERKELEY SYMPOSIUM ON ENERGY EFFICIENT ELECTRONIC SYSTEMS (E3S) 2017 - Proceedings, **Anais eletrônicos...** Berkelet: IEEE, 4 jan 2018. Disponível em:< <https://arxiv.org/pdf/1610.02365.pdf>>. Acesso em: 20 fev 2018.

SINCLAIR Manufacturing Company.**Optical Transmission - Soda Lime Glass**. 2011. Disponível em:< <https://www.sinclairmfg.com/datasheets/optical3.html>>. Acesso em: 2 mar 2015.

SUN, B., ZHANG, Y., ZHANG, R., YU, H., ZHOU, G., ZHANG, H., WANG, J. High-Order Nonlinear Optical Properties Generated by Different Electron Transition Processes of NiO Nanosheets and Applications to Ultrafast Lasers. **Advanced Optical Materials**, v. 5, n. 8, p. 1600937, abr. 2017

TAKAHASHI, M., IGARASHI, J., Local approach to electronic excitations in MnO, FeO, CoO, and NiO, **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 54, n. 19, p. 13566-13574, jul. 1996.

TAKIGUCHI, Y.; MIYAJIMA, S. Effect of post-deposition annealing on low temperature metalorganic chemical vapor deposited gallium oxide related materials. **Journal of Crystal Growth**, v. 468, p. 129–134, 2017.

TATSCH, P. J., V Oficina de Microeletrônica, FEEC-UNICAMP. **Deposição de filmes finos**. 1996. Disponível em: <<https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap11.pdf>>. Acesso em: 2 mar 2015.

THOMAS, P., SREEKANTH, P., ABRAHAM, K. E. Nanosecond and ultrafast optical power limiting in luminescent Fe₂O₃ hexagonal nanomorphotype. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 5, p. 053103-1 - 053103-6, fev. 2015.

TICHÁ, H., TICHÝA, L., Semiempirical relation between non-linear susceptibility (refractive index), linear refractive index and optical gap and its application to amorphous chalcogenides, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 4, n. 2, p. 381 – 386, jun. 2002.

VARLEY, J. B.; WEBER, J. R.; JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 14, p. 10 – 13, out. 2010.

VÍLLORA, E. G.; YAMAGA, M.; INOUE, T.; Satoshi Yabasi, Yuki Masui, Takasi Sugawara and Tsuguo Fukuda. Optical Spectroscopy Study on β -Ga₂O₃. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 41, Part 2, n. 6A. p. L622–L625, jun 2002.

VLADIMIROVA, S., KRIVETSKIY, V., RUMYANTSEVA, M., GASKOV, A., MORDVINOVA, N., LEBEDEV, O., MARTYSHOV, M., FORSH, P. Co₃O₄ as p-Type Material for CO Sensing in Humid Air. **Sensors**, v. 17, n. 10, p. 2216, out. 2017.

WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, v. 4, n. 5, p. 89–90, mar. 1964.

WERNER, K.; BEYER, A.; OELERICH, J. O.; Stolz, W., Volz, K. Structural characteristics of gallium metal deposited on Si (001) by MOCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 405, n. 1, p. 102–109, nov. 2014.

WU, X.; SONG, W.; HUANG, W.; et al. Crystalline gallium oxide nanowires: intensive blue light emitters. **Chemical Physics Letters**, v. 328, n. 1–2, p. 5–9, set. 2000.

YAN, R.; GARGAS, D.; YANG, P. Nanowire photonics. **Nature Photonics**, v. 3, n. 10, p. 569–576, out. 2009.

YEOM, J., SANTOS, U.S., CHEKINI, M., CHA, M., MOURA, A. F. DE, KOTOV, N. A. Chiromagnetic nanoparticles and gels. **Science**, v. 359, n.6373, p. 309–314, jan. 2018.

ZHANG, Q., PENG, B., LI, H., SUN, J. Magnetically tunable transparency for magnetorheological elastomer films consisting of polydimethylsiloxane and Fe₃O₄ nanoparticles. **Soft Materials**, v. 16, n.3, p. 220-227, mai 2018

ZINKEVICH, M.; ALDINGER, F. Thermodynamic assessment of the gallium-oxygen system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 4, p. 683–691, abr. 2004.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Considerações sobre crescimento de filmes óxidos

Tensão de crescimento do filme

A tensão de crescimento do filme, que pode ser de compressão ou de expansão, é um fator relacionado aos coeficientes de dilatação térmica do substrato, do filme metálico e do filme óxido. Particularmente, na *tensão de compressão*, há tendência do filme formar bolhas, pois o filme próximo ao substrato tende a se comprimir, em relação ao substrato.

Figura 53 - Tensão de crescimento do filme sobre o substrato. (a) tensão por expansão. (b) tensão por compressão.



Fonte: TATSCH (1996).

Por sua vez, na *tensão de expansão*, o filme tende a se expandir relativamente mais que o substrato, provocando descolamentos do filme em forma de cuba, conforme ilustrado na Figura 53.

Além da componente térmica da tensão de crescimento do filme, caracterizada pelos coeficientes de dilatação, também há contribuições externas, como as devido a presença de outro filme, por exemplo, e às tensões intrínsecas, relacionadas aos parâmetros técnicos de formação do filme, como taxa de deposição e espessura.

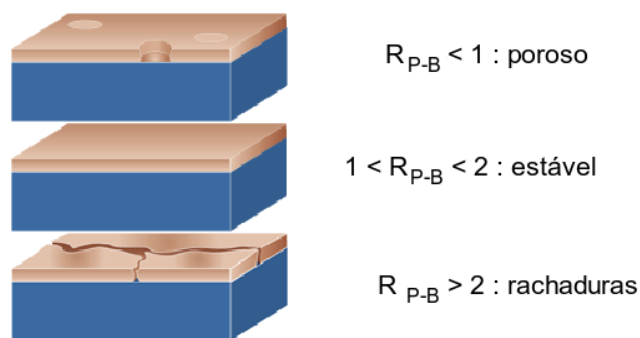
Razão de Pilling-Bedworth

O segundo fator importante a considerar é a Razão de Pilling-Bedworth (R_{P-B}), ou a razão entre o volume molar do óxido formado e o próprio filme a partir do qual ele se formou. Pode ser determinado pela relação da Equação (12).

$$R_{P-B} = \frac{V_{óx}}{V_m} \quad (12)$$

Entende-se que se o volume molar do filme óxido for muito maior que o do filme metálico, haverá uma tendência em que o óxido apresente quebras e rachaduras, e se o volume molar do filme óxido for muito menor que o do filme metálico, haverá uma tendência de que este fique poroso. A R_{P-B} é um fator de mérito que possui três faixas de valores indicadoras das relações de aderência como apresentado na Figura 54.

Figura 54 - Valores da razão de Pilling-Bedworth.



Fonte: LMDM (2005)

Valores para os metais estudados e seus respectivos óxidos estão apresentados na Tabela 3. Nota-se que os filmes de óxidos de níquel e cobalto possuem estabilidade, enquanto os de ferro estão acima do limite da estabilidade por esse critério. Há de se destacar que os filmes produzidos apresentaram boa aderência, mesmo nos casos limites da R_{P-B} .

Tabela 5 - Razão de Razão de Pilling-Bedworth (R_{P-B}) para os filmes metálicos estudados e seus óxidos

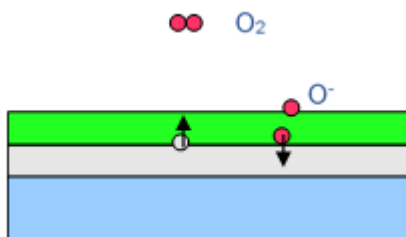
Metal	V_m (cm^3/mol)	Óxido	$V_{\text{óx}}$ (cm^3/mol)	R_{P-B}
Ni	6,59	NiO	11,14	1,7
Co	6,67	Co_3O_4	39,4	2,0
Fe	7,09	Fe_2O_3	15,17	2.2
Fe	7,09	Fe_3O_4	24,89	2.1

Fonte: FAN (2017) pg 84

Difusão

O terceiro fator importante levantado quanto à formação do filme óxido é a difusão e/ou codifusão. Em termos da reação de oxidação, o processo se dá pela adsorção das moléculas de O_2 na superfície do filme seguida pela captura de elétrons-livres do metal (LMDM, 2005). Após este fato, as moléculas de oxigênio se dissociam, e os íons de oxigênio, então formados, interagem eletrostaticamente com os átomos do metal, repelindo elétrons de valência destes e atraindo os cátions próximos para a superfície e formando a ligação química metal-oxigênio. Esse processo se repete, porém, a velocidade tende a diminuir, devido à formação da camada oxidada Figura 55.

Figura 55 - Esquema de difusão e codifusão do íon oxigênio (vermelho) e do cátion metálico (branco).



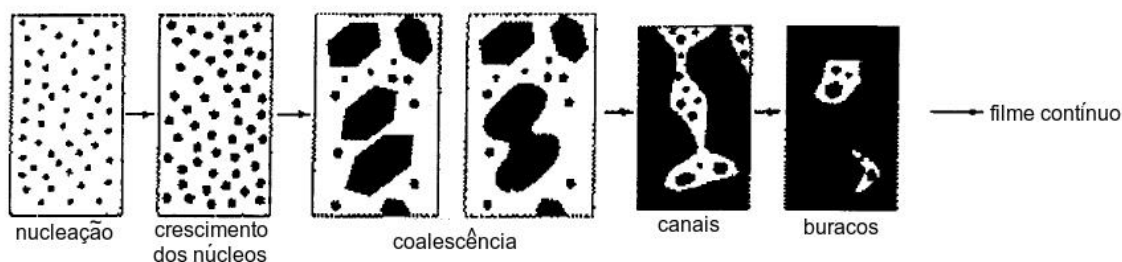
Fonte: o autor

Em geral, o regime da oxidação em função da formação do filme pode ser modelado pelas funções matemáticas, reta (linear), parabólica, logarítmica ou outra (intermitente, por exemplo). Neste trabalho procurou-se estabelecer a relação do tempo de oxidação em função da espessura, medida diretamente, com o uso de um equipamento perfilômetro. Para quantificar a difusão nos casos estudados, utilizou-se a expressão da lei de Fick ($e = (4Dt)^{1/2}$), onde e representa a espessura do filme, D o coeficiente de difusão e t o tempo de oxidação considerado.

Recobrimento da superfície

Do ponto de vista do recobrimento da superfície, admite-se que esta inicie com a nucleação, associada aos primeiros pontos de reação de oxidação, em seguida ocorre a coalescência dos núcleos até o recobrimento total da superfície. As condições termodinâmicas para que a reação ocorra, devem ser mantidas por todo o tempo necessário para o recobrimento da superfície, o que evita a formação de defeitos como canais ou buracos (ver Figura 56). Além desta visão superficial, é preciso levar em conta que haja tempo necessário para que o filme metálico inicial seja totalmente oxidado.

Figura 56 - Recobrimento da superfície de um filme



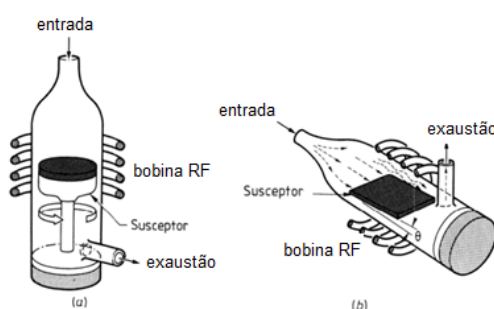
Fonte: TATSCH, 1996.

APÊNDICE B – Algumas condições para crescimento de filmes fabricados por MOCVD

Tipos de reatores

O reator é a parte mais importante da câmara, pois é neste local onde ocorrem os processos de deposição. Existem dois tipos básicos de reatores: verticais e horizontais (Figura 57), sendo os horizontais mais convenientes do ponto de vista das condições hidrodinâmicas, como será discutido adiante.

Figura 57 - Tipos básicos de reatores: (a) verticais e (b) horizontais.

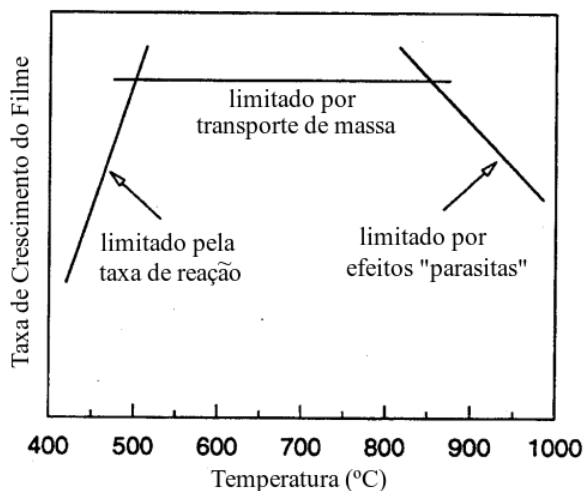


Fonte: Stringfellow (1999) - adaptada

Fatores limitantes ao crescimento de filmes em MOCVD

Segundo Coleman (1997), existem três regimes de crescimento de filmes por MOCVD, em função do fator limitante, como esquematizado na Figura 58. O primeiro, relacionado às baixas temperaturas ($\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), corresponde ao crescimento limitado pelas reduzidas taxas de reação (cinética). O segundo refere-se à região cujas temperaturas são típicas de reação de pirólise, de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta região, o crescimento do filme é limitado ao transporte de massa, desta forma, o experimentador tem maior controle da taxa de crescimento. Neste caso, também se pode dizer que o sistema é controlado pela difusão dos reagentes. Por último, para temperaturas elevadas ($> 850\text{ }^{\circ}\text{C}$), podem ocorrer efeitos ditos “parasitas” como reações de pirólise fora da superfície e desagregação do filme já depositado, reduzindo a eficiência do processo de crescimento do filme. Além disso, as taxas de crescimento absolutas são muito difíceis de quantificar, pois dependem de muitos parâmetros, que incluem características do reator e especificidades dos processos envolvidos, por isso a Figura 58 apresenta escala arbitrária para essa variável.

Figura 58 - Fatores limitantes da taxa de crescimento do filme depositado em função da temperatura para processos de MOCVD. (Taxa de Crescimento do Filme em valores arbitrários)



Fonte: Coleman (1997) - adaptada.

Uma maneira de se explicar o processo de deposição seria como se tratasse de uma entrega de reagentes à superfície aquecida sincronizada com a velocidade de reação de pirólise. Com isso, o metal ou liga seria depositada e o produto orgânico (não adsorvido pela superfície) seria arrastado para fora do sistema. Porém, de acordo com Stringfellow (1999) este fenômeno seria a situação ideal, visto que existem inúmeras possibilidades de adsorção seguida de liberação de material pela superfície. Além das possibilidades de reações em fase vapor de decomposição parcial do organometálico em função da temperatura, como ocorre com o TMGa.

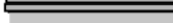
Segundo Tavares (2000), os filmes depositados por MOCVD se formam por três mecanismos primordiais, representado na Figura 59:

1ª) Crescimento por ilhas, ou tipo Volmer-Weber: ocorre quando os átomos que compõem o filme se ligam mais fortemente entre si do que ao substrato. Em consequência, primeiro se formam ilhas que depois coalescem produzindo um filme contínuo. Esta situação é frequente na deposição de metais sobre isolantes, semelhantes com os realizados por evaporação térmica.

2ª) Crescimento por camadas, ou Frank van der Merwe: ocorre quando os átomos que compõem o filme se ligam mais fortemente ao substrato do que entre si. Assim, esses vão se distribuindo na superfície livre do substrato, formando camadas contínuas.

3ª) Crescimento tipo Stranski-Krastanov: é uma combinação dos dois anteriores. Inicia-se com o crescimento por camadas seguido pela formação de ilhas. É frequente na deposição de metais sobre metais.

Figura 59 - Mecanismos de crescimento de filmes por MOCVD.

Mecanismo	1ª camada	2ª camada	camadas seguintes
Ilhas 3-D (Volmer-Weber)			
Camadas 2-D (Frank van der Merwe)			
Stranski-Krastanov			

Fonte: Tavares (2000).

A seguir, serão abordados dois fatores importantes no entendimento do processo de MOCVD: a termodinâmica e o transporte de massa.

À termodinâmica se atribui o entendimento das condições para que a reação ocorra. Isso engloba a escolha dos reagentes (dentro dos disponíveis) para a obtenção de um determinado material, levando em conta parâmetros de espontaneidade e equilíbrio da reação. Apesar de muita experiência de sucesso na literatura, é conveniente o estudo prévio para escolher uma reação favorável dentro de limitações específicas.

No transporte de massa, o foco é o movimento hidrodinâmico dos vapores da fonte de reagentes (borbulhadores) até o substrato e a exaustão dos produtos voláteis. Neste ponto, a forma do reator e o posicionamento do substrato são fatores decisivos.

Conceitos termodinâmicos

Do ponto de vista da termodinâmica, uma reação é espontânea quando a energia livre de Gibbs (G) do sistema diminui. Para verificar essa tendência da reação ocorrer é preciso considerar inicialmente a condição de equilíbrio.

No caso geral, numa reação do tipo apresentado na Equação (13), o equilíbrio é estabelecido quando a probabilidade dos reagentes A e B formarem C e D for a mesma que os reagentes C e D formarem A e B. É o equilíbrio dinâmico, onde G é mínimo.



Para reações como as apresentadas acima, define-se uma constante de equilíbrio, K, dada pela Equação (14).

$$K = \frac{[C]^p [D]^r}{[A]^n [B]^m} \quad (14)$$

Onde os termos na forma [X] representam as concentrações molares de cada componente da reação.

Em resumo, algumas condições termodinâmicas para reações relacionam-se às constantes de reação com a variação da energia livre de Gibbs da seguinte forma:

Se $K \gg 1$, então $\Delta G \ll 0$, logo há probabilidade alta de ocorrer a reação;

Se $K \ll 1$, então $\Delta G \gg 0$, logo há probabilidade baixa de ocorrer a reação;

Se $K = 1$, então $\Delta G = 0$, logo a reação é potencialmente reversível ($\leftrightarrow$).

No equilíbrio, a variação da energia livre de Gibbs pode ser relacionada diretamente à constante K pela equação 15:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (15)$$

Considerando o sistema representado à pressão e temperatura constantes, a energia livre de Gibbs dada pela Equação (16).

$$G = H - TS \quad (16)$$

onde os termos de energias H e TS referem-se, respectivamente, à entalpia (H) e ao produto da temperatura (T) pela entropia (S) do sistema. Desta maneira, a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G = G_{final} - G_{inicial}$) pode ser expressa por: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Como ΔG depende de três outras grandezas, as possibilidades de espontaneidade das reações dependem das relações entre estas. A Tabela 4 resume as situações de variação da energia livre de Gibbs para uma reação em função das variações de entropia, entalpia e temperatura.

Tabela 6 - Situações de espontaneidade de reações.

$\Delta H < 0$ (exotérmica)		$\Delta H > 0$ (endotérmica)
$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ sempre, independe do valor de T	$\Delta G < 0$ para valores de T altos
$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ para valores de T baixos	$\Delta G > 0$ sempre, independe do valor de T

Como as reações mais comuns que ocorrem no processo de deposição química em fase vapor (pirólises, redução e oxidação) possuem características exotérmicas ($\Delta H < 0$), em princípio a energia livre de Gibbs do sistema diminuiria se a entropia aumentasse. Isso

seria plausível, admitindo-se que os reagentes organometálicos se decomporiam formando moléculas menores para ocuparem o mesmo volume. Isto também depende do organometálico, pois ele pode se decompor parcialmente ou sofrer outras reações na fase vapor, o que aumentaria o número de espécies moleculares indicando aumento da entropia do sistema.

Desta forma, percebe-se que há várias nuances a serem observadas indicando a necessidade de um estudo particularizado para cada reação. É preciso considerar reagentes e produtos diversos, calculando-se as concentrações individuais que satisfazem a constante de equilíbrio. Também é preciso levar em conta variáveis intensivas como pressão e temperatura, assim, é comum o uso de um recurso computacional, como o programa *“Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics.Montreal”* (F.A.C.T., 2011), já citado anteriormente, para orientar o experimento inicial e avaliar suas expectativas de sucesso.

Transporte de massa

Ao transporte de massa relaciona-se o escoamento do vapor dentro do tubo do reator. Segundo Springfellow (1999), a abordagem hidrodinâmica convencional leva em conta que o reator tem forma cilíndrica e que a velocidade do fluxo é nula nas paredes internas. Assim, se o escoamento do vapor for laminar, após se propagar certa distância dentro do tubo o perfil torna-se parabólico. Isso facilita o estudo do escoamento já que se pode realizar cálculos e estimativas a partir de uma função matemática relativamente fácil de trabalhar.

Porém outras condições precisam ser observadas, por exemplo: Existem processos de deposição química com reatores de paredes aquecidas ou de paredes frias. Nos reatores de paredes aquecidas, o escoamento tem maior característica turbulenta, pois o centro do tubo está a uma temperatura mais baixa que a parede, aumentando a viscosidade e o perfil deixa de ser representado por uma parábola. Com isso, cada fluxo em cada experimento precisa ser estudado separadamente. Nos de parede fria esse fato é minimizado, como já explicitado, passando a serem importantes a posição do suporte dos substratos (susceptor) no tubo e se este é aquecido ou não.

Admitindo-se que o fluxo é laminar, outro exemplo de condição importante é o fato do susceptor ser aquecido. Isto vai provocar um gradiente de temperatura na região do susceptor. O fluxo sofrerá convecção, ou seja, será influenciado pela gravidade, onde o gás aquecido tende a subir e o resfriado tende a descer, podendo formar redemoinhos. O fato é que esses problemas de convecção são mais cruciais em reatores verticais, porque os gases aquecidos voltam no sentido oposto à entrada.

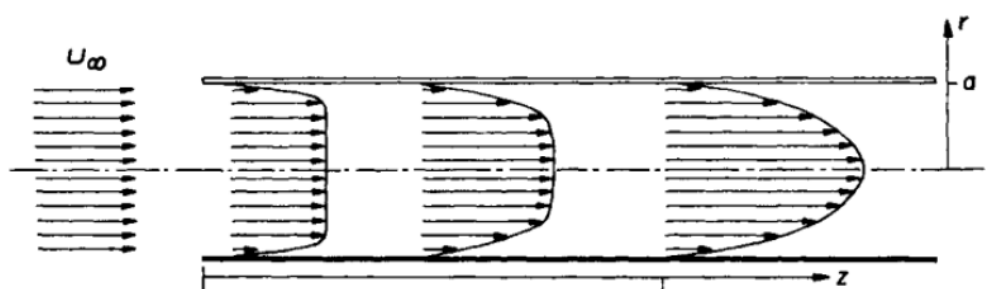
Como uma alternativa de identificar se o escoamento é ou não laminar, é comum se utilizar o número adimensional de Reynolds (Re), dado pela Equação (17).

$$Re = \rho V' d / \eta \quad (17)$$

onde ρ é a densidade (kg.m^{-3}), V' é o fluxo médio (m.s^{-1}), d é o diâmetro do tubo (m) e η é a viscosidade do gás ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$). O escoamento é considerado laminar quando Re vale 2000 ou menos e turbulento quando Re vale 4000 ou mais.

Para reatores horizontais, o fluxo do gás passa a ter um perfil parabólico após percorrer uma distância de aproximadamente $0,04.a.Re$, onde a é o raio do tubo (Figura 60) (Springfellow, 1999). Para evitar a transição de fluxo laminar para turbulento, é preciso verificar o valor do número de Reynolds do gás para o reator em questão.

Figura 60 - Esquema do escoamento no reator horizontal (U representa a velocidade de escoamento e U_{∞} representa que o perfil é plano.)



Fonte: Springfellow (1999).

Manijeh (2011) resume as condições hidrodinâmicas para a obtenção de melhores resultados no seguinte conjunto de regras práticas:

- Manter o escoamento laminar, livre de convecções. Para isso é preciso:
 - a) usar um reator horizontal;
 - b) trabalhar a baixa pressão;
 - c) diminuir o diâmetro do reator.
- Evitar gradientes de temperatura no susceptor.
- Eliminar efeitos de memória no tubo. Para isso é preciso:
 - a) que a geometria do reator não permita a formação de vórtices (redemoinhos);
 - b) não deixar “volumes mortos” dentro do reator;
 - c) eliminar “cantos vivos” no trajeto do fluxo.

Assim, é possível intuir que valores de temperatura entre 500 °C e 850 °C possam corresponder às situações gerais de formação de filmes para processos de MOCVD. Isto porque respondem favoravelmente aos fatores limitantes, tanto do ponto de vista da espontaneidade de reações como àquelas do transporte de massa. Estas condições de

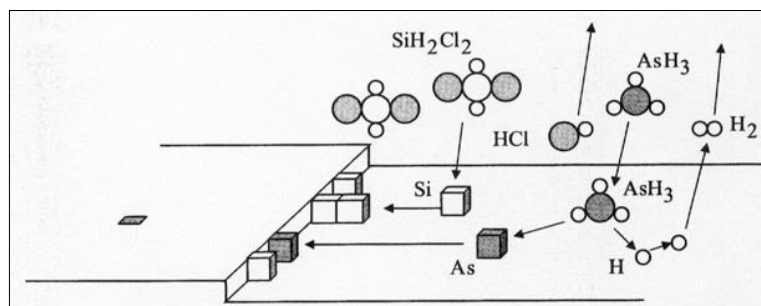
temperatura formaram a base para os procedimentos de formação de micro e nanoestruturas via MOCVD apresentadas neste trabalho.

Epitaxia

Como citado anteriormente, uma das primeiras observações dos resultados da técnica MOCVD foi a relativa boa concordância entre parâmetros de rede do substrato cristalino e o filme depositado. Essa relação de epitaxia é muito vantajosa quando o experimentador deseja obter estruturas cristalinas específicas para um filme depositado.

Para o entendimento do crescimento epitaxial utiliza-se um modelo atomístico, esquematizado na Figura 61. Neste modelo, admite-se que as espécies químicas são adsorvidas na superfície e em seguida ocorrem as reações químicas. Os átomos adsorvidos sofrem uma migração para as posições em degraus e ou “quinas” atômicas. Estas posições são energeticamente mais favoráveis ao crescimento, porque permitem um maior contato com os átomos do substrato.

Figura 61 - Esquema do processo de reação, adsorção e migração de átomos sobre a superfície do substrato



Fonte: Doi (2011).

Segundo Doi (2011), este modelo atomístico é coerente com o resultado experimental de máxima taxa de crescimento de Si monocristalino pois com taxas elevadas de crescimento, não há tempo suficiente para que os átomos adsorvidos migrem para posições de quina e, portanto, o filme crescerá policristalino. Doi (2011) também observa que alguns dos defeitos mais comuns que concorrem com o crescimento epitaxial são: desvio, distorção e desaparecimento de padrões, provocados na maioria das vezes, por imperfeições do substrato ou provém da preparação deste para a deposição.