



Daniela Filipa Rodrigues Pereira

Licenciada em Ciências de Engenharia Física

Modificação das propriedades elétricas de MoO_3 por tratamento térmico e irradiação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Professora Doutora Ana Gomes Silva, FCT, UNL
Co-orientadora: Doutora Katharina Lorenz, IPFN, IST-UL

Júri

Presidente: Professora Doutora Isabel Catarino, FCT, UNL
Arguente: Professor Doutor João Cruz, FCT, UNL
Vogal: Doutora Katharina Lorenz, IPFN, IST-UL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2017

Modificação das propriedades elétricas de MoO₃ por tratamento térmico e irradiação

Copyright © Daniela Filipa Rodrigues Pereira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Não podia deixar de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Assim, gostaria de agradecer à minha orientadora Prof. Dr. Ana Gomes Silva pela disponibilidade demonstrada ao longo deste percurso e por todas as enriquecedoras discussões.

Gostaria igualmente de agradecer, à minha co-orientadora Dr. Katharina Lorenz pela oportunidade de fazer parte da sua equipa de investigação no CTN, por todo o tempo disponibilizado e conhecimento transmitido ao longo do trabalho e, por todas as sugestões dadas no sentido de melhorar e evoluir.

Queria também agradecer ao Dr. Marco Peres pela ajuda, conhecimento transmitido e presença ativa em todos os trabalhos realizados.

Gostaria de agradecer ao Dr. Luís Alves por toda a ajuda e paciência durante os testes de irradiação e ao Sr. Jorge Rocha pela realização das inúmeras implantações.

Gostaria também de agradecer ao Dr. Carlos Viejo pelas amostras fornecidas, que permitiram a realização de todos os testes pretendidos.

Gostaria igualmente de agradecer a todas as pessoas do CTN que em algum momento me ajudaram, nomeadamente ao Miguel Sequeira pela ajuda e esclarecimentos durante as medidas de difração de raios-X.

Agradeço também ao Dr. Guilherme Correia pela oportunidade de integrar o projeto CERN/FIS_NUC/0004/2015.

Este trabalho foi possível graças ao financiamento concebido pela FCT no âmbito do projeto CERN/FIS_NUC/0004/2015 "Caracterização de materiais com técnicas nucleares radioactivas – sinergia e complementaridade aplicadas ao treino e complementaridade".

RESUMO

Trióxido de Molibdénio (MoO_3) é um semicondutor com um elevado hiato energético (2,8-3,2 eV), cuja fase α - MoO_3 ortorrômbica tem vindo a demonstrar potencial para várias aplicações. A presença de lacunas de oxigénio na rede, origina a introdução de estados no interior do hiato energético, o que provoca modificações nas propriedades elétricas e óticas do material.

Este trabalho consistiu na modificação das propriedades elétricas de cristais laminares de MoO_3 por processos de recozimento em ambiente controlado e implantação iónica com diferentes fluências de oxigénio, tendo como aplicação futura, em perspetiva, o fabrico de dispositivos funcionais. Caracterização elétrica e caracterização estrutural usando difração de raios-X, foram realizadas após esses processos por forma a correlacionar as variações nas propriedades elétricas e os tratamentos a que os cristais foram sujeitos. Por fim, foi realizada caracterização elétrica durante a exposição, dos melhores dispositivos formados, a ciclos de irradiação com radiação ultravioleta (UV) e com um feixe de prótons de 2 MeV, de forma a compreender o potencial deste semicondutor como detetor UV e de partículas.

Com base nestes testes, concluiu-se que é difícil caracterizar amostras virgens devido, não só à fragilidade dos cristais e baixa condutividade elétrica (que muitas vezes não é mensurável com o equipamento disponibilizado), bem como, à variação da condutividade com o grau de humidade da atmosfera onde os dispositivos se encontram. No entanto, através de recozimentos e implantação iónica, é possível aumentar a condutividade dos cristais de forma reproduzível tendo, no último caso, um maior controlo sobre a mesma através do ajuste da fluência. Por outro lado, amostras recozidas revelaram não ser adequadas para a utilização em sensores de radiação UV e partículas uma vez que, estas apresentam respostas lentas e elevados tempos de recuperação quando irradiadas.

Palavras-chave: Trióxido de Molibdénio; Implantação Iónica; Tratamentos Térmicos; Fotocondutividade Persistente; Iono-condutividade Persistente.

ABSTRACT

Molybdenum Oxide (MoO_3) is a wide band gap semiconductor (2.8-3.2 eV), where the orthorhombic α - MoO_3 phase, has been gathering increasing attention for multiple applications. The presence of oxygen vacancies create intermediate states in the band gap, which cause changes in the electrical and optical properties of the material.

This work focuses on the modification of the electrical properties of MoO_3 lamellar crystals using annealing treatments under controlled environment and ion implantation with different fluences of oxygen, having as future application functional devices. After these processes, electrical characterization and structural characterization using X-ray diffraction were performed in order to correlate the variations in the electrical properties and the treatments to which the crystals were subjected. Finally, electrical characterization was performed on the best formed devices, during exposure to ultraviolet light (UV) and to a 2 MeV proton beam, in order to understand the potential of this semiconductor as an UV and particle detector.

Based on these tests, it was concluded that it is difficult to characterize as-grown samples due to not only the fragility of the crystals and low electrical conductivity (which is often not measurable with the available equipment), but as well due to the variation of the conductivity with the degree of humidity of the atmosphere where the devices are located. However, through annealing and ion implantation, it is possible to increase the conductivity of the crystals in a reproducible manner, having in the latter case, a greater control over the same by adjusting the fluence. On the other hand, as-annealed samples have proved to be unsuitable for use in UV and particle sensors since they exhibit slow responses and high recovery times when subjected to irradiation cycles.

Keywords: Molybdenum Oxide; Ion Implantation; Annealing Treatment; Persistent Photoconductivity; Persistent Ion-conductivity.

ÍNDICE

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Siglas e Acrónimos	xix
1 Objetivos e Motivação	1
2 Trióxido de Molibdénio - MoO₃	3
2.1 Estrutura Cristalina	3
2.2 Estado da Arte	4
3 Técnicas Experimentais	7
3.1 Caraterização Elétrica	7
3.1.1 Fotocondutividade e Fotocondutividade Persistente	9
3.1.2 Iono-Condutividade e Iono-Condutividade Persistente	11
3.1.3 Procedimento Experimental	12
3.2 Caraterização Estrutural	13
3.2.1 Difração de Raios-X (XRD)	13
3.2.1.1 Procedimento Experimental	14
3.3 Processos de Modificação	15
3.3.1 Implantação Iónica	15
3.3.1.1 Procedimento Experimental	18
3.3.2 Recozimento	18
4 Preparação dos Dispositivos e Amostras	21
4.1 Processo de Crescimento	21
4.2 Processos de Modificação	23
4.3 Configuração dos Dispositivos	23
4.4 Resumo das Amostras Utilizadas	24
5 Resultados Experimentais e Discussão	27
5.1 Otimização dos dispositivos	27
5.1.1 Amostras Virgens	27

5.1.2	Amostras Recozidas	31
5.1.3	Amostras Exfoliadas	37
5.1.4	Conclusões	40
5.2	Efeito da Implantação	43
5.2.1	Caraterização Estrutural	44
5.2.2	Caraterização Elétrica	50
5.2.3	Conclusões	51
5.3	Teste dos dispositivos durante a irradiação com prótons e radiação UV . .	53
5.3.1	Fotocondutividade	53
5.3.2	Iono-Conductividade	60
5.3.3	Conclusões	63
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	69
	Bibliografia	75
	Apêndice A Resumo dos Testes Realizados	81
	Apêndice B Publicação dos Resultados deste Trabalho	83

LISTA DE FIGURAS

2.1	Estrutura cristalina em camadas da fase α -MoO ₃ e, distâncias entre os átomos de molibdénio e oxigénio que constituem um octaedro de MoO ₆	4
3.1	Esquemático dos processos envolvidos no fenómeno de fotocondutividade persistente em nanofios ZnO: (a) antes, (b) durante e, (c) depois do processo de irradiação. Os círculos vermelhos e a tracejado simbolizam os eletrões e buracos gerados por irradiação, respetivamente, enquanto que os círculos azuis representam os eletrões livres resultantes das propriedades intrínsecas do material. Os números representados em (b) e (c) indicam a ordem pela qual os processos ocorrem. ϕ_B e $\Delta\phi_1/\Delta\phi_2$ representam o potencial de flexão de banda e as variações desse potencial, respetivamente. Esquemas adaptados de [30].	10
3.2	Esquemático do fenómeno de difração de raios-X num cristal.	14
3.3	Esquema simplificado dos principais componentes do difratómetro de raios-X, presente no CTN.	15
3.4	Poder de paragem nuclear e eletrónico dos iões de oxigénio em MoO ₃ , em função da energia dos mesmos.	16
3.5	Resultado de uma simulação no SRIM utilizando iões de oxigénio com uma energia de 170 keV num alvo de MoO ₃ : (a) trajetórias dos iões de oxigénio e, (b) processo de cascata criado por um ião de oxigénio (trajetória representada a vermelho), onde a verde e a azul se encontram representados os deslocamentos dos átomos de Mo e O, respetivamente.	17
3.6	(a) Concentração de iões de oxigénio ($n_{iões}$) e, (b) concentração de lacunas ($n_{lacunas}$), em função da profundidade num alvo de MoO ₃ , para iões de oxigénio com uma energia inicial de 170 keV e uma fluência de $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$	18
3.7	Representação esquemática do processo de recozimento no forno de RTA utilizado na realização dos testes, em que as setas vermelhas representam o processo de aquecimento das amostras por absorção de radiação e as setas verdes representam o aquecimento por condução térmica.	19
4.1	Fotografia das amostras de cristais laminares de MoO ₃ utilizadas ao longo do trabalho.	21
4.2	Esquema do processo de crescimento dos cristais laminares de trióxido de molibdénio no interior do forno tubular horizontal. Esquema adaptado de [7].	22

4.3	Rampa de aquecimento na zona entre a barquinha e a pastilha de Mo, utilizada no tratamento térmico para o crescimento de cristais laminares de MoO ₃ . . .	22
4.4	Esquema representativo dos dispositivos utilizados para a caracterização elétrica <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i>	24
5.1	Medidas elétricas e imagens obtidas por microscopia ótica com a objetiva de 10x, realizadas num dispositivo contendo uma amostra virgem de cristais laminares de MoO ₃ : (a) antes de ser sujeito a qualquer atmosfera e, (b) comparação das curvas I-V antes e após a exposição a uma atmosfera com um elevado grau de humidade, durante um período de tempo Δt . Uma imagem microscópica do dispositivo após a exposição também se encontra representada.	29
5.2	Comparação das curvas I-V antes e após a exposição a uma atmosfera com um baixo grau de humidade, durante um período de tempo Δt , do dispositivo presente na figura 5.1b. Uma imagem após esse processo, obtida por microscopia ótica com a objetiva de 10x, também se encontra representada.	30
5.3	Curvas I-V obtidas para diferentes dispositivos contendo amostras virgens (a) e, amostras recozidas em vácuo a 300 °C (b), 350 °C (c) e 380 °C (d) durante 30 minutos.	33
5.4	(a) Evolução da curva I-V com o tempo de exposição ao ar (Δt), para um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300 °C durante 30 minutos. (b) Pormenorização da curva I-V obtida após um tempo de exposição de 164 h ($\Delta t = 164$ h).	34
5.5	Evolução das curvas I-V ao longo do tempo (Δt) de dois dispositivos diferentes contendo amostras recozidas em vácuo a 300 °C durante 30 minutos e, que permaneceram ao ar (a) e em vácuo (b).	35
5.6	Evolução da curva I-V com o tempo (Δt) de permanência no exsiccador, de um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300 °C durante 30 minutos.	35
5.7	(a) Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300 °C, durante 30 minutos. (b) Pormenorização da última curva I-V obtida e representada em (a).	36
5.8	Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300 °C, durante 30 minutos.	37
5.9	Curvas I-V correspondentes a dispositivos diferentes, contendo amostras virgens exfoliadas.	38
5.10	(a) Curvas I-V de diferentes dispositivos contendo amostras exfoliadas e recozidas posteriormente em vácuo a uma temperatura de 300 °C durante 30 minutos. (b), (c) e (d) Evolução das curvas I-V durante a permanência em ar, vácuo e num exsiccador, respetivamente, de dispositivos contendo o mesmo tipo de amostras.	39

5.11 (a) Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra exfoliada e, posteriormente recozida em vácuo a 300 °C durante 30 minutos. (b) Pormenorização da última curva I-V obtida e, representada em (a).	40
5.12 Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra exfoliada e, posteriormente recozida em vácuo a 300 °C, durante 30 minutos.	40
5.13 Esquema representativo da configuração das amostras utilizadas para a caracterização estrutural.	44
5.14 Esquema representativo de um tipo de dispositivo utilizado para a caracterização elétrica <i>ex-situ</i> , onde os contactos de índio são depositados depois da realização da implantação iónica.	44
5.15 Caracterização estrutural de uma amostra virgem de cristais laminares de MoO ₃ : (a) Varrimento em $2\theta - \omega$ para valores de 2θ compreendidos entre 10 a 90 graus e, (b) varrimento em $2\theta - \omega$ para a reflexão 060.	45
5.16 Caracterização estrutural de uma amostra de MoO ₃ implantada com oxigénio com uma energia de 170 keV à temperatura ambiente e, segundo a direção normal à superfície, com uma fluência de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$: (a) Varrimento em $2\theta - \omega$ para valores de 2θ compreendidos entre 10 a 90 graus e, (b) varrimentos em $2\theta - \omega$ para a reflexão 060 resultantes de alinhamentos diferentes.	46
5.17 Varrimento em $2\theta - \omega$ em torno da reflexão 060, em amostras implantadas com diferentes fluências de oxigénio, segundo a direção normal à superfície, com uma energia de 170 keV e, à temperatura ambiente.	47
5.18 Evolução da deformação máxima, segundo a direção normal à superfície, com o valor da fluência.	49
5.19 Evolução das curvas I-V com o aumento da fluência.	50
5.20 Evolução da resistência dos dispositivos e da deformação máxima, segundo a normal à superfície, em função da fluência.	51
5.21 Esquema simplificado do processo de irradiação com protões e com radiação UV.	54
5.22 Teste de fotocondutividade ao ar realizado num dispositivo, contendo uma amostra virgem de MoO ₃ , quando sujeito a ciclos de irradiação UV: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 100 V.	54
5.23 Teste de fotocondutividade ao ar realizado num dispositivo, contendo uma amostra recozida em vácuo a 300 °C durante 30 minutos de MoO ₃ , quando sujeito a ciclos de irradiação UV: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 100 V.	55

5.24	Teste de fotocondutividade em vácuo ($4,6 \times 10^{-5}$ mbar) realizado a um dispositivo, contendo uma amostra de MoO_3 recozida em vácuo a 300°C durante 30 minutos, quando sujeito a ciclos de irradiação com UV: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 10 V.	56
5.25	Curvas I-V durante o teste de iono-condutividade realizado num dispositivo, contendo uma amostra virgem de MoO_3 , quando sujeito a ciclos de irradiação com um feixe de prótons com energia de 2 MeV, sendo a tensão aplicada de 10 V.	61
5.26	Teste de iono-condutividade realizado a um dispositivo, contendo uma amostra de MoO_3 recozida em vácuo a 300°C durante 30 minutos, quando sujeito a ciclos de irradiação com um feixe de prótons com 2 MeV de energia: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 10 V.	63

LISTA DE TABELAS

2.1	Resumo das propriedades físicas da fase α -MoO ₃ ortorrômbica.	4
4.1	Resumo das condições de temperatura, tempo e atmosfera em que se realizaram os processos de recozimento, utilizando o forno de RTA.	23
5.1	Condições experimentais dos testes preliminares de recozimento utilizando o forno de RTA.	32
5.2	Condições experimentais dos processos de recozimento utilizando o forno de RTA.	32
A.1	Resumo dos testes realizados ao longo do trabalho em amostras virgens de cristais laminares de MoO ₃	81
A.2	Resumo dos testes realizados ao longo do trabalho em amostras de cristais laminares de MoO ₃ implantadas com oxigênio.	81
A.3	Resumo dos testes realizados ao longo do trabalho em amostras de cristais laminares de MoO ₃ recozidas. É de notar, que os processos de exfoliação referidos na tabela foram realizados antes da implantação.	82

SIGLAS E ACRÓNIMOS

CTN	Campus Tecnológico e Nuclear.
IST	Instituto Superior Técnico.
LATR	Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação.
MSM	Metal-Semicondutor-Metal.
RTA	Rapid Thermal Annealing (Recozimentos Rápidos).
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter.
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopia Eletrónica de Transmissão).
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Espetroscopia de Fotoeletrões de Ultravioleta).
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espetroscopia de Fotoeletrões de Raios-X).
XRD	X-Ray Diffraction (Difração de Raios-X).

OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO

Este trabalho vem na continuidade da tese de mestrado de Flávia Rocha [1], na qual se efetuou o estudo das propriedades elétricas de estruturas cristalinas de vários óxidos, tendo sido também avaliadas as suas respostas como sensores de radiação.

De entre esses óxidos, o material alvo de estudo neste trabalho, é o trióxido de molibdénio (MoO_3), que tem vindo a suscitar um crescente interesse em diversas aplicações, devido às suas propriedades elétricas e óticas distintas bem como, ao elevado rácio superfície-volume característico de materiais inorgânicos 2D [2].

A presença de lacunas de oxigénio em MoO_3 desempenha um papel bastante importante na determinação das propriedades elétricas do material, o que é demonstrado pelo comportamento semicondutor das fases MoO_x ($2 < x \leq 3$) e o comportamento metálico da fase MoO_2 [3].

Assim, este trabalho teve como principal objetivo compreender se é possível modificar as propriedades elétricas de cristais laminares de MoO_3 de forma reprodutível, através da criação de lacunas de oxigénio e, caso o seja, qual o método mais adequado para o fazer.

Para tal, dispositivos metal-semicondutor-metal contendo amostras recozidas e amostras exfoliadas usando fita-cola foram caracterizados ao nível elétrico, com o intuito de compreender a melhor forma de modificar e controlar as propriedades elétricas dos cristais.

Com o intuito de correlacionar os defeitos criados por implantação com as propriedades elétricas dos cristais, foi também realizada caracterização estrutural usando difração de raios-X em amostras implantadas, seguido da produção e caracterização elétrica de

dispositivos contendo essas amostras.

Após a caracterização e otimização dos dispositivos, este trabalho teve como objetivo final, avaliar a resposta dos melhores dispositivos formados, quando sujeitos a irradiação com radiação ultravioleta (UV) e com prótons, através da variação das propriedades elétricas durante a irradiação.

TRIÓXIDO DE MOLIBDÉNIO - MoO_3

Por forma a conhecer melhor o material em estudo, nesta secção encontra-se uma explicação breve da estrutura cristalina do MoO_3 , bem como um resumo do trabalho que tem vindo a ser desenvolvido com este material.

2.1 Estrutura Cristalina

O trióxido de molibdénio é um semicondutor do tipo-n com um hiato energético compreendido entre 2,8 e 3,2 eV, que pode cristalizar em três estruturas distintas: α - MoO_3 ortorrômbica, β - MoO_3 monoclinica e h - MoO_3 hexagonal, sendo apenas a primeira fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente [4].

A fase α - MoO_3 é constituída por uma célula unitária ortorrômbica, com parâmetros de rede $a = 3,9624 \text{ \AA}$, $b = 13,860 \text{ \AA}$ e $c = 3,6971 \text{ \AA}$ [5], em que cada átomo de molibdénio se encontra rodeado por seis átomos de oxigénio, formando um octaedro de MoO_6 - figura 2.1.

Assim, a estrutura nesta fase é constituída por camadas de octaedros de MoO_6 distorcidos, em que a distância entre os átomos de molibdénio e oxigénio não são iguais, variando entre 1,67 \AA e 2,33 \AA [6] - figura 2.1.

Por outro lado, a natureza das ligações entre os octaedros pertencentes à mesma camada ou a camadas adjacentes também são diferentes, ou seja, segundo a direcção [0 1 0] as ligações são do tipo Van der Waals e, nas direcções [1 0 0] e [0 0 1] as ligações são do tipo covalente [7].

Na tabela 2.1, encontra-se um resumo das principais características do MoO_3 na fase

α - MoO_3 ortorrômbica.

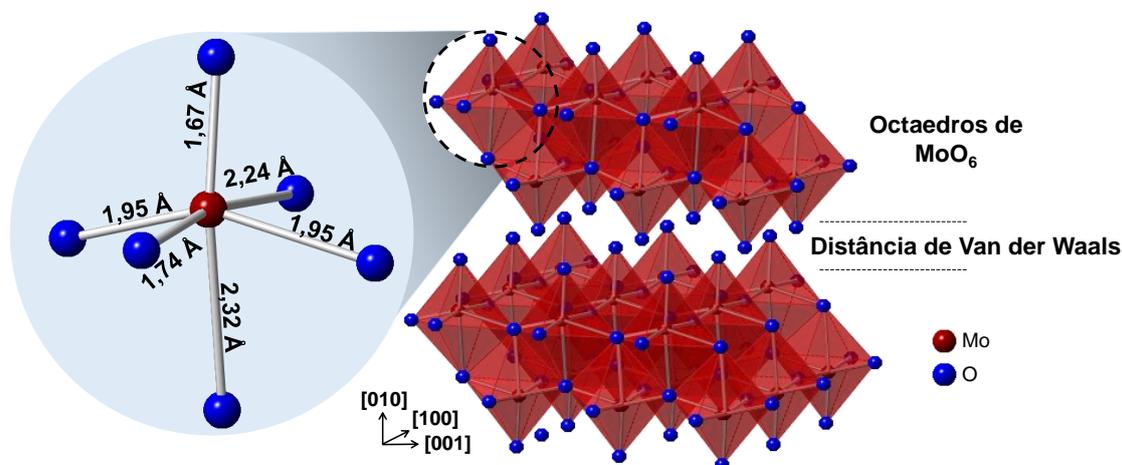


Figura 2.1: Estrutura cristalina em camadas da fase α - MoO_3 e, distâncias entre os átomos de molibdênio e oxigênio que constituem um octaedro de MoO_6 .

Tabela 2.1: Resumo das propriedades físicas da fase α - MoO_3 ortorrômbica.

Propriedade	Valores
Grupo Espacial	$Pbnm$ [6]
Parâmetros de rede a 300 K (Å)	$a = 3,9624$, $b = 13,860$ e $c = 3,6971$ [5]
Densidade (g/cm^3)	4,69 [7, 8]
Temperatura de fusão ($^\circ\text{C}$)	795 [9]
Hiato energético (eV)	2,8 – 3,2 [6]

2.2 Estado da Arte

As características estruturais da fase α - MoO_3 , nomeadamente a anisotropia ao longo das camadas paralelas ao plano (0 1 0), têm vindo a tornar o MoO_3 um potencial material para várias aplicações, tais como: sensores de gás [10], células solares [11], emissão de campo [12], baterias de lítio [13] e, dispositivos fotocromáticos e electrocromáticos [14].

A concentração de defeitos na sub-rede do oxigênio e de impurezas em amostras de MoO_3 , tem vindo a revelar-se um importante fator na determinação das propriedades elétricas e óticas do material uma vez que, estes defeitos criam estados intermédios no interior do hiato energético que podem afetar a condutividade elétrica e os processos de recombinação eletrão-buraco.

Esses defeitos, nomeadamente as lacunas de oxigênio, podem ser introduzidos de duas formas distintas: durante o processo de crescimento através do controlo da temperatura e pressão parcial de oxigênio e, após o crescimento, através de tratamentos térmicos sob

baixas pressões parciais de oxigénio. Para além disso, as condições de crescimento também influenciam a morfologia das amostras [3, 15].

Um exemplo ilustrativo das alterações elétricas e óticas provocadas por lacunas de oxigénio foi relatado por D. Xiang *et al.* [16] que, demonstraram que ao contrário do que acontece no MoO₃ intrínseco, *nanobelts* de MoO₃ recozidos numa atmosfera redutora de hidrogénio, apresentavam não só uma elevada condutividade elétrica bem como, uma elevada resposta como sensor de radiação na zona do visível. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons de ultravioleta (UPS) *in-situ* e, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), revelaram que essas alterações se devem à criação de estados intermédios no interior do hiato energético, resultantes dos diferentes estados de oxidação do Mo presentes no MoO₃ [16].

Assim, a condutividade elétrica do MoO₃ está fortemente relacionada com a presença de lacunas de oxigénio na rede, o que é corroborado pelo comportamento semicondutor das fases MoO_x ($2 < x \leq 3$) e o comportamento metálico da fase MoO₂ [15].

Por outro lado, a cor das amostras também varia consoante o grau de redução do Mo, sendo este fenómeno atribuído à criação de centros de cor resultantes da atração de elétrons livres pelas lacunas de oxigénio, que se comportam como iões positivos [17, 18, 19, 20].

T. G. S. Cruz *et al.* [17] verificaram através de medidas de transmissão que, filmes de MoO₃ depositados em baixo fluxo de oxigénio apresentavam uma banda de absorção centrada em 1,5–1,6 eV, sendo esta a responsável pela cor escura dos filmes. Com o aumento do fluxo de oxigénio durante a deposição, essa banda diminuiu e, conseqüentemente os filmes tornaram-se transparentes. Tais factos, foram atribuídos à presença de lacunas de oxigénio que ao criarem bandas no interior do hiato energético permitem a absorção de comprimentos de onda na região do visível, atribuindo desta forma diferentes cores às amostras [17].

Para além disso, foram também reportadas alterações de cor semelhantes às referidas anteriormente, acompanhadas de alterações na condutividade, em amostras de MoO₃ sujeitas a processos de recozimento em atmosferas com ausência de oxigénio, a exposição a radiação UV, bem como a processos de implantação com azoto [18, 19, 20].

T. H. Fleisch *et al.* [21], demonstraram que processos de redução, por irradiação com radiação UV em atmosferas contendo hidrogénio, não são reversíveis quando as amostras são expostas ao ar, ao contrário do que acontece quando os mesmos processos de redução são realizados em vácuo. Tal facto, revela o papel do hidrogénio na irreversibilidade dos processos de redução.

A introdução de lacunas de oxigénio, revelam ainda melhorias substanciais nas propriedades de armazenamento de energia em baterias com elétrodos de $\alpha\text{-MoO}_3$. H.-S. Kim *et al.* [22], observaram que tais melhorias se devem ao aumento da distância entre as camadas, ligadas por forças de Van der Waals, o que permite uma cinética de armazenamento de carga mais rápida sem alterações estruturais da fase $\alpha\text{-MoO}_3$, durante a inserção e remoção de iões de lítio.

L. Khandare *et al.* [23] demonstraram ainda que *nanorods* de MoO_3 apresentam uma resposta rápida e reprodutível, quando expostos a uma gama de humidade relativa de 11% a 97%, demonstrando assim o potencial do material como sensor de humidade e, a importância dos processos que ocorrem à superfície na determinação das propriedades elétricas do mesmo.

Para além da estrutura e da presença de lacunas de oxigénio, a dopagem de MoO_3 pode alterar as propriedades físicas do material e aumentar o seu potencial para diversas aplicações. O processo de dopagem pode ser realizado *in-situ*, durante o crescimento ou *ex-situ* por implantação iónica.

Um exemplo de alterações nas propriedades físicas por processos de dopagem é dado por H.-Y. Chen *et al.* [11] que, observaram que nanofios e filmes amorfos de MoO_3 apresentavam uma alta transmitância e baixa resistividade quando dopados com índio, o que torna este material um potencial óxido condutor transparente do tipo-p a ser utilizado em aplicações eletrónicas transparentes, ao contrário do que se verifica no MoO_3 intrínseco que possuiu uma elevada mobilidade de buracos, mas alta resistividade elétrica. Filmes amorfos de MoO_3 apresentaram também ótimas propriedades elétricas, para aplicações eletrónicas flexíveis, quando depositados em substratos flexíveis e sujeitos a vários ciclos de dobragem [11].

Por outro lado, a dopagem de *nanobelts* de MoO_3 com Cd, revelou alterações nas respostas de detecção de H_2S , o que foi confirmado por Fotoluminescência, Raman e XPS [10].

Recorrendo a processos de implantação, em cristais laminares e nanoplacas dopados com Er e Eu, seguidos de recozimentos, M. Vila *et al.* [24], obtiveram uma emissão de fotoluminescência forte e estável, à temperatura ambiente, ao contrário do que era normalmente observado. Tal facto, comprova o potencial do material para aplicações optoeletrónicas e revela a viabilidade da implantação iónica como técnica de dopagem.

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Para uma melhor compreensão do trabalho realizado e interpretação dos resultados, é necessário compreender alguns fundamentos teóricos sobre as técnicas utilizadas, bem como, ter uma visão geral dos equipamentos utilizados.

Assim, nesta secção serão abordados temas como caracterização elétrica e estrutural e, processos de modificação de materiais, dentro dos quais existe uma pequena explicação dos equipamentos envolvidos.

3.1 Caracterização Elétrica

Num semicondutor a sobreposição das orbitais atômicas, origina uma banda de valência e uma banda de condução, separadas por um hiato energético. Num semicondutor intrínseco e à temperatura $T = 0K$, a banda de valência encontra-se completamente preenchida, em oposição à banda de condução que se encontra completamente vazia, não possibilitando a condução elétrica. Para temperaturas superiores, os elétrons da banda de valência podem adquirir energia por absorção de fonões, suficiente para ultrapassar o hiato energético e, ocupar os estados disponíveis na banda de condução.

Devido à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, os elétrons existentes na banda de valência podem transitar entre estados energéticos disponíveis no interior dessa banda, criando uma corrente no sentido contrário ao movimento dos elétrons, ou seja, uma corrente equivalente ao movimento de uma partícula de carga positiva. Essa partícula é designada de buraco e possui uma carga elétrica igual, em módulo, à carga do elétron. Assim, existe o aparecimento de duas correntes iguais (elétrons e buracos) mas em direções opostas [25].

Em semicondutores puros, o número de estados energéticos disponíveis na banda de valência é igual ao número de elétrons na banda de condução. No entanto, para semicondutores extrínsecos (dopados) esta igualdade já não se verifica, devido à criação de estados de energia no interior do hiato energético, localizados mais próximo da banda de valência ou da banda de condução consoante se trate de um semicondutor do tipo-p ou tipo-n, respetivamente [25].

Assim, existem dois tipos de portadores de carga livres, elétrons e buracos, que são os responsáveis pelo transporte de corrente e, conseqüentemente pela condutividade elétrica do material.

As alterações na condutividade elétrica dependem de dois fatores importantes, densidade e mobilidade dos portadores que, por sua vez, dependem da temperatura.

A densidade de portadores, num semicondutor intrínseco, é determinada pelo número de elétrons que conseguem passar da banda de valência para a banda de condução, sendo esta determinada pela energia do elétron relativamente ao hiato energético. Num semicondutor extrínseco, a densidade de portadores é superior, devido à existência de estados energéticos no interior do hiato energético. [26]

Relativamente à mobilidade, esta é uma medida da facilidade com que os portadores se deslocam através de um material, que depende do tempo de vida dos portadores e que por sua vez se encontra associado aos diferentes mecanismos de dispersão, nomeadamente dispersão pelas vibrações da rede e pela interação dos portadores com impurezas ionizadas [26].

Por forma a avaliar as alterações da condutividade elétrica nos diferentes dispositivos em estudo, será realizada caracterização elétrica *in-situ* e *ex-situ*, que consiste na medição do valor de corrente que percorre o dispositivo, devido à aplicação de uma diferença de potencial. Ao contrário do que acontece na caracterização elétrica *ex-situ* em que as medidas são realizadas após a exposição do material a processos de modificação, a caracterização elétrica *in-situ* tem a particularidade de ser realizada durante a exposição dos dispositivos a uma fonte de luz ou a um feixe de partículas que, neste caso em particular, será uma fonte de radiação UV e um feixe de prótons. As fontes de excitação utilizadas neste trabalho, atribuem à caracterização elétrica *in-situ* a designação de fotocondutividade e iono-condutividade, cujos princípios físicos associados serão abordados de seguida.

Para além disso, também serão referidos os equipamentos envolvidos nos dois tipos de caracterização.

3.1.1 Fotocondutividade e Fotocondutividade Persistente

O fenómeno de fotocondutividade baseia-se na alteração da condutividade elétrica do dispositivo por irradiação, com radiação eletromagnética.

Este efeito, resulta do aumento da concentração de portadores livres (eletrões e buracos) devido à excitação de eletrões da banda de valência para a banda de condução, por absorção de fotões com energia igual ou superior ao hiato energético.

Em semicondutores extrínsecos, existem impurezas que podem ser ionizadas por absorção de fotões, com energias abaixo do hiato energético, que levam à formação de níveis de energia que podem originar novos canais de recombinação eletrão-buraco, o que torna os processos de alteração da condutividade mais complexos. [26]

Caso a energia dos fotões não seja suficiente para excitar os eletrões dos estados das impurezas ou da banda de valência, para a banda de condução, não se irá verificar nenhuma alteração na condutividade.

Em muitos casos, após se desligar a fonte de excitação, é observado o fenómeno de fotocondutividade persistente onde a concentração de portadores livres criados durante o processo de excitação persiste ao longo do tempo em que o dispositivo não se encontra exposto a nenhuma fonte de radiação, o que impede uma rápida recuperação total da condutividade inicial. Este fenómeno pode ser atribuído a barreiras de potencial macroscópicas (por exemplo em interfaces ou na superfície) ou microscópicas (por exemplo, devido a defeitos), que separam eletrões e buracos impedindo a sua recombinação rápida [27, 28].

Em óxidos semicondutores de baixa dimensão, o efeito de fotocondutividade persistente tem vindo a revelar uma forte dependência com as atmosferas a que os dispositivos se encontram sujeitos durante as medições. Assim, tendo em conta a forte dependência do MoO₃ com os processos que ocorrem à superfície e, o facto de não existir na literatura modelos de fotocondutividade persistentes para o material em estudo, será realizada em seguida uma descrição do modelo de fotocondutividade persistente do ZnO [29, 30], cujas respostas à radiação UV são semelhantes às observadas no MoO₃.

Como o ZnO é normalmente um semiconductor do tipo-n, os eletrões que se encontram na banda de condução podem migrar para a superfície, favorecendo a sua captura por moléculas de oxigénio adsorvidas. A captura de eletrões à superfície do material aumenta a concentração de cargas negativas nessa região, originando uma flexão das bandas crescente com a concentração de moléculas adsorvidas, que determina a condutividade inicial dos nanofios de ZnO - figura 3.1a.

Quando os nanofios de ZnO são irradiados, figura 3.1b, ocorre a formação de pares

elétron-buraco em que, os buracos migram para a superfície devido à diferença de potencial existente recombinando-se com os elétrons capturados pelas moléculas de oxigénio adsorvidas, o que provoca a desadsorção das mesmas.

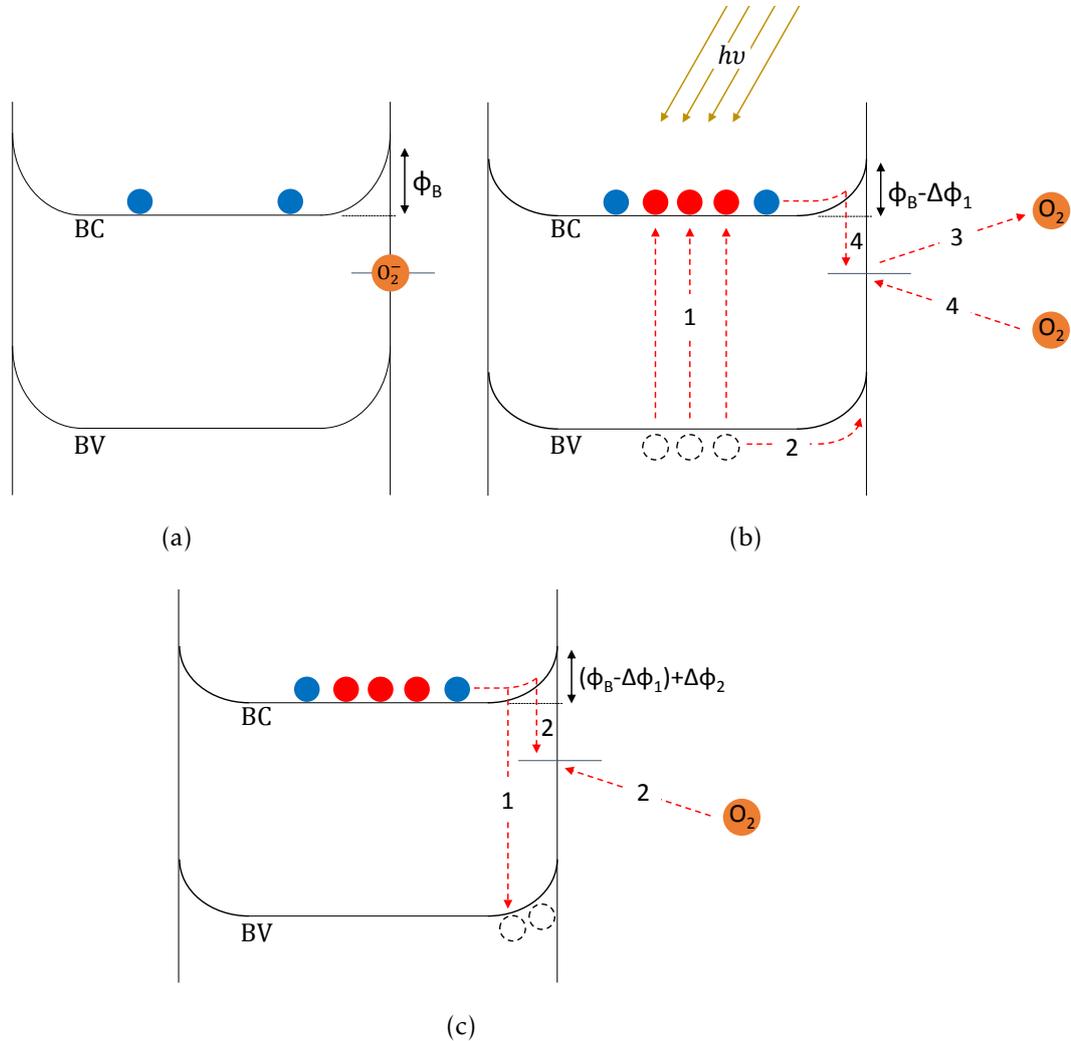


Figura 3.1: Esquemático dos processos envolvidos no fenómeno de fotocondutividade persistente em nanofios ZnO: (a) antes, (b) durante e, (c) depois do processo de irradiação. Os círculos vermelhos e a tracejado simbolizam os elétrons e buracos gerados por irradiação, respetivamente, enquanto que os círculos azuis representam os elétrons livres resultantes das propriedades intrínsecas do material. Os números representados em (b) e (c) indicam a ordem pela qual os processos ocorrem. ϕ_B e $\Delta\phi_1/\Delta\phi_2$ representam o potencial de flexão de banda e as variações desse potencial, respetivamente. Esquemas adaptados de [30].

Este processo de desadsorção irá diminuir a concentração de cargas negativas na superfície, diminuindo desta forma a flexão das bandas e aumentando, conseqüentemente, a condutividade do material.

Com a diminuição do encurvamento das bandas, a migração de elétrons livres para a superfície é favorecida, o que aumenta a probabilidade de reabsorção de moléculas de oxigénio. Assim, processos de adsorção e desadsorção irão persistir ao longo do tempo,

até que, um equilíbrio entre esses dois processos seja estabelecido, o que irá determinar o valor do patamar de saturação da corrente atingido durante a irradiação.

Quando o processo é realizado em vácuo existe um bombeamento contínuo das moléculas desadsorvidas para o exterior da câmara, o que diminui a probabilidade de re-adsorção das mesmas. Assim, quando a fonte de radiação UV é desligada a diminuição do valor da corrente nos nanofios de ZnO está, predominantemente, relacionada com a recombinação de eletrões da banda de condução com os buracos existentes na banda de valência, o que leva a que a corrente estabilize num valor superior ao valor inicial - figura 3.1c.

No momento em que a câmara é colocada à pressão atmosférica, a concentração de moléculas de oxigénio perto da superfície aumenta abruptamente, favorecendo assim os processos de re-adsorção das mesmas, o que leva a uma maior diminuição do valor da corrente.

Para os testes realizados ao ar, o mesmo processo ocorre, à exceção de que a concentração de moléculas de oxigénio na superfície, que envolve o nanofio, se mantém elevada durante todo o processo. Assim, quando a fonte de radiação UV é desligada, as moléculas de oxigénio podem ser facilmente re-adsorvidas, permitindo uma recuperação total do valor da corrente.

3.1.2 Iono-Conduktividade e Iono-Conduktividade Persistente

O fenómeno de iono-conduktividade difere do fenómeno de fotoconduktividade apenas na fonte de excitação que, ao invés de ser uma fonte de radiação eletromagnética é um feixe energético de partículas carregadas.

Durante a irradiação, as partículas carregadas incidentes irão percorrer o material onde sofrerão uma perda gradual da sua energia devido a inúmeras interações com as nuvens eletrónicas e com os núcleos dos átomos do alvo podendo ocorrer a sua paragem numa determinada profundidade, caso a amostra seja suficientemente espessa. Assim, o poder de paragem total, ou seja, a perda de energia por unidade de comprimento atravessado por uma partícula no material alvo é dado pela soma do poder de paragem eletrónico com o poder de paragem nuclear, em que a primeira contribuição predomina face à segunda para altas energias de feixe e/ou para feixes contendo iões leves [31].

É ainda de notar que, consoante o tipo de interação entre a partícula incidente e os átomos do alvo, diferentes alterações ocorrem ao nível do material, ou seja, os átomos do alvo podem sofrer processos de ionização e excitação se, as interações forem de natureza eletrónica e, alterações das suas posições na rede, caso as interações sejam de natureza nuclear. Por outro lado, os átomos deslocados na rede devido a interações nucleares com

os iões incidentes podem colidir com outros átomos provocando também o seu deslocamento. Tal facto, origina uma cascata de colisões da qual resulta uma região altamente desordenada em torno do trajeto dos iões. [31]

Assim, ao contrário do que acontece na fotocondutividade, é necessário ter em conta dois tipos de processos: os processos de geração de pares eletrão-buraco, que alteram a condutividade do material de forma reversível e os processos de criação de defeitos que alteram as propriedades elétricas de forma irreversível.

O fenómeno de iono-condutividade persistente também é observado em óxidos semicondutores, e os processos que lhe dão origem são iguais ao do fenómeno de fotocondutividade persistente, à exceção de que no primeiro fenómeno as alterações na condutividade se devem a processos de transferência de energia entre as partículas carregadas e a rede cristalina e, no segundo processo se deve à absorção de fotões [32].

3.1.3 Procedimento Experimental

A caracterização elétrica *in-situ* e *ex-situ* foi realizada recorrendo a um analisador paramétrico *Agilent B1500A*, que foi inicialmente projetado para a caracterização de dispositivos semicondutores. Este analisador permite obter curvas I-V com uma gama de valores de corrente e tensão de 0,1 fA - 1 A e 0,5 μ V - 200 V, respetivamente.

As medições podem ser realizadas recorrendo no máximo a quatro pontas de prova, que no caso em estudo são pontas de tungsténio com diâmetro de 1 μ m (T20-10) associadas a microposicionadores 3D da *Everbeing* (EB-700-VR), com um deslocamento máximo de 12 mm em todas as direções permitindo-nos assim realizar um ajuste fino na posição das mesmas.

Para a realização dos testes de fotocondutividade foi utilizada uma fonte de luz UV-Vis de alta potência (High Power UV-Vis Fiber Light Source L10290 da *Hamamatsu*) acoplada a uma fibra ótica que, contém incorporada uma lâmpada de deutério e tungsténio-halogéneo, que emitem radiação na zona do ultravioleta (200 nm a 400 nm) e na zona do visível-infravermelho (400 nm a 1600 nm), respetivamente. Assim, através da alternância entre elas é possível obter um espectro de emissão para comprimentos de onda entre os 200 nm e 1600 nm.

De modo a seleccionar apenas um comprimento de onda utilizou-se um monocromador Triax 190 da *Jobin Yvon*.

Para os testes de iono-condutividade foi utilizada a linha da microsonda nuclear do Acelerador de Van de Graaff presente no Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação (LATR) no Campus Tecnológico e Nuclear (CTN) do Instituto Superior Técnico (IST), que permite obter um feixe de protões ou partículas alfa com energia até 2,5 MeV.

A microsonda nuclear permite focar o feixe para uma dimensão de $3 \times 4 \mu\text{m}$ devido à utilização de magnetos quadrupolares, o que garante uma maior precisão no estudo de amostras heterogéneas de pequenas dimensões. Utilizando esta linha é ainda possível utilizar várias técnicas tais como, espectrometria de retrodispersão de Rutherford e espectrometria de emissão de raios-X induzida por partículas.

3.2 Caraterização Estrutural

Para a realização da caraterização estrutural utilizou-se a técnica de difração de raios-X recorrendo ao difractómetro presente no LATR no CTN do IST.

Assim, de forma a compreender melhor o trabalho realizado, serão abordados de seguida, os conceitos físicos inerentes à técnica e uma descrição breve do equipamento utilizado.

3.2.1 Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X permite-nos obter diversas informações sobre a estrutura cristalina e identificar as diferentes fases presentes no material em estudo [33].

Esta técnica baseia-se na dispersão de um feixe de raios-X monocromático por interação com as nuvens eletrónicas que rodeiam os átomos presentes no cristal [34].

Apesar de a dispersão de raios-X ocorrer em todas as direções somente em algumas delas é possível observar tal fenómeno, devido à existência de interferência construtiva entre os raios-X dispersos em planos paralelos consecutivos. Nas restantes direções, os raios dispersos não se encontram em fase, o que leva à existência de fenómenos de interferência destrutiva que provocam o anulamento dos mesmos.

O fenómeno de interferência construtiva só acontece em situações que obedeçam à lei de Bragg - equação (3.1), ou seja, em que a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios ($2d \sin \theta$) seja um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda da radiação incidente (λ), sendo d a distância interplanar [35].

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Assim, apenas as famílias de planos, cuja distância interplanar e orientação relativa ao feixe incidente, obedeçam à lei de Bragg é que participam nos processos de difração da radiação.

Por outro lado, é ainda possível descrever a distância interplanar através dos índices h, k, l , caraterísticos do cristal, sendo a distância interplanar para uma célula unitária ortorrômbica dada pela equação 3.2, onde a, b e c correspondem aos parâmetros de rede

do cristal [36].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Assim, relacionando as equações 3.1 e 3.2 é possível determinar o parâmetro de rede do material.

Na figura 3.2, encontra-se representado o processo de difração de raios-X por um cristal, em que $X - X'$ e $Y - Y'$ representam as frentes de onda da radiação incidente e dispersa, respetivamente.

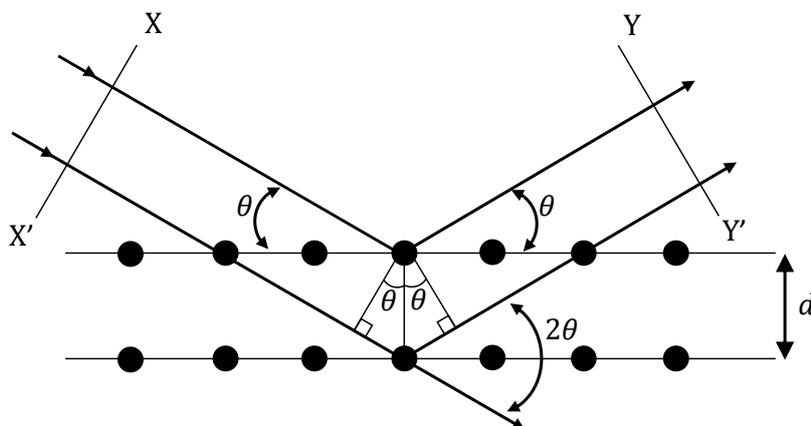


Figura 3.2: Esquemático do fenómeno de difração de raios-X num cristal.

3.2.1.1 Procedimento Experimental

O difratómetro de raios-X, D8 DISCOVER da *Bruker AXS*, utilizado na caracterização estrutural das amostras é um sistema de alta resolução direcionado para o estudo de materiais sólidos cristalinos.

Este sistema é constituído por um tubo de raios-X, cujo espetro de emissão contém as riscas $K_{\alpha_{1,2}}$ (8,04 keV) e K_{β} (8,91 keV) características do ânodo de cobre. Uma vez que, o feixe formado não possui uma direção bem definida, este é inicialmente direcionado para um espelho parabólico de *Göbel* que torna o feixe paralelo. Em seguida, o feixe passa através de um colimador de 0,2 mm e um monocromador com dois cristais de germânio (220) onde é colimado e monocromatizado, respetivamente, originando um feixe de raios-X com uma energia bem definida, correspondente à risca K_{α_1} do cobre (8,047 keV).

O feixe de raios-X com energia bem definida irá ser difratado pelos planos cristalinos da amostra que poderão ser alinhados através de um goniómetro que, confere à amostra 6 graus de liberdade - movimento angular segundo os ângulos (ϕ , ω , χ) e, movimento linear segundo os eixos (x , y , z).

O feixe difratado é colimado por um colimador de 0,1 mm e, posteriormente detetado num detetor de cintilação.

O detetor pode movimentar-se relativamente à amostra mantendo a distância à mesma mas, alterando o ângulo entre o feixe incidente e o detetor (designado de 2θ).

Na figura 3.3 encontra-se um esquema simplificado dos principais componentes do difratómetro utilizado.

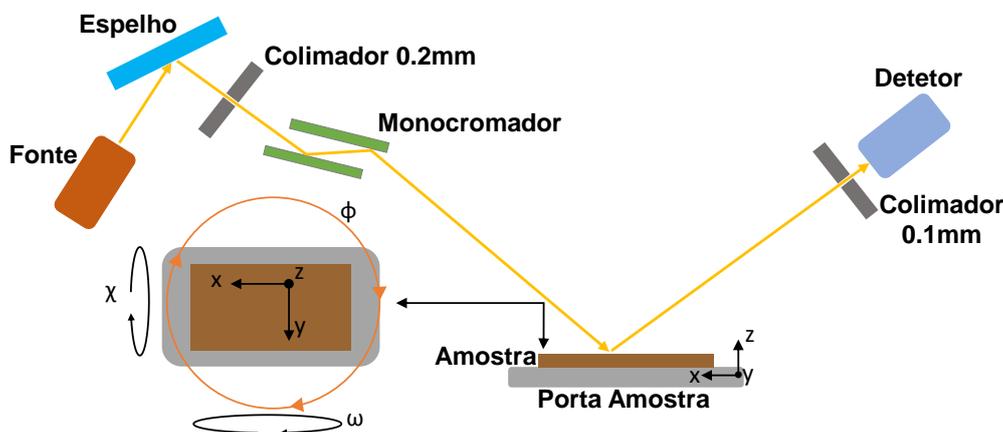


Figura 3.3: Esquema simplificado dos principais componentes do difratómetro de raios-X, presente no CTN.

3.3 Processos de Modificação

Por forma a criar lacunas de oxigénio nas amostras de cristais laminares de MoO_3 , estas foram sujeitas a dois processos distintos, implantação iónica e recozimento. Assim, nesta secção serão apresentados os conceitos teóricos fundamentais da técnica de implantação iónica bem como, uma descrição breve dos equipamentos utilizados em ambos os processos de modificação.

3.3.1 Implantação Iónica

A implantação iónica consiste na introdução de dopantes na estrutura de um material, por bombardeamento do mesmo com um feixe de iões, com uma energia compreendida entre algumas dezenas de eV e MeV. Esta técnica de modificação de materiais permite o controlo da concentração e distribuição em profundidade dos dopantes através do ajuste da fluência e energia dos iões, respetivamente [31].

Para além disso, esta técnica é também utilizada para criar defeitos em zonas e profundidades bem definidas com o intuito de alterar as propriedades intrínsecas do material.

Os processos de interação entre o feixe de iões e os átomos do alvo devem-se essencialmente a processos de interação nuclear e eletrónica, como se encontra descrito em 3.1.2, sendo estes os responsáveis pela paragem dos iões a uma determinada profundidade média.

Assim, para além das alterações estruturais resultantes dos processos de transferência de energia ião-átomo, também existem alterações ao nível da composição por introdução de dopantes, o que leva a alterações nas propriedades físicas (por exemplo, elétricas e óticas) e químicas dos materiais.

No entanto, na maioria dos casos, os danos da implantação alteram as propriedades físicas dos materiais devido não só à criação de defeitos mas, também, à inatividade dos átomos implantados por ocuparem posições intersticiais. Assim, é necessário realizar processos de recozimento que permitam a recuperação dos danos e a ativação dos dopantes [37].

Como neste trabalho, a utilização de processos de implantação teve como principal objetivo criar lacunas de oxigénio, foi necessário selecionar um elemento que minimizasse os efeitos químicos entre os iões implantados e os átomos da rede. Posto isto, o elemento escolhido para realizar os processos de implantação foi o oxigénio.

Assim, foram realizadas simulações Monte Carlo com o programa *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM), de onde se obteve as contribuições do poder de paragem nuclear e eletrónico do MoO_3 em função da energia dos iões de oxigénio - figura 3.4, uma representação de exemplos de trajetórias dos iões implantados com 170 keV e do processo de cascata criado por um ião de oxigénio - figura 3.5 e, a concentração de iões e lacunas de oxigénio em função da profundidade - figura 3.6.

Com base na figura 3.4 é possível observar que para energias inferiores a aproximadamente 0,4 MeV, o poder de paragem nuclear do MoO_3 para iões de oxigénio é predominante face ao poder de paragem eletrónico. Assim, visto que as implantações de oxigénio foram realizadas com uma energia de 170 keV é possível concluir que as interações entre os iões incidentes e os átomos do alvo foram predominantemente interações nucleares.

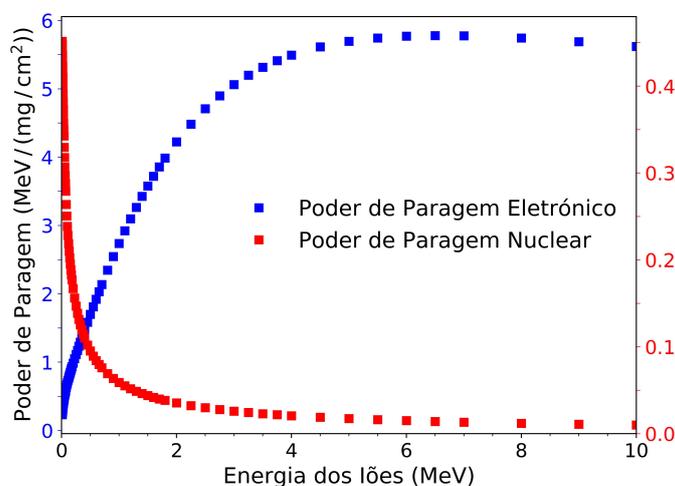


Figura 3.4: Poder de paragem nuclear e eletrónico dos iões de oxigénio em MoO_3 , em função da energia dos mesmos.

Essas interações nucleares entre os iões incidentes e os átomos do alvo podem originar colisões em cascata, que se tornam mais predominantes à medida que o feixe de iões de oxigénio perde a sua energia ao longo da trajetória, como se encontra representado na figura 3.5b, onde é possível observar que os deslocamentos dos átomos de Mo e O são mais frequentes para maiores profundidades de penetração dos iões de oxigénio.

Devido à natureza estatística dos processos de transferência de energia, resultante das diferentes probabilidade dos iões perderem a sua energia por interações com os átomos do alvo, a trajetória dos iões não é linear, como se encontra representado na figura 3.5a.

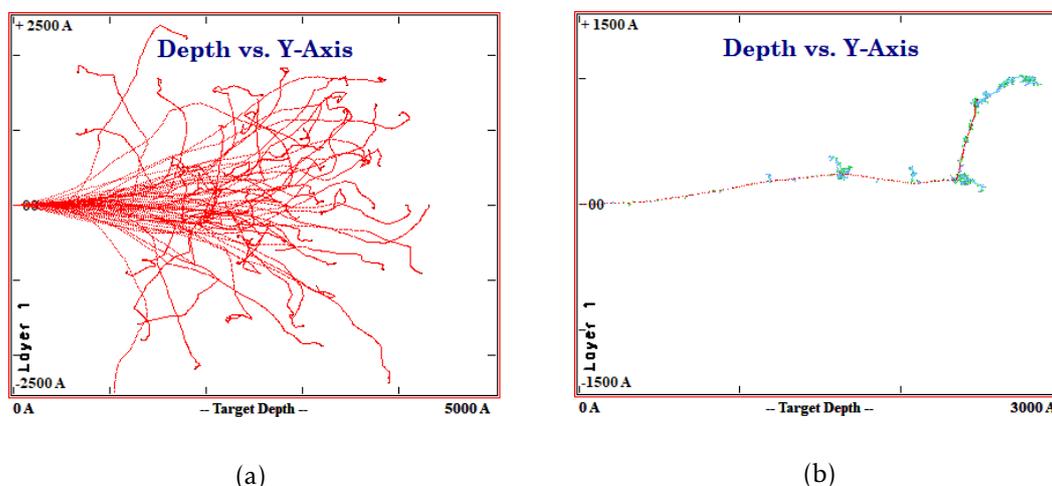


Figura 3.5: Resultado de uma simulação no SRIM utilizando iões de oxigénio com uma energia de 170 keV num alvo de MoO_3 : (a) trajetórias dos iões de oxigénio e, (b) processo de cascata criado por um ião de oxigénio (trajetória representada a vermelho), onde a verde e a azul se encontram representados os deslocamentos dos átomos de Mo e O, respetivamente.

Na figura 3.6a e 3.6b encontra-se uma distribuição da concentração de iões e lacunas de oxigénio em profundidade no MoO_3 , respetivamente, resultante da implantação de iões de oxigénio com uma energia inicial de 170 keV e considerando uma fluência de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Estes valores de concentração foram obtidos com base na distribuição de lacunas e de iões de oxigénio em profundidade calculados pelo SRIM, onde se considerou os valores de energia de deslocamento (*displacement energy*) para os átomos de oxigénio e molibdénio dados pelo mesmo, uma vez que não foram encontrados valores na literatura.

Assim, com base na figura 3.6 é possível concluir que o alcance médio dos iões de oxigénio com uma energia inicial de 170 keV no interior do MoO_3 é de aproximadamente 270 nm sendo, o máximo da concentração de lacunas formadas para uma fluência de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ de, aproximadamente, $2,1 \times 10^{24} \text{ lacunas/cm}^3$.

Para além disso, é possível observar através da figura 3.6b, que a maior concentração de lacunas ocorre para uma profundidade entre 190 nm e 260 nm, aproximadamente.

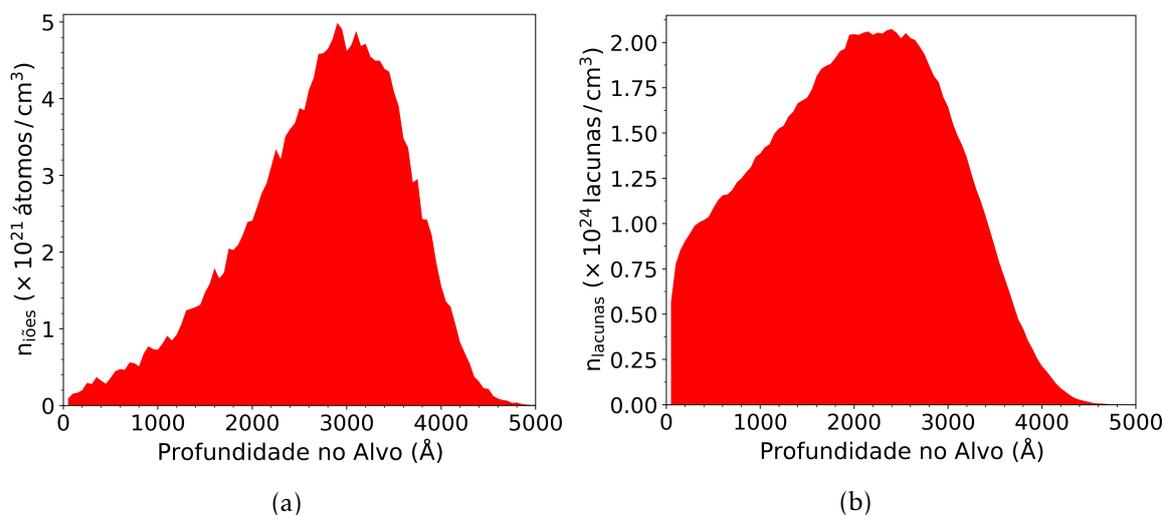


Figura 3.6: (a) Concentração de iões de oxigénio ($n_{\text{iões}}$) e, (b) concentração de lacunas (n_{lacunas}), em função da profundidade num alvo de MoO_3 , para iões de oxigénio com uma energia inicial de 170 keV e uma fluência de $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$.

Por fim, é ainda de realçar que o número total de lacunas formadas em MoO_3 por um feixe de iões de oxigénio, com uma energia de 170 keV, é de 807 lacunas / ião (valor retirado do SRIM), o que revela que o feixe de partículas utilizado neste trabalho é adequado para alterar as propriedades do material através da criação de lacunas de oxigénio.

3.3.1.1 Procedimento Experimental

Para a realização dos processos de implantação utilizou-se o implantador instalado no LATR no CTN do IST.

Este permite implantar de forma controlada e com uma tensão máxima de aceleração de 210 kV, uma área de $20 \times 20 \text{cm}^2$. A gama de temperatura de funcionamento é de 77 K a 1273 K. [38].

O princípio de funcionamento do implantador consiste na ionização de átomos ou moléculas que são extraídos da fonte por um campo eletrostático. Esses iões são posteriormente selecionados consoante a sua relação carga/massa, através de um analisador magnético de 90° . Após o processo de seleção, os iões são novamente acelerados consoante a energia final desejada, sendo na última etapa direcionados e focados para a amostra através da utilização de quadrupolos e dipolos magnéticos, respetivamente.

3.3.2 Recozimento

Os recozimentos em ambiente controlado foram realizados num forno de recozimentos rápidos (RTA), que no caso em estudo é um ANNEALSYS AS-one 100.

Este sistema permite obter uma temperatura máxima de recozimento de 1500°C com

uma rampa máxima de aquecimento de 200°C/s e uma pressão mínima de 10^{-6} Torr. As atmosferas utilizadas durante o processo podem ser de azoto, árgon, ar ou mesmo vácuo.

O aquecimento da câmara é realizado por um conjunto de doze lâmpadas de halogéneo que emitem radiação na zona do infravermelho-visível, sendo o arrefecimento proporcionado pela exposição da amostra às condições ambientais.

O aumento da temperatura da amostra é realizado por dois processos: pela absorção de radiação proveniente das lâmpadas de halogéneo e, por processos de condução entre a amostra e o prato de grafite que serve de suporte à mesma.

O controlo da temperatura é realizado indiretamente através da temperatura do prato de grafite utilizando um termopar do tipo k ou um pirómetro consoante a temperatura de trabalho desejada, ou seja, para temperaturas superiores a 1000°C pode ocorrer dani-ficação do termopar, tendo este que ser substituído pelo pirómetro.

Na figura 3.7, encontra-se representado um esquemático da configuração do forno de RTA utilizado, bem como dos processos de transferência de energia responsáveis pelo aquecimento da amostra.

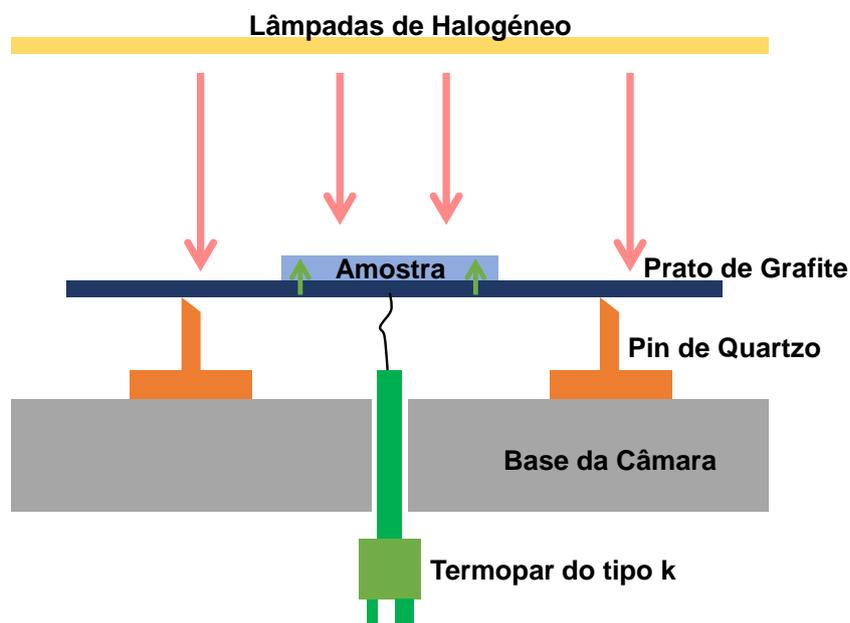


Figura 3.7: Representação esquemática do processo de recozimento no forno de RTA utilizado na realização dos testes, em que as setas vermelhas representam o processo de aquecimento das amostras por absorção de radiação e as setas verdes representam o aquecimento por condução térmica.

PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS E AMOSTRAS

Nesta secção, será realizada uma breve descrição do processo de crescimento dos cristais laminares de MoO_3 utilizados neste trabalho, seguido de um resumo das amostras e processos de modificação realizados nas mesmas. Para além disso, também será realizada uma descrição da configuração dos dispositivos utilizados ao longo do trabalho.

4.1 Processo de Crescimento

As amostras de cristais laminares de MoO_3 utilizadas ao longo deste trabalho e que se encontram presentes na figura 4.1, foram obtidas por um grupo de Física dos Materiais da Universidade *Complutense de Madrid* [7].

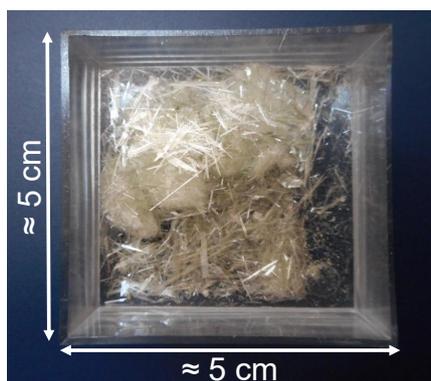


Figura 4.1: Fotografia das amostras de cristais laminares de MoO_3 utilizadas ao longo do trabalho.

Estas amostras foram crescidas por um método de evaporação-solidificação, apresentando dimensões de aproximadamente $2 \times 5 \text{ mm}^2$ e espessuras compreendidas entre 100 nm e $10 \mu\text{m}$.

Durante o processo de crescimento foi utilizado molibdénio em pó como precursor, de onde se obteve uma pastilha com 7 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, através da compressão do pó por uma prensa hidráulica.

Essa pastilha foi colocada no topo de uma barquinha de alumínio que se encontrava no interior de um forno tubular horizontal, estabelecendo-se um fluxo de ar de 2 l/min por uma entrada situada numa das extremidades do forno - figura 4.2.

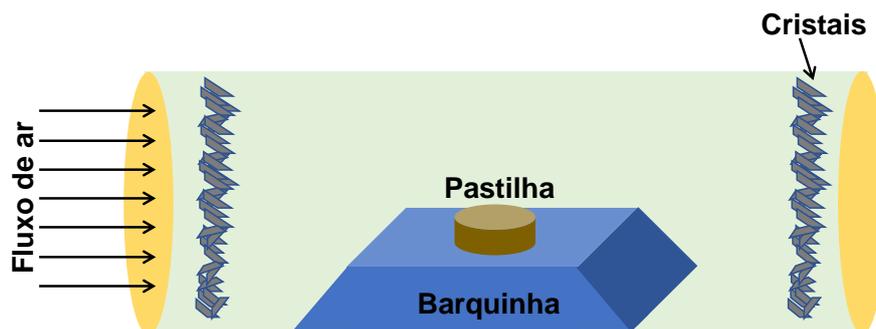


Figura 4.2: Esquema do processo de crescimento dos cristais laminares de trióxido de molibdénio no interior do forno tubular horizontal. Esquema adaptado de [7].

Assim, todo o sistema foi sujeito a um tratamento térmico que apresenta um comportamento em rampa, representado na figura 4.3, permitindo assim a oxidação do Mo por contacto direto com o ar presente no interior do tubo.

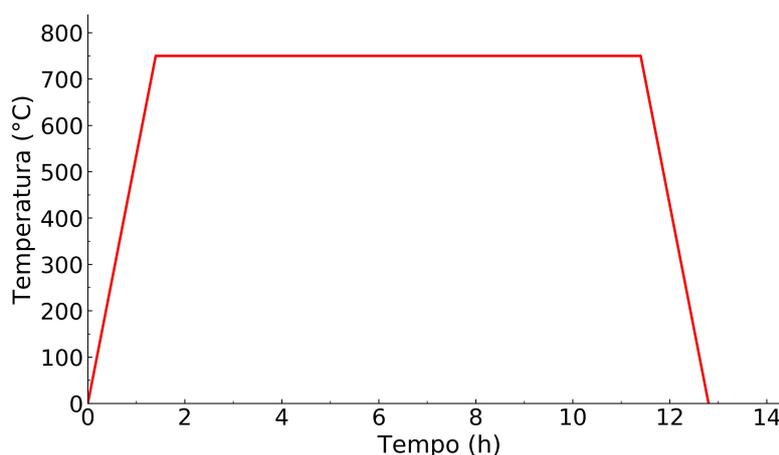


Figura 4.3: Rampa de aquecimento na zona entre a barquinha e a pastilha de Mo, utilizada no tratamento térmico para o crescimento de cristais laminares de MoO₃.

A circulação de ar, no interior do forno tubular, favorece o transporte do material precursor para as extremidades do mesmo onde irá ocorrer o processo de deposição e nucleação, devido ao facto de as extremidades se encontrarem a uma temperatura inferior à da barquinha - figura 4.2.

4.2 Processos de Modificação

Com o intuito de alterar as propriedades elétricas de amostras de cristais laminares de MoO_3 através da criação de lacunas de oxigénio, foram realizados dois processos de modificação, recozimento e implantação iónica, cuja descrição dos equipamentos utilizados se encontra na secção 3.3.

No caso do recozimento, foram realizados vários testes em dois ambientes diferentes, ar e vácuo (1×10^{-4} mbar) para diferentes temperaturas e tempos de recozimento, que se encontram resumidos na tabela 4.1. O tratamento térmico a que as amostras estiveram sujeitas apresentava um comportamento em rampa com um declive de $30^\circ\text{C} / \text{s}$.

Tabela 4.1: Resumo das condições de temperatura, tempo e atmosfera em que se realizaram os processos de recozimento, utilizando o forno de RTA.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (s)			Atmosfera	
	30	1200	1800	Ar	Vácuo
100		×		×	
200	×				×
		×		×	
300	×		×		×
		×		×	
350	×		×		×
360			×		×
370			×		×
380			×		×
390			×		×
400	×		×		×
450	×				×
		×		×	
500	×				×

Relativamente aos processos de implantação iónica, as amostras foram implantadas com diferentes fluências de oxigénio com uma energia de 170 keV, segundo a normal à superfície e à temperatura ambiente. As fluências utilizadas foram: $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

4.3 Configuração dos Dispositivos

Ao longo deste trabalho foi necessário caracterizar a nível eléctrico e estrutural, diferentes amostras de cristais laminares de MoO_3 , sujeitas aos diferentes processos de modificação.

Para tal, foi necessário a criação de dispositivos metal-semicondutor-metal (MSM) - figura 4.4 - para a realização de testes de caracterização eléctrica *in-situ* e *ex-situ*.

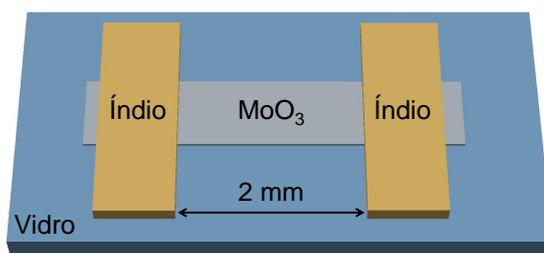


Figura 4.4: Esquema representativo dos dispositivos utilizados para a caracterização elétrica *in-situ* e *ex-situ*.

Como é possível observar na figura 4.4, os dispositivos utilizados são constituídos por três componentes:

- **um substrato de vidro**, que por possuir uma baixa condutividade elétrica permite-nos garantir que a corrente medida provém essencialmente da amostra. Este aspeto é essencial no estudo de amostras virgens de cristais laminares de MoO_3 uma vez que, estas apresentam uma elevada resistividade, muitas vezes não mensurável, com o equipamento disponibilizado.
- **uma amostra de cristais laminares de MoO_3** , que poderá ser virgem ou submetida previamente a tratamentos térmicos, implantação iónica e/ou processos de exfoliação.
- **dois contactos de índio**, que segundo o trabalho realizado por Flávia Rocha [1], revelou ser o material mais adequado entre o alumínio, tungsténio, ouro, prata e estanho. A distância entre os dois contactos é aproximadamente 2 mm, em todos os dispositivos realizados, podendo existir uma variação na largura e espessura dos mesmos.

Os contactos foram depositados sobre a amostra, com o auxílio de uma placa de ferro, que se encontrava a uma temperatura constante de aproximadamente 150°C . Assim, quando o dispositivo é colocado sobre a placa, o índio funde, solidificando posteriormente à temperatura ambiente quando o dispositivo é retirado da mesma.

Para a realização dos testes de caracterização estrutural foram utilizadas diferentes configurações que se encontram de forma detalhada na secção 5.2, uma vez que, estas apenas foram utilizadas numa parte muito específica de todo o trabalho desenvolvido.

4.4 Resumo das Amostras Utilizadas

Ao longo deste trabalho, diferentes amostras virgens foram sujeitas a processos de implantação com oxigénio, recozimentos e/ou processos de exfoliação.

Assim, após cada processo, vários testes de caracterização foram realizados com o intuito de correlacionar as variações nas propriedades elétricas com os tratamentos a que foram sujeitas, onde os resultados obtidos foram subdivididos em três partes distintas:

- **otimização dos dispositivos**, onde é realizada uma comparação entre os resultados obtidos na caracterização elétrica de dispositivos contendo amostras virgens, amostras recozidas e amostras exfoliadas. Assim, dispositivos contendo amostras virgens foram não só caracterizados ao nível elétrico (obtenção de curvas I-V), bem como sujeitos a testes de humidade. Esses testes de humidade consistiram na obtenção de curvas I-V e visualização dos dispositivos ao microscópio ótico, antes e após a exposição dos mesmos a uma atmosfera com um elevado grau de humidade. Amostras virgens foram também recozidas em vácuo para valores de temperatura compreendidos entre 200 a 500 °C durante 30 s e 1800 s, do qual se estimou os limites térmicos para o quais não ocorre danificação da superfície, através da utilização do microscópio ótico e se obteve os melhores tempos e temperaturas para a realização dos testes futuros. Baseado nos resultados obtidos nos recozimentos anteriores, dispositivos contendo amostras recozidas a 300, 350 e 380 °C durante 1800 s foram utilizados em testes de caracterização elétrica, dos quais apenas dispositivos contendo amostras recozidas a 300 °C durante 1800 s foram utilizados em testes de avaliação da influência da aplicação prolongada de tensão na condutividade das amostras, bem como da evolução da condutividade com a exposição ao ar, em vácuo (1×10^{-4} mbar) e numa atmosfera criada por um exsiccador, durante aproximadamente sete dias. Dispositivos contendo amostras exfoliadas e amostras exfoliadas posteriormente recozidas em vácuo a 300 °C durante 1800 s, foram também caracterizados ao nível elétrico, sendo os últimos sujeitos a testes da evolução da condutividade com o tempo de exposição ao ar, vácuo e a uma atmosfera criada pelo exsiccador e, a testes de avaliação da influência da aplicação prolongada de tensão na condutividade elétrica das amostras.
- **efeito da implantação**, em que se realizou a caracterização elétrica e estrutural de amostras implantadas com fluências de oxigénio compreendidas entre 5×10^{12} cm⁻² e 1×10^{17} cm⁻², sendo estes resultados comparados com os obtidos em amostras virgens.
- **teste dos dispositivos durante a irradiação com protões e radiação UV**, onde se avaliou as respostas de dispositivos otimizados, contendo amostras virgens e amostras recozidas em vácuo a 300 °C durante 30 minutos, quando expostos a um feixe de protões com 2 MeV de energia e a radiação UV. Os testes com irradiação UV foram realizados em dois ambientes, ar e vácuo (1×10^{-4} mbar), sendo que no segundo caso apenas foram utilizados dispositivos contendo amostras recozidas nas condições referidas anteriormente.

Uma descrição mais pormenorizada dos testes e processos de modificação realizados em amostras virgens, implantadas e recozidas, encontram-se no apêndice [A](#) nas tabelas [A.1](#), [A.2](#) e [A.3](#), respetivamente.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Esta secção é dividida em três subsecções, nas quais serão apresentados os resultados obtidos nos diferentes testes realizados, bem como uma interpretação dos mesmos. No fim de cada subsecção será também apresentada uma conclusão sobre os resultados obtidos.

5.1 Otimização dos dispositivos

Por forma a otimizar os dispositivos representados na figura 4.4, várias medidas elétricas foram realizadas em dispositivos contendo amostras virgens e amostras recozidas a diferentes temperaturas.

Caraterização elétrica de alguns dispositivos contendo amostras exfoliadas e amostras exfoliadas e, posteriormente recozidas, foi também realizada.

Assim, nesta secção serão apresentados os principais resultados e conclusões resultantes da caraterização elétrica dos dispositivos mencionados anteriormente.

5.1.1 Amostras Virgens

Ao longo dos vários testes realizados, os dispositivos contendo amostras virgens revelaram-se bastante sensíveis à humidade existente no ar, não sendo sempre possível obter dispositivos com um valor de resistividade mensurável, com o equipamento disponibilizado.

Essas alterações das propriedades elétricas de dispositivos contendo amostras virgens, realizados em diferentes momentos, podem estar relacionadas com um processo de competitividade entre a adsorção de moléculas de oxigénio e de água na superfície da amostra,

como se encontra relatado para nanofios de ZnO, quando estes são expostos a atmosferas com diferentes condições de humidade [39].

Assim, podemos sugerir que quando existe uma diminuição do grau de humidade da atmosfera em que as amostras de MoO₃ se encontram, ocorrerá adsorção de moléculas de oxigénio que capturam um eletrão da banda de condução, diminuindo o número de cargas livres, o que se traduz numa diminuição da condutividade elétrica do material para valores não mensuráveis.

Quando o grau de humidade da atmosfera aumenta, as moléculas de oxigénio que se encontram adsorvidas à superfície podem ser substituídas por moléculas de água ocorrendo a libertação dos eletrões capturados. Desta forma, existirá um aumento de cargas livres na amostra, o que pode resultar num aumento da condutividade do dispositivo para valores mensuráveis com o equipamento disponibilizado.

Uma vez que o material em estudo possui um elevado rácio superfície-volume, os processos que ocorrem à superfície constituem um fator importante na determinação das propriedades elétricas, o que nos leva a acreditar que as alterações observadas provêm essencialmente de processos de adsorção. Para além disso, L. Khandare *et al.* [23] avaliaram a resposta de *nanorods* de α -MoO₃ como sensores de humidade onde demonstraram que estes aumentavam a sua condutividade com o aumento da humidade relativa, possuindo respostas rápidas e reprodutíveis. Tal comportamento foi atribuído a processos de adsorção de moléculas de água à superfície, o que se encontra de acordo com as oscilações do valor da condutividade de dispositivos contendo amostras virgens, criados em diferentes momentos.

Com o intuito de compreender melhor o papel da água na determinação da condutividade de dispositivos contendo amostras virgens, foram realizados alguns testes, em que estes dispositivos foram expostos a atmosferas com elevados graus de humidade durante aproximadamente três dias. Para a obtenção de atmosferas húmidas utilizou-se um recipiente fechado com água à temperatura ambiente, onde o dispositivo foi colocado no seu interior de forma a não existir um contacto direto entre o mesmo e a água. Antes e após a exposição foram obtidas curvas I-V e imagens microscópicas, cujos resultados se encontram na figura 5.1.

Observando a curva I-V inicial do dispositivo - figura 5.1a - é possível verificar que o contacto formado é do tipo óhmico, em que os valores de corrente medidos se encontram na ordem das centenas dos nanoampères.

Quando o dispositivo da figura 5.1a foi submetido durante três dias, a uma atmosfera com um elevado grau de humidade, obteve-se os resultados representados na figura 5.1b, onde é possível observar alterações ao nível elétrico e morfológico do dispositivo.

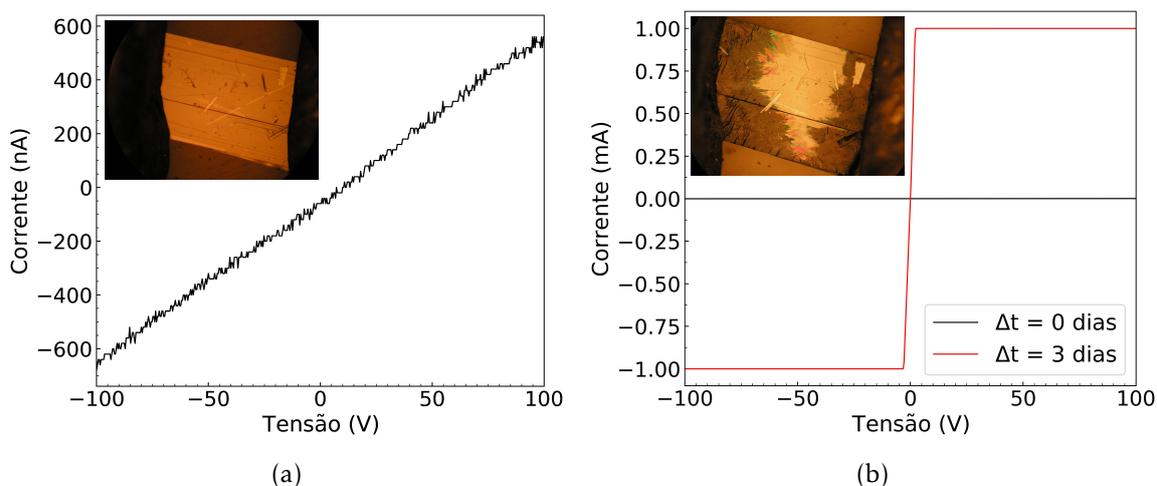


Figura 5.1: Medidas elétricas e imagens obtidas por microscopia ótica com a objetiva de 10x, realizadas num dispositivo contendo uma amostra virgem de cristais laminares de MoO_3 : (a) antes de ser sujeito a qualquer atmosfera e, (b) comparação das curvas I-V antes e após a exposição a uma atmosfera com um elevado grau de humidade, durante um período de tempo Δt . Uma imagem microscópica do dispositivo após a exposição também se encontra representada.

Com base na figura 5.1b é possível concluir que, após a exposição do dispositivo a uma atmosfera com um elevado grau de humidade, ocorreu um aumento do valor da corrente de aproximadamente seis ordens de grandeza, acompanhado de uma alteração de cor.

Semelhantes alterações foram observadas em filmes de MoO_3 onde se verificaram alterações na cor dos mesmos consoante o grau de redução do Mo [17, 18, 19, 21], ou seja, filmes em que o Mo se encontra completamente oxidado são transparentes, tornando-se opacos com o aumento do grau de redução do Mo. Tais comportamentos são atribuídos à criação de centros de cor (*colour centres*) que consistem em eletrões localizados em lacunas de oxigénio, que ao originarem bandas no interior do hiato energético permitem a absorção de determinados comprimentos de onda na região do visível atribuindo, desta forma, uma cor ao filme.

S. K. Deb *et al.* [19] verificaram ainda que a formação de centros de cor se encontra relacionada com um aumento da condutividade elétrica, o que está de acordo com os resultados observados.

Assim, é possível concluir que quando o dispositivo é exposto a uma atmosfera com um elevado grau de humidade, as moléculas de água podem criar lacunas de oxigénio, que levam não só à criação de centros de cor, que pode resultar num escurecimento da amostra mas, também a um aumento significativo na condutividade elétrica do dispositivo - figura 5.1b.

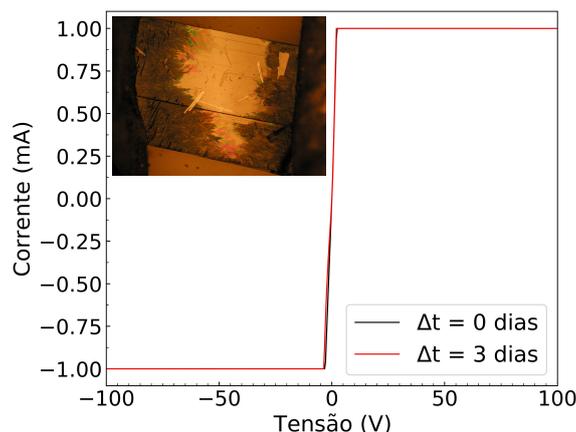


Figura 5.2: Comparação das curvas I-V antes e após a exposição a uma atmosfera com um baixo grau de humidade, durante um período de tempo Δt , do dispositivo presente na figura 5.1b. Uma imagem após esse processo, obtida por microscopia ótica com a objetiva de 10x, também se encontra representada.

O processo químico exato ainda não é conhecido, no entanto, é de notar que a alteração de cor das amostras ocorre inicialmente junto dos contactos, expandido ao longo do tempo para o resto da amostra, sem que se verifique danificação dos mesmos. Uma vez que a criação de centros de cor, referidos na literatura, ocorrem normalmente a temperaturas superiores [18, 19], esse comportamento sugere que os contactos de índio podem funcionar como catalisadores da reação entre o vapor de água e o MoO_3 , favorecendo os processos de criação de lacunas à temperatura ambiente. No entanto, é necessário a realização de mais testes que confirmem a criação de lacunas de oxigénio durante a exposição do dispositivo a um elevado grau de humidade, tais como, XPS que permite a determinação dos estados de oxidação do Mo presentes na amostra.

De modo a tentar perceber se o processo de alteração de condutividade observado é um processo reversível, o dispositivo presente na figura 5.1 e, que se encontrava numa atmosfera com um elevado grau de humidade foi colocado, durante 3 dias, numa atmosfera com um baixo grau de humidade, através da utilização de um exsiccador contendo sílica-gel.

Os resultados obtidos encontram-se presentes na figura 5.2, onde é possível observar que, após 3 dias num ambiente com um baixo grau de humidade, não se verificou nenhuma alteração na condutividade do dispositivo nem na cor da amostra, o que revela a irreversibilidade do processo à temperatura ambiente.

Segundo A. T. Martín-Luengo *et al.* [40], um minuto de submersão de filmes ultra-finos de MoO_3 em água provoca a dissolução completa do MoO_3 , o que sugere que moléculas de água na superfície das amostras podem provocar alterações irreversíveis nas mesmas, o que impede a recuperação das lacunas criadas.

Por fim, o mesmo tipo de teste foi realizado pela ordem inversa, ou seja, os dispositivos foram inicialmente expostos a uma atmosfera com um baixo grau de humidade seguido, do mesmo período de tempo numa atmosfera com um alto grau de humidade. Os resultados obtidos, após a exposição a uma atmosfera com um baixo grau de humidade, não são conclusivos, onde em alguns casos a condutividade se manteve inalterada e, em outros casos se verificou uma diminuição da mesma. Tais resultados, podem estar relacionados com a semelhança das condições da atmosfera presente no laboratório face às condições criadas pelo exsiccador, o que torna as alterações pouco significativas ou mesmo inexistentes.

No entanto, é importante referir que quando esses dispositivos são expostos à segunda atmosfera, os processos de alteração de condutividade e de cor são iguais aos verificados anteriormente, o que revela a importância da humidade nas alterações das propriedades elétricas dos dispositivos.

Com base em todos os aspetos referidos anteriormente, é possível distinguir dois processos distintos: os processos de adsorção de moléculas de água e de oxigénio à superfície da amostra, que permitem explicar os diferentes valores de condutividade dos dispositivos formados em diferentes momentos e, os processos de criação de centros de cor, que permitem compreender as alterações da condutividade e alteração de cor em dispositivos expostos a elevados graus de humidade.

Assim, tendo em conta a elevada sensibilidade das amostras às variações de humidade, é possível concluir que a utilização de amostras virgens não é a mais adequada para a realização de testes como fotocondutividade e iono-condutividade, uma vez que as propriedades elétricas dos dispositivos estão fortemente relacionadas com as condições de humidade presentes durante a realização dos testes.

Para além disso, nas condições presentes no laboratório (sala com ar condicionado), a maior parte das amostras virgens são muito resistivas, o que não permite a sua caracterização elétrica com o equipamento disponibilizado.

5.1.2 Amostras Recozidas

Com o intuito de obter dispositivos mais condutores e estáveis, realizaram-se vários testes preliminares de recozimento, nas condições presentes na tabela 5.1, para não só estimar os limites térmicos nos quais ocorre uma danificação da amostra, mas também para obter os melhores parâmetros (tempo e temperatura de recozimento), de modo a facilitar a realização de testes futuros.

Com base nos resultados obtidos nos testes preliminares, foi possível observar que para temperaturas superiores a 450°C com um tempo de recozimento de 30 s e, para temperaturas superiores a 380°C com um tempo de recozimento de 1800 s, ocorreu

Tabela 5.1: Condições experimentais dos testes preliminares de recozimento utilizando o forno de RTA.

Pressão (mbar)	1×10^{-4}
Rampa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	30
Tempo (segundos)	30/1800
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	200/300/350/360/370/380/390/450/500

danificação das amostras ao nível microscópico. Essa diferença no limite máximo de temperatura suportada pela amostra, para diferentes tempos de recozimento, pode estar relacionada com o facto de a amostra atingir, ou não, o equilíbrio térmico durante o recozimento ou, pelo simples facto de um tempo de 30 s não ser suficiente para modificar a morfologia do material de forma visível. No entanto, é necessário ter em conta que a temperatura medida pelo termopar não corresponde à temperatura real da amostra, mas sim à temperatura do prato de grafite sobre o qual a amostra é colocada.

Por forma a atenuar esse efeito, optou-se por realizar os recozimentos seguintes com o maior tempo, de modo a uniformizar a temperatura do sistema e assegurar a reprodutibilidade dos processos.

Durante o processo de recozimento foi também observada uma danificação dos contactos de índio devido à evaporação do mesmo, de onde se concluiu que os contactos só poderão ser realizados após o recozimento. Assim, as amostras passaram a ser recozidas entre dois substratos de óxido de silício, sendo os contactos realizados posteriormente.

Posto tudo isto, optou-se por realizar novos recozimentos nas condições presentes na tabela 5.2 cujos resultados se encontram na figura 5.3, onde é de realçar que cada curva I-V representada corresponde a um dispositivo diferente.

Tabela 5.2: Condições experimentais dos processos de recozimento utilizando o forno de RTA.

Pressão (mbar)	1×10^{-4}
Rampa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	30
Tempo (segundos)	1800
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	300/350/380

Com base na figura 5.3 é possível verificar que existe um aumento de cerca de três ordens de grandeza na condutividade quando as amostras são recozidas. No entanto, na gama de 300°C até 380°C , esse aumento não revela ser influenciado pela temperatura ao qual o processo de recozimento ocorre.

Apesar de não se verificar nenhuma relação entre a condutividade e a temperatura de recozimento, é possível garantir que independentemente das propriedades elétricas iniciais das amostras virgens ocorre, durante o recozimento, um aumento da condutividade

para a mesma ordem de grandeza.

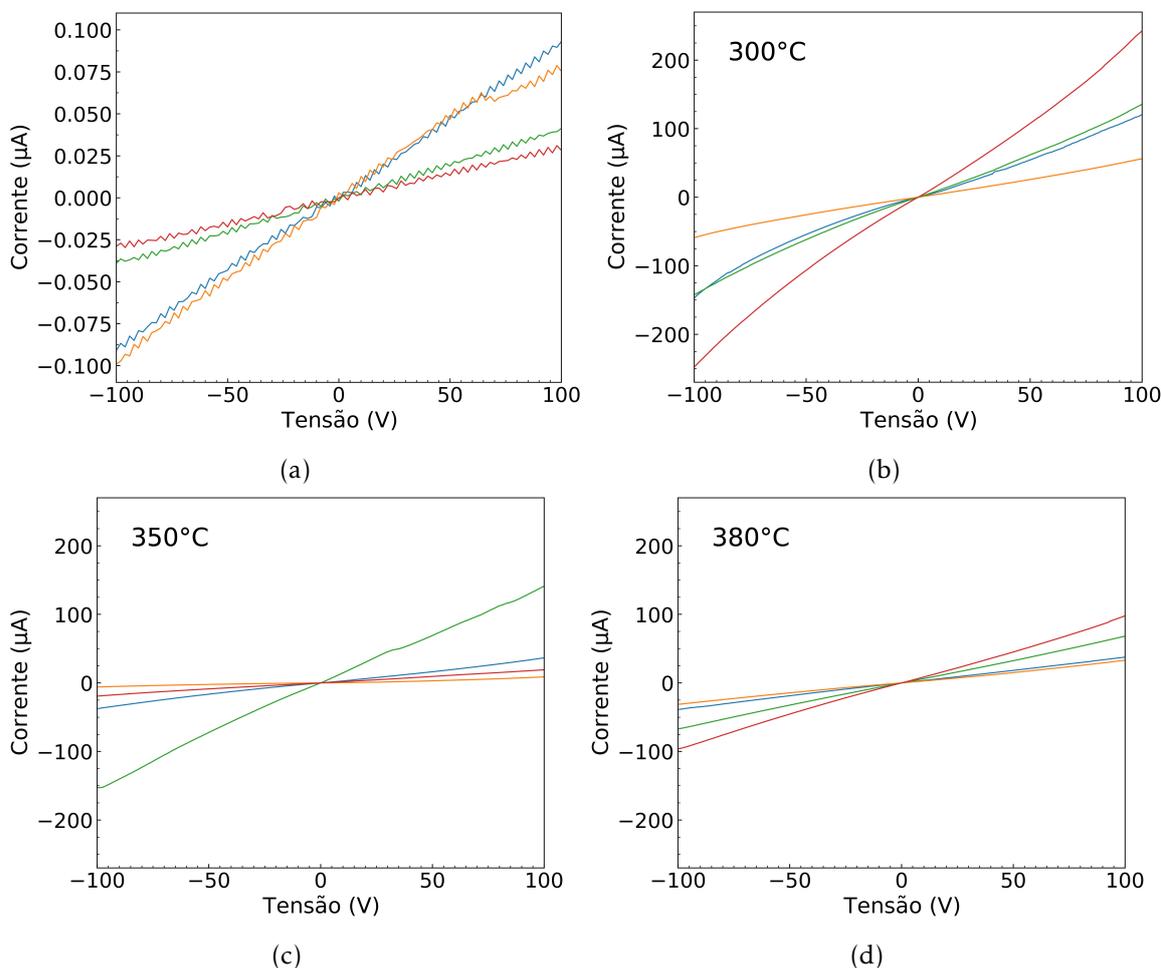


Figura 5.3: Curvas I-V obtidas para diferentes dispositivos contendo amostras virgens (a) e, amostras recozidas em vácuo a 300 °C (b), 350 °C (c) e 380 °C (d) durante 30 minutos.

Essas alterações não são observadas quando os mesmos recozimentos são realizados ao ar, onde se verifica que as amostras após esse processo permanecem com uma condutividade tão baixa, que não é possível medir com o equipamento disponibilizado.

Assim, é possível concluir que, à semelhança do que acontece quando o MoO_3 é crescido em atmosferas com baixa pressão parcial de oxigênio [15], recozimentos em vácuo podem originar a criação de lacunas de oxigênio nos cristais de MoO_3 , que aumentam a concentração de portadores livres (elétrões) e, conseqüentemente a condutividade dos dispositivos. Essa relação entre o aumento da condutividade e a formação de lacunas de oxigênio, é ainda observada em *nanobelts* de MoO_3 quando estes são recozidos em uma atmosfera redutora de hidrogênio, onde se verifica a existência de uma relação direta entre estes dois processos [16].

No entanto, o aumento da condutividade após o recozimento em vácuo, revelou não

ser um processo irreversível quando as amostras ficam expostas ao ar, como se encontra representado na figura 5.4, onde se observa a evolução da curva I-V de um dispositivo, ao longo de aproximadamente sete dias (164 horas) de exposição ao ar.

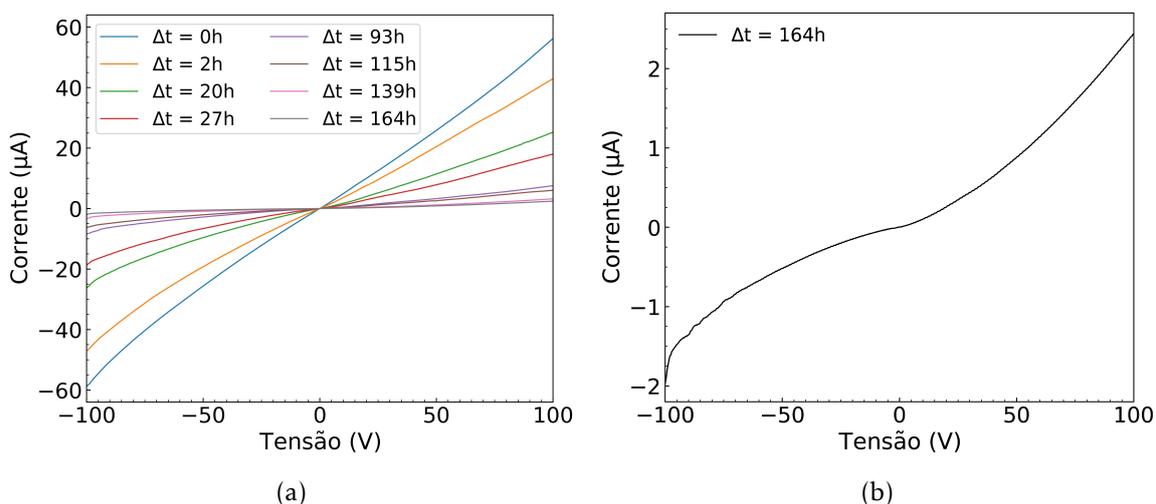


Figura 5.4: (a) Evolução da curva I-V com o tempo de exposição ao ar (Δt), para um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300°C durante 30 minutos. (b) Pormenorização da curva I-V obtida após um tempo de exposição de 164 h ($\Delta t = 164\text{ h}$).

Com base na figura 5.4a é possível verificar que a condutividade diminui de uma forma mais acentuada nas primeiras 93 horas, mantendo-se praticamente inalterada no restante tempo para valores de corrente na ordem dos microampères - figura 5.4b - que são bastante superiores aos valores de corrente obtidos em amostras virgens, que se encontram na ordem dos nanoampères - figura 5.3a.

De forma a tentar compreender melhor os processos envolvidos nessa diminuição da condutividade, colocaram-se dois dispositivos contendo amostras recozidas nas mesmas condições, em dois locais diferentes: um ao ar e o outro numa câmara de vácuo a uma pressão na ordem dos 10^{-4} mbar. Após os mesmos períodos de tempo, foi obtida a curva I-V característica de cada dispositivo, cujos os resultados se encontram na figura 5.5.

Assim, é possível observar para o dispositivo exposto ao ar - figura 5.5a - uma diminuição da condutividade com o tempo, que é mais significativa nas primeiras 21 horas. Relativamente ao dispositivo colocado dentro da câmara de vácuo - figura 5.5b - não se verificou nenhuma alteração significativa da condutividade. Este comportamento sugere que ocorrem processos de adsorção à superfície, quando os dispositivos se encontram expostos ao ar, que provocam uma diminuição da condutividade dos mesmos.

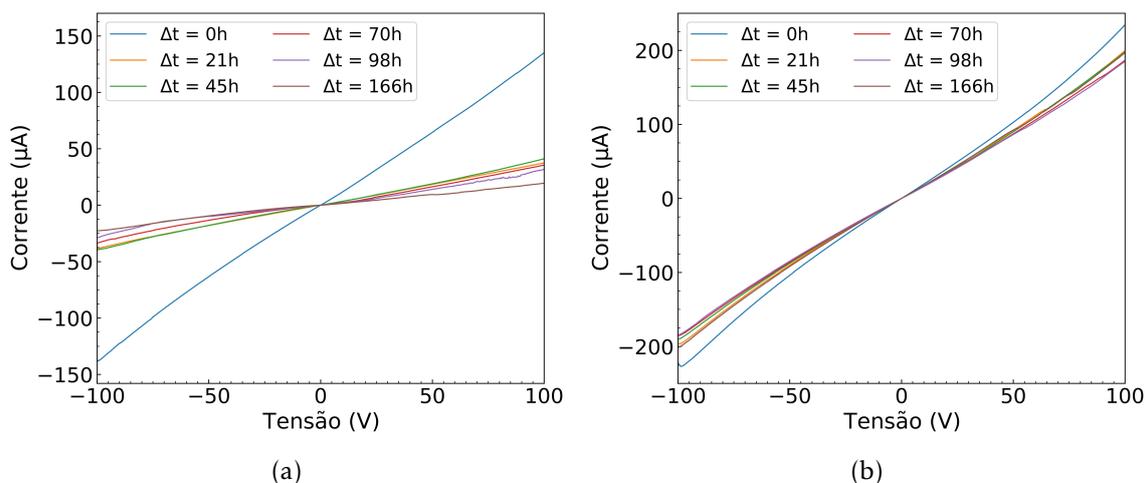


Figura 5.5: Evolução das curvas I-V ao longo do tempo (Δt) de dois dispositivos diferentes contendo amostras recozidas em vácuo a 300°C durante 30 minutos e, que permaneceram ao ar (a) e em vácuo (b).

Por outro lado, o facto de a condutividade do dispositivo após 166 horas de exposição ao ar, permanecer na mesma ordem de grandeza, pode significar que a criação de lacunas de oxigénio durante o recozimento, não ocorre apenas ao nível da superfície mas, também em volume.

Por fim, quando se colocou um terceiro dispositivo num exsiccador, atmosfera com um baixo grau de humidade, o comportamento observado - figura 5.6 - é semelhante ao comportamento de um dispositivo exposto ao ar.

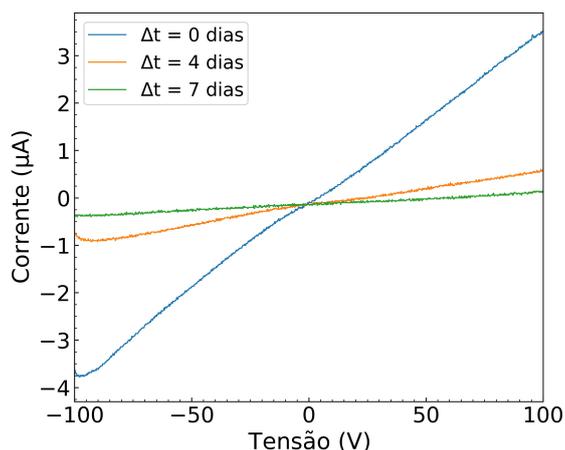


Figura 5.6: Evolução da curva I-V com o tempo (Δt) de permanência no exsiccador, de um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300°C durante 30 minutos.

Assim, tendo por base os resultados presentes em 5.1.1, é possível concluir que a diminuição da condutividade com o tempo, poderá estar fortemente relacionada com a adsorção de moléculas de oxigénio à superfície, o que explicaria a diminuição da condutividade dos dispositivos que permaneceram ao ar e no exsiccador e, a ausência de alterações

na condutividade nos dispositivos que permaneceram em vácuo. No entanto, não podemos excluir a hipótese de as lacunas de oxigénio criadas durante o recozimento em vácuo, recuperarem em ar e à temperatura ambiente, mas não em vácuo.

Por outro lado, durante o recozimento em ar pode não existir a formação de lacunas de oxigénio, o que mantém a condutividade das amostras baixa e inalterada.

Por último, realizaram-se alguns testes em dispositivos contendo amostras recozidas a 300°C durante 30 minutos, com o intuito de perceber se a aplicação prolongada de tensão nos dispositivos influencia as propriedades elétricas dos mesmos, podendo ser essa uma das causas para as alterações observadas anteriormente.

Os testes consistiram na obtenção contínua de um elevado número de curvas I-V no mesmo dispositivo, sem que ocorra alterações na montagem experimental. Um exemplo representativo dos resultados obtidos encontra-se na figura 5.7, onde é possível observar uma diminuição da condutividade com o número de curvas I-V obtidas.

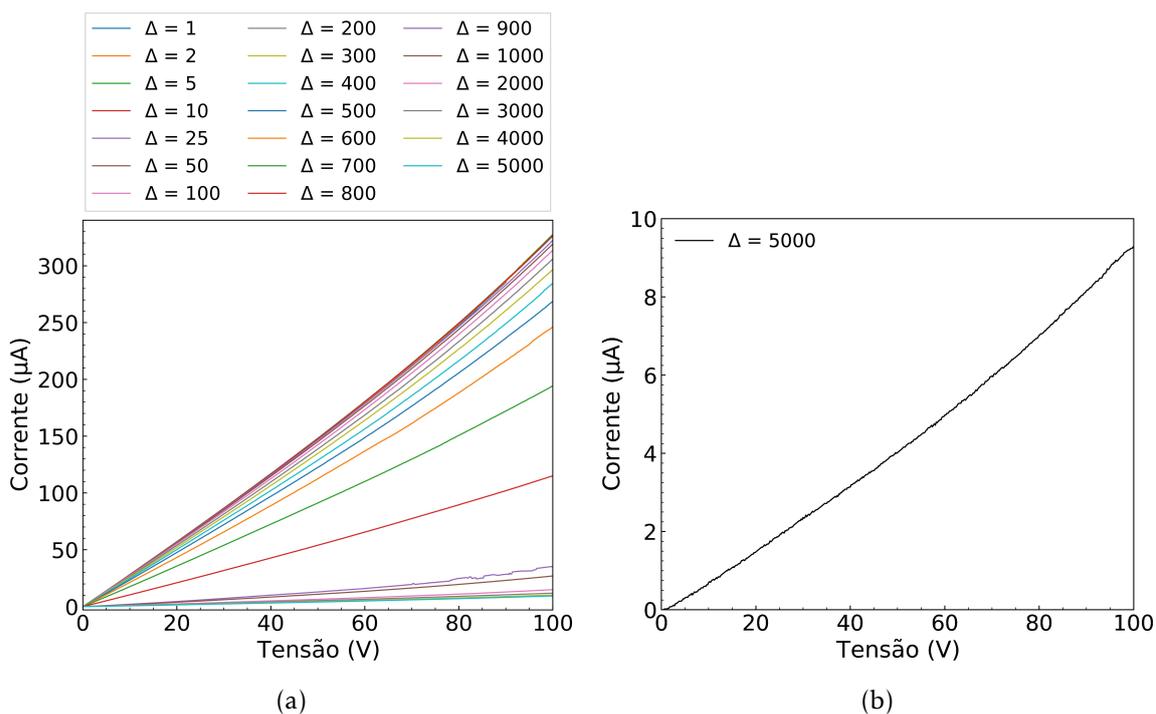


Figura 5.7: (a) Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300°C, durante 30 minutos. (b) Pormenorização da última curva I-V obtida e representada em (a).

No entanto, a diminuição da condutividade ocorre de forma gradual, permitindo-nos realizar pelo menos 500 medições sem que ocorra uma alteração significativa nas propriedades elétricas dos dispositivos, como é possível observar na figura 5.8, onde se encontra presente a evolução das curvas I-V ao longo de 500 medições, para um novo dispositivo.

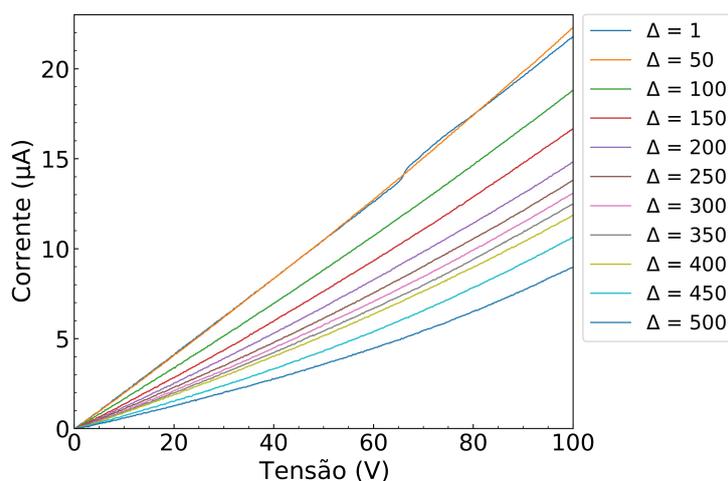


Figura 5.8: Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra recozida em vácuo a 300 °C, durante 30 minutos.

Assim, é possível afirmar que a aplicação de tensão durante a obtenção das curvas I-V não é o processo predominante nas alterações da condutividade, que se têm vindo a observar.

5.1.3 Amostras Exfoliadas

Por forma a tentar obter mais informações sobre o papel da superfície, nas propriedades elétricas das amostras, realizaram-se alguns processos de exfoliação em amostras virgens usando fita-cola, o que permitiu obter superfícies mais limpas para a deposição dos contactos de índio.

Como resultado da caracterização elétrica de vários dispositivos contendo essas amostras, obteve-se a figura 5.9, onde é possível concluir que a condutividade dos dispositivos se encontra na mesma ordem de grandeza da condutividade apresentada pelos dispositivos contendo amostras virgens não exfoliadas.

Quando amostras virgens foram exfoliadas e posteriormente recozidas a uma temperatura de 300 °C durante 30 minutos, as curvas I-V obtidas revelaram que a condutividade dos dispositivos aumentou aproximadamente três ordens de grandeza, como se encontra representado na figura 5.10a.

Para dispositivos colocados em diferentes ambientes (ar, vácuo e exsiccador) foi possível verificar uma diminuição da condutividade dos dispositivos que permaneceram ao ar (figura 5.10b) e no exsiccador (figura 5.10d), sendo que nos dispositivos que permaneceram em vácuo (na ordem dos 10^{-4} mbar) a condutividade manteve-se inalterada (figura 5.10c).

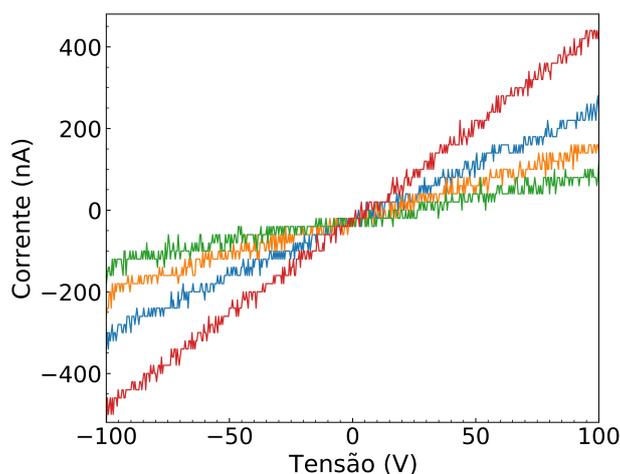


Figura 5.9: Curvas I-V correspondentes a dispositivos diferentes, contendo amostras virgens exfoliadas.

Tais comportamentos, são bastante semelhantes aos observados para amostras virgens sem exfoliação, à exceção do comportamento dos dispositivos ao ar, em que a condutividade diminuiu de uma forma menos acentuada em dispositivos contendo amostras exfoliadas.

No entanto, visto que o comportamento dos dispositivos revelou ser influenciado pelas condições de humidade do meio envolvente, essa diferença de comportamento pode estar relacionada com diferentes graus de humidade do ar, durante os estudos realizados.

Para terminar, foram ainda realizados estudos em dispositivos contendo amostras exfoliadas e recozidas a 300 °C durante 30 minutos, de modo a perceber se existe alguma alteração na condutividade dos mesmos, resultante da aplicação prolongada de tensão.

Assim, o teste realizado é igual ao referido em 5.1.2, onde se obteve curvas I-V de forma contínua no mesmo dispositivo.

Os resultados obtidos encontram-se na figura 5.11, onde é possível verificar um comportamento semelhante aos dispositivos contendo amostras não exfoliadas, em que ocorre uma diminuição gradual na condutividade.

No entanto, é possível afirmar uma vez mais que a alteração da condutividade só se torna significativa após a obtenção de mais do que 500 curvas I-V, o que é confirmado pela figura 5.12, que representa o comportamento das curvas I-V característica de um outro dispositivo.

Com base em todos os resultados apresentados anteriormente, é possível concluir que a utilização de amostras exfoliadas não revela nenhuma vantagem relativamente às amostras não exfoliadas, não sendo por isso utilizadas em testes futuros.

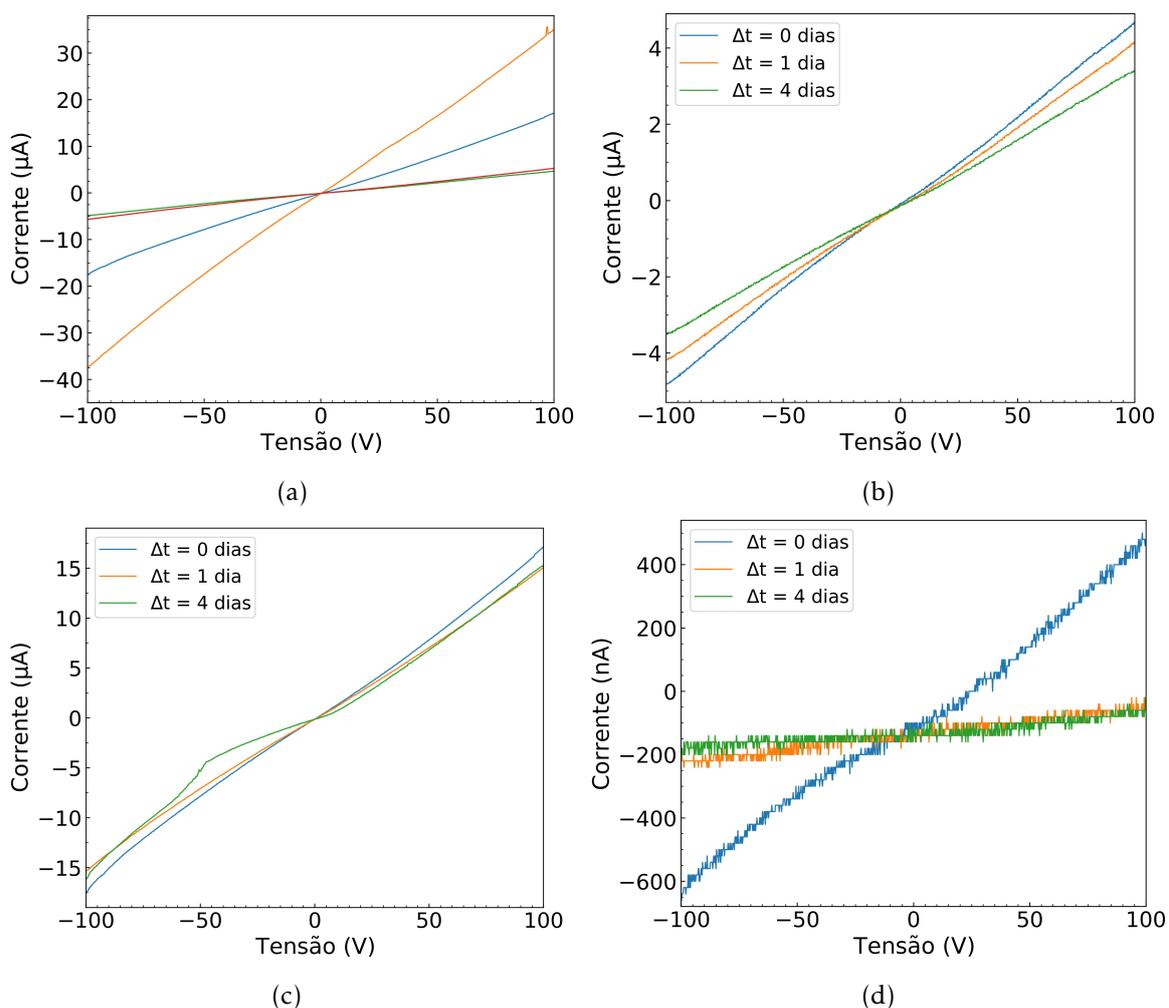


Figura 5.10: (a) Curvas I-V de diferentes dispositivos contendo amostras exfoliadas e recozidas posteriormente em vácuo a uma temperatura de 300°C durante 30 minutos. (b), (c) e (d) Evolução das curvas I-V durante a permanência em ar, vácuo e num exsiccador, respectivamente, de dispositivos contendo o mesmo tipo de amostras.

Para além disso, a ausência de alterações na condutividade quando as amostras virgens são exfoliadas, pode sugerir que a condutividade intrínseca do material é baixa, o que impede a compreensão dos efeitos de espécies adsorvidas na superfície das mesmas quando permanecem em ambiente de laboratório, uma vez que, geralmente não se consegue caracterizar amostras virgens com o equipamento disponibilizado.

Por fim, é importante realçar que a realização de processos de exfoliação em amostras tão frágeis como as utilizadas ao longo deste trabalho, pode provocar danos nas mesmas, tornando os efeitos da exfoliação menos relevantes.

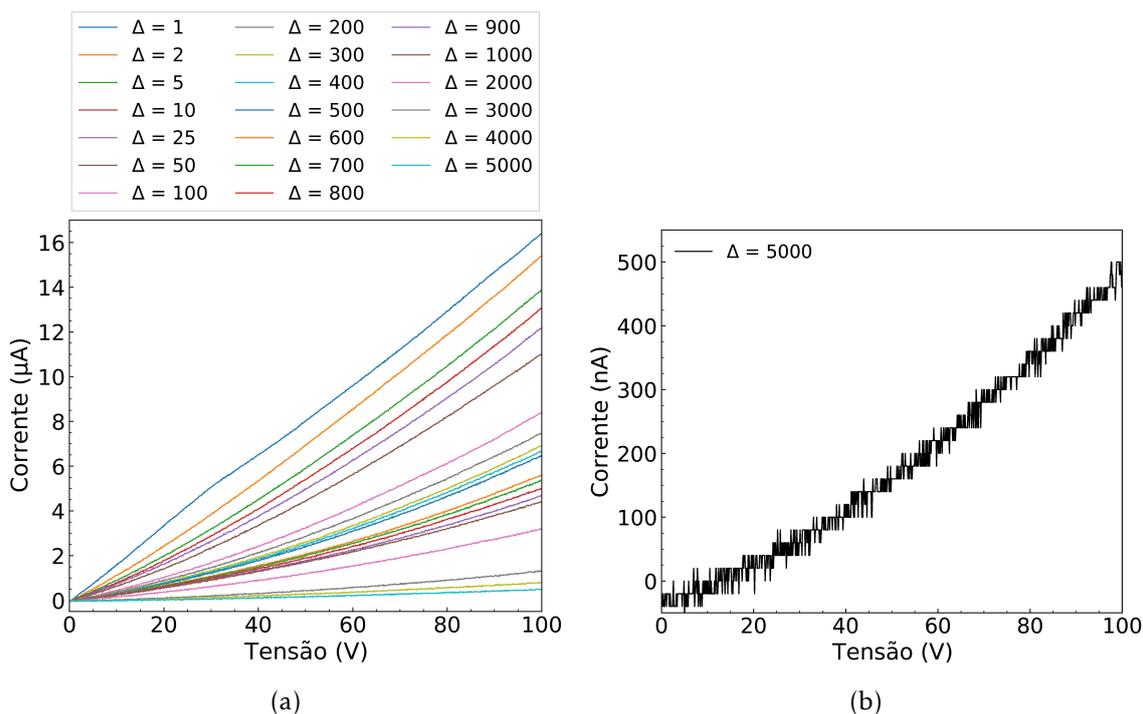


Figura 5.11: (a) Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra exfoliada e, posteriormente recozida em vácuo a 300 °C durante 30 minutos. (b) Pormenorização da última curva I-V obtida e, representada em (a).

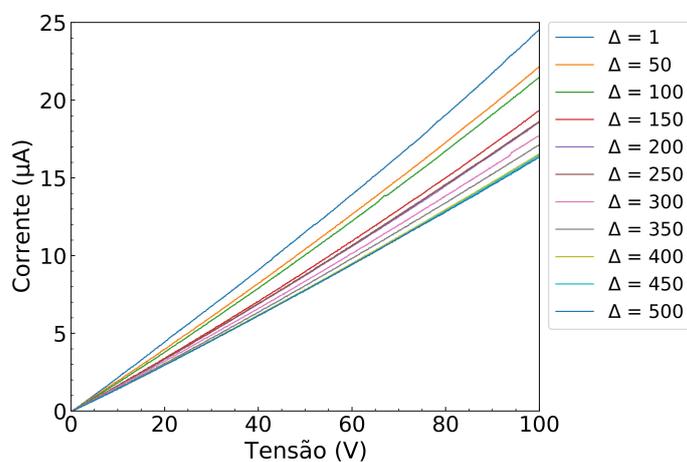


Figura 5.12: Evolução da curva I-V com o número de medições efetuadas (Δ) de um dispositivo contendo uma amostra exfoliada e, posteriormente recozida em vácuo a 300 °C, durante 30 minutos.

5.1.4 Conclusões

Por forma a compreender melhor as propriedades elétricas do material em estudo e, otimizar os dispositivos que serão utilizados em testes por irradiação com prótons e radiação UV, várias medidas elétricas foram realizadas em dispositivos contendo amostras

virgens, exfoliadas e não exfoliadas, e amostras recozidas a diferentes temperaturas e tempos de recozimento.

Com base nesses resultados, concluiu-se que a utilização de amostras virgens não era a mais adequada para a realização dos testes pretendidos, uma vez que este tipo de amostras revelam uma baixa condutividade elétrica, que muitas vezes não é mensurável com o equipamento disponibilizado. Para além disso, estas amostras sofrem alterações na sua condutividade ao longo do tempo, relacionadas com as condições de humidade da atmosfera a que estão sujeitas.

Assim, observou-se que dispositivos diferentes contendo amostras virgens e, formados em diferentes momentos, apresentavam diferentes valores de condutividade, sendo em alguns casos essa condutividade tão baixa que não era possível determinar com os equipamentos disponibilizados.

Estas variações reversíveis da condutividade revelam a existência de alterações ao nível da superfície, muito provavelmente relacionadas com processos de competitividade entre a adsorção de moléculas de água e moléculas de oxigénio, como se encontra reportado para nanofios de ZnO [39]. Quando o processo de adsorção de moléculas de oxigénio predomina face ao processo de adsorção de moléculas de água, a condutividade dos dispositivos pode diminuir devido à captura de eletrões livres por parte das moléculas de oxigénio, tornando as amostras tão resistivas que não é possível obter curvas I-V com o equipamento disponibilizado. Se, por outro lado, é o processo de adsorção de moléculas de água que é o predominante, pode verificar-se um aumento da condutividade devido à substituição das moléculas de oxigénio adsorvidas à superfície por moléculas de água, provocando a libertação dos eletrões anteriormente capturados, o que pode tornar a condutividade das amostras mensurável.

Por outro lado, quando dispositivos contendo amostras virgens foram expostos a uma atmosfera com um elevado grau de humidade, foi observado um aumento do valor da corrente de aproximadamente seis ordens de grandeza aliado a uma alteração de cor das amostras. Tais resultados sugerem que, quando os dispositivos são expostos a elevados graus de humidade, os processos de alteração de condutividade e cor se devem essencialmente à formação de lacunas de oxigénio, sendo os processos de adsorção de moléculas de água à superfície menos relevantes.

O facto de a alteração da cor se iniciar na região dos contactos, ocorrendo uma expansão para o resto da amostra com o aumento do tempo de exposição, pode sugerir que a presença dos contactos de índio favorece, à temperatura ambiente, a formação de lacunas de oxigénio que ao comportarem-se como iões carregados positivamente, atraem eletrões livres do material. Assim, as forças de atração entre as lacunas de oxigénio e os eletrões

livres resultam na formação de centros de cor, que originam bandas no interior do hiato energético permitindo ao material absorver determinados comprimentos de onda na região do visível, o que atribuiu ao material uma cor escura.

Quando o dispositivo foi exposto a uma atmosfera com um baixo grau de humidade, não se verificou nenhuma recuperação das propriedades elétricas e morfológicas iniciais, o que revela que os processos de alteração da condutividade e cor da amostra observados, não são processos reversíveis.

Como demonstrado na literatura [40], a introdução de filmes ultra-finos de MoO_3 em água provoca a dissolução completa do MoO_3 , o que sugere que a presença de moléculas de água na superfície das amostras em estudo pode originar alterações irreversíveis na superfície das mesmas, sendo estas alterações uma das responsáveis pela irreversibilidade do processo.

Para dispositivos contendo amostras virgens recozidas em vácuo a diferentes temperaturas durante 30 minutos, observou-se um aumento de cerca de três ordens de grandeza na condutividade dos mesmos, em que esse aumento não revelou estar relacionado com a temperatura para a qual se realizou o recozimento, na gama de 300°C a 380°C .

Por outro lado, quando as amostras foram recozidas ao ar não se verificou nenhuma alteração na condutividade dos dispositivos, permanecendo estes altamente resistentes.

Tais resultados sugerem que, quando as amostras são recozidas em ambientes com ausência de oxigénio, pode existir a criação de lacunas de oxigénio que aumenta a densidade de portadores de carga (eletrões) e, conseqüentemente a condutividade elétrica dos dispositivos.

No entanto, esse processo de aumento da condutividade não revelou ser estável quando os dispositivos, contendo amostras recozidas, foram expostos ao ar e a uma atmosfera com um baixo grau de humidade, onde se verificou uma diminuição da condutividade com o tempo, ao contrário dos dispositivos que permaneceram em vácuo, onde a condutividade se manteve inalterada. Estes factos sugerem que, pode ocorrer em ar e à temperatura ambiente, uma degradação da condutividade, em que o processo predominante é provavelmente a adsorção de moléculas de oxigénio à superfície.

Por outro lado, dispositivos contendo amostras recozidas e expostos ao ar, durante um período suficientemente longo, apresentam valores de condutividade superiores aos dos dispositivos contendo amostras virgens, o que poderá sugerir que a formação de lacunas não ocorre apenas à superfície, mas também em volume.

A influência da aplicação prolongada de tensão nas propriedades elétricas dos dispositivos foi também avaliada e, os resultados revelaram que a diminuição da condutividade

só se torna significativa após a obtenção de pelo menos 500 curvas I-V.

Por fim, quando os mesmos testes de caracterização elétrica foram realizados em amostras exfoliadas, os resultados obtidos foram semelhantes aos observados em amostras não exfoliadas, revelando assim que a utilização das mesmas não possuía nenhuma vantagem face às amostras não exfoliadas e, portanto não foram utilizadas em testes futuros.

Para além disso, a elevada resistividade elétrica de amostras exfoliadas, ou seja, amostras sem contaminações à superfície, confirma a elevada resistividade do material intrínseco, como era de esperar para um semicondutor com um elevado hiato energético.

5.2 Efeito da Implantação

Por forma a avaliar o efeito da implantação de oxigénio com um feixe de 170 keV nas propriedades elétricas e estruturais de cristais laminares de MoO_3 , realizaram-se várias implantações, segundo a normal à superfície da amostra e à temperatura ambiente, para diferentes valores de fluência compreendidos entre $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Para este estudo, utilizaram-se amostras virgens que, apesar de não se terem revelado as mais adequadas para a caracterização elétrica (secção 5.1.1), permitem-nos avaliar apenas o efeito da implantação.

Relativamente aos dispositivos utilizados, várias configurações foram analisadas de forma a obter os melhores resultados. Assim, utilizaram-se dispositivos com a mesma estrutura do dispositivo representado na figura 4.4 para a realização das medidas elétricas, o que permitiu obter uma curva I-V antes e após o processo de implantação, tornando desta forma, a análise do aumento da condutividade mais rigorosa. No entanto, quando se realizaram as primeiras implantações, verificou-se que existia evaporação dos contactos de índio durante o processo. Assim, decidiu-se aplicar um revestimento nos contactos utilizando fita de Kapton que devido à sua estabilidade a elevadas temperaturas, permite proteger os contactos durante a implantação sem que exista danificação do revestimento.

No caso das amostras utilizadas na caracterização estrutural, estas consistiam num substrato de silício onde a amostra se encontrava fixa, numa das extremidade, com tinta de prata - figura 5.13. A utilização de um substrato de silício permitiu minimizar os efeitos de carregamento do mesmo durante a implantação, comparativamente ao substrato de vidro.

Uma vez que as configurações referidas anteriormente, apenas nos permitem realizar um tipo de caracterização, utilizaram-se ainda dispositivos com a configuração presente na figura 5.14, onde a amostra é fixa ao substrato através de uma fita de Kapton (não condutora), o que permite após as medidas de difração de raios-X, depositar os contactos de índio e realizar, posteriormente, medidas elétricas sem que ocorra influência do

substrato e, no caso das amostras referidas anteriormente, da tinta de prata. Assim, foi possível relacionar diretamente as alterações ao nível estrutural com as alterações ao nível elétrico.

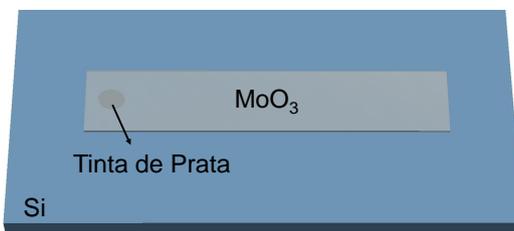


Figura 5.13: Esquema representativo da configuração das amostras utilizadas para a caracterização estrutural.

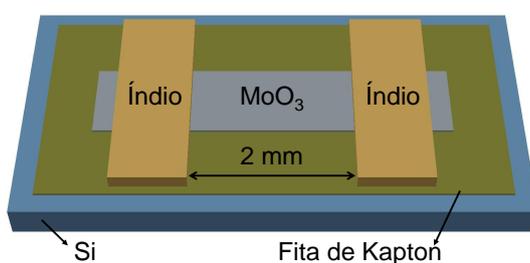


Figura 5.14: Esquema representativo de um tipo de dispositivo utilizado para a caracterização elétrica *ex-situ*, onde os contactos de índio são depositados depois da realização da implantação iónica.

De modo a minimizar as alterações na condutividade, por exposição ao ar, os dispositivos destinados à caracterização elétrica foram mantidos numa câmara de vácuo com uma pressão na ordem dos 10^{-4} mbar depois da implantação e durante o tempo entre medições.

Uma vez que, para as diferentes configurações de dispositivos foram obtidos resultados semelhantes, nesta secção será apenas apresentada uma compilação dos mesmos.

5.2.1 Caracterização Estrutural

De modo a confirmar a orientação cristalográfica das amostras virgens e determinar a qualidade cristalina das mesmas, realizaram-se varrimentos em $2\theta - \omega$ para valores de 2θ compreendidos entre 10 e 90 graus - figura 5.15a - e em torno da reflexão 060, que corresponde a uma das reflexões mais intensas e com elevada resolução angular - figura 5.15b.

Como se observa na figura 5.15, os difratogramas obtidos revelam uma orientação cristalográfica preferencial segundo a direção [010] resultante da estrutura em camadas presente na fase α - MoO_3 .

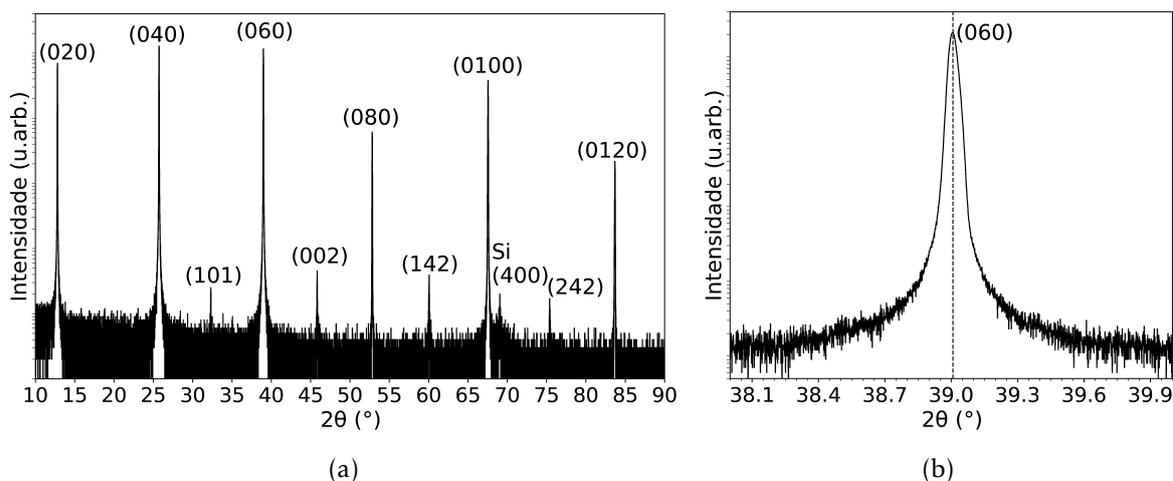


Figura 5.15: Caracterização estrutural de uma amostra virgem de cristais laminares de MoO_3 : (a) Varrimento em $2\theta - \omega$ para valores de 2θ compreendidos entre 10 a 90 graus e, (b) varrimento em $2\theta - \omega$ para a reflexão 060.

A existência de picos menos intensos, pertencentes a outras famílias de planos, demonstram a existência de algumas partes da amostra com orientações cristalográficas diferentes, não revelando a presença de uma nova fase uma vez que, todos os picos podem ser identificados como reflexões da fase $\alpha - \text{MoO}_3$.

Após a implantação das amostras com oxigênio para valores de fluência entre $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ foram também realizados varrimentos em $2\theta - \omega$, para valores de 2θ compreendidos entre 10 e 90 graus e para diferentes zonas da amostra em torno da reflexão 060.

Assim, obteve-se para uma amostra implantada com uma fluência de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, os difratogramas presentes na figura 5.16, em que estes são representativos dos obtidos para as restantes fluências. Desta forma, é possível observar que durante as implantações, os picos de maior intensidade correspondem às mesmas reflexões presentes na amostra virgem, o que demonstra que não existiu a formação de uma nova fase cristalina - figura 5.16a. Para além disso, é ainda possível observar, para as reflexões mais intensas, o aparecimento de um pico adicional ou um ombro para valores de 2θ inferiores aos dos picos principais, o que revela a existência de uma expansão no parâmetro de rede b, na região implantada.

Através da figura 5.16b podemos ainda verificar que os difratogramas obtidos não dependem da região da amostra analisada, revelando desta forma, uma homogeneidade de defeitos nas direções [100] e [001].

De modo a analisar a evolução das tensões normais à superfície com o valor da fluência, encontram-se na figura 5.17, varrimentos em $2\theta - \omega$ em torno da reflexão 060 para uma amostra virgem e amostras implantadas nas condições referidas anteriormente. Valores de

deformação na direção normal à superfície a que cada valor de 2θ corresponde, também se encontram representados, sendo essa relação estabelecida através da expressão $\epsilon_{\perp} = (b_{exp} - b)/b$, onde b corresponde ao valor do parâmetro de rede b da amostra virgem e b_{exp} corresponde ao parâmetro de rede b expandido, determinado para cada valor de 2θ dos difratogramas obtidos, através da combinação das equações 3.1 e 3.2.

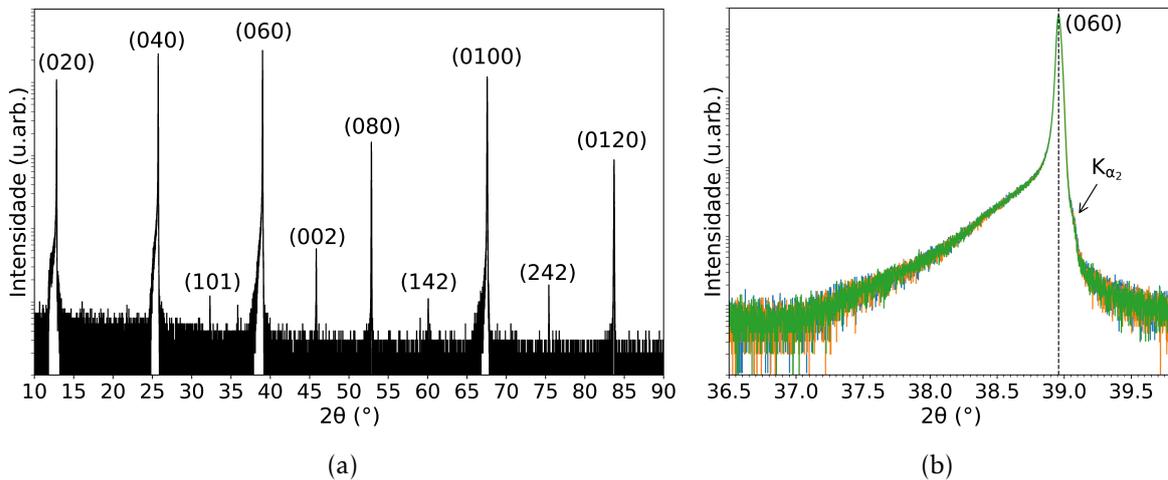


Figura 5.16: Caracterização estrutural de uma amostra de MoO_3 implantada com oxigênio com uma energia de 170 keV à temperatura ambiente e, segundo a direção normal à superfície, com uma fluência de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$: (a) Varrimento em $2\theta - \omega$ para valores de 2θ compreendidos entre 10 a 90 graus e, (b) varrimentos em $2\theta - \omega$ para a reflexão 060 resultantes de alinhamentos diferentes.

Pela análise da figura 5.17, é possível observar, para as baixas fluências, o aparecimento de um pico satélite situado para valores de 2θ inferiores (valores maiores do parâmetro de rede b) aos do pico principal (linha a tracejado), em que este último resulta de regiões profundas da amostra não danificadas pelo feixe de iões. Com o aumento da fluência, o pico satélite que se encontrava na posição $2\theta = 38.90^\circ$ para a fluência $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ desloca-se, no sentido dos baixos valores de 2θ , encontrando-se na posição $2\theta = 38.67^\circ$ para a fluência $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

O aparecimento e deslocação do pico satélite para baixos ângulos poderá resultar predominantemente da criação e aumento da concentração de defeitos pontuais, em que a elevada definição dos picos sugere que as tensões normais à superfície, provocadas pelos defeitos, são quasi-homogêneas ao longo da camada implantada.

Para a fluência de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, já não é possível observar um pico satélite bem definido, o que poderá estar relacionado com a perda de homogeneidade nas tensões normais ao longo da camada implantada, provavelmente provocada pela formação de defeitos extensos numa região da amostra, resultantes da união de defeitos pontuais. Comportamentos semelhantes foram reportados para outros semicondutores, tais como GaN e ligas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (com $0 \leq x \leq 1$) [41, 42].

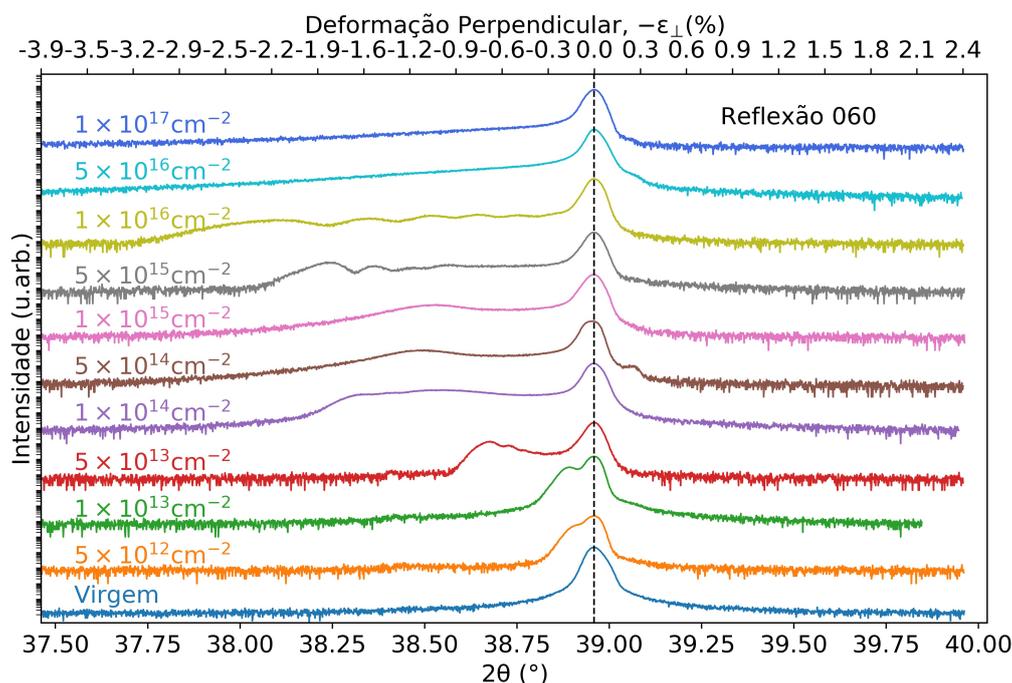


Figura 5.17: Varrimento em $2\theta - \omega$ em torno da reflexão 060, em amostras implantadas com diferentes fluências de oxigênio, segundo a direção normal à superfície, com uma energia de 170 keV e, à temperatura ambiente.

Para além disso, é ainda de notar que o valor da tensão máxima continua a aumentar com o aumento da fluência.

Quando a fluência aumenta para um valor de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, a tensão máxima mantém-se aproximadamente igual à verificada para a fluência de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, no entanto, a intensidade de difração para valores de 2θ baixos é reduzida, o que revela uma pior qualidade cristalina. É ainda de notar que, para a fluência de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ se verifica a existência de um pico satélite largo na posição $2\theta = 38.48^\circ$.

Com o aumento da fluência para um valor de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ é possível verificar que o difratograma obtido sofre pouca evolução relativamente à fluência anterior. Assim, a tensão máxima mantém-se no mesmo nível, mas o máximo do pico satélite desloca-se ligeiramente no sentido dos altos ângulos (baixa deformação perpendicular), encontrando-se na posição $2\theta = 38.54^\circ$ para a fluência $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Tais factos, revelam a existência de uma saturação ou até mesmo uma relaxação parcial das tensões, o que poderá estar relacionado com uma transformação da morfologia dos defeitos numa profundidade bem definida da amostra.

Um comportamento semelhante foi interpretado em GaN como uma saturação das tensões, devido a uma transformação de defeitos pontuais e aglomerados (*clusters*) de defeitos pontuais, em falhas de empilhamento, que deram origem a uma relaxação parcial

da rede, numa determinada região da camada implantada [42]. Essa transformação de defeitos origina zonas na camada implantada, onde a elasticidade da rede foi alterada .

Tais factos, são corroborados por G. Perillat-Merceroz *et al.* [43] que demonstram que é comum durante a implantação iónica em ZnO existir a formação de falhas de empilhamento e deslocações em arco (*dislocation loops*).

Com o aumento da fluência para valores superiores a $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, um aumento da tensão máxima é novamente observado até atingir uma segunda saturação para os valores de fluência de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Uma vez que, não é expectável que esta segunda subida da tensão aconteça na mesma região onde ocorreu a primeira saturação, este aumento da tensão pode resultar de uma migração de defeitos pontuais para a superfície e para regiões mais profundas na amostra.

No GaN, um comportamento semelhante foi explicado pela difusão de defeitos pontuais e formação de aglomerados de defeitos pontuais numa região mais profunda da amostra, tendo por base imagens por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) [42].

Assim, em regiões onde não se verificaram deslocações diretas dos átomos da rede devido aos processos de colisão em cascata provocados pelo feixe de iões incidente, não ocorre formação de falhas de empilhamento, o que impede que exista uma minimização das tensões. Desta forma, o valor crítico da tensão pode ser maior do que em regiões onde existe deposição direta de energia por interação nuclear, o que explicaria a existência de uma nova saturação para valores de tensão superiores [42].

Para além disso, verifica-se ainda o aparecimento de franjas para as fluências $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, que podem resultar da interferência de raios dispersos por planos atómicos localizados em regiões menos danificadas (zonas próximas da superfície e mais profundas do cristal), tal como foi sugerido num estudo semelhante em ZnO [44].

Por outro lado, a não existência de franjas nas duas últimas fluências aliada à baixa intensidade, pode sugerir que toda a zona implantada fica altamente danificada, possivelmente amorfizada.

É, ainda de notar, que apesar de não se verificar o aparecimento de novos picos nos difratogramas obtidos com uma elevada gama de valores de 2θ , não podemos excluir a formação de algumas inclusões de fases diferentes com volume e qualidade cristalina reduzidas e, por isso não visíveis nas medidas de difração.

Em alguns dos difratogramas obtidos, é ainda possível observar a presença de um pico para ângulos superiores ao do pico principal, que constituiu um artefacto instrumental resultante da deficiente filtragem, por parte do monocromador, da risca K_{α_2} do Cu, como é possível observar na figura 5.16b.

Por fim, é ainda possível observar na figura 5.18 uma estimativa do valor de deformação máxima em função da fluência, onde se verifica a existência de cinco regimes diferentes: (1) para fluências inferiores a $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, onde ocorre um aumento homogêneo das tensões normais à superfície ao longo da camada implantada, provavelmente devido ao aumento da concentração de defeitos pontuais; (2) para fluências entre $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, onde se observa um aumento significativo das tensões normais, que poderá estar relacionado com a formação de aglomerados de defeitos pontuais; (3) para fluências entre $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, onde ocorre uma saturação das tensões normais à superfície, provavelmente provocada pela formação de defeitos extensos, como por exemplo falhas de empilhamento e deslocções em arco, que provocam uma relaxação parcial das tensões na rede; (4) para fluências entre $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, onde a tensão máxima aumenta novamente, de forma rápida, o que é explicado no nosso modelo pela formação de aglomerados de defeitos pontuais numa região fora da zona de maior interação nuclear; (5) para fluências superiores a $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, onde ocorre uma saturação das tensões normais na maior parte da zona implantada, indicando a perda de elasticidade do material e, possivelmente a existência de amorfização.

O aumento dos danos de implantação, em vários passos, em função da fluência, observado na figura 5.18, onde a concentração de defeitos é relacionada com a tensão introduzida no cristal, é muito comum em materiais cujos defeitos pontuais são móveis durante a implantação. Assim, semelhantes curvas foram reportadas para medidas de espectrometria de retrodispersão de Rutherford em configuração de canalização e medidas óticas em GaN [45, 46], ZnO [45] e Si [47], quando implantados com diferentes iões, onde foram observados diferentes regimes de danificação abaixo do nível de amorfização.

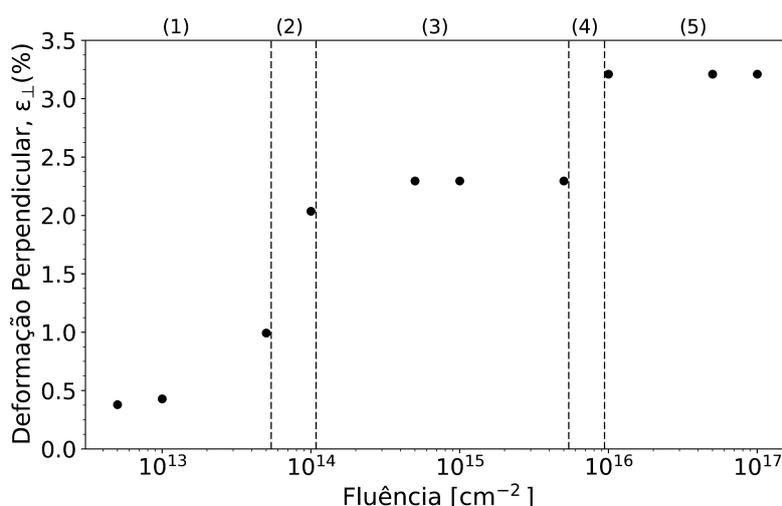


Figura 5.18: Evolução da deformação máxima, segundo a direção normal à superfície, com o valor da fluência.

5.2.2 Caracterização Elétrica

De forma a avaliar a influência das alterações estruturais, provocadas pela implantação, nas propriedades elétricas de amostras de cristais laminares de MoO_3 , foram obtidas curvas I-V nas amostras referidas em 5.2.1.

Com base nessas medidas elétricas, foi possível observar que para dispositivos contendo amostras implantadas com fluências inferiores a $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, a resistividade dos dispositivos permaneceu bastante elevada, sendo em muitos casos as alterações verificadas tão pequenas, que poderão ter resultado do diferente posicionamento dos microposicionadores nos contactos.

Para fluências superiores a $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, verificou-se um aumento da condutividade com o aumento da fluência, sendo este aumento mais significativo para as duas últimas fluências, como se encontra representado na figura 5.19.

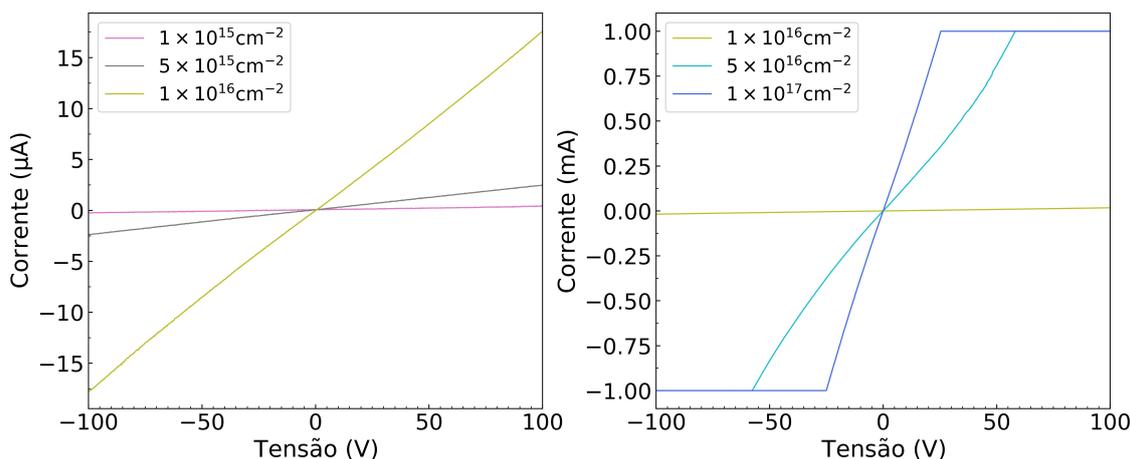


Figura 5.19: Evolução das curvas I-V com o aumento da fluência.

As alterações observadas na figura 5.19, podem sugerir que o aumento da condutividade se deve ao aumento de portadores livres nas amostras resultante da criação de lacunas de oxigênio, devido à interação dos átomos da rede com o feixe de iões incidente, num processo semelhante ao que ocorre durante o recozimento em atmosferas com uma baixa pressão parcial de oxigênio. Para além disso, pode existir a formação de novas fases cristalinas mais condutoras, em pequenos volumes da amostra, que podem contribuir para esse aumento da condutividade. A formação de certos complexos de defeitos, também se podem comportar como dadores ou aceitadores de eletrões no cristal, contribuindo para as alterações na condutividade.

Com o intuito de comparar as medidas de XRD com as medidas elétricas, obteve-se a figura 5.20, onde se encontra representado a evolução da resistência dos dispositivos e, a deformação perpendicular em função da fluência.

Observando a figura 5.20, é possível concluir que a diminuição do valor da resistência inicia-se para um valor de fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, que corresponde à última fluência onde se verifica a primeira saturação das tensões normais à superfície. Também é possível observar, que uma estabilização do valor da resistência ocorre, no mesmo instante onde se verifica a segunda saturação, ou seja, para valores de fluência superiores a $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Segundo o modelo utilizado, tais factos sugerem que a diminuição da resistência provém de regiões altamente danificadas da amostra, provavelmente associadas à criação de defeitos extensos, nomeadamente falhas de empilhamento e deslocações em arco, não ficando claro se o aumento da condutividade se deve a uma elevada densidade de lacunas de oxigénio ou aos defeitos complexos.

Para além disso, não podemos excluir a formação de fases diferentes, mais condutora do que a fase $\alpha\text{-MoO}_3$, para fluências superiores a $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

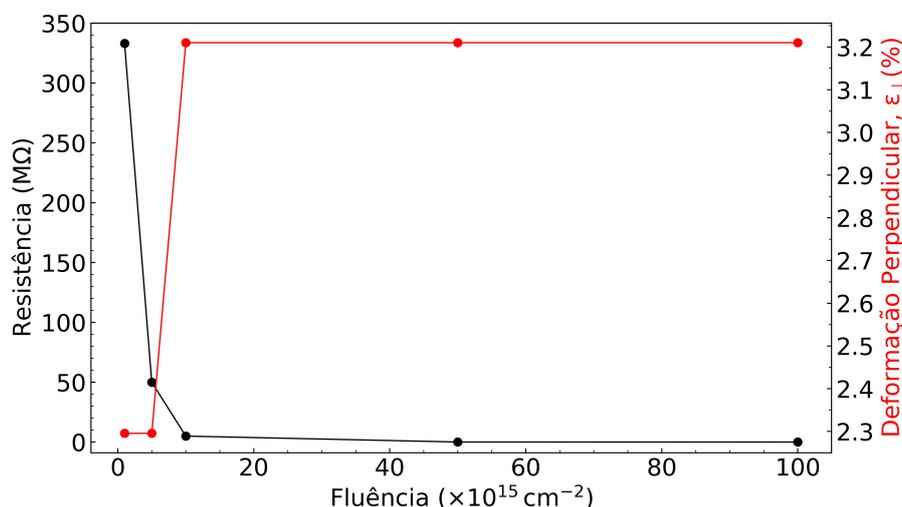


Figura 5.20: Evolução da resistência dos dispositivos e da deformação máxima, segundo a normal à superfície, em função da fluência.

Por fim, é ainda de notar que não é conhecido o papel das alterações que ocorrem ao nível da superfície, durante a implantação, na variação das propriedades elétricas observada, sendo necessário a realização de mais testes.

5.2.3 Conclusões

Com base nos resultados de difração de raios-X, foi possível verificar uma expansão do parâmetro de rede, segundo a direção [010], com o aumento da fluência. Essas alterações estruturais foram acompanhadas de um aumento na condutividade, como é possível verificar através das medidas elétricas.

Essa expansão do parâmetro de rede b , pode estar relacionada, para as baixas fluências, com o aumento da concentração de defeitos pontuais na camada implantada, onde

as tensões perpendiculares provocadas por esses defeitos se encontram distribuídas de forma homogênea.

Com o aumento da fluência, a homogeneidade é perdida devido, provavelmente, à criação de aglomerados de defeitos pontuais, que aumentam de forma significativa as tensões na rede. Assim, pode ocorrer um aumento mais acentuado da deformação máxima numa determinada profundidade, o que se observa entre as fluências $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, onde o valor máximo de deformação aumenta para o dobro.

Quando a fluência aumenta para valores entre $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, as tensões provocadas pelos defeitos formados podem exceder os limites de elasticidade da rede, originando uma transformação morfológica dos defeitos numa determinada região da camada implantada, por forma a minimizar as tensões na rede. Comparando estes resultados com estudos de TEM em outros semicondutores, nomeadamente no GaN [42] e no ZnO [44], é provável que a saturação das tensões observada nesta gama de fluências, esteja relacionada com a transformação de defeitos pontuais e aglomerados de defeitos pontuais em defeitos extensos como, falhas de empilhamento e deslocações em arco.

Entre várias regiões da camada implantada, podem ocorrer ainda fenómenos de interferência, o que origina o aparecimento de franjas nos difratogramas obtidos para as fluências $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Se a fluência aumentar para valores superiores a $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, uma segunda saturação das tensões é observada, resultante provavelmente de uma perda de elasticidade da rede numa maior parte da camada implantada.

Esse aumento da região deformada, pode ser explicado pela migração de defeitos pontuais, para a superfície ou para regiões mais profundas na amostra, como é observado em medidas de TEM realizadas em amostras de GaN implantadas com Eu [42]. Assim, em zonas onde ocorreu pouca ou nenhuma deposição de energia pelos processos de colisão em cascata, não existe a formação de falhas de empilhamento e, portanto as tensões criadas pelos defeitos pontuais e aglomerados de defeitos pontuais, devido à difusão dos mesmos para estas zonas do cristal, não podem ser minimizadas. Desta forma, o valor crítico da tensão para o qual se verifica uma perda da elasticidade da rede pode ser superior, relativamente à primeira saturação.

Por outro lado, a baixa intensidade de difração nos difratogramas obtidos para essas fluências, podem indicar uma amorfização da amostra ou a criação de novas fases cristalinas, com volumes abaixo da sensibilidade da técnica.

Uma amorfização a decorrer em vários passos, é muito comum em vários semicondutores com fortes efeitos de recozimento dinâmico, tais como o GaN e ZnO [45], o que se encontra de acordo com os resultados obtidos.

5.3. TESTE DOS DISPOSITIVOS DURANTE A IRRADIAÇÃO COM PROTÕES E RADIAÇÃO UV

Relativamente às medidas elétricas, foi possível concluir que para fluências inferiores a $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ a resistividade dos dispositivos permaneceu bastante elevada, não se verificando nenhuma alteração na mesma após a implantação.

Para fluências superiores, a condutividade dos dispositivos aumentou com o aumento da fluência, sendo a taxa deste aumento mais significativa para as fluências entre $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

O aumento da condutividade com o aumento da fluência, poderá resultar de processos semelhantes aos que ocorrem durante o recozimento, em que o feixe de iões irá criar lacunas de oxigénio, que aumentam o número de portadores livres na amostra, aumentando consequentemente a condutividade da mesma.

Correlacionando as medidas de XRD com as medidas elétricas, é possível observar que o aumento da condutividade ocorre após a primeira deformação plástica, ou seja, para fluências superiores a $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Assim, tais factos sugerem que o aumento da condutividade se deve às regiões mais danificadas da amostra, provavelmente devido a uma elevada densidade de lacunas de oxigénio ou pela existência de fases diferentes, mais condutoras. No entanto, é necessário realizar mais trabalho no sentido de perceber o papel dos diferentes tipos de defeitos, nomeadamente defeitos complexos, nas propriedades elétricas do MoO_3 bem como, do papel da superfície nas alterações observadas.

5.3 Teste dos dispositivos durante a irradiação com protões e radiação UV

Nesta secção encontram-se os resultados da resposta de dispositivos, com a mesma configuração do dispositivo presente na figura 4.4, contendo amostras virgens e amostras recozidas, quando sujeitos a ciclos de irradiação com radiação UV e protões.

Os testes realizados, consistiram na medição do valor da corrente que atravessa o dispositivo quando lhe é aplicado uma tensão contínua, ao mesmo tempo que está a ser sujeito a ciclos de irradiação com radiação UV ou com protões. Curvas I-V antes e após cada teste, foram também obtidas.

Uma descrição mais detalhada dos equipamentos envolvidos nestes testes encontra-se presente em 3.1.3.

Na figura 5.21 é possível observar um esquema simplificado do processo de irradiação.

5.3.1 Fotocondutividade

Com o intuito de obter o melhor dispositivo suscetível de ser utilizado como sensor de radiação, avaliou-se a resposta de dispositivos contendo diferentes amostras de cristais

laminares de MoO_3 , quando expostos a radiação UV.

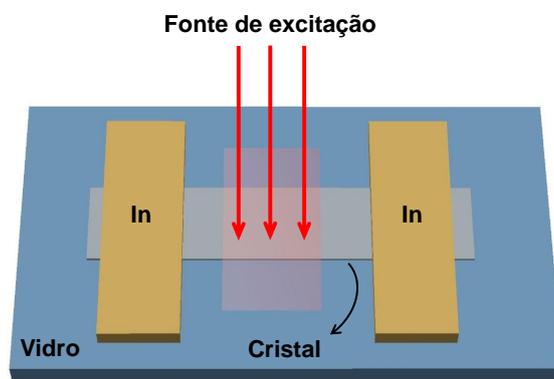


Figura 5.21: Esquema simplificado do processo de irradiação com prótons e com radiação UV.

Através de alguns testes preliminares, verificou-se que os dispositivos não apresentavam qualquer resposta quando expostos a radiação monocromática, na gama do ultravioleta, o que poderá estar relacionado com a baixa intensidade da fonte após o processo de monocromatização.

Assim, optou-se por irradiar os dispositivos com todo o espectro da lâmpada de deutério (200 nm a 400 nm), presente no equipamento utilizado, para a realização dos testes seguintes.

Nas condições referidas anteriormente, obtiveram-se as respostas ao ar de dispositivos contendo amostras virgens e amostras recozidas em vácuo a 300°C durante 30 minutos, cujos resultados se encontram presentes nas figuras 5.22 e 5.23, respetivamente.

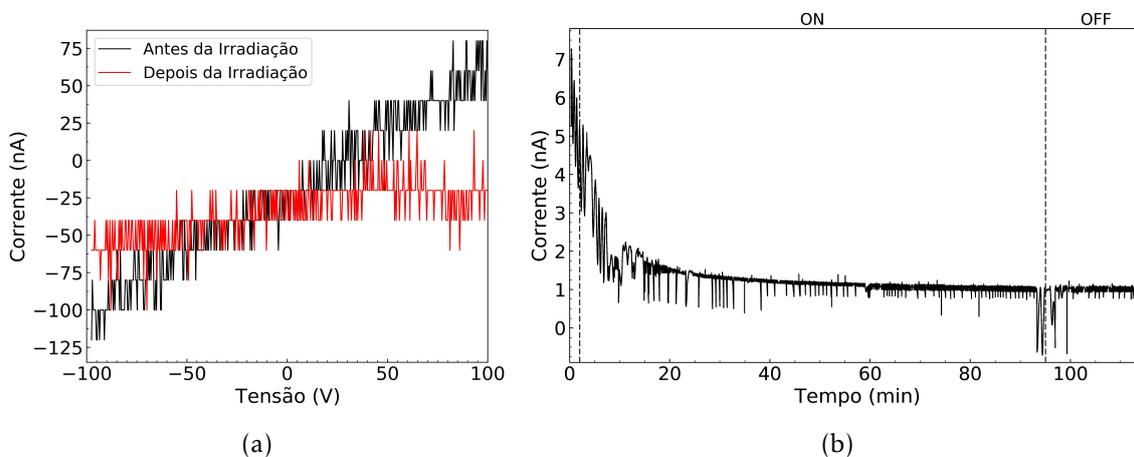


Figura 5.22: Teste de fotocondutividade ao ar realizado num dispositivo, contendo uma amostra virgem de MoO_3 , quando sujeito a ciclos de irradiação UV: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 100 V.

5.3. TESTE DOS DISPOSITIVOS DURANTE A IRRADIAÇÃO COM PROTÕES E RADIÇÃO UV

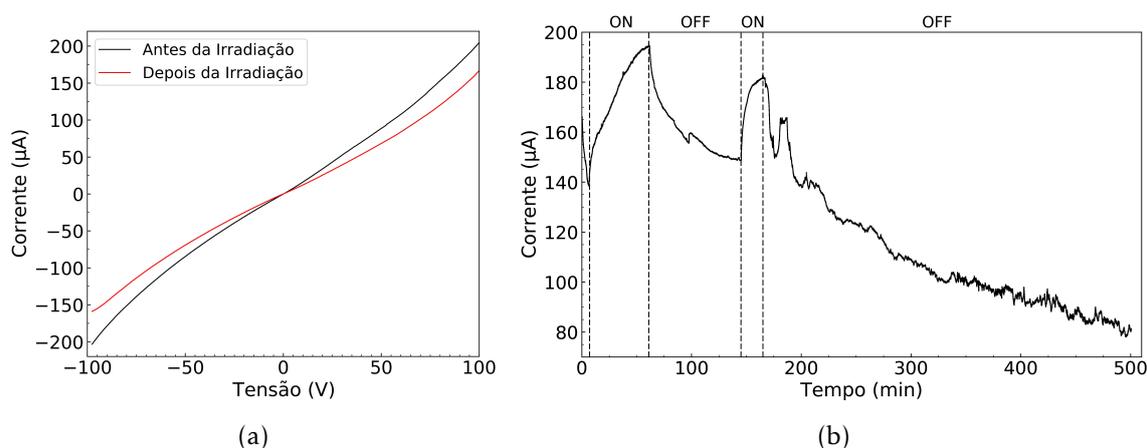


Figura 5.23: Teste de fotocondutividade ao ar realizado num dispositivo, contendo uma amostra recozida em vácuo a 300 °C durante 30 minutos de MoO₃, quando sujeito a ciclos de irradiação UV: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 100 V.

Através da observação da figura 5.22, é possível verificar que nos testes de fotocondutividade em ar realizados em dispositivos contendo amostras virgens, não se conseguiu obter qualquer resposta quando estes foram irradiados com radiação UV - figura 5.22b - verificando-se uma diminuição da condutividade após o processo de irradiação - figura 5.22a - o que poderá resultar da degradação da amostra por aplicação prolongada de tensão, como se observou em 5.1.2.

Por outro lado, quando se utilizaram dispositivos contendo amostras recozidas, uma resposta à radiação UV foi observada - figura 5.23.

Assim, através da observação do primeiro ciclo presente na figura 5.23b, é possível verificar que quando a fonte de radiação UV é ligada, ocorre um aumento rápido do valor da corrente, nos primeiros 3 minutos, passando a um aumento mais lento no restante tempo, onde não se verifica nenhuma saturação após um tempo máximo de medição de aproximadamente 54 minutos. Quando a fonte de excitação é desligada, um comportamento semelhante é observado, em que a corrente diminui a duas taxas diferentes, verificando-se nos primeiros minutos uma diminuição muito mais acentuada do que no restante tempo. No entanto, em média, o valor da corrente diminui a uma taxa inferior à observada no aumento da corrente (quando o dispositivo está a ser irradiado), verificando-se que é necessário aproximadamente 85 minutos até o valor da corrente atingir um patamar muito próximo do valor inicial (instante em que a fonte foi ligada).

Por outro lado, é possível observar que não existe uma reprodutibilidade dos ciclos, ou seja, se realizarmos dois ciclos em que ligamos e desligamos a fonte de radiação UV, o patamar atingido pela corrente, quando a fonte é desligada, não é igual em ambos os casos. Tal facto, poderá estar relacionado com a exposição da amostra ao ar, durante um

período suficientemente longo, para que exista alteração das suas propriedades elétricas, aliada à degradação da amostra por aplicação prolongada de tensão, o que explicaria a diminuição da condutividade após o processo de irradiação - figura 5.23a.

Para além disso, é de realçar que no primeiro ciclo, presente na figura 5.23b, o valor para o qual a corrente estabiliza após se desligar a fonte de excitação é muito próximo do valor da corrente no instante em que a fonte foi ligada, o que sugere que as alterações observadas no segundo ciclo não se encontram relacionadas com os processos de alteração da condutividade que ocorreram no primeiro ciclo.

De modo a diminuir o efeito da exposição ao ar de dispositivos contendo amostras recozidas, bem como a degradação da amostra por aplicação prolongada de tensão, realizou-se o mesmo teste mas no interior de uma câmara de vácuo a uma pressão constante de aproximadamente $4,6 \times 10^{-5}$ mbar, com um valor de tensão aplicada de 10 V, cujos resultados se encontram representados na figura 5.24.

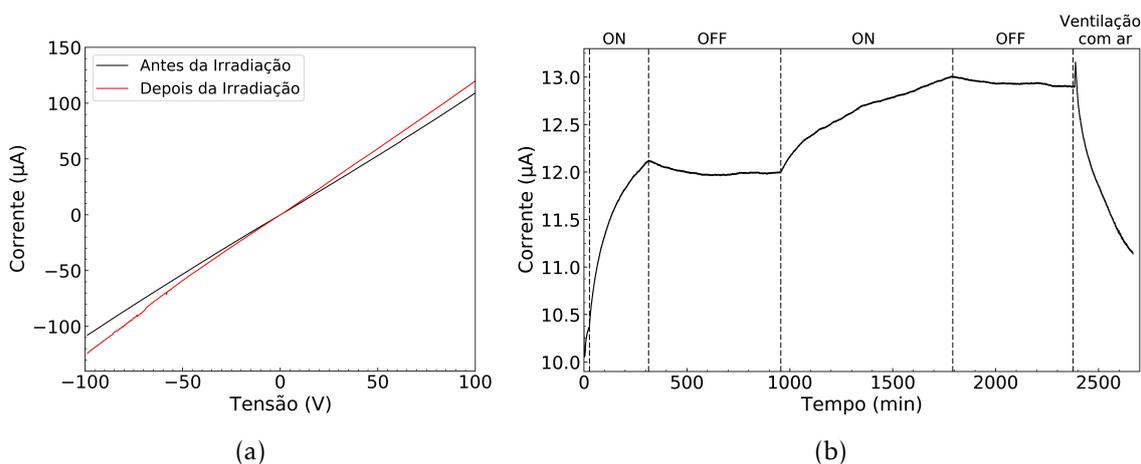


Figura 5.24: Teste de fotocondutividade em vácuo ($4,6 \times 10^{-5}$ mbar) realizado a um dispositivo, contendo uma amostra de MoO_3 recozida em vácuo a 300°C durante 30 minutos, quando sujeito a ciclos de irradiação com UV: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 10 V.

Através da figura 5.24b, é possível verificar que quando a amostra é exposta à radiação UV, a corrente aumenta rapidamente de um valor de aproximadamente $10,37\mu\text{A}$ para $11,31\mu\text{A}$ nos primeiros 30 minutos, seguido de um aumento lento nos restantes 200 minutos, onde não se verifica nenhuma saturação da corrente. Quando a fonte de radiação UV é desligada, é observada uma diminuição ligeiramente mais rápida nos primeiros 50 minutos, seguido de uma diminuição extremamente lenta, até estabilizar em um valor de $12\mu\text{A}$ após 550 minutos. Esse patamar de estabilização da corrente é bastante superior ao valor da corrente antes do processo de irradiação.

Se um novo ciclo de irradiação for realizado, o dispositivo apresenta o mesmo comportamento, ou seja, a corrente aumenta/diminui inicialmente de forma mais acentuada,

5.3. TESTE DOS DISPOSITIVOS DURANTE A IRRADIAÇÃO COM PROTÕES E RADIAÇÃO UV

seguido de um período em que o aumento/a diminuição ocorre a uma taxa menor. No entanto, neste segundo ciclo as taxas de aumento e diminuição da condutividade são bastantes menores comparativamente às do primeiro ciclo.

É ainda de notar, que apesar da corrente não estabilizar no patamar correspondente ao valor inicial ($I \approx 10,37\mu A$), durante o período em que o dispositivo não se encontra a ser irradiado, a variação da corrente é aproximadamente igual a 125 nA nos dois ciclos.

Quando a câmara é colocada à pressão atmosférica, no instante 2380 minutos, uma oscilação rápida no valor da corrente é observada nos primeiros instantes, onde ocorre inicialmente um aumento significativo do valor da corrente, seguido de uma diminuição rápida do mesmo. Após essa oscilação a corrente continua a diminuir a uma taxa elevada, diminuindo posteriormente de forma mais lenta, para valores próximos ao valor inicial.

Por outro lado, é possível observar na figura 5.24a, que a condutividade do dispositivo não sofreu nenhuma alteração significativa durante o processo de irradiação, o que indica uma vez mais a reversibilidade dos processos durante a irradiação em vácuo.

Comparando os resultados obtidos durante os testes de fotocondutividade em ar e em vácuo, presentes nas figuras 5.23b e 5.24, respetivamente, é possível concluir que, em ambos os casos, a resposta de dispositivos contendo amostras recozidas a 300 °C durante 30 minutos são respostas extremamente lentas, não se verificando uma reprodutibilidade dos ciclos. No entanto, o comportamento da corrente ao longo dos ciclos é semelhante, onde se verifica inicialmente um aumento/diminuição rápida do valor da corrente, seguido de um aumento/diminuição a uma taxa menor, durante o período de tempo em que os dispositivos são/não são expostos à radiação UV, o que sugere que os processos envolvidos nas alterações da condutividade são semelhantes em ambos os casos.

Por outro lado, comparando as respostas obtidas para o primeiro ciclo de irradiação, é possível observar que nos testes realizados em ar, o valor inicial da corrente é praticamente recuperado quando a fonte de radiação é desligada, ao contrário do que acontece nos testes realizados em vácuo, onde a corrente estabiliza num patamar bastante superior ao inicial, durante o período de tempo em que a fonte se encontra desligada. Essa diferença de comportamento sugere que o processo de decaimento do valor da corrente depende da atmosfera a que o dispositivo se encontra sujeito, o que está de acordo com a diminuição abrupta da corrente para valores próximos ao valor inicial, quando a câmara é colocada à pressão ambiente, no caso dos testes de fotocondutividade realizados em vácuo.

Relativamente à resposta obtida em vácuo, figura 5.24, esta sugere ainda que os processos de alteração da condutividade, durante a irradiação em vácuo, são reversíveis quando o dispositivo é colocado ao ar o que revela, uma vez mais, a importância da atmosfera na resposta dos mesmos.

Analisando as respostas de nanofios de ZnO [29, 30], descritas em 3.1.1, quando estes são expostos a radiação UV em diferentes atmosferas, observamos que o comportamento da corrente ao longo dos ciclos é semelhante à observada para o MoO₃.

Tais variações de corrente em nanofios de ZnO, foram atribuídas a processos de adsorção e desadsorção de moléculas de oxigénio à superfície, o que permitiu não só explicar as variações ao longo de um ciclo, bem como as diferenças observadas nas respostas obtidas em vácuo e ao ar [30].

Com base nesse modelo, é possível verificar que todo o processo de alteração de condutividade em nanofios de ZnO é bastante sensível à atmosfera no qual são realizados os testes, o que sugere que um processo semelhante aconteça em amostras de MoO₃, cujas suas propriedades elétricas têm vindo a demonstrar uma forte dependência com a atmosfera onde se encontram, como foi possível observar nos testes de humidade presentes na secção 5.1.

Assim, adaptando o modelo de fotocondutividade persistente do ZnO para o MoO₃, podemos sugerir que a elevada resistividade elétrica das amostras virgens de MoO₃ antes da irradiação, não é dominada por processos de adsorção de moléculas de oxigénio à superfície, ao contrário do que acontece no ZnO, que por ser um semiconductor tipo-n, a adsorção de moléculas de oxigénio é facilitada pela presença de eletrões livres na banda de condução. Tal facto, encontra-se de acordo com os resultados obtidos na caracterização de amostras virgens exfoliadas de MoO₃, apresentados em 5.1.3, que demonstram que a condutividade elétrica de amostras virgens exfoliadas e não exfoliadas são bastante semelhantes. Assim, é possível concluir que o caráter isolador das amostras virgens, devido ao seu elevado hiato energético sem cargas livres, é uma propriedade intrínseca do material.

Quando estas amostras são sujeitas a ciclos de irradiação com radiação UV, seria expectável um aumento da condutividade elétrica das mesmas, uma vez que a energia da radiação incidente é superior ao hiato energético. No entanto, nenhuma resposta à radiação é observada - figura 5.22 - o que pode estar relacionado com os contactos de índio formados, uma vez que é difícil avaliar a qualidade dos mesmos em amostras muito resistivas.

Em amostras recozidas, o processo de recozimento pode criar lacunas de oxigénio sobretudo na superfície da amostra, que ao se comportarem como dadores, fornecem eletrões livres, aumentando desta forma a condutividade do dispositivo, como foi observado em 5.1.2.

Uma vez que, em amostras recozidas, a banda de condução já não se encontra despromovida de eletrões, estes podem migrar facilmente para a superfície, favorecendo os processos de adsorção de moléculas de oxigénio. Tais processos de adsorção, provocam não só uma diminuição de eletrões na banda de condução, devido à captura dos mesmos

pelas moléculas de oxigénio adsorvidas, mas também um aumento da flexão das bandas nessa região, que ao originar uma separação dos pares eletrão-buraco gerados, aumenta o tempo de vida dos eletrões na banda de condução. Esse aumento do tempo de vida dos eletrões, aumenta o efeito de fotocondutividade impedindo, ao mesmo tempo, que o valor da corrente inicial seja rapidamente recuperado após a fonte de excitação ser desligada.

Para além disso, uma menor concentração de lacunas de oxigénio na superfície de amostras virgens resultante do seu caráter isolador, em comparação com amostras recozidas, pode desfavorecer os processos de adsorção de moléculas de oxigénio, resultando numa menor flexão das bandas. Assim, o efeito da fotocondutividade pode tornar-se menos significativo, podendo ser uma das causas para a ausência de resposta quando amostras virgens são irradiadas com UV.

Tendo em conta todos os aspetos referidos anteriormente, os processos envolvidos no aumento e diminuição da condutividade observados nas figuras 5.23 e 5.24, podem ser explicados através do modelo descrito em 3.1.1 para os nanofios de ZnO.

Assim, quando os dispositivos contendo amostras recozidas de MoO₃ são expostos à radiação UV, verifica-se inicialmente um aumento rápido do valor da corrente, o que poderá estar relacionado com a criação rápida de pares eletrão-buraco. Devido à flexão das bandas, os buracos gerados irão migrar para a superfície da amostra, onde se podem recombinar com os eletrões capturados pelas moléculas de oxigénio adsorvidas, provocando a desadsorção das mesmas. Uma vez que o processo de desadsorção de moléculas de oxigénio à superfície é um processo mais lento do que a geração de pares eletrão-buraco, o aumento do valor da corrente também se tornará mais lento. Para as medidas efetuadas em vácuo, esse aumento lento do valor da corrente pode continuar até atingir um patamar correspondente ao esperado para um cristal com a mesma concentração de dadores mas sem captura de eletrões na superfície. [30]

No caso do ZnO, alguns autores explicaram ainda um aumento da corrente para valores superiores ao esperado, para um cristal sem moléculas de oxigénio adsorvidas na superfície, como resultado de uma desadsorção de oxigénio do cristal, que ocorre a uma taxa mais lenta do que a desadsorção de moléculas de oxigénio da superfície [29].

Os processos de desadsorção de oxigénio da superfície, podem originar uma diminuição da flexão das bandas, o que favorece a migração de eletrões para a superfície e, conseqüentemente a readsorção de moléculas de oxigénio, podendo-se estabelecer um equilíbrio entre esses dois processos.

Através da observação das respostas obtidas nos testes de fotocondutividade em vácuo e em ar, presente nas figuras 5.23 e 5.24, é possível observar que o valor da corrente não atinge um patamar de saturação em nenhum dos casos, o que pode significar que o equilíbrio entre os processos de adsorção e desadsorção de moléculas de oxigénio à

superfície, não foi atingido. Tal facto, poderá estar relacionado com o tempo de medição não ser suficientemente longo para que o equilíbrio se verifique.

Quando a fonte de excitação é desligada, uma recombinação rápida dos pares eletrão-buraco gerados, pode originar uma diminuição rápida do valor da corrente, seguido da readsorção de moléculas de oxigénio à superfície, o que torna a diminuição da corrente mais lenta.

Como já referido anteriormente, no dispositivo que se encontra ao ar - figura 5.23 - a condutividade inicial do mesmo é praticamente recuperada quando deixa de ser exposto à radiação UV, o que pode estar relacionado com uma recuperação total do número de moléculas desadsorvidas na superfície. No caso dos dispositivos em vácuo - figura 5.24 - o bombeamento contínuo de moléculas de oxigénio para o exterior da câmara não permite uma readsorção tão significativa, verificando-se assim uma estabilização da corrente num valor muito superior ao valor inicial, permanecendo nele durante algumas horas. Assim, é expectável que a diminuição do valor da corrente observada, se deva essencialmente à recombinação dos eletrões da banda de condução com os buracos que existem na banda de valência, o que resulta numa rápida diminuição do valor da corrente, seguido de uma lenta e, quase inexistente diminuição da mesma, quando não existem buracos disponíveis na banda de valência.

Quando o dispositivo que se encontrava em vácuo é colocado ao ar, um aumento abrupto da concentração de moléculas de oxigénio perto da superfície da amostra, pode favorecer os processos de readsorção, verificando-se assim uma diminuição do valor da corrente mais acentuada, para valores de corrente próximos do inicial.

Por fim é ainda de referir, que nos primeiros instantes de introdução de ar na câmara (figura 5.24), ocorre um aumento significativo do valor da corrente medida, em que uma resposta semelhante foi também observada nos primeiros instantes de bombeamento durante a realização de vácuo, onde se verificou uma diminuição da corrente. Tais factos, sugerem que este tipo de material possui uma resposta a variações de pressão, e que no futuro podem vir a ser estudados como sensores de variação de pressão.

5.3.2 Iono-Conductividade

De forma a avaliar a resposta de dispositivos, contendo diferentes amostras de cristais laminares de MoO_3 , quando expostos a um feixe de protões com energia de 2 MeV e com um fluxo de aproximadamente 2×10^{11} partículas / $\text{cm}^2 \text{ s}$, vários testes foram realizados, cujos resultados se encontram presentes nas figuras 5.25 e 5.26.

Relativamente a dispositivos contendo amostras virgens, estes não revelaram nenhuma resposta visível quando irradiados com protões, como é possível observar na figura 5.25, onde se encontram as curvas I-V antes, durante e depois da irradiação dos

mesmos.

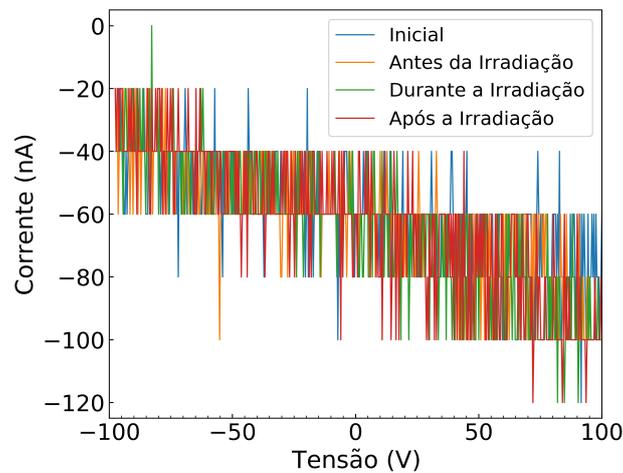


Figura 5.25: Curvas I-V durante o teste de iono-condutividade realizado num dispositivo, contendo uma amostra virgem de MoO_3 , quando sujeito a ciclos de irradiação com um feixe de protões com energia de 2 MeV, sendo a tensão aplicada de 10 V.

Assim, com base na figura 5.25 é possível observar que a resistividade da amostra permaneceu tão elevada ao longo de todo o processo que não foi possível medir com o equipamento disponibilizado, o que poderá estar relacionado com uma má qualidade dos contactos ou com o carácter isolador das amostras, tal como foi descrito para os testes de fotocondutividade em ar realizados em dispositivos contendo amostras virgens.

Para dispositivos contendo amostras recozidas em vácuo a 300°C durante 30 minutos, a resposta ao feixe de protões - figura 5.26b - foi semelhante à resposta em vácuo do mesmo tipo de dispositivos, quando expostos a radiação UV - figura 5.24 - o que sugere que os processos envolvidos na alteração da condutividade são semelhantes.

No entanto, é possível observar através da comparação do primeiro ciclo de irradiação, que o aumento e diminuição do valor da corrente ocorre de forma mais rápida quando os dispositivos são irradiados com protões do que quando são irradiados com radiação UV em vácuo. Assim, quando o dispositivo é exposto ao feixe de protões o valor da corrente aumenta aproximadamente $2,25\ \mu\text{A}$ em 75 minutos, diminuindo aproximadamente $0,5\ \mu\text{A}$ ($\approx 22\%$ do aumento) em 100 minutos quando o feixe é interrompido. No caso do dispositivo exposto a radiação UV em vácuo, o valor da corrente aumenta aproximadamente $1,9\ \mu\text{A}$ em 280 minutos quando o dispositivo é irradiado, diminuindo posteriormente $0,125\ \mu\text{A}$ ($\approx 7\%$ do aumento) em 350 minutos quando a fonte de excitação é desligada.

Apesar da diferença nas subidas poderem estar relacionadas com as distintas densidades de excitação, a grande discrepância no tempo de decaimento sugere que o comportamento é dominado por processos distintos.

Assim, tais diferenças podem estar relacionadas com a profundidade de penetração

dos prótons face à radiação UV, ou seja, como os prótons têm uma maior profundidade de penetração (aproximadamente $30\ \mu\text{m}$), os processos de criação de pares elétron-buraco e de lacunas de oxigénio não ocorrem apenas na superfície mas também em volume, ao contrário do que acontece quando a amostra é irradiada com radiação UV, em que esta é absorvida à superfície. Assim, os processos envolvidos na alteração da condutividade, quando os dispositivos são expostos a radiação UV, estão predominantemente relacionados com processos que ocorrem à superfície, o que torna as alterações no valor da corrente mais lentas.

Fazendo uma análise mais pormenorizada da figura 5.26b, é possível observar que quando o feixe de prótons incide no dispositivo, a corrente aumenta de forma mais acentuada durante os primeiros 25 minutos, passando a um aumento mais lento no restante tempo até estabilizar em um valor da corrente de aproximadamente $9,5\ \mu\text{A}$.

Tal comportamento pode estar, uma vez mais, relacionado com uma rápida geração e separação de portadores de carga, seguido de um processo mais lento de desadsorção de moléculas de oxigénio da superfície. Essa desadsorção irá provocar uma diminuição da flexão das bandas, que favorece os processos de readsorção de moléculas de oxigénio que ainda se encontram junto da superfície.

Quando o feixe de prótons é interrompido ao minuto 156, verifica-se uma diminuição abrupta da corrente que poderá ser atribuída a processos de recombinação elétron-buraco, seguido de uma diminuição menos acentuada que poderá estar relacionada com a adsorção de moléculas de oxigénio à superfície.

Assim, à semelhança do que se observou nos testes de fotocondutividade em vácuo - figura 5.24 - a condutividade persistente induzida pelos prótons deve-se, provavelmente, a processos que ocorrem à superfície, enquanto que os processos que ocorrem em volume apenas contribuem para uma variação abrupta da corrente, o que explica uma maior variação do valor da corrente nos primeiros instantes em que a fonte de excitação é ligada e desligada, comparativamente aos testes de fotocondutividade em vácuo.

Se um novo ciclo de irradiação for realizado, verifica-se que a resposta obtida é semelhante à do primeiro ciclo, em que a corrente estabiliza nos mesmos patamares. Essa reprodutibilidade dos ciclos, não se verifica no teste de fotocondutividade presente na figura 5.24, o que poderá estar relacionado com o facto do valor da corrente não ter atingido um patamar de saturação, durante o tempo de irradiação com radiação UV. Isso revela que, os processos de desadsorção de moléculas de oxigénio na superfície, quando a fonte de excitação é desligada, ainda é o processo predominante, o que pode permitir um aumento do valor da corrente para valores superiores no segundo ciclo de irradiação.

Quando a câmara é colocada à pressão atmosférica aos 465 minutos, ocorre uma diminuição mais acentuada da corrente para valores próximos do valor inicial, o que

poderá, mais uma vez, estar relacionado com a presença de moléculas de oxigénio no interior da câmara.

Como a concentração de moléculas de oxigénio perto da superfície do dispositivo, aumenta de forma abrupta quando a câmara é colocada ao ar, a captura de eletrões por moléculas de oxigénio pode ocorrer de forma rápida, o que origina uma diminuição mais abrupta do valor da corrente. No entanto, essa captura de eletrões irá provocar uma flexão das bandas à superfície, o que torna mais difícil a migração dos eletrões para a mesma, diminuindo desta forma a taxa de adsorção de moléculas de oxigénio. Tal facto, resulta numa diminuição mais gradual da corrente, como é observado na figura 5.26.

Para além disso, é ainda de reforçar que uma oscilação do valor da corrente semelhante à observada no teste de fotocondutividade em vácuo (figura 5.24), é também observada na figura 5.26b imediatamente a seguir à introdução de ar na câmara, o que revela uma vez mais a sensibilidade do material a variações de pressão.

Por fim, é possível observar na figura 5.26a, que antes e após o processo de irradiação, a condutividade do dispositivo não sofreu nenhuma alteração significativa, o que demonstra a reversibilidade dos processos de alteração da condutividade durante a irradiação em vácuo e, indica que a existência de defeitos cristalinos, criados por irradiação com partículas carregadas, podem ser desprezados.

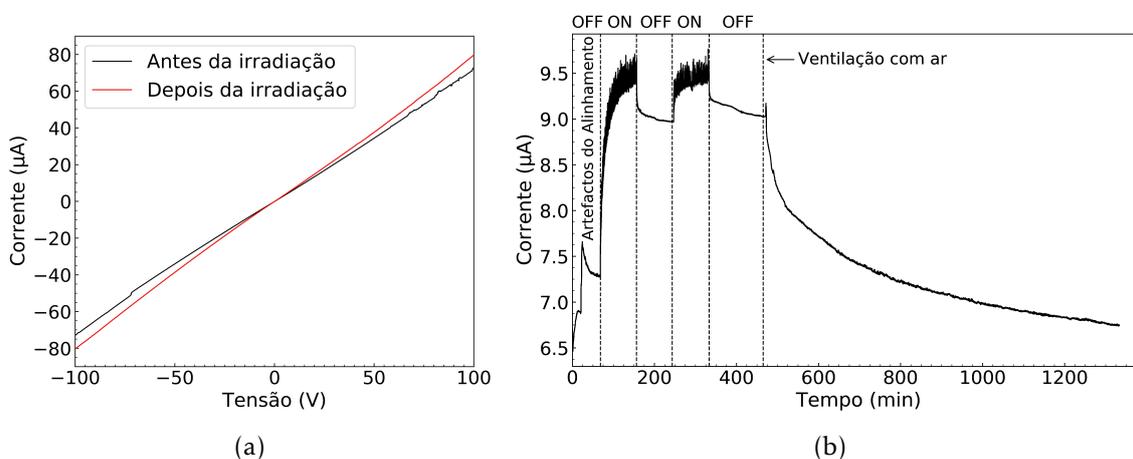


Figura 5.26: Teste de iono-condutividade realizado a um dispositivo, contendo uma amostra de MoO_3 recozida em vácuo a 300°C durante 30 minutos, quando sujeito a ciclos de irradiação com um feixe de protões com 2 MeV de energia: (a) Curva I-V antes e após o teste, (b) Resposta do dispositivo com uma tensão aplicada de 10 V.

5.3.3 Conclusões

Com base nos resultados apresentados anteriormente, é possível concluir que dispositivos contendo amostras virgens, não possuem nenhuma resposta visível quando irradiados com radiação UV e protões, o que poderá estar relacionado com os contactos

formados, uma vez que é difícil avaliar a qualidade dos mesmos em amostras muito resistentes. Para além disso, uma menor flexão das bandas na superfície de amostras virgens, devido a uma menor adsorção de moléculas de oxigénio, pode limitar o ganho do dispositivo quando comparado com amostras recozidas onde as lacunas criadas na superfície podem favorecer a adsorção de moléculas de oxigénio [30].

Por outro lado, é também observado que nos dispositivos irradiados com radiação UV em ar, ocorre uma diminuição da condutividade após a exposição aos ciclos de irradiação, o que sugere a existência de processos de degradação da amostra por aplicação prolongada de tensão, que podem se sobrepor aos processos de aumento de condutividade.

No caso de dispositivos contendo amostras recozidas em vácuo a 300°C, durante 30 minutos, é observada uma resposta significativa quando estes são sujeitos a ciclos de irradiação com radiação UV (em vácuo e ao ar) e protões. Para além disso, é também visível a existência de uma condutividade persistente em vácuo, após a fonte de excitação (radiação UV e protões) ser desligada, ao contrário do que acontece quando o mesmo processo é realizado ao ar.

Analisando as respostas obtidas em vácuo, independentemente da fonte de excitação utilizada, é possível verificar que as alterações de condutividade observadas durante a irradiação em vácuo são reversíveis quando os dispositivos são colocados à pressão atmosférica. Esse comportamento sugere que, os processos envolvidos na alteração da condutividade se encontram relacionados com a atmosfera circundante, provavelmente associados a processos que ocorrem ao nível da superfície tais como, processos de adsorção e desadsorção de moléculas de oxigénio, como relatado para o ZnO.

Assim, adaptando o modelo de fotocondutividade persistente para nanofios de ZnO [29, 30, 32], é possível descrever todas as alterações observadas em MoO₃, em que um resumo das mesmas será realizado em seguida.

Ao contrário do que acontece no ZnO, que é um semicondutor do tipo-n, o MoO₃ apresenta um carácter isolador, cuja semelhança das propriedades elétricas de amostras exfoliadas e não exfoliadas, pode indicar que esse comportamento é uma propriedade intrínseca do material, não sendo dominada por processos de adsorção de moléculas de oxigénio à superfície.

Como se encontra descrito em 5.1.2, processos de recozimento em amostras virgens podem originar lacunas de oxigénio, que ao comportarem-se como dadores fornecem eletrões para a banda de condução. Esses eletrões ao migrarem para a superfície da amostra podem ser capturados por moléculas de oxigénio adsorvidas, aumentando desta forma a concentração de cargas negativas na superfície o que origina uma flexão nas bandas nessa região. O aumento da flexão de bandas, desfavorece a migração de eletrões para a superfície e, conseqüentemente a adsorção de moléculas de oxigénio nessa região

torna-se menor, o que determina as propriedades elétricas iniciais dos dispositivos.

Quando as amostras são irradiadas, um aumento rápido da corrente é verificado, o que poderá estar relacionado com a formação de pares elétron-buraco, que devido à diferença de potencial existente podem ser rapidamente separados, permanecendo os elétrons no interior da amostra enquanto que os buracos migram para a superfície da mesma. No entanto, após essa variação rápida, a corrente passa a aumentar a uma taxa inferior, o que pode ser atribuído à recombinação dos buracos presentes na superfície, com os elétrons capturados pelas moléculas de oxigénio adsorvidas, o que provoca a desadsorção das mesmas. Como este processo de desadsorção é um processo lento, a corrente também aumenta de forma lenta, aproximando-se de um patamar correspondente ao esperado para um cristal com o mesmo número de dadores mas, sem oxigénio adsorvido à superfície que captura elétrons da banda de condução.

À medida que as moléculas de oxigénio são desadsorvidas, a flexão das bandas diminui e os elétrons podem atingir mais facilmente a superfície, originando processos de readsorção de moléculas de oxigénio. O equilíbrio entre os processos de adsorção e desadsorção poderá determinar o patamar para o qual o valor da corrente irá estabilizar.

Observando os resultados obtidos nos testes de fotocondutividade em vácuo e em ar, verifica-se que o valor da corrente não atingiu nenhum patamar de saturação, o que poderá significar que o tempo de medição não foi suficientemente elevado para que esse equilíbrio seja atingido. Pelo contrário, nas respostas de iono-condutividade essa saturação é atingida de forma mais rápida.

Quando a fonte de excitação é desligada, uma diminuição do valor da corrente a duas taxas diferentes é observada em todos os casos, ou seja, nos primeiros instantes a corrente diminuiu de forma acentuada, devido provavelmente a processos rápidos de recombinação dos pares elétron-buraco, diminuindo posteriormente de forma mais gradual como resultado dos processos lentos de readsorção de moléculas de oxigénio na superfície.

No caso das respostas obtidas em vácuo, é possível verificar que a corrente estabiliza num patamar superior ao valor inicial da corrente (antes da irradiação), ao contrário do que acontece quando as medidas são realizadas ao ar, onde a corrente atinge um valor muito próximo do valor inicial passado algum tempo. Estas diferenças podem estar relacionadas com a baixa probabilidade de readsorção de moléculas de oxigénio na superfície quando os dispositivos se encontram em vácuo, contrariamente ao que acontece quando os dispositivos estão expostos ao ar onde a probabilidade de readsorção é elevada, devido à elevada concentração de moléculas junto da superfície dos mesmos.

Apesar de o processo de readsorção de moléculas de oxigénio à superfície diminuir a condutividade das amostras por captura de elétrons da banda de condução, também impede que todos os pares elétron-buraco sejam rapidamente recombinados, devido à

separação dos portadores provocada pela flexão das bandas, originando assim uma condutividade persistente.

Por outro lado, analisando o primeiro ciclo de irradiação nos diferentes testes realizados, é possível verificar que nos testes de iono-condutividade a resposta dos dispositivos quando a fonte de excitação é ligada e desligada é muito mais rápida e acentuada do que nos testes de fotocondutividade, o que pode estar relacionado com a maior profundidade de penetração dos prótons face à radiação UV. Assim, podemos indicar que no caso da fotocondutividade, as alterações ao nível da superfície são o efeito dominante nas alterações da condutividade, o que torna as respostas mais lentas face às respostas obtidas na iono-condutividade, que é mais sensível aos processos que ocorrem em volume.

É ainda de notar, que o aumento do valor da corrente quando os dispositivos estão a ser expostos a radiação, também depende da intensidade da fonte de excitação, que é diferente no caso da fotocondutividade e iono-condutividade.

Quando um novo ciclo de irradiação UV é realizado, não se verifica uma reprodutibilidade das respostas, ou seja, apesar das taxas de variação do valor da corrente serem semelhantes, a corrente não estabiliza nos mesmos patamares.

Tais factos, podem ter origens diferentes em que, no caso da fotocondutividade ao ar, os resultados indicam que ocorreram alterações ao nível elétrico durante a medição, que poderá estar relacionado com o elevado tempo de exposição do dispositivo ao ar, aliado à danificação da amostra por aplicação prolongada de um potencial de 100 V. No caso da fotocondutividade em vácuo, a falta de reprodutibilidade observada pode resultar do facto de não se ter verificado uma saturação do valor da corrente no primeiro ciclo, o que sugere que a desadsorção de moléculas de oxigénio ainda é um processo dominante. Esta interpretação encontra-se de acordo com os resultados de iono-condutividade, onde os ciclos de irradiação são reprodutíveis, verificando-se uma saturação do valor da corrente no mesmo patamar. A desadsorção de moléculas de oxigénio à superfície, no caso da iono-condutividade, pode ainda ser acelerado pelo impacto do feixe energético na superfície, o que pode contribuir para uma saturação mais rápida do valor da corrente.

Se os dispositivos que se encontram em vácuo forem colocados à pressão atmosférica, verifica-se uma diminuição mais acentuada da corrente até esta atingir valores próximos ao valor inicial. Esse comportamento pode estar relacionado com processos rápidos de adsorção de moléculas de oxigénio, proporcionados pelo aumento abrupto da concentração das moléculas de oxigénio junto da superfície da amostra quando se introduz ar na câmara. Com a continua introdução de ar na câmara, a diminuição do valor da corrente passa a ocorrer de forma mais gradual, o que poderá estar relacionado com um desfavorecimento dos processos de adsorção provocado pelo aumento da flexão das bandas.

Por fim, é ainda de referir que nos primeiros instantes em que se introduz ar na câmara

5.3. TESTE DOS DISPOSITIVOS DURANTE A IRRADIAÇÃO COM PROTÕES E RADIAÇÃO UV

ocorre uma oscilação rápida do valor da corrente, em que semelhante resposta também já foi observada nos primeiros instantes de bombeamento da mesma. Tais factos, sugerem que este tipo de material possui uma resposta a variações de pressão e que no futuro podem vir a ser estudados como sensores de variação de pressão.

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve como principal objetivo, alterar a estequiometria de cristais laminares de MoO_3 através da criação de lacunas de oxigénio, de forma a modificar e controlar as propriedades elétricas dos mesmos, com o intuito de obter dispositivos funcionais. Para tal, foram utilizados processos de recozimento em atmosferas com baixa pressão parcial de oxigénio (vácuo) e processos de implantação com iões de oxigénio com uma energia de 170 keV.

Nos melhores dispositivos formados, foram ainda obtidas as suas respostas quando sujeitos a ciclos de irradiação com radiação UV e com um feixe de prótons com uma energia de 2 MeV e um fluxo de aproximadamente 2×10^{11} partículas / $\text{cm}^2 \text{ s}$, de forma a avaliar o potencial do material como sensores UV e de partículas.

Ao longo de todo o trabalho, ocorreram alguns problemas ao nível da preparação das amostras, devido à fragilidade e alta resistividade dos cristais bem como, à sua elevada sensibilidade à humidade que dificultaram a caracterização elétrica dos cristais e, consequentemente a reprodutibilidade dos resultados.

Com base em todos os modelos utilizados, é possível concluir que a presença de moléculas de oxigénio na atmosfera e/ou a existência de lacunas de oxigénio na rede do MoO_3 , são dois fatores que desempenham um papel determinante nas propriedades elétricas de cristais laminares de MoO_3 e, nas suas respostas aos diferentes testes realizados.

As variações do grau de humidade da atmosfera a que as amostras virgens se encontram sujeitas, também revelaram ser um fator importante na determinação das propriedades elétricas de dispositivos contendo amostras virgens, sendo tais alterações atribuídas a dois processos distintos: de um lado a processos de adsorção de moléculas de oxigénio

e de água na superfície das amostras, o que permite explicar as diferentes propriedades elétricas de dispositivos criados em diferentes momentos e, de outro lado a processos de formação de defeitos estáveis que permitem explicar o aumento de seis ordens de grandeza no valor da corrente aliado a uma alteração de cor, quando os dispositivos contendo amostras virgens (com contactos de índio depositados) foram sujeitos a elevados graus de humidade.

O facto de não se verificar uma reversibilidade no valor de condutividade e cor da amostra, quando o dispositivo que se encontrava numa atmosfera com um elevado grau de humidade é colocado numa atmosfera com baixo grau de humidade, revela que a presença de moléculas de água na superfície da amostra podem provocar alterações irreversíveis, em que tal comportamento é também sugerido por Martín-Luengo *et al.* [40] quando filmes ultra-finos de MoO_3 são submersos em água.

Essas alterações de condutividade em amostras virgens em função dos diferentes graus de humidade, dificultam a obtenção de dispositivos com propriedades elétricas estáveis e reprodutíveis, uma vez que estas dependem fortemente das condições atmosféricas do laboratório. Para além disso, a baixa condutividade intrínseca das amostras virgens, impede uma melhor compreensão dos processos de adsorção na superfície, tornando-as inadequadas para testes de fotocondutividade e iónico-condutividade.

Por outro lado, foi possível observar alterações de forma controlada, na condutividade de cristais laminares de MoO_3 , em duas situações distintas: durante os processos de recozimento em vácuo e, durante a implantação com diferentes fluências de oxigénio. Em todos estes casos, as alterações nas propriedades elétricas dos cristais estão muito provavelmente relacionadas com alterações da concentração de lacunas de oxigénio. No entanto, o processo de implantação possui a vantagem de permitir um controlo elevado da área e profundidade da zona modificada, ao contrário do que acontece nos processos de recozimento.

Independentemente das oscilações do valor da condutividade em amostras virgens com a variação das condições atmosféricas presentes no laboratório, verificou-se que ao realizar processos de recozimento em vácuo durante 1800 s e para temperaturas compreendidas entre 300°C e 380°C , a condutividade das mesmas aumentava de forma reprodutível, aproximadamente três ordens de grandeza. Esse aumento de condutividade não revela estar relacionado com a temperatura no qual se realiza o recozimento uma vez que, não é possível verificar nenhuma alteração significativa na condutividade para temperaturas de 350°C e 380°C face à temperatura de 300°C .

Por outro lado, esse aumento da condutividade durante o recozimento vai sendo parcialmente perdido ao longo da exposição dos dispositivos ao ar ou numa atmosfera criada por um exsiccador, o que não se verifica quando estes permanecem o mesmo período de

tempo em vácuo, onde a condutividade se mantém inalterada. Tais alterações, revelam que durante o recozimento pode existir a formação de lacunas de oxigênio, que ao fornecerem elétrons para a banda de condução, aumentam a condutividade dos dispositivos. No entanto, quando as amostras são expostas a atmosferas que contêm moléculas de oxigênio, estas podem ser adsorvidas à superfície, diminuindo a concentração de lacunas de oxigênio e, conseqüentemente a condutividade dos dispositivos.

É, ainda de realçar, que após 166 horas de exposição ao ar de dispositivos contendo amostras recozidas, o valor da corrente permanece na ordem dos microampères, ou seja, três ordens de grandeza superior aos valores apresentados por dispositivos contendo amostras virgens. Segundo o modelo utilizado, tais resultados sugerem que, a formação de lacunas de oxigênio durante o recozimento não ocorrem apenas ao nível da superfície mas também em profundidade, o que impede uma diminuição mais acentuada do valor da corrente.

No caso de amostras implantadas com diferentes fluências de oxigênio, verificou-se um aumento do parâmetro de rede segundo a direção [010], onde o aumento da tensão máxima ocorre em vários passos, em concordância com modelos de amorfização em outros semicondutores com elevada mobilidade de defeitos [45, 46, 47]

Tais comportamentos, foram atribuídos à formação de defeitos pontuais e aglomerados de defeitos pontuais que aumentam de forma significativa as tensões na rede e, à transformação desses defeitos em falhas de empilhamento e deslocamentos em arco, que originam uma relaxação parcial das tensões na camada implantada. Essa alteração da morfologia dos defeitos pode ser a responsável pela primeira saturação da tensão máxima observada para valores de fluência entre $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Uma migração dos defeitos pontuais para regiões onde não ocorre uma deposição direta de energia por parte do feixe de iões incidente, pode explicar a existência da segunda saturação para valores superiores de tensão. Um comportamento semelhante foi observado em GaN, onde a migração de defeitos pontuais para o interior da amostra provocou a formação de grandes complexos de defeitos, no entanto, não foram observadas falhas de empilhamento nesta região [42].

Essas alterações estruturais são acompanhadas por alterações das propriedades elétricas, onde se verifica um aumento da condutividade após a primeira saturação das tensões, isto é, para fluências superiores a $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Tais alterações sugerem que, o aumento da condutividade está relacionado com as regiões mais danificadas da amostra, provavelmente devido à elevada densidade de lacunas de oxigênio que fornecem elétrons livres ou, pela existência de fases diferentes e mais condutoras do que a fase α - MoO_3 .

Assim, é possível concluir que a realização de processos de recozimento em vácuo e de implantação com oxigênio permite aumentar de forma reprodutível a condutividade

dos cristais, o que poderá estar fortemente relacionado com a criação de lacunas de oxigénio. No entanto, no caso da implantação, os resultados obtidos indicam que é possível controlar esse aumento da condutividade através do valor da fluência de oxigénio, ao contrário do que se verifica no recozimento onde a condutividade aumenta para valores semelhantes, independentemente do valor da temperatura no qual é realizado.

Para além disso, como as alterações provocadas pelo processo de implantação são realizadas em volume é expetável que os processos de adsorção de moléculas de oxigénio à superfície das amostras tenha um papel menos predominante do que em amostras recozidas, o que pode contribuir para uma maior estabilidade da condutividade elétrica das amostras.

Por outro lado, é de realçar que esta análise é importante para a realização de outro tipo de estudos, onde a implantação é utilizada para dopar o material uma vez que, os processos de danificação do MoO_3 são semelhantes.

Relativamente às respostas de dispositivos MSM sob irradiação com radiação UV e com protões, é possível concluir que dispositivos contendo amostras virgens não apresentam qualquer resposta visível, o que poderá estar relacionado com uma má qualidade dos contactos formados, visto que é difícil avaliar os mesmos em amostras com elevada resistividade. Por outro lado, a baixa densidade de eletrões livres na banda de condução, resultantes do carácter isolador das amostras virgens, pode desfavorecer os processos de adsorção de moléculas de oxigénio à superfície, comparativamente com as amostras recozidas, o que pode tornar os efeitos da fotocondutividade e iono-condutividade menos significativos.

No caso de dispositivos contendo amostras recozidas em vácuo a 300°C durante 1800 s, estes apresentam uma resposta significativa, que pode ser interpretada com base em dois fenómenos: de um lado a formação de pares eletrão-buraco devido a processos de transferência de energia entre a fonte de excitação e os eletrões da amostra, seguido de uma separação dos mesmos, o que origina variações rápidas no valor da corrente medida e, de outro lado a processos de desadsorção de moléculas de oxigénio à superfície que originam variações lentas no valor da corrente.

Para além disso, foram ainda observados os fenómenos de fotocondutividade e iono-condutividade persistente, onde se verificou que após a fonte de excitação ser desligada, o valor da corrente não atingiu o valor inicial (antes da irradiação), mas permaneceu durante horas num patamar bastante superior, o que poderá estar relacionado com a baixa probabilidade de reabsorção de moléculas de oxigénio à superfície. Quando as amostras foram colocadas à pressão atmosférica, o valor da corrente aproximou-se do valor inicial de forma mais rápida, provavelmente devido ao aumento abrupto de moléculas de oxigénio à superfície da amostra.

Posto tudo isto, é possível concluir que cristais laminares de MoO₃ não são os mais adequados como sensores de radiação UV e de prótons, devido às respostas lentas e tempos de recuperação demasiado longos. As suas variações de condutividade com os tempos de exposição a atmosferas com oxigénio, também tornam este material pouco viável para ser aplicado como sensor.

É ainda de notar, que o MoO₃ apresenta uma elevada resistência à radiação ionizante, sem demonstrar nenhuma alteração significativa das propriedades elétricas depois da irradiação com prótons, durante aproximadamente 2 horas e 30 minutos de exposição, o que corresponde a uma fluência de aproximadamente $1,8 \times 10^{15}$ partículas/cm². Isto demonstra que o MoO₃ pode ter algum interesse para dispositivos que trabalhem em ambientes com elevados graus de radiação, como por exemplo no espaço ou em reatores nucleares.

No entanto, ainda existe um conjunto de testes que podem ser realizados, para aprofundar e complementar o trabalho realizado nesta dissertação, tais como:

- avaliar as respostas e tempos de recuperação de dispositivos contendo amostras virgens quando expostos a ambientes com diferentes percentagens de humidade, com o objetivo de virem a ser aplicados como sensores de humidade;
- caracterizar ao nível elétrico dispositivos contendo amostras recozidas em atmosferas redutoras com amoníaco e hidrogénio e, comparar com os resultados obtidos em vácuo;
- simular as curvas de difração de raios-X de forma a obter a distribuição das tensões normais à superfície em profundidade, para as diferentes fluências de oxigénio;
- avaliar a estabilidade da condutividade com o tempo em dispositivos contendo amostras implantadas;
- realizar testes de fotocondutividade e iono-condutividade em dispositivos contendo amostras implantadas e, comparar com os resultados obtidos em dispositivos contendo amostras recozidas;
- realizar espectroscopia de Raman nas amostras implantadas com oxigénio, de forma a avaliar os danos provocados pela implantação, nomeadamente a formação de diferentes fases e a existência de amorfização;
- caracterizar a nível elétrico e estrutural as amostras implantadas com oxigénio e, posteriormente recozidas em ar, de forma a avaliar a recuperação da estrutura cristalina;

- avaliar as respostas de dispositivos contendo amostras virgens quando sujeitos a radiação UV, em ambientes com diferentes graus de humidade e, comparar com as respostas obtidas ao ar e em vácuo;
- avaliar as respostas de dispositivos contendo amostras recozidas como sensores de variação de pressão, por exemplo através de medidas piezoelétricas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. C. M. Rocha. “Electrical characterization and modification of low dimensional oxide semiconductors”. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2015. URL: <http://hdl.handle.net/10362/16426>.
- [2] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero e F. Zamora. “2D materials: to graphene and beyond”. *Nanoscale* 3.1 (2011), pp. 20–30. DOI: [10.1039/c0nr00323a](https://doi.org/10.1039/c0nr00323a).
- [3] M. Dieterle e G. Mestl. “Raman spectroscopy of molybdenum oxides”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4.5 (2002), pp. 822–826. DOI: [10.1039/b107046k](https://doi.org/10.1039/b107046k).
- [4] R. K. Sharma e G. B. Reddy. “Controlled growth of vertically aligned MoO₃ nanoflakes by plasma assisted paste sublimation process”. *Journal of Applied Physics* 114.18 (2013), p. 184310. DOI: [10.1063/1.4830278](https://doi.org/10.1063/1.4830278).
- [5] H. Sitepu. “Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdenite (MoO₃) and calcite (CaCO₃) powders and a Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.30} alloy”. *Powder Diffraction* 24.4 (2009), pp. 315–326. DOI: [10.1154/1.3257906](https://doi.org/10.1154/1.3257906).
- [6] D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. Egdell e D. S. L. Law. “Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO₃ and MoO₂”. *Journal of Physical Chemistry C* 114.10 (2010), pp. 4636–4645. DOI: [10.1021/jp9093172](https://doi.org/10.1021/jp9093172).
- [7] M. V. Santos. “Síntesis, propiedades físicas y dopado de micro y nanoestructuras de Bi₂O₃ y MoO₃”. Tese de doutoramento. Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [8] S. Khalate, R. Kate, H. Pathan e R. Deokate. “Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films”. *Journal of Solid State Electrochemistry* 21.9 (2017), pp. 2737–2746. ISSN: 14328488. DOI: [10.1007/s10008-017-3540-4](https://doi.org/10.1007/s10008-017-3540-4).
- [9] H. Kong, E. Ahn, S. Ryu, J. W. Kim, J. Cho, S. Park, D. Kim, G.-S. Jeon, I. Lee e H. Jeon. “Growth and physical properties of large MoO₃ single crystals”. *Journal of Materials Science* 51.19 (2016), pp. 8928–8934. DOI: [10.1007/s10853-016-0144-9](https://doi.org/10.1007/s10853-016-0144-9).

- [10] S. Bai, C. Chen, D. Zhang, R. Luo, D. Li, A. Chen e C.-C. Liu. "Intrinsic characteristic and mechanism in enhancing H₂S sensing of Cd-doped α -MoO₃ nanobelts". *Sensors and Actuators B: Chemical* 204 (2014), pp. 754–762. DOI: [10.1016/j.snb.2014.08.017](https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.017).
- [11] H.-Y. Chen, H.-C. Su, C.-H. Chen, K.-L. Liu, C.-M. Tsai, S.-J. Yen e T.-R. Yew. "Indium-doped molybdenum oxide as a new p-type transparent conductive oxide". *Journal of Materials Chemistry* 21.15 (2011), pp. 5745–5752. DOI: [10.1039/c0jm03815f](https://doi.org/10.1039/c0jm03815f).
- [12] B. J. Zhou, N.-S. Xu, S.-Z. Deng, J. Chen, J.-C. She e Z.-L. Wang. "Large-Area Nanowire Arrays of Molybdenum and Molybdenum Oxides : Synthesis and Field". *Advanced Materials* 15.21 (2003), pp. 1835–1840. DOI: [10.1002/adma.200305528](https://doi.org/10.1002/adma.200305528).
- [13] X. Hu, W. Zhang, X. Liu, Y. Mei e Y. Huang. "Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage". *Chemical Society Reviews* 44.8 (2015), pp. 2376–2404. DOI: [10.1039/C4CS00350K](https://doi.org/10.1039/C4CS00350K).
- [14] T. S. Sian e G. B. Reddy. "Stoichiometric amorphous films: A route to high performance electrochromic devices". *Journal of Applied Physics* 98.2 (2005), p. 026104. DOI: [10.1063/1.1949271](https://doi.org/10.1063/1.1949271).
- [15] M. Dieterle, G. Weinberg e G. Mestl. "Raman spectroscopy of molybdenum oxides". *Physical Chemistry Chemical Physics* 4.5 (2002), pp. 812–821. DOI: [10.1039/b107012f](https://doi.org/10.1039/b107012f).
- [16] D. Xiang, C. Han, J. Zhang e W. Chen. "Gap states assisted MoO₃ nanobelt photo-detector with wide spectrum response." *Scientific reports* 4 (2014). DOI: [10.1038/srep04891](https://doi.org/10.1038/srep04891).
- [17] T. G. S. Cruz, A Gorenstein, R. Landers, G. G. Kleiman e C. deCastro Sandra. "Electrochromism in MoO_x films characterized by X-ray electron spectroscopy". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 101-103 (1999), pp. 397–400. DOI: [10.1016/S0368-2048\(98\)00401-0](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00401-0).
- [18] M. Tubbs. "MoO₃ Layers - Optical Properties, Colour Centres and Holographic Recording". *Physica Status Solidi (a)* 21.1 (1974), pp. 253–260. DOI: [10.1002/pssa.2210210127](https://doi.org/10.1002/pssa.2210210127).
- [19] S. K. Deb e J. A. Chopoorian. "Optical Properties and Color-Center Formation in Thin Films of Molybdenum Trioxide". *Journal of Applied Physics* 37.13 (1966), p. 4817. DOI: [10.1063/1.1708145](https://doi.org/10.1063/1.1708145).
- [20] S. Phadunghitidhada, P. Mangkorntong, S. Choopun e N. Mangkorntong. "Raman scattering and electrical conductivity of nitrogen implanted MoO₃ whiskers". *Ceramics International* 34.4 (2008), pp. 1121–1125. DOI: [10.1016/j.ceramint.2007.09.093](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.093).

- [21] T. H. Fleisch e G. Mains. “An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO_3 and WO_3 ”. *The Journal of Chemical Physics* 76.2 (1982), p. 780. DOI: 10.1063/1.443047. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/76/2/10.1063/1.443047>.
- [22] H.-S. Kim, J. B. Cook, H. Lin, J. S. Ko, S. H. Tolbert, V. Ozolins e B. Dunn. “Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} ”. *Nature Materials* 16.4 (2017), pp. 454–460. DOI: 10.1038/nmat4810. URL: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4810>.
- [23] L. Khandare, S. S. Terdale e D. J. Late. “Ultra-fast α - MoO_3 nanorod-based Humidity sensor”. *Advanced Device Materials* 2.2 (2016), pp. 15–22. DOI: 10.1080/20550308.2016.1221605.
- [24] M. Vila, C. Díaz-Guerra, D. Jerez, K. Lorenz, J. Piqueras e E. Alves. “Intense luminescence emission from rare-earth-doped MoO_3 nanoplates and lamellar crystals for optoelectronic applications”. *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.35 (2014), p. 355105. DOI: 10.1088/0022-3727/47/35/355105.
- [25] J. M. T. Pereira. *Fundamentos de Electrónica*. Rel. téc. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2010.
- [26] R. F.d. P. Martins. *Materiais Semicondutores*. Rel. téc. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa, 1985, p. 244.
- [27] J. D. Prades, F Hernandez-Ramirez, R Jimenez-Diaz, M Manzanares, T Andreu, A Ciera, A Romano-Rodriguez e J. R. Morante. “The effects of electron–hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires”. *Nanotechnology* 19.46 (2008), p. 465501. DOI: 10.1088/0957-4484/19/46/465501.
- [28] R. J. Freitas e K. Shimakawa. “Kinetics of persistent photoconductivity in crystalline III–V semiconductors”. *Philosophical Magazine Letters* 97.7 (2017), pp. 257–264. DOI: 10.1080/09500839.2017.1334133.
- [29] J. Bao, I. Shalish, Z. Su, R. Gurwitz, F. Capasso, X. Wang e Z. Ren. “Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires.” *Nanoscale Research Letters* 6 (2011), p. 404. DOI: 10.1186/1556-276X-6-404.
- [30] D. Cammi e C. Ronning. “Persistent photoconductivity in ZnO nanowires in different atmospheres”. *Advances in Condensed Matter Physics* 2014 (2014), p. 5. DOI: 10.1155/2014/184120.
- [31] M. Nastasi e J. W. Mayer. *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1964. ISBN: 9783540236740.
- [32] A. Johannes, R. Niepelt, M. Gnauck e C. Ronning. “Persistent ion beam induced conductivity in zinc oxide nanowires”. *Applied Physics Letters* 99.25 (2011), p. 252105. DOI: 10.1063/1.3671164.

- [33] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. 8ª Edição. Vol. 3. John Wiley & Sons, Inc., 1953, p. 680. ISBN: 047141526X.
- [34] M. A. Moram e M. E. Vickers. “X-ray diffraction of III-nitrides”. *Reports on Progress in Physics* 72.3 (2009), p. 036502. DOI: [10.1088/0034-4885/72/3/036502](https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/3/036502).
- [35] B. Cullity e S. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3ª Edição. Pearson, 2010. ISBN: 9781292039206.
- [36] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 3ª Edição. Hammond 2001: Oxford University Press, USA, 2001, p. 449. ISBN: 978-0-19-954644-2.
- [37] R. C. Jaeger. *Introduction to Microelectronic Fabrication*. Ed. por G. W. Neudeck e R. F. Pierret. 2ª. 1988, p. 332.
- [38] CTN | IST: Infraestruturas Científicas. URL: http://www.ctn.tecnico.ulisboa.pt/facilities/pt{_}lab{_}ion{_}beam.htm (acedido em 09/08/2017).
- [39] Y. Li, F. Della Valle, M. Simonnet, I. Yamada e J.-J. Delaunay. “Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires”. *Applied Physics Letters* 94.2 (2009), p. 023110. DOI: [10.1063/1.3073042](https://doi.org/10.1063/1.3073042).
- [40] A. Tarazaga Martín-Luengo, H. Köstenbauer, J. Winkler e A. Bonanni. “Processing and charge state engineering of MoO_x”. *AIP Advances* 7.1 (2017), p. 015034. DOI: [10.1063/1.4974880](https://doi.org/10.1063/1.4974880).
- [41] D. N. Faye, E. Wendler, M. Felizardo, S. Magalhães, E. Alves, F. Brunner, M. Weyers e K. Lorenz. “Mechanisms of Implantation Damage Formation in Al_xGa_{1-x}N Compounds”. *The Journal of Physical Chemistry C* 120.13 (2016), pp. 7277–7283. DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b00133](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00133).
- [42] B. Lacroix, S. Leclerc, A. Declémy, K. Lorenz, E. Alves e P. Ruterana. “Mechanisms of damage formation in Eu-implanted GaN probed by X-ray diffraction”. *Europhysics Letters* 96.4 (2011), p. 46002. DOI: [10.1209/0295-5075/96/46002](https://doi.org/10.1209/0295-5075/96/46002).
- [43] G. Perillat-Merceroz, P. Gergaud, P. Marotel, S. Brochen, P. H. Jouneau e G. Feuillet. “Formation and annealing of dislocation loops induced by nitrogen implantation of ZnO”. *Journal of Applied Physics* 109.2 (2011), p. 023513. DOI: [10.1063/1.3537917](https://doi.org/10.1063/1.3537917).
- [44] A. Turos, P. Jóźwik, M. Wójcik, J. Gaca, R. Ratajczak e A. Stonert. “Mechanism of damage buildup in ion bombarded ZnO”. *Acta Materialia* 134 (2017), pp. 249–256. DOI: [10.1016/j.actamat.2017.06.005](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.005).
- [45] K. Lorenz, M. Peres, N. Franco, J. Marques, S. Miranda, S. Magalhães, T. Monteiro, W. Wesch, E. Alves e E. Wendler. “Radiation damage formation and annealing in GaN and ZnO”. *SPIE Conference Proceedings* 7940.May (2011), pp. 249–250. DOI: [10.1063/1.1994086](https://doi.org/10.1063/1.1994086).
- [46] E. Wendler. “Mechanisms of damage formation in semiconductors”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 267.16 (2009), pp. 2680–2689. DOI: [10.1016/j.nimb.2009.05.059](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.059).

- [47] N. Hecking, K. F. Heidemann e E. Te Kaat. “Model of temperature dependent defect interaction and amorphization in crystalline silicon during ion irradiation”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 15.1-6 (1986), pp. 760–764. DOI: [10.1016/0168-583X\(86\)90407-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90407-6).



RESUMO DOS TESTES REALIZADOS

Tabela A.1: Resumo dos testes realizados ao longo do trabalho em amostras virgens de cristais laminares de MoO₃.

		Testes Realizados	Tratamentos
Amostras Virgens	Não Exfoliadas	Caraterização elétrica Testes de humidade Testes de avaliação da influência da aplicação prolongada de tensão na condutividade elétrica Caraterização estrutural Testes de fotocondutividade em ar Testes de iono-condutividade	Recozimento em vácuo Recozimento em ar Implantação iónica
	Exfoliadas	Microscopia ótica Caraterização elétrica	Recozimento em vácuo

Tabela A.2: Resumo dos testes realizados ao longo do trabalho em amostras de cristais laminares de MoO₃ implantadas com oxigénio.

	Fluência (cm ⁻²)	Testes Realizados
Amostras Implantadas com 170 keV de oxigénio	5×10 ¹² 1×10 ¹⁵	Caraterização elétrica Caraterização estrutural
	1×10 ¹³ 5×10 ¹⁵	
	5×10 ¹³ 1×10 ¹⁶	
	1×10 ¹⁴ 5×10 ¹⁶	
	5×10 ¹⁴ 1×10 ¹⁷	

APÊNDICE A. RESUMO DOS TESTES REALIZADOS

Tabela A.3: Resumo dos testes realizados ao longo do trabalho em amostras de cristais laminares de MoO₃ recozidas. É de notar, que os processos de exfoliação referidos na tabela foram realizados antes da implantação.

			Atmosfera	T (° C)	t (s)	Testes Realizados			
Amostras Recozidas		Testes Preliminares	Vácuo	200	30	Microscopia ótica			
				300	30				
				350	30				
					1800				
				360	1800				
				370	1800				
				380	1800				
				390	1800				
				400	30				
					1800				
	450	30							
	500	30							
	Não Exfoliadas	Testes Finais	Vácuo	300	1800	Caraterização elétrica Testes da evolução das curvas I-V em vácuo, ar e num exsiccador Testes de avaliação da influência da aplicação prolongada de tensão na condutividade elétrica Testes de fotocondutividade em ar e em vácuo Testes de iono-condutividade			
350							1800	Caraterização elétrica	
380									
Ar							100	1200	Caraterização elétrica Microscopia ótica
							200		
	300								
	450								
Exfoliadas		Vácuo	300	1800	Caraterização elétrica Testes da evolução das curvas I-V em vácuo, ar e num exsiccador Testes de avaliação da influência da aplicação prolongada de tensão na condutividade elétrica				

PUBLICAÇÃO DOS RESULTADOS DESTE TRABALHO

Comunicação:

- Comunicação em poster realizada na *20th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams*, que teve lugar em Lisboa na semana de 09-14 de Julho de 2017. (Poster apresentado no fim do apêndice)

Publicações:

- Daniela Pereira, M. Peres, L. C. Alves, J. G. Correia, C. Díaz-Guerra, A. G. Silva, E. Alves, K. Lorenz, "Electrical Characterization of Molybdenum Oxide Lamellar Crystals Irradiated with UV and Proton Beam", *Journal Surface and Coatings Technology*, submetido.
- Daniela Pereira, M. Peres, J. G. Correia, C. Díaz-Guerra, A. G. Silva, E. Alves, K. Lorenz, "Electrical and Structural Characterization of Ion Implanted MoO₃", em preparação.

Electrical and Structural Characterization of Molybdenum Oxide Lamellar Crystals Implanted with Oxygen

Daniela Pereira^{1,2,4*}, M. Peres¹, L. C. Alves², J. G. Correia², C. Díaz-Guerra³, A. G. Silva⁴, E. Alves¹, K. Lorenz¹

¹) IPFN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

²) C2TN, Instituto Superior Técnico (IST), Campus Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

³) Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain.

⁴) Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

Motivation

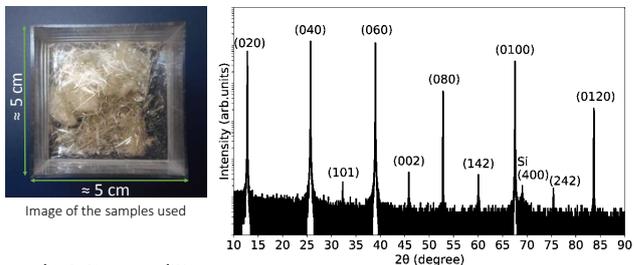
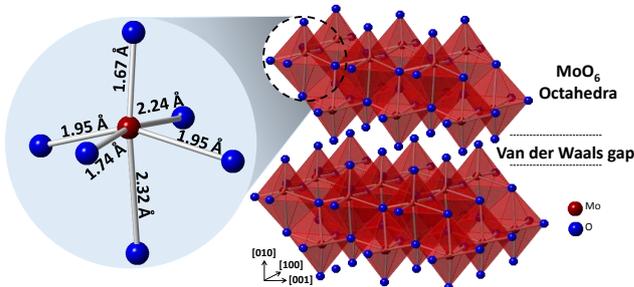
Molybdenum Oxide (MoO_3) is a wide band gap semiconductor (between 2.9 and 3.15 eV), that has been gathering increasing attention for multiple applications such as solar cells, gas sensors and lithium ion batteries. The concentration of oxygen vacancies plays a very important role for the control of the electrical and optical properties of the material. The formation of oxygen defects has been studied primarily through annealing treatments in reducing atmosphere.

This work focuses on the formation of vacancies in MoO_3 lamellar crystals by ion implantation with different fluences of oxygen. Subsequently, ex-situ electrical characterization and structural characterization using high resolution X-ray diffraction (HRXRD) were performed. In order to evaluate the material's response to a 2 MeV proton beam exposure, preliminary in-situ electrical characterization is reported.

Samples Preparation

Material

- Orthorhombic $\alpha\text{-MoO}_3$
- Lattice parameters : $a=3.96 \text{ \AA}$, $b=13.86 \text{ \AA}$ and $c=3.70 \text{ \AA}$.
- Bonds between the octahedral:
 - directions [100] and [001] \rightarrow Covalent bonds
 - direction [010] \rightarrow Van der Waals bonds
- MoO_3 lamellar crystals were grown by the Vapor-Solid process, having dimensions of $2 \times 5 \text{ mm}^2$ and thickness between 100 nm and 10 μm .



Implantation conditions

- 170 keV oxygen ions; along the [010] direction; room temperature

Acknowledgements

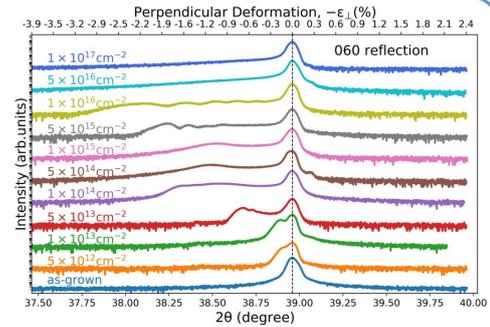
This work has been supported by:

- FCT project CERN/FIS_NUC/0004/2015
 "Material's Characterization with Nuclear Radioactive Techniques – synergy and complementarity applied to training and development."

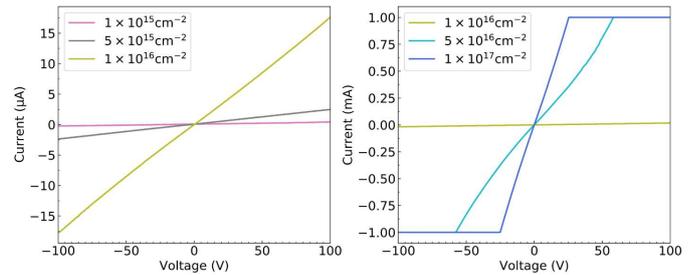
Results

Material's response after implantation

- HRXRD 2θ - ω scans performed around the 060 reflection.
- Increasing expansion of the lattice parameter b , with increasing oxygen fluence.

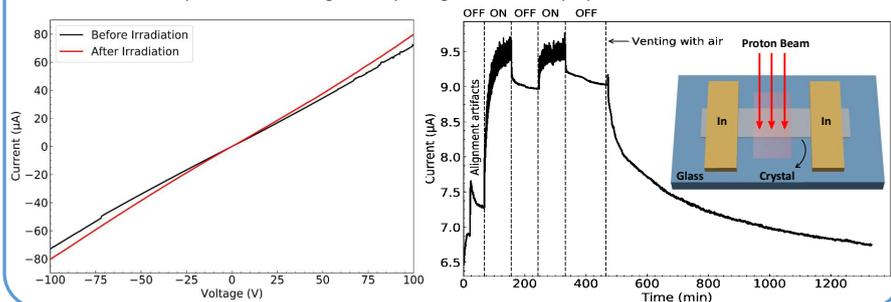


- I-V curves corresponding to the different defect regimes are presented below.
- For fluences of less than $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, the resistivity of the samples is very high as in as-grown samples.
- For fluences greater than $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, the conductivity increases with increasing fluence.
- This effect is more significant for the last two fluences.



Material's response to a proton beam exposure

- Response of a MoO_3 sample, annealed at 300°C for 30 minutes in vacuum, to a 2 MeV proton beam exposure.
- The as-annealed sample response is very slow, with the same saturation level of the current in the two cycles.
- Persistent ion-conductivity is observed when the beam is switched off. Fast decay when venting the chamber with air.
- The irradiation process does not significantly change the electrical properties.



Conclusion

- Experimental results from X-ray diffraction and electrical measurements show a lattice expansion in [0 1 0] direction, accompanied by an increase in the conductivity. This effect is caused by a change in the oxygen stoichiometry that will create intermediate states in the band gap and consequently increase the conductivity of the samples.
- The response of the as-annealed sample to the proton beam is very slow but reproducible, contrary to what happens with the as-grown samples that show no response to irradiation.
- After the process, the conductivity of sample does not vary significantly.
- If the high vacuum is maintained, the current decays slowly to a higher current level than the initial. In the presence of air in the chamber, the current decays more rapidly which is most likely related to adsorption processes on the surface of the samples.