

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ricardo de Almeida Simon

Contribuições ao estudo do transporte eletrônico em nanofios
semicondutores: localização e estados de interface

São Carlos
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ricardo de Almeida Simon

Contribuições ao estudo do transporte eletrônico em nanofios
semicondutores: localização e estados de interface

Tese de doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S596ce

Simon, Ricardo de Almeida.

Contribuições ao estudo do transporte eletrônico em nanofios semicondutores : localização e estados de interface / Ricardo de Almeida Simon. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

81 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Semicondutores. 2. Nanofios semicondutores. 3. Semicondutores - superfícies. 4. Transporte eletrônico. I. Título.

CDD: 537.622 (20^a)

RICARDO DE ALMEIDA SIMON

Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovado em 11 de abril de 2013.

BANCA EXAMINADORA



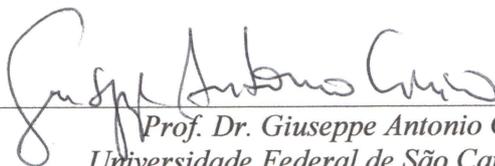
Prof. Dr. Adenilson José Chiquito
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Universidade Estadual Paulista - FC



Profa. Dra. Marcia Tsuyama Escote
Universidade Federal do ABC - DF



Prof. Dr. Giuseppe Antonio Cirino
Universidade Federal de São Carlos - DEE



Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy
Universidade Federal de São Carlos - DF

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Adenilson José Chiquito primeiramente pela disposição em orientar este trabalho e também pela dedicação oferecida à realização deste.

Agradeço à Cintia pelo apoio e paciência dedicados a mim durante este período. Também agradeço a toda minha família pelo apoio.

Agradeço aos colegas do Nano Lab pela ótima convivência, resultados e experiências trocadas.

Agradeço às DIRPPG, DIRGRAD e DIRGE do Campus Apucarana da UTFPR por todo apoio que sempre foi dado para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos professores e colegas que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço ao CNPQ, FAPESP e PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a influência que cargas superficiais exercem nas propriedades (especialmente de transporte eletrônico) de nanofios e nanofitas semicondutores através de simulações computacionais e comparação com resultados experimentais. Após uma breve introdução sobre as possíveis aplicações de nanofios e nanofitas e uma discussão dos processos de crescimento e construção de dispositivos para caracterização das estruturas, foram apresentadas as bases teóricas necessárias para o desenvolvimento dos modelos e equações utilizadas para a determinação de algumas propriedades eletrônicas das estruturas de interesse. O primeiro modelo desenvolvido leva em conta os efeitos de cargas distribuídas aleatoriamente na superfície das estruturas e mostra sua contribuição ao confinamento e distribuição de elétrons. Esta idéia foi aplicada a dispositivos baseados em nanofitas de In_2O_3 e mostrou que a presença de cargas superficiais empurra os elétrons para o centro da nanofita, tornando o espalhamento elétron-elétron importante no transporte eletrônico. Este comportamento foi também observado experimentalmente através de uma curva resistência-temperatura decrescente para $T < 77K$ em nanofitas de menor largura, efeito que desaparece com o aumento das dimensões da nanofita. De maneira simples os resultados dos cálculos concordam com os resultados experimentais confirmando que a desordem superficial leva a um potencial aleatório que controla o fluxo de elétrons na nanofita. Tendo em vista os resultados anteriores foi desenvolvido um modelo para o estudo da influência da desordem superficial na formação das interfaces metal-semicondutor necessárias para a construção de um dispositivo. Neste modelo foi estudado o efeito das cargas superficiais no perfil da banda de condução de um nanofio em um dispositivo usual com contatos Schottky e Ôhmico definidos em um nanofio de germânio. Novamente os resultados mostraram que a presença do potencial aleatório superficial leva à localização de cargas gerando os chamados estados de superfície, que por sua vez alteram o perfil da banda de condução em todas as direções do nanofio. Como resultado a corrente elétrica calculada no dispositivo apresentou mudanças que mostram a influência dos estados de superfície na alteração do mecanismo de transporte de corrente dominante: de emissão termiônica para difusão. Foram então simuladas várias curvas de corrente-voltagem (I-V) para diferentes temperaturas, e acompanhando a evolução do mecanismo de transporte com a variação da concentração superficial dos estados de superfície, observou-se um decréscimo do valor de altura de barreira Schottky. Valores experimentais de altura de barreira Schottky obtidos pelo ajuste de curvas I-V para dispositivos de nanofios de germânio estão satisfatoriamente próximos ao resultado que obtivemos para

uma concentração superficial de estados de superfície de 10^{13}cm^{-2} . Com este modelo pode-se determinar tanto o mecanismo dominante de transporte de corrente como também a altura de barreira e a densidade de estados superficiais característicos do dispositivo.

Abstract

In this work, we studied the influence of surface charges on the properties (especially electronic transport) of semiconductor nanowires and nanobelts via computer simulations and also they were compared to experimental results. After a brief introduction over possible applications of nanowires and nanobelts and a discussion of the processes of growth and device building for characterization of the structures, the theoretical foundations required for the development of models and equations used to determine the electronic properties of some structures of interest were presented. The first developed model takes into account the effects of charges distributed randomly on the surface of structures and shows their contribution to confinement and electron distribution in the nanostructures. This idea was applied to In_2O_3 nanobelts based devices and showed that the presence of surface charges pushes electrons to the center of nanobelt, making the electron-electron scattering mechanism important in electron transport. This behavior was also observed experimentally through a resistance-temperature experiments where was observed a decreasing resistance for $T < 77K$. This behavior was observed in nanobelts presenting smaller width and disappearing with increasing dimensions of the nanobelt. Roughly speaking, calculation results agree with the experimental ones confirming that disorder leads to a superficial random potential which in turn, controls the electron flow in the nanobelt. In view of the above results, a model was developed to study the influence of the superficial disorder in the formation of metal-semiconductor interfaces required to build a real device. In this new model, we studied the effect of surface charges on the profile of the conduction band of a germanium nanowire device on which usual Schottky and Ohmic contacts were defined. Again the results show that the presence of the random potential leads to localization of surface charges, generating the so-called surface states, which in turn alters the profile of the conduction band in every direction of the nanowire. As a result some changes in the calculated electric current were observed. The main influence of surface states is the changing the transport mechanism: from thermionic emission to diffusion of carriers. Various current-voltage (I-V) curves were then simulated at different temperatures and investigating the evolution of the transport mechanisms with the variation of the surface state density, we observed a decrease of the value of Schottky barrier height. Experimental values of Schottky barrier height obtained from fitting I-V curves for germanium nanowire devices are satisfactorily close to the results that we have obtained for a surface states density of $10^{13}cm^{-2}$. With this model is possible to determine both the dominant mechanism of current transport and also the barrier height and density of surface

states characteristics of the device.

Publicações

1. Kamimura, H.; SIMON, R. A.; Berengue, O. M.; Amorim, C. A.; Chiquito, A. J.; Leite, E. R.. Surface States Influence in Al Schottky Barrier of Ge Nanowires. Materials Research Society Symposia Proceedings, 2013.

2. Berengue, Olivia M; SIMON, Ricardo A; Leite, Edson R; Chiquito, Adenilson J. The study of electron scattering mechanisms in single crystal oxide nanowires. Journal of Physics. D, Applied Physics (Print), v. 44, p. 215405, 2011.

3. Berengue, O. M.; SIMON, R. A.; Chiquito, A. J.; Dalmaschio, C. J.; Leite, E. R.; Guerreiro, H. A.; Guimarães, F. E. G.. Semiconducting Sn_3O_4 nanobelts: Growth and electronic structure. Journal of Applied Physics, v. 107, p. 033717, 2010.

4. Jose Damaschio, Cleocir; Berengue, Olivia M.; Stroppa, Daniel G.; SIMON, Ricardo A.; Ramirez, Antonio J.; Herwig Schreiner, Wido; Chiquito, Adenilson J.; Leite, Edson R.. Sn_3O_4 single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process. Journal of Crystal Growth, v. 312, p. 2881-2886, 2010.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	p. 19
1 Bases Teóricas	p. 26
1.1 Semicondutores - Algumas Propriedades	p. 26
1.1.1 Concentração de Portadores e Impurezas Ionizadas	p. 27
1.1.2 Junção Metal-Semicondutor	p. 29
1.1.3 Estados de Superfície	p. 31
1.1.4 Processos de Transporte de Corrente	p. 33
2 Desenvolvimento	p. 37
2.1 Equação de Schroedinger Bidimensional	p. 38
2.2 Equação de Poisson Tridimensional	p. 39
2.2.1 Cálculo de Corrente	p. 43
3 Resultados	p. 45
3.1 Materiais de Interesse	p. 46
3.2 Nanofitas de In_2O_3	p. 51
3.3 Perfil de Bandas	p. 54
3.3.1 Estados Aceitadores	p. 54
3.3.2 Estados Doadores	p. 56

3.3.3	Ajuste das Curvas I-V	p. 62
3.3.4	Resultados de Ajuste	p. 63
3.3.5	Resultados Experimentais	p. 69
	Conclusões e Perspectivas	p. 72
	Apêndice A – Solução Numérica da Equação de Poisson	p. 74
	Referências Bibliográficas	p. 78

Lista de Figuras

- 1 *Representação da densidade de estados para diferentes dimensionalidades.* . . . p. 19
- 2 *Ilustração do funcionamento de um dispositivo nano-FET. Na parte superior, a polarização da tensão aplicada no gate favorece a presença de elétrons na banda de condução do nanofio, permitindo a passagem de corrente, estado On. Na parte inferior, a polarização da tensão aplicada no gate reduz a presença de elétrons na banda de condução do nanofio, fazendo com que a corrente seja insignificante em relação a anterior, estado Off.* p. 21
- 3 *Etapas do crescimento de um nanofio por VLS (1) Formação da gota catalítica (2) Nucleação e (3) Crescimento do nanofio. Figura adaptada da Ref. [11]* p. 22
- 4 (a) *Ilustração de um dispositivo do tipo resistor, obtido via litografia ótica.*
(b) *Ilustração de um dispositivo FET, pela definição de um novo contato no dispositivo anterior. A corrente elétrica que percorre o nanofio depende de parâmetros como tensão aplicada, temperatura, a concentração de um dado gás, etc..* p. 23
- 5 *Imagens de nanofios de Germânio e ITO, e um dispositivo baseado em um nanofio.* p. 24
- 1.1 (a) *Metal e semiconductor isolados, $E_{C(V)}$ é a posição da banda de condução (valência) do semiconductor e E_F é a posição do nível de Fermi no semiconductor. ϕ_m é a função trabalho do metal, χ é a eletroafinidade do semiconductor e ϕ_n representa a diferença $E_c - E_F$. (b) Os materiais são ligados um ao outro, mas ainda estão separados pela distância δ , a posição dos níveis de Fermi se alinham no metal e semiconductor, e ϕ_B representa a altura de barreira. (c) A distância entre os materiais diminui (d) até se tornar nula, $\phi_B = \phi_m - \chi$, a região onde as bandas são curvas é a chamada região de depleção, e tem extensão W , ψ_{Bi} é o chamado potencial de contato. Figura adaptada da referência [21].* p. 30

1.2	<i>Diagramas de energia para um contato Schottky (a) sem tensão aplicada, (b) com aplicação de uma tensão direta, V_d, e (c) com aplicação de uma tensão reversa V_r. Os demais símbolos têm o significado usual, estabelecido na Fig.1.1. O comportamento da corrente elétrica é ilustrado no gráfico ao lado de cada item, no caso de não haver tensão aplicada a corrente líquida é nula, no caso de uma tensão direta tem-se a região de alta corrente e no caso de uma tensão reversa tem-se a região de baixa corrente.</i>	p. 31
1.3	<i>Simulação do perfil da banda de condução em GaAs tipo n, para um estado de superfície (a) aceitador, ou (b) doador. As várias curvas correspondem a diferentes alturas de barreira. Figura reproduzida da Ref. [15].</i>	p. 33
1.4	<i>Ilustração dos mecanismos de corrente em uma junção metal-semicondutor (semicondutor tipo n). (1) Emissão Termiônica, (2) Tunelamento, (3) Recombinação elétron-buraco na região de depleção, (4) Difusão de elétrons, (5) Difusão de buracos. $E_{Fm(n)}$ indica o nível de Fermi no metal(semicondutor), círculos preenchidos (vazios) representam elétrons (buracos) e os demais símbolos têm o significado usual. Figura adaptada da Ref. [21].</i>	p. 34
2.1	<i>(a) Ilustração da nanofita considerada para o cálculo; secção transversal da nanofita (b) sem desordem na superfície e, (c) e (d), com diferentes níveis de desordem representados como poços de potencial.</i>	p. 38
2.2	<i>Nanofio localizado entre um contato Schottky e outro Ôhmico, envolto por vácuo.</i>	p. 40
2.3	<i>(a) Paralelepípedo de arestas a, b e c; onde $a \sim b \sim c = 1$; a relação superfície/volume dos três tipos de superfícies é da ordem de 1. (b) Paralelepípedo de arestas a, b e c; onde $a \sim b \ll c = 1$; a relação superfície/volume das superfícies de tipo 1 é 1 enquanto a relação das superfícies de tipo 2 e 3 é muito maior que 1.</i>	p. 42
3.1	<i>Célula unitária do óxido de índio com estrutura cúbica de corpo centrado. Adaptada da Ref. [37].</i>	p. 46
3.2	<i>(a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In_2O_3 onde o nível de Fermi é tomado em $E_F = 0$. A densidade de estados mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio e do oxigênio para as bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da Ref. [39].</i>	p. 47

- 3.3 (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In_2O_3 dopado com estanho (ITO) onde o nível de Fermi é tomado em $E_F = 0$. A densidade de estados projetada mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio, estanho e do oxigênio para as bandas de condução e valência. Adaptado da Ref. [39]. p. 48
- 3.4 (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados calculada para o Ge, onde o nível de Fermi é tomado em $E_F = 0$. Em (b) também é apresentada a densidade de estados obtidas experimentalmente [44]. Figura adaptada de Ref. [43]. p. 49
- 3.5 (a) Ilustração da nanofita considerado para o cálculo; Densidade de probabilidade, no estado fundamental, da localização eletrônica ao longo de uma seção transversal da nanofita (b) sem desordem na superfície e, (c) e (d), com diferentes níveis de desordem. p. 52
- 3.6 Curva de resistência em função da temperatura para nanofitas de In_2O_3 dopados com Sn de diferentes larguras, em (a) tem-se a amostra 1, com largura de $1\mu\text{m}$, em (b) a amostra 2, com largura de 120nm , em (c) a amostra 3, com largura de 68nm e em (d) a amostra 4 com largura de 30nm . Figura adaptada da Ref. [45] p. 53
- 3.7 Perfis de banda para um estado aceitador, a profundidade do nível é $E_A = 0.1\text{eV}$ e o comprimento de penetração é $L_A = 1\text{nm}$; a concentração superficial assume os valores $N_{SA} = 10^9\text{cm}^{-2}$ e $N_{SA} = 10^{10}\text{cm}^{-2}$ e a temperatura é 300K . (a) perfil da banda na direção z no centro da seção transversal, (b), (c) e (d) perfil da banda na direção x para $z = 1500\text{nm}$, 5nm e 50nm , respectivamente. p. 55
- 3.8 Perfis de banda para um estado doador, a profundidade do nível é $E_D = 0.1\text{eV}$ e o comprimento de penetração é $L_D = 1\text{nm}$; a concentração superficial assume os valores $N_{SD} = 10^{12}\text{cm}^{-2}$ e $N_{SD} = 10^{13}\text{cm}^{-2}$ e a temperatura é 300K . (a) perfil da banda na direção z no centro da seção transversal, (b), (c) e (d) perfil da banda na direção x para $z = 1500\text{nm}$, 5nm e 50nm , respectivamente. p. 56
- 3.9 Curvas I-V teóricas, a 300K devido aos processos de Emissão Termiônica e Difusão separadamente, e composta pelos dois processos, para diferentes valores de N_{SD} , (a)0, (b) 10^{13} , (c) $5 \cdot 10^{13}$ e (d) 10^{14}cm^{-2} p. 59

- 3.10 *Curvas I-V teóricas para os diferentes mecanismos de corrente, para $N_{SD}=0$ e (a) $T=250K$ (b) $T=350K$, para $N_{SD}=10^{13}cm^{-2}$ e (c) $T=250K$ (d) $T=350K$ e para $N_{SD}=10^{14}cm^{-2}$ e (e) $T=250K$ (f) $T=350K$ p. 61*
- 3.11 *Ajustes de curvas para $N_{SD} = 0$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6). p. 64*
- 3.12 *Ajustes de curvas para $N_{SD} = 10^{13}cm^{-2}$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6). p. 65*
- 3.13 *Ajustes de curvas para $N_{SD} = 5 \cdot 10^{13}cm^{-2}$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6). p. 66*
- 3.14 *Ajustes de curvas para $N_{SD} = 10^{14}cm^{-2}$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6). p. 67*
- 3.15 *Gráfico de altura de barreira teórica em função da concentração superficial, referente a Tabela 3.6. p. 68*

3.16	<i>Aspectos essenciais do modelo. (a) Diagrama de energia de dispositivos metal/semicondutor/metal, mostrando apenas a banda de condução. $V_{1,2}$ e $\phi_{B1,B2}$ são, respectivamente, as quedas de potencial nas interfaces e as alturas de barreira Schottky. Eletricamente, as interfaces comportam-se como dois diodos conectados na direção de bloqueio, como visto em (b).</i>	p. 69
3.17	<i>Curvas de corrente em função da voltagem para um dispositivo de nanofio de germânio para diferentes temperaturas. Note um caráter simétrico das curvas em relação à origem, revelando a presença de dois contatos do tipo Schottky.</i>	p. 70
3.18	<i>Comparação entre os resultados teóricos e experimentais de altura de barreira.</i>	p. 71
A.1	<i>(a) Malha não uniforme para discretização em um direção genérica ξ. (b) Introdução dos pontos virtuais $\xi_{i\pm\frac{1}{2}}$</i>	p. 75

Lista de Tabelas

3.1	<i>Corrente que flui do semicondutor para o metal previstas teoricamente pelos mecanismo de emissão termiônica e difusão, sem tensão aplicada e em 300K, para diversas concentrações de estado de superfície.</i>	p. 58
3.2	<i>Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 0$</i>	p. 64
3.3	<i>Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 10^{13} \text{cm}^{-2}$</i>	p. 65
3.4	<i>Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 5 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$</i>	p. 66
3.5	<i>Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 10^{14} \text{cm}^{-2}$</i>	p. 67
3.6	<i>Valores de altura de barreira de ajuste ϕ'_B obtidos para as curvas de corrente previstas teoricamente, em comparação com a altura de barreira ϕ_B, considerada nas condições de contorno do modelo.</i>	p. 68
3.7	<i>Valores de altura de barreira Schottky (ϕ_{B1} e ϕ_{B2}) obtidos experimentalmente para um dispositivo baseado em nanofios de Ge, através do ajuste de barreira dupla para curvas I-V. Tabela reproduzida da Ref. [53].</i>	p. 71

Introdução

Tem-se assistido nos últimos anos o avanço da nanociência e nanotecnologia. Esta área da ciência estuda as nanoestruturas e suas possíveis aplicações. Um sistema é considerado uma nanoestrutura se pelo menos uma de suas dimensões possuir escala nanométrica (100 nm ou menos). A redução da dimensionalidade em 1, 2 ou 3 direções leva à formação de estruturas bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zerodimensionais (0D), respectivamente. Como exemplos de estrutura 2D, podemos citar poços quânticos; 1D, nanofios, nanofitas e nanotubos. A diferença entre nanofios e nanofitas reside apenas no formato da seção transversal, o primeiro tendo a seção transversal quadrada ou circular e o segundo, uma seção transversal retangular. Porém, é usual referir-se de maneira geral a estas estruturas simplesmente como nanofio; e 0D, pontos quânticos.

Devido à redução de dimensionalidade, novos efeitos podem aparecer no comportamento eletrônico, fazendo que essas estruturas apresentem propriedades físicas novas e únicas, tornando-as uma interface entre o mundo molecular e os dispositivos usuais de estado sólido. A Fig. 1 é uma representação pictórica clássica dos efeitos da redução da dimensionalidade em sistemas; é apresentado um paralelo entre a dimensionalidade do sistema e a densidade de estados correspondente, esta última indo de contínua (3D) a discreta (0D) apresentando salto de discontinuidade em dimensionalidades intermediárias.

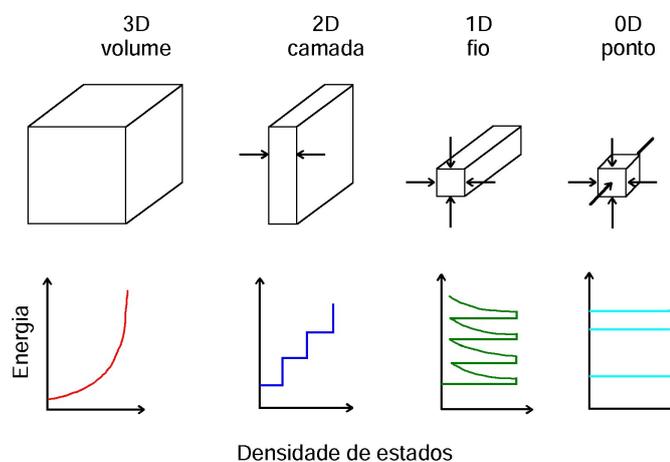


Figura 1: *Representação da densidade de estados para diferentes dimensionalidades.*

A evolução de ferramentas de caracterização e a descoberta de novos métodos para ma-

nipulação da matéria e para fabricação de estruturas em escala nanométrica têm permitido o estudo e a utilização de uma grande variedade de nanoestruturas. Há duas abordagens principais usadas para a construção de estruturas em nanoescala, são elas *bottom-up* e *top-down*. Na abordagem *bottom-up* materiais e dispositivos são construídos a partir de componentes moleculares. Na abordagem *top-down* nanoestruturas são construídas a partir de estruturas maiores, sem controle em nível atômico. Maior eficiência tem sido mostrada pelos métodos *bottom-up*, permitindo o controle de propriedades físicas dos sistemas gerados, além de apresentarem quantidades menores de defeitos e imperfeições estruturais [1].

O desenvolvimento e o estudo de novos materiais têm possibilitado o surgimento de novas tecnologias e novos dispositivos cada vez mais sofisticados e miniaturizados. Como exemplo, considere a evolução dos computadores: os primeiros, contruídos na década de 50, eram baseados em válvulas e gigantescos, além de terem um desempenho muito pobre. Atualmente, a tecnologia de computação é baseada em CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) de silício construídos via técnicas *top-down* e devido a essa tecnologia, hoje temos disponíveis *notebooks e tablets*, e um simples computador doméstico apresenta desempenho inúmeras vezes maior que os computadores da década de 80. Porém, a atual tecnologia não permitirá a continuidade desta evolução, já que como sugerido na Ref. [2], o número de transistores por circuito integrado, que vem seguindo a lei de Moore há mais de vinte anos, chegará ao limite físico em aproximadamente 10 anos. Nesta perspectiva, nanofios semicondutores se apresentam como candidatos naturais para substituir a atual tecnologia: a Fig. 2 ilustra um dispositivo lógico baseado em nanofio semicondutor fabricado via técnicas *bottom-up*, numa configuração de transistor de efeito de campo (FET - do inglês *field effect transistor*), na qual o nanofio está situado entre dois contatos, fonte e dreno de corrente, e há um terceiro contato, conhecido como porta de corrente, ou *gate*. A polaridade do potencial aplicado neste terceiro contato, determina a densidade de elétrons na banda de condução do nanofio, de modo que possa ou não haver transporte de corrente elétrica. No primeiro caso diz-se que o canal está aberto, estado *On*, e no segundo caso, fechado, estado *Off*.

Nanofios semicondutores também têm sido amplamente estudados para sua utilização como sensores. A utilização de materiais em sensoriamento se baseia no fato de que mudanças na atmosfera envolvendo o material levam a mudanças nas propriedades elétricas ou ópticas destes e tais mudanças são causadas pela interação da estrutura com espécies adsorvidas na superfície. Neste sentido, a grande relação superfície/volume das estruturas 1D favorecem-nas para este tipo de aplicação, tornando-as mais eficientes que outras estruturas, como por exemplo filmes finos. Além disso, outras características, como alta cristalinidade e possibilidade de controlar a sensibilidade através da utilização de uma configuração FET, favorecem os nanofios em relação

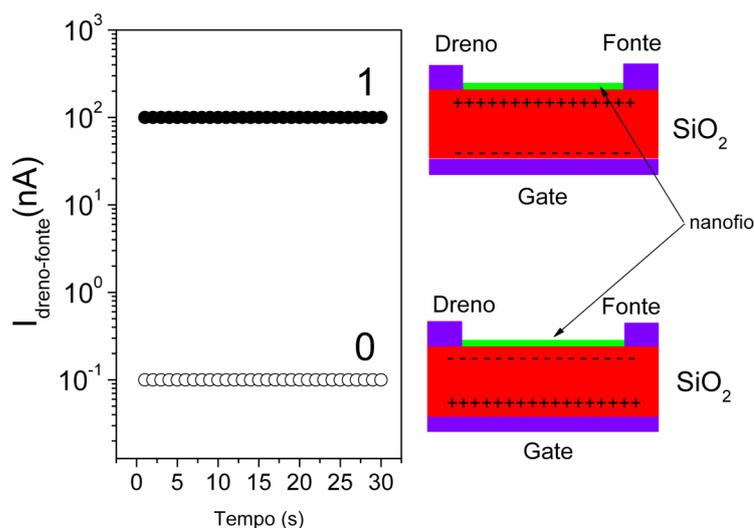


Figura 2: Ilustração do funcionamento de um dispositivo nano-FET. Na parte superior, a polarização da tensão aplicada no gate favorece a presença de elétrons na banda de condução do nanofio, permitindo a passagem de corrente, estado On. Na parte inferior, a polarização da tensão aplicada no gate reduz a presença de elétrons na banda de condução do nanofio, fazendo com que a corrente seja insignificante em relação a anterior, estado Off.

à outras estruturas.

Além da possibilidade de serem utilizados em dispositivos computacionais e de sensoria-mento gasoso, nanofios semicondutores ainda apresentam potencial para serem usados em outras aplicações tecnológicas como sensores de luz [3], dispositivos ópticos e eletrônicos como células fotovoltaicas [4, 5], fotodetectores [6] e lasers [7]. Também, devido ao fato de poderem ser facilmente *funcionalizados* com moléculas biológicas e químicas, os nanofios são uma promessa para aplicações biotecnológicas.

Outro fator que favorece o interesse no estudo de nanofios semicondutores é a relativa simplicidade de alguns métodos de síntese. Grande parte dos nanofios estudados são produzidos por métodos de crescimento por fase de vapor, destacando-se os métodos Vapor-Líquido-Sólido (VLS), que utiliza catalisador e Vapor-Sólido (VS), que não utiliza catalisador. Esses métodos se apresentam vantajosos, pois através de rotinas e aparatos experimentais relativamente simples, propiciam o crescimento de cristais monocristalinos e unidimensionais. Através destes métodos, nanofios de diversos materiais têm sido sintetizados, incluindo semicondutores de um único elemento, como germânio ou silício; semicondutores compostos, como fosfeto de índio, arseneto de gálio ou nitreto de boro; e óxidos, como óxido de estanho e índio [8].

O método VLS foi descrito por Wagner em 1964 [9] em seu estudo do crescimento de *whiskers* de Silício na presença de partículas de Ouro e hoje tem sido largamente utilizado e estudado para a síntese de nanofios [10]. Sua execução necessita de um catalisador, que

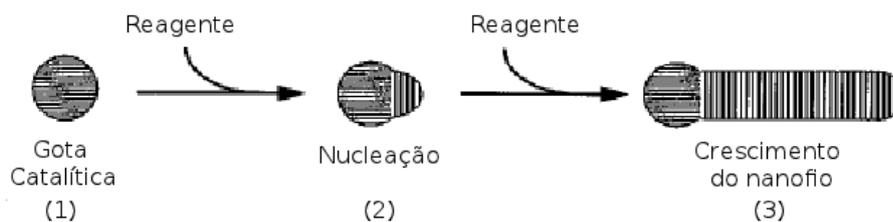


Figura 3: *Etapas do crescimento de um nanofio por VLS (1) Formação da gota catalítica (2) Nucleação e (3) Crescimento do nanofio. Figura adaptada da Ref. [11]*

atua como sítio preferencial para a adsorção do reagente gasoso, formando uma liga metálica líquida do catalisador com o material a ser crescido. Por ser relativamente simples e barato, o mecanismo VLS tem despertado muita atenção desde sua proposta, e atualmente serve como base para a grande maioria de métodos de síntese de nanofios [10]. O método de crescimento VLS apresenta como parâmetros chave a temperatura, a concentração do material a ser crescido e o tamanho das partículas catalisadoras. A primeira deve ser alta o suficiente para a formação da fase líquida, ou seja, a gota catalítica. Já a concentração do material a ser crescido, deve ser alta bastante para haver a saturação e conseqüentemente o crescimento do nanofio. O tamanho das partículas catalisadoras é importante pois definem o tamanho da secção transversal dos nanofios sintetizados.

O crescimento ocorre em três etapas distintas [11] 1) formação da liga, 2) nucleação e 3) crescimento do nanofio como mostrado na Fig. 3. O vapor do material a ser crescido é gerado por evaporação, redução química ou reação gasosa e transportado por um gás de arraste inerte, até a região onde estão localizadas as partículas catalisadoras. Quando a atmosfera de crescimento fica saturada com o vapor do reagente, ocorre a adsorção deste na gota catalítica. Sendo a temperatura de fusão do material menor do que a temperatura de fusão da liga formada, quando a concentração do material ultrapassa o limite de solubilidade, ocorrerá a formação de um precipitado sólido, que dá início à nucleação e posteriormente o crescimento do nanofio. Este crescimento é unidirecional devido a anisotropia na interface líquido-sólido [12]. Usando este mecanismo de crescimento, nanofios de diversos materiais têm sido obtidos, como elementos simples, óxidos, fosfetos, carbetos, etc.. Como vantagens do método VLS tem-se o crescimento monocristalino, além do controle do tamanho da secção transversal da nanoestrutura formada, pelo diâmetro da gota catalítica; como desvantagens observa-se a necessidade da formação da gota líquida metálica e a possibilidade deste solvente contaminar as nanoestruturas. O método Vapor-Sólido se diferencia do anterior pela ausência de catalisador e assim a deposição do reagente na forma de vapor ocorre diretamente em um substrato sólido. O vapor é gerado por evaporação, redução química ou reação gasosa, e transportado por um gás inerte até o substrato

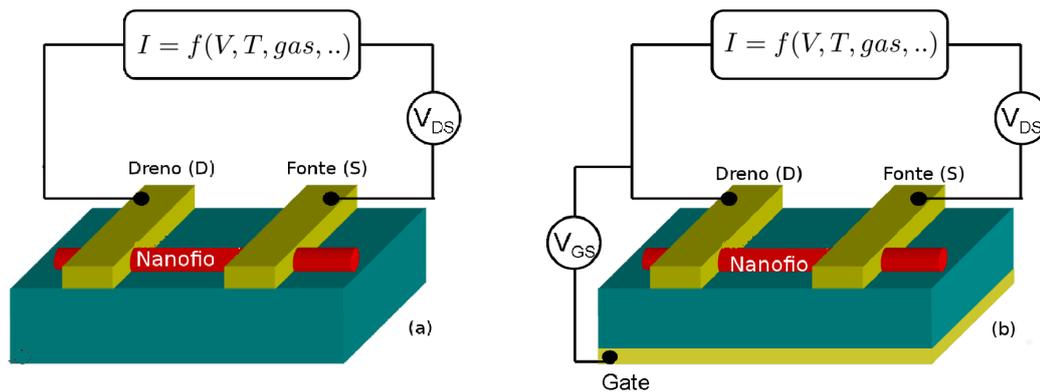


Figura 4: (a) Ilustração de um dispositivo do tipo resistor, obtido via litografia ótica. (b) Ilustração de um dispositivo FET, pela definição de um novo contato no dispositivo anterior. A corrente elétrica que percorre o nanofio depende de parâmetros como tensão aplicada, temperatura, a concentração de um dado gás, etc..

onde condensa.

Após a produção dos nanofios, é necessária a construção de dispositivos para sua caracterização experimental. Uma técnica amplamente usada no processamento de dispositivos de nanofios é a litografia ótica. Nesta técnica os nanofios são dispersos em uma solução de um álcool usando banho ultrassônico e esta solução é então depositada em um substrato. Após a evaporação do álcool, aplica-se sobre a amostra uma camada de um polímero sensível a luz ultravioleta conhecido como fotorresiste. O próximo passo é a fotogração, que consiste na incidência de luz ultravioleta sobre o dispositivo através de uma máscara que apresenta um padrão desejado de contatos. Após ser exposto à luz ultravioleta é aplicada ao dispositivo uma solução reveladora, que ataca a camada de fotorresiste apenas onde a máscara permitiu a incidência da luz UV e então, deposita-se metal sobre as amostras. Por fim, o fotorresiste remanescente e o metal evaporado acima deste, são removidos. Desse modo, definem-se contatos sobre os nanofios depositados no substrato, permitindo a caracterização elétrica dos mesmos. A Fig. 4 (a) apresenta um dispositivo construído dessa maneira. Se o desejado é construir um dispositivo com estrutura FET é necessária a definição de um contato adicional sob o substrato, a porta lógica. A Fig. 4 (b) apresenta um dispositivo com essa estrutura.

A Fig. 5, apresenta imagens de nanofios de Germânio e ITO (do inglês *Indium Tin Oxide*, ou seja, óxido de Índio dopado com Estanho) sintetizados no NanO Lab, e um dispositivo baseado em nanofios, obtido através de litografia ótica.

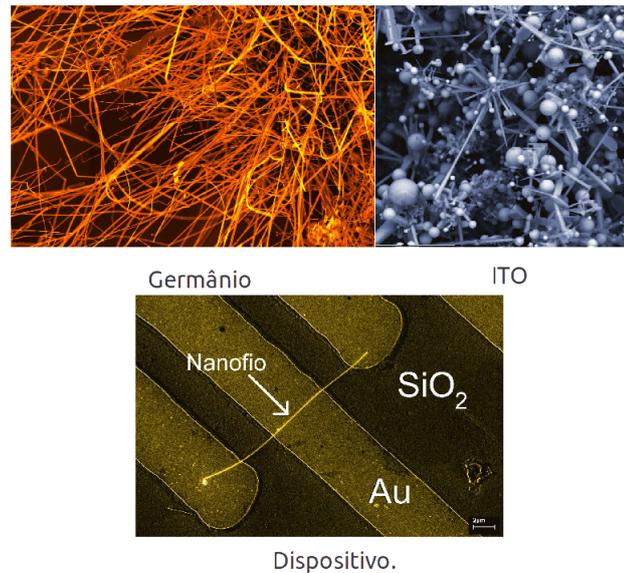


Figura 5: *Imagens de nanofios de Germânio e ITO, e um dispositivo baseado em um nanofio.*

Motivação

O efeito de cargas superficiais localizadas na junção metal-semicondutor no perfil da banda de condução e no valor da altura de barreira é de longa data estudado [13, 14, 15]. Entretanto, esses estudos são feitos considerando-se apenas a direção do transporte eletrônico, já que as estruturas de interesse são tridimensionais e as superfícies livres do semicondutor não influem diretamente nas propriedades elétricas. O mesmo não pode ser esperado no caso de dispositivos baseados em estruturas semicondutoras unidimensionais nas quais as superfícies livres atuam diretamente no transporte eletrônico ao longo do nanofio devido a alta relação superfície/volume que estas estruturas unidimensionais apresentam.

A utilização prática destas nanoestruturas em aplicações tecnológicas ainda demanda esforços de pesquisa de caráter experimental ou teórico, pois requer fundamentalmente o conhecimento do comportamento de suas propriedades, visando otimizar os dispositivos a serem construídos.

Objetivos

Tendo em vista a motivação discutida anteriormente, o objetivo geral deste trabalho é:

- Estudar a influência das superfícies livres nas propriedades eletrônicas de nanofios e nanofitas semicondutores.

Especificamente queremos

1. Simular os efeitos de cargas superficiais no confinamento de portadores em nanofitas e analisar os resultados comparando com dados experimentais disponíveis;
2. Estudar os efeitos de concentrações de cargas superficiais na distribuição de energia e portadores em um nanofio com um contato Schottky, através da solução da Eq. de Poisson;
3. Simular curvas I-V-T através das distribuições de energia e portadores obtidas;
4. Prever valores de altura de barreira usando as curvas I-V-T simuladas e comparar com valores experimentais.

Organização

Para estudar os efeitos de cargas superficiais em nanofios e nanofitas semicondutores, o próximo capítulo traz uma revisão dos principais tópicos abordados neste trabalho sobre a física de semicondutores e dispositivos baseados em semicondutores. No capítulo seguinte, os modelos desenvolvidos e as equações utilizadas são discutidos. Finalmente, no capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos e comparação com resultados experimentais; primeiramente foi simulado computacionalmente o efeito de cargas superficiais no confinamento eletrônico na seção transversal de nanofitas, os resultados foram então utilizados para explicar resultados experimentais de medidas de resistividades em nanofitas de In_2O_3 . Posteriormente, foi resolvida numericamente a Equação de Poisson tridimensional em um modelo simplificado de um dispositivo baseado em um nanofio semiconductor, o efeito das superfícies é incluído, considerando-se uma densidade de carga superficial. Tal densidade é uma extensão da formulação de estados de interfaces desenvolvida em [15]. Estudou-se então, a influência destes estados no perfil da banda de condução e em curvas I-V em nanofios de germânio e destas curvas foram extraídos resultados teóricos de altura de barreira, estes resultados foram então comparados com resultados experimentais.

Depois de discutidos os resultados são apresentadas as conclusões, e adicionalmente no apêndice A é delineado o método da solução numérica da Equação de Poisson.

1 Bases Teóricas

1.1 Semicondutores - Algumas Propriedades

Usualmente, semicondutores são definidos como materiais que possuem condutividade intermediária entre isolantes e metais. Mas há muito além disso. Do ponto de vista científico, fenômenos como fotocondutividade e efeito fotovoltaico podem ser citados. Do ponto de vista tecnológico, dispositivos baseados em semicondutores, como diodos e transistores são a base da atual tecnologia de informação.

Seguindo a Ref. [16], pode-se dizer que o estudo de materiais semicondutores teve início com Faraday [17] em 1833, quando ele notou que ao contrário do que já era estabelecido para metais [18], a condutividade do sulfeto de prata Ag_2S , crescia com o aumento da temperatura. Este comportamento ocorre devido à excitação térmica de elétrons da banda de valência, que não pode conduzir corrente, para a banda de condução, onde os elétrons estão livres para permitir o estabelecimento de uma corrente elétrica. De modo que quanto maior a temperatura, mais elétrons podem conduzir corrente. Contudo, esse mecanismo só pôde ser compreendido em 1931, com o início da formulação da teoria de bandas por Wilson [19]. O sucesso em explicar os fenômenos que ocorrem em semicondutores demorou para acontecer, pois a teoria de Wilson necessitava de muitos pontos da Mecânica Quântica que por sua vez estava também em processo de amadurecimento.

Embora toda a teoria de semicondutores seja um assunto interessante, aqui são discutidos somente os pontos cruciais para o desenvolvimento do trabalho. Assim, a próxima seção trata da determinação da concentração de portadores e impurezas ionizadas, enquanto que a seguinte trata da junção metal-semicondutor, a influência de estados de superfície e os processos de transporte de corrente que ocorrem nesta.

1.1.1 Concentração de Portadores e Impurezas Ionizadas

Como resultado do arranjo periódico de átomos em sólidos cristalinos, os níveis de energia eletrônicos formam bandas de energia [20]. A razão da existência de materiais semicondutores está no fato de que em alguns materiais existe uma separação entre duas bandas de energia muito especiais, a chamada banda de valência e a chamada banda de condução. Essa diferença de energia é o conhecido *gap*, que consiste em uma região de energia proibida para os elétrons. O que torna as duas bandas especiais é o fato de que o nível de Fermi (E_F) encontra-se dentro do *gap*, de modo que no estado fundamental a banda de valência encontra-se cheia e portanto não pode conduzir corrente, e a banda de condução encontra-se vazia e também não pode conduzir corrente [21].

Entretanto, para um semicondutor em uma temperatura diferente do zero absoluto, pode haver excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. A concentração de elétrons excitados para a banda de condução pode ser calculada através de

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E)F(E)dE, \quad (1.1)$$

onde E_c é o valor do mínimo da banda de condução, $F(E)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac,

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}, \quad (1.2)$$

e $N(E)$ é a densidade de estados dada por

$$N(E) = M_c \frac{\sqrt{2} m^{*3/2} (E - E_c)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3}, \quad (1.3)$$

nesta última, M_c representa o número de mínimos equivalentes da banda de condução e m^* é a chamada massa efetiva do elétron no semicondutor. Tem-se então

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E)F(E)dE = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{kT} \right), \quad (1.4)$$

onde

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} M_c, \quad (1.5)$$

é a densidade efetiva de estados na banda de condução, e

$$F_{1/2}(x) = \int_0^{\infty} \frac{t^{1/2} dt}{1 + \exp(t - x)}, \quad (1.6)$$

é a Integral de Fermi-Dirac de ordem 1/2 [22].

Um outro fator importante na determinação da concentração de elétrons em um semicondutor é a presença de impurezas na rede. Impurezas são átomos de um elemento químico diferente do elemento que forma o semicondutor e que o substitui em uma posição da rede cristalina. Impurezas também são chamadas de dopantes, e a presença destas afeta o equilíbrio de cargas no semicondutor, pois podem possuir um número diferente de elétrons na camada de valência, em relação ao elemento original. Devido a este fato, impurezas são usadas para a modificação e controle da resistividade em semicondutores. Quando a impureza tem mais elétrons na camada de valência do que o elemento principal ela pode doar elétrons para a banda de condução, desta maneira facilita o transporte de corrente por elétrons. Impurezas deste tipo são classificadas como doadoras. Por outro lado, impurezas que tem menos elétrons na camada de valência do que o elemento principal, são classificadas como aceitadoras já que podem receber elétrons da banda de valência, gerando buracos, e desta maneira possibilitando o transporte de corrente por este tipo de portadores.

A presença de impurezas na rede cristalina introduz níveis de energia dentro do *gap* do semicondutor. No caso de impurezas doadoras, este nível de energia é neutro quando ocupado por elétrons, e positivo quando vazio. De maneira inversa, para impurezas aceitadoras o nível é neutro quando vazio e negativamente carregado quando ocupado por elétrons. Considerando a impureza como um átomo hidrogenoide imerso no semicondutor, o problema do cálculo da posição do nível de energia eletrônico gerado pela impureza pode ser tratado como uma extensão da energia de ionização de um átomo de hidrogênio

$$E_H = \frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}, \quad (1.7)$$

onde a massa do elétron no vácuo m_0 deve ser substituída pela massa efetiva do elétron no semicondutor, assim como a permissividade elétrica do vácuo ϵ_0 deve ser substituída pela permissividade elétrica do semicondutor. No caso de uma impureza doadora, o nível de vácuo equivalente no átomo de hidrogênio deve ser considerado na banda de condução e assim

$$E_d = E_C - E_D = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \right)^2 \left(\frac{m^*}{m_0} \right) E_H, \quad (1.8)$$

onde E_d representa o valor da energia de ionização da impureza doadora e E_D representa a posição em energia do nível fundamental da impureza doadora.

Com a variação da temperatura impurezas podem ser ionizadas, a concentração de impure-

zas doadoras e aceitadoras ionizadas pode ser calculada, respectivamente por

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \exp[(E_F - E_D)/kT]} \quad (1.9)$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \exp[(E_A - E_F)/kT]} \quad (1.10)$$

onde $N_{D,A}$ é a densidade de impurezas doadoras/aceitadoras, $N_{D,A}^{+,-}$ é a densidade de impurezas doadoras/aceitadoras ionizadas, $g_{D,A}$ é a degenerescência do nível e $E_{D,A}$ é sua posição em energia.

1.1.2 Junção Metal-Semicondutor

A utilização de semicondutores em aplicações práticas, ou mesmo a caracterização das propriedades elétricas destes, demandam a integração a circuitos. Esta integração é feita através da definição de um contato elétrico sobre o semicondutor. Em geral, estes contatos são metálicos, de maneira que a junção metal-semicondutor é um assunto amplamente estudado. A origem dos estudos remonta a 1874, quando Braun notou a dependência da resistência de um contato com a polaridade da tensão aplicada [23], descobrindo a característica retificadora que a junção metal-semicondutor pode apresentar.

A característica retificadora de uma junção metal-semicondutor pode ser explicada pela formação de uma barreira de potencial na interface entre os diferentes materiais. Tal barreira, conhecida como barreira Schottky, é formada pela transferência de cargas de um material a outro, buscando o equilíbrio entre os respectivos níveis de Fermi.

Em condições ideais, pode-se descrever a formação da barreira, como ilustrado na Fig. 1.1. Nesta Figura, um metal e um semicondutor tipo-n, estão inicialmente afastados, a função trabalho $q\phi_m$ é maior que a eletroafinidade do semicondutor $q\chi$, Fig. 1.1(a). Devido a conexão entre os diferentes materiais, elétrons fluem do semicondutor ao metal, de maneira a emparelhar os níveis de Fermi, Fig. 1.1(b). Diminuindo a separação, o campo elétrico nesta fica mais intenso, aumentando a concentração de cargas negativas na superfície do metal, que induz a uma concentração de carga positiva, igual em módulo no semicondutor, gerando uma região espacial com carga líquida não nula, a chamada região de depleção, Fig. 1.1(c). No limite de separação se tornando nula, Fig. 1.1(d), a altura de barreira tem valor $q\phi_B = q(\phi_m - \chi)$.

Se uma tensão é aplicada na junção, o perfil da banda de condução deve ser alterado. No caso da aplicação de uma tensão direta de módulo V_d , a posição do nível de Fermi no semicondutor é deslocada de eV_d para cima e tal deslocamento faz com que o mínimo da banda de

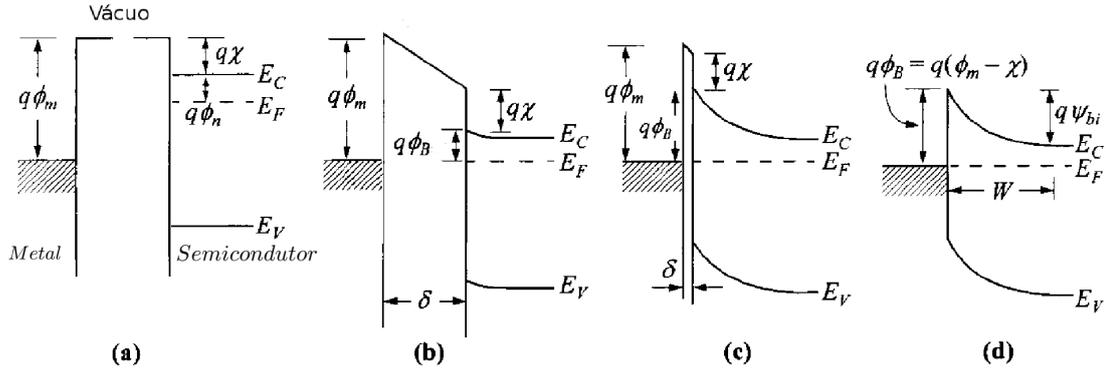


Figura 1.1: (a) Metal e semiconductor isolados, $E_{C(V)}$ é a posição da banda de condução (valência) do semiconductor e E_F é a posição do nível de Fermi no semiconductor. ϕ_m é a função trabalho do metal, χ é a eletroafinidade do semiconductor e ϕ_n representa a diferença $E_C - E_F$. (b) Os materiais são ligados um ao outro, mas ainda estão separados pela distância δ , a posição dos níveis de Fermi se alinham no metal e semiconductor, e ϕ_B representa a altura de barreira. (c) A distância entre os materiais diminui (d) até se tornar nula, $\phi_B = \phi_m - \chi$, a região onde as bandas são curvas é a chamada região de depleção, e tem extensão W , ψ_{Bi} é o chamado potencial de contato. Figura adaptada da referência [21].

condução torne-se mais próximo do topo da barreira. Tal modificação facilita o fluxo de elétrons do semiconductor ao metal, aumentando o valor da corrente, Fig. 1.2(b). Por outro lado, no caso da aplicação de uma tensão reversa de módulo V_r , a posição do nível de Fermi no semiconductor é deslocada de eV_r para baixo e tal deslocamento faz com que o mínimo da banda de condução torne-se mais distante do topo da barreira. Tal modificação dificulta o fluxo de elétrons do semiconductor ao metal, diminuindo o valor da corrente, Fig. 1.2(c).

Para a determinação das condições de contorno a serem utilizadas no caso da aplicação de tensão, considera-se neste trabalho que a posição do nível de Fermi no semiconductor é fixa em 0 e define-se

$$V = \begin{cases} |V_d| & \text{quando em tensão direta, e} \\ -|V_r| & \text{quando em tensão reversa,} \end{cases} \quad (1.11)$$

assim, a condição de contorno para E_c , no contato será simplesmente

$$E_c|_{\text{contato}} = q(\phi_B - V). \quad (1.12)$$

Como afirmado anteriormente, o mecanismo descrito na formação da barreira é uma descrição ideal; embora os valores de funções trabalho e eletroafinidade sejam conhecidos, os valores de alturas de barreira determinados experimentalmente não concordam com a fórmula $q\phi_B = q(\phi_m - \chi)$. Aponta-se como motivo da diferença entre resultados teóricos e experimentais a existência de uma camada de interface não desprezível, e estados de superfície. Estes estados são atribuídos a irregularidades, defeitos e/ou desordem que causam a localização de cargas na

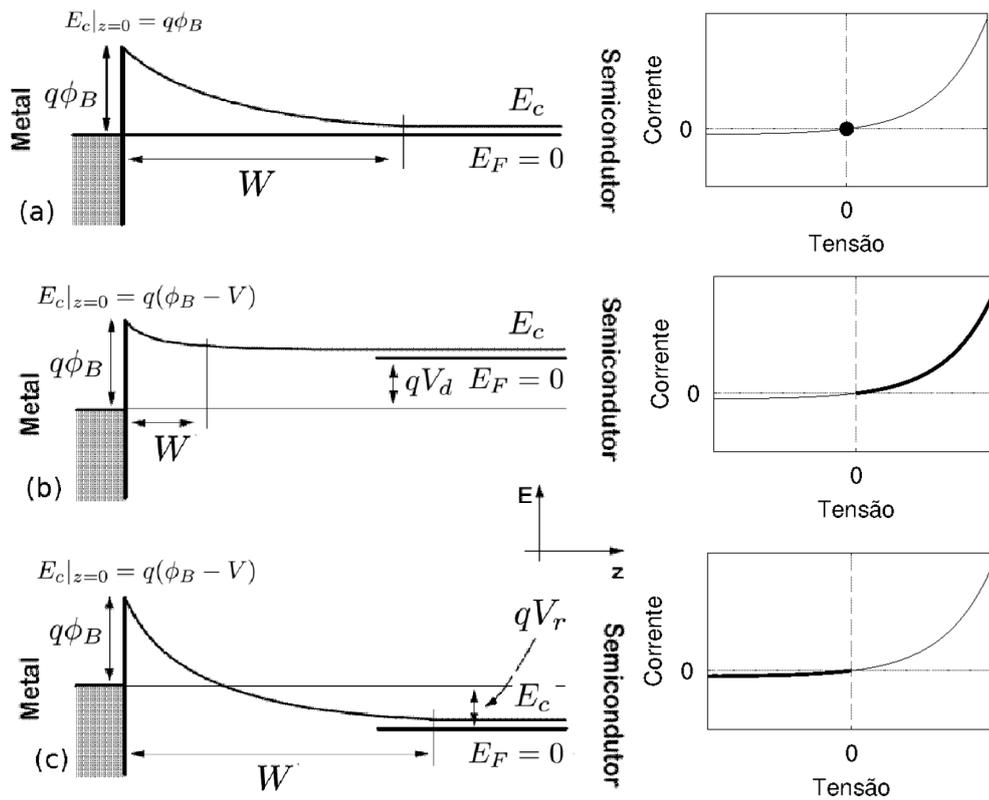


Figura 1.2: Diagramas de energia para um contato Schottky (a) sem tensão aplicada, (b) com aplicação de uma tensão direta, V_d , e (c) com aplicação de uma tensão reversa V_r . Os demais símbolos têm o significado usual, estabelecido na Fig.1.1. O comportamento da corrente elétrica é ilustrado no gráfico ao lado de cada item, no caso de não haver tensão aplicada a corrente líquida é nula, no caso de uma tensão direta tem-se a região de alta corrente e no caso de uma tensão reversa tem-se a região de baixa corrente.

interface da junção alterando o equilíbrio de cargas nesta e a posição do nível de Fermi. Como consequência, a altura da barreira Schottky, fundamentalmente dependente do equilíbrio de cargas na junção, fica alterada; de maneira similar, a região de depleção também altera-se, tanto em concentração de cargas como em largura. A seção a seguir trata destes estados.

1.1.3 Estados de Superfície

Como discutido na Seção 1.1.1, impurezas na rede cristalina podem introduzir estados com níveis de energia dentro da região do *gap* em semicondutores. Além dos níveis de impureza no interior de um cristal semiconductor, podem haver estados localizados na superfície destes com níveis de energia na região proibida. Shockley [24] investigou as condições sobre as quais estados de superfície podem ser esperados em um cristal. Suas análises, baseadas primariamente em um modelo unidimensional, indicam que os níveis de superfície aparecem somente em cristais

com constantes de rede tão pequenas que as curvas de bandas de energia se cruzam (metal). O número destes estados de superfície é igual ao número de átomos na superfície, e em um cristal neutro os estados de superfície estão metade ocupados. Entretanto, além dos estados de superfície devido ao caráter finito da rede cristalina, estudados por Schokley, estados de superfície também podem ser advindos de imperfeições da superfície que causam a localização de cargas. Em geral, há boas razões para supor que a razão do número de estados de superfície sobre o número de átomos de superfície é bem maior que a razão do número de níveis de impureza com relação aos átomos do interior [13].

Como também discutido na Ref. [13], os níveis de energia correspondentes aos estados de superfície podem ser discretos, ou ter uma distribuição contínua com todas energias dentro do gap. Níveis discretos são esperados para estados devidos a impurezas distribuídas esparsamente sobre a superfície e de mesma natureza, que devem ter a mesma energia e por isso formar estados discretos. Já uma distribuição contínua de níveis de energia é esperada se as impurezas estão densamente distribuídas na superfície, de maneira que haja uma interação considerável entre elas. O autor sugere que a condição de carga líquida nula nos átomos da superfície pode corresponder a um preenchimento parcial dos estados de superfície. Este preenchimento dá origem a uma camada dupla formada pela carga líquida dos elétrons em estados de superfície e uma carga espacial de sinal oposto se estendendo para o semiconductor. A presença desta camada dupla altera então o valor da altura de barreira formada na junção, sendo a densidade superficial destes estados um fator importante na definição deste valor.

Para analisar o efeito de estados de superfícies na altura de barreira de contatos metal-semiconductor, os autores da Ref. [15] estudaram a Equação de Poisson unidimensional para um contato metal-semiconductor, levando em conta adicionalmente uma distribuição de cargas devido aos estados de superfície. Esta distribuição de cargas foi modelada matematicamente assumindo que

- os estados de interface têm distribuição discreta de energia,
- esses estados tem uma extensão dentro do interior do semiconductor e
- a concentração destes estados decresce exponencialmente com a distância à superfície.

Desse modo, os estados são caracterizados por três parâmetros, seu nível de energia E_s , sua concentração superficial K e seu comprimento de penetração L . Sendo m o número de estados aceitadores e n o número de estados doadores, a distribuição de cargas devido aos estados de

superfície é dada por

$$\rho_s(x) = - \sum_{j=1}^m e \frac{K_{aj}}{L_{aj}} \exp\left(\frac{-x}{L_{aj}}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{E_{saj}(x) - E_F}{kT}\right)\right]^{-1} + \sum_{i=1}^n e \frac{K_{di}}{L_{di}} \exp\left(\frac{-x}{L_{di}}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{sdi}(x)}{kT}\right)\right]^{-1}. \quad (1.13)$$

Os resultados de [15] mostram que a introdução desta densidade de carga altera o perfil da banda, como é ilustrado na Fig. 1.3. Considerando que uma pequena camada do semiconductor ($d_0 < 25\text{\AA}$) é transparente para os elétrons, pode-se definir uma altura de barreira efetiva por

$$\phi_B = \max\{E_c(x) - E_F\} \text{ para } x > d_0, \quad (1.14)$$

onde x é a distância de um ponto do interior do semiconductor ao contato. Através desse modelo os autores mostram que a presença dos estados de superfície na junção metal-semiconductor podem mudar o valor da altura de barreira e permite um estudo mais aprofundado das consequências da presença dos estados de superfície.

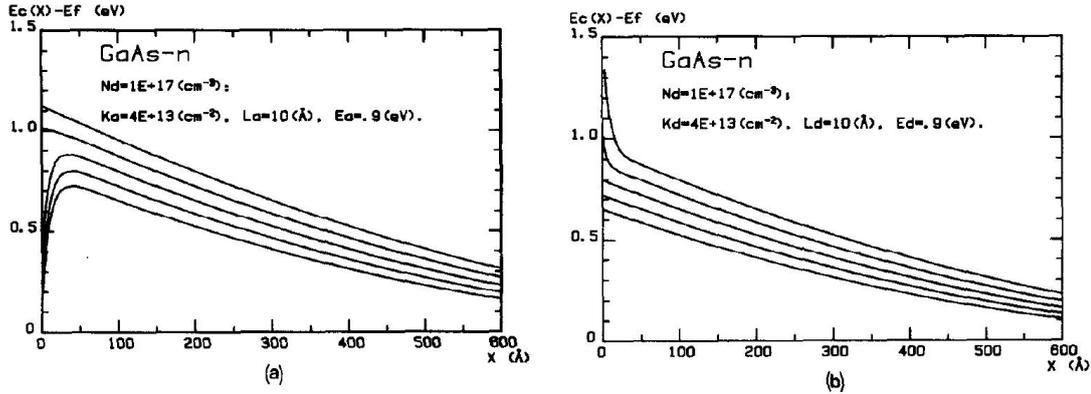


Figura 1.3: Simulação do perfil da banda de condução em GaAs tipo n, para um estado de superfície (a) aceitador, ou (b) doador. As várias curvas correspondem a diferentes alturas de barreira. Figura reproduzida da Ref. [15].

1.1.4 Processos de Transporte de Corrente

O transporte de corrente em contatos metal-semiconductor é devido principalmente a portadores majoritários, ou seja, elétrons em semicondutores tipo n, e buracos em semicondutores tipo p. A Fig 1.4 apresenta cinco processos básicos de transporte de portadores em um contato metal-semiconductor; são eles

1. Emissão de elétrons do semiconductor para o metal através da barreira de potencial, prin-

- principal processo para diodos Schottky em semicondutores moderadamente dopados;
2. Tunelamento de elétrons através da barreira, mecanismo importante para semicondutores altamente dopados;
 3. Recombinação elétron-buraco na região de depleção;
 4. Difusão de elétrons na região de depleção;
 5. Injeção de buracos do metal, que difundem no semicondutor.

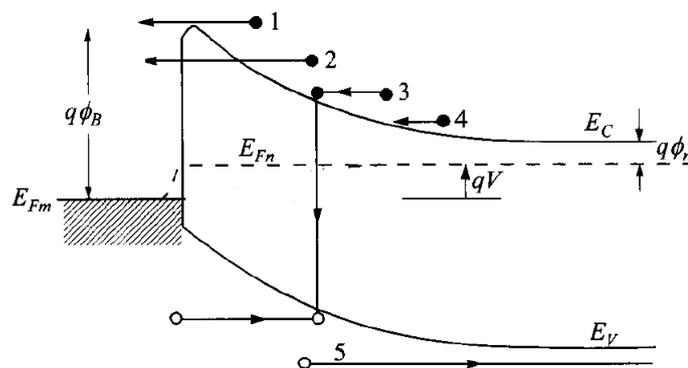


Figura 1.4: Ilustração dos mecanismos de corrente em uma junção metal-semicondutor (semicondutor tipo n). (1) Emissão Termiônica, (2) Tunelamento, (3) Recombinação elétron-buraco na região de depleção, (4) Difusão de elétrons, (5) Difusão de buracos. $E_{Fm(n)}$ indica o nível de Fermi no metal(semicondutor), círculos preenchidos (vazios) representam elétrons (buracos) e os demais símbolos têm o significado usual. Figura adaptada da Ref. [21].

Serão considerados como principais mecanismos de transporte de corrente o mecanismo de emissão termiônica e de difusão eletrônica. Desse modo, na próxima subseção é discutido o mecanismo de emissão termiônica, e na seguinte o mecanismo de difusão.

Emissão Termiônica

A teoria da emissão termiônica desenvolvida por Bethe[25] tem as seguintes premissas

1. A altura de barreira $q\phi_B$ é muito maior que kT ;
2. O plano onde ocorre a emissão está em equilíbrio térmico;
3. A existência de um fluxo líquido de corrente não afeta este equilíbrio, de forma que se pode sobrepor dois fluxos de corrente; um de metal para semicondutor, e outro do semicondutor ao metal.

A densidade de corrente que flui do semiconductor para o metal, é determinada pela concentração de elétrons que têm energia suficiente para ultrapassar a barreira

$$J_{S \rightarrow M} = \int_{q(\phi_B - V)}^{\infty} qv_x dn, \quad (1.15)$$

onde $q(\phi_B - V)$ é a energia mínima necessária para emissão termiônica de elétrons para o metal, v_x é a velocidade do portador na direção do transporte e $J_{S \rightarrow M}$ é a densidade de corrente que flui do semiconductor para o metal.

Um possível tratamento da integral acima [21]), leva ao resultado

$$J_{S \rightarrow M} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right), \quad (1.16)$$

onde $A^* = \frac{4\pi qm^* k^2}{h^3}$ é conhecida como constante de Richardson.

Em oposição, há uma densidade de corrente que flui do metal ao semiconductor, independente da tensão. Para se ter uma corrente líquida nula quando $V = 0$, se faz necessário

$$J_{M \rightarrow S} = -A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right), \quad (1.17)$$

de onde

$$J_{ET} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (1.18)$$

Assim, o comportamento da corrente por emissão termiônica para tensões reversas apresenta um valor limite

$$J_0 = \lim_{V \rightarrow -\infty} |J_{ET}| = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right), \quad (1.19)$$

para tensão nula, como imposto no desenvolvimento

$$J_{ET}|_{V=0} = 0. \quad (1.20)$$

Já para tensões diretas, a corrente por emissão termiônica cresce exponencialmente, sendo que se a tensão é tal que $\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \gg 1$, o valor de J_0 é desprezível em relação a corrente obtida. Esse é o princípio de funcionamento do diodo, permitir passagem de corrente para uma determinada polaridade e não permitir para a polaridade inversa.

Difusão

A densidade de corrente devida a difusão eletrônica pode ser calculada pela sua fórmula usual [21])

$$\vec{J} = q \left(n\mu_n \vec{\mathcal{E}} + D_n \nabla n \right), \quad (1.21)$$

onde \vec{J} representa o vetor densidade de corrente, n é a densidade eletrônica, μ_n é a mobilidade eletrônica, $\vec{\mathcal{E}}$ é o campo elétrico e D_n é o coeficiente de difusão eletrônica. Usando a relação de Einstein para elétrons $\mu_n = \frac{D_n}{kT}$ e levando em conta que neste trabalho estamos interessados no transporte em uma direção específica, por exemplo na direção z , pode-se simplificar a equação acima para

$$J_D = qD_n \left(n\mathcal{E}_z + \frac{dn}{dz} \right) = qD_n \left(n \frac{dE_c}{dz} + \frac{dn}{dz} \right). \quad (1.22)$$

Considerando que no estado estacionário a corrente não depende de z , e multiplicando por $\exp\left(\frac{E_c}{kT}\right)$ de ambos os lados, tem-se

$$J_D \exp\left(\frac{E_c(z)}{kT}\right) = qD_n \frac{d}{dz} \left[n(z) \exp\left(\frac{E_c(z)}{kT}\right) \right]$$

Integrando com relação à z na região de depleção $(0, W_D)$ os dois lados da equação, chega-se a

$$J_D = qD_n \left\{ n(z) \exp\left[\frac{E_c(z)}{kT}\right] \right\} \Big|_0^{W_D} / \int_0^{W_D} \exp\left(\frac{E_c(z)}{kT}\right) dz, \quad (1.23)$$

a equação acima permite o cálculo da densidade de corrente por difusão eletrônica se é conhecido o perfil da banda de condução, sendo assim utilizada neste trabalho.

2 *Desenvolvimento*

A diminuição das dimensões de um dado material pode levar ao aparecimento de novos e inesperados comportamentos como, por exemplo, a localização de portadores [26, 27] devido à quantização do movimento dos portadores, a alteração das energias características de excitação [28, 29, 30], alteração da mobilidade dos portadores [31, 27] entre muitas outras. Devido aos processos de construção destes novos tipos de materiais invariavelmente a presença de defeitos ou imperfeições (na superfície ou no volume do material) não pode ser evitada e estas por sua vez, também podem levar à alterações nas propriedades de transporte nestes novos materiais.

Dessa maneira, é importante conhecer e estudar quais as possíveis alterações nas propriedades de um dispositivos que podem ocorrer devido à presença de defeitos e nosso interesse aqui será concentrado nos efeitos originados na superfície de nanofios e nanofitas, tendo-se em vista a importância da superfície nestes materiais. De maneira geral nossas observações mostram que a desordem na superfície dos nanofios e nanofitas contribui tanto para uma desordem na distribuição de elétrons dentro do material (concentrando os elétrons na região central das nanoestruturas) como também na localização de cargas superficiais que leva à formação de estados de superfície.

Este capítulo é dedicado a descrição dos modelos utilizados e dos cálculos realizados para a obtenção dos resultados apresentados neste trabalho. A primeira seção descreve o modelo e o procedimento da solução da Equação de Schroedinger bidimensional para a secção transversal de uma nanofita; o efeito da desordem na superfície é modelado através de defeitos distribuídos aleatoriamente na superfície. A seção seguinte descreve o modelo utilizado para a solução da Equação de Poisson tridimensional para um dispositivo baseado em um nanofio, e as fórmulas utilizadas para o cálculo das curvas de corrente por tensão, o efeito das superfícies é modelado através de uma distribuição de cargas devido a estados de superfície.

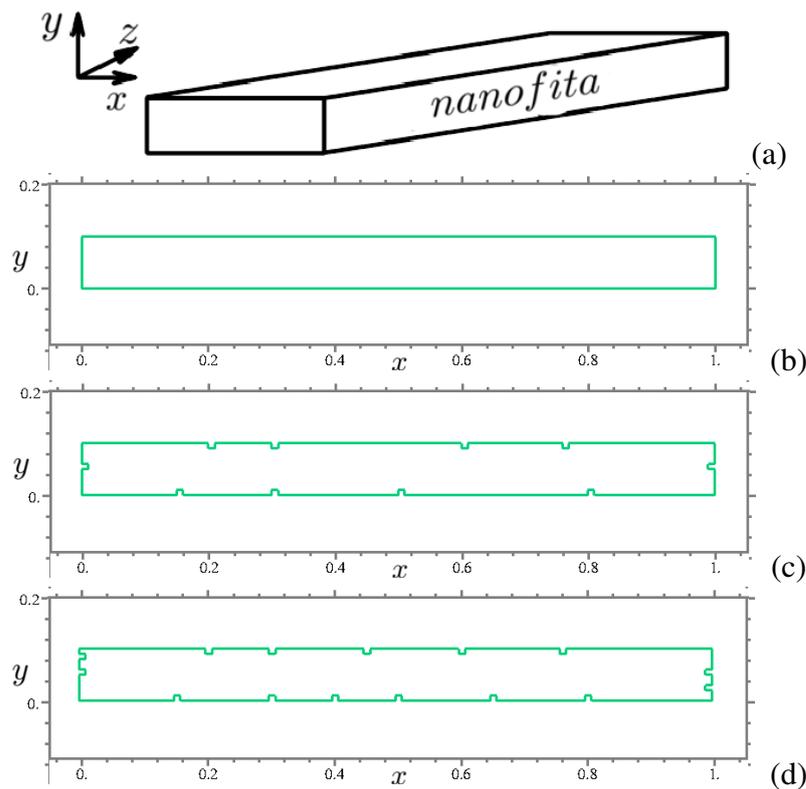


Figura 2.1: (a) Ilustração da nanofita considerada para o cálculo; secção transversal da nanofita (b) sem desordem na superfície e, (c) e (d), com diferentes níveis de desordem representados como poços de potencial.

2.1 Equação de Schroedinger Bidimensional

Para estudar os possíveis efeitos do confinamento quântico devido a diminuição das dimensões em nanofitas de óxidos, e efeitos da desordem superficial, foi desenvolvido o modelo descrito na Fig. 2.1; em (a) é apresentada uma ilustração da nanofita considerada nos cálculos, na qual direção z é estabelecida ao longo do nanofita, sendo sua secção transversal pertencente ao plano xy e tendo uma relação de 1:10 entre altura e largura, já que medidas de microscopia mostram que a relação entre altura e largura é desta ordem [32]. A lateral de maior dimensão da secção transversal é orientada paralela ao eixo x , e a de menor dimensão é orientada paralela ao eixo y ; em (b) é apresentada uma ilustração da secção transversal desta nanofita sem levar em conta a presença de defeitos superficiais; estes são considerados em (c) e (d) em diferentes concentrações. Os defeitos são modelados como regiões proibidas para os elétrons livres do material; a idéia associada a essas regiões proibidas é representar a presença de cargas localizadas na superfície: a repulsão coulombiana entre cargas criaria regiões onde a função de onda dos elétrons de condução do semiconductor não se estenderiam.

O movimento livre na direção z é separado do confinamento no plano, a distribuição eletrô-

nica nas secções transversais é então estudada como um problema de partícula em uma caixa, onde a função de onda de um elétron, $\psi(x,y)$, é regida pela equação de Schroedinger bidimensional

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 y} + \left[\frac{2m^*}{\hbar} (E - V(x,y)) \right] \psi = 0, \quad (2.1)$$

onde E representa uma autoenergia do problema e $V(x,y)$ representa o potencial associado à nanofita, que é

$$V(x,y) = \begin{cases} 0 & \text{no interior da região} \\ \infty & \text{no exterior da região} \end{cases},$$

A Eq. (2.1) é resolvida para as diferentes secções transversais ilustradas na Fig. 2.1 através do método de Elementos Finitos [33], usando uma versão acadêmica do *software* FlexPDE (www.pdesolutions.com).

A abordagem discutida permite analisar os efeitos de cargas superficiais na distribuição eletrônica de uma seção transversal de uma nanofita. Porém, deixa a desejar no que se refere a analisar os efeitos de cargas superficiais nas propriedades de um contato Schottky definido sobre uma nanofita, mais precisamente na curvatura da banda de condução devido a presença de uma barreira e seus efeitos nas propriedades de transporte eletrônico. Para estudar o problema sobre este ponto de vista, foi desenvolvido um outro modelo, tridimensional para a solução da Equação de Poisson em um dispositivo baseado em um nanofio.

2.2 Equação de Poisson Tridimensional

Esta seção trata da descrição de um modelo simplificado de um dispositivo experimental para caracterização de nanofios. Este modelo é proposto visando estudar a influência de cargas superficiais sobre a curvatura da banda de condução dentro do nanofio sob um contato Schottky. Considera-se um nanofio de semiconductor tipo n localizado entre dois contatos metálicos na direção de seu crescimento. Um dos contatos é do tipo Schottky, caracterizado por uma altura de barreira ϕ_B . Por simplicidade, o outro contato é considerado sem formação de barreira, ou seja um contato Ôhmico, o que ainda pode ser interpretado como se o nanofio fosse semi-infinito, já que a condição de contorno para ambas as situações é **matematicamente** igual. A vizinhança do nanofio é considerada como formada toda por vácuo. A Fig. 2.2, ilustra o modelo considerado.

As diferenças entre o modelo e um dispositivo real, como descrito na Introdução residem principalmente em

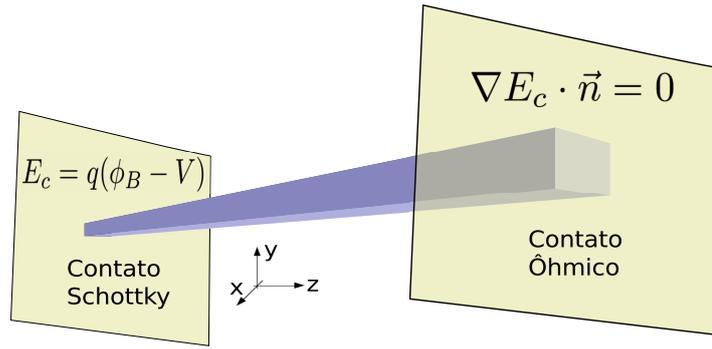


Figura 2.2: Nanofio localizado entre um contato Schottky e outro Ôhmico, envolto por vácuo.

1. a falta dos efeitos de um substrato: como neste trabalho não é estudado um dispositivo FET, onde o substrato atuaria como um dielétrico para a determinação do campo elétrico sobre o nanofio, é de se esperar que a substituição de uma região de vácuo por substrato não afete significativamente os resultados,
2. a posição dos contatos elétricos: enquanto em um dispositivo real os contatos são definidos sobre o nanofio através da litografia óptica, em nosso modelo eles são considerados nas faces de menor dimensão do nanofio, tal escolha é feita por tornar a implementação das condições de contorno mais simples.

O perfil da banda de condução para um semiconductor pode ser calculado através da Equação de Poisson na forma

$$\nabla \cdot (\epsilon(\vec{r}) \nabla (E_c(\vec{r}) - E_F)) = e\rho(\vec{r}), \quad (2.2)$$

onde

- $\epsilon(\vec{r})$, é a permissividade elétrica do ponto \vec{r} ,
- E_c é a posição da banda de condução no ponto \vec{r} ,
- E_F é a Energia de Fermi. Neste trabalho fixa-se $E_F = 0$,
- e é o módulo da carga elementar,
- $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga em \vec{r} .

Por se tratar de um semiconductor tipo n , esta densidade deve incluir a contribuição de elétrons na banda de condução, [Eq. (1.4)], doadores ionizados, [Eq. (1.9)] e também será considerada uma distribuição de carga em estados de superfície. Esta distribuição é modelada como uma extensão da Eq. (1.13); ao invés de ser considerada no contato como na Ref. [15],

aqui consideramos esta distribuição ao longo das 4 superfícies livres do nanofio, tendo-se m_D estados doadores e m_A , estados aceitadores ela assume a forma

$$\rho_S(\vec{r}) = e \sum_{i=1}^4 \left\{ \sum_{j=1}^{m_D} \frac{\frac{N_{SDj}}{L_{Dj}} \exp\left(\frac{-d(\vec{r}, S_i)}{L_{Dj}}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{E_F - (E_c(\vec{r}) - E_{Dj})}{kT}\right)\right]} - \sum_{j=1}^{m_A} \frac{\frac{N_{SAj}}{L_{Aj}} \exp\left(\frac{-d(\vec{r}, S_i)}{L_{Aj}}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{E_F - (E_c(\vec{r}) - E_{Aj})}{kT}\right)\right]} \right\}, \quad (2.3)$$

onde

- S_i indica uma das quatro superfícies livres,
- $d(\vec{r}, S_i)$ é a distância da posição \vec{r} a superfície S_i ,
- $N_{SD,Aj,k}$ é a concentração superficial do estado de superfície doador j /aceitador k ,
- $L_{D,Aj,k}$ é o comprimento de penetração do estado de superfície doador j /aceitador k e
- $E_{D,Aj,k}$ é a posição do nível de energia do estado de superfície doador j /aceitador k .

Por superfícies livres, referimo-nos às superfícies que não estão em contato com o metal; o que no modelo descrito corresponde às quatro superfícies ao longo da direção do nanofio [Fig. 2.2]. Considerando-se a distribuição de estados nessas 4 superfícies, espera-se estudar os efeitos que elas possam causar nas propriedades do nanofio, já que diferentemente de um material tridimensional, as superfícies devem participar ativamente dos processos de transporte.

Como justificativa da necessidade de se considerar os efeitos destas superfícies, considere um paralelepípedo com arestas de medidas a , b e c [Fig. 2.3]; seu volume é dado por $a \cdot b \cdot c$. Existem 3 tipos de superfície: a do tipo 1 tem área $a \cdot b$, a do tipo 2 tem área $a \cdot c$ e a do tipo 3 tem área $b \cdot c$. A relação superfície/volume será, respectivamente

$$\frac{1}{c}, \frac{1}{b} \text{ e } \frac{1}{a}.$$

A título de análise, considere o valor da medida c sendo definido como 1. Em um material tridimensional, [Fig. 2.3(a)], $a \sim b \sim c = 1$, o que leva a relação superfície/volume de todas as superfícies serem da ordem de 1. Já em uma estrutura unidimensional, [Fig. 2.3(b)], sendo c o comprimento do nanofio, as medidas das outras arestas serão pequenas em comparação com $c = 1$, ou seja, $a \ll 1$ e $b \ll 1$. Desse modo, a relação das superfícies do tipo 1 é da ordem de 1 e em nosso modelo essas são as superfícies que estão em contato com o nanofio. Já a a relação da superfícies do tipo 2 e 3 será muito maior que 1, $\frac{1}{a} \gg 1$ e $\frac{1}{b} \gg 1$ e em nosso modelo estas são as superfícies livres. Desse modo é razoável supor que estas superfícies apresentem uma influência maior nas propriedades de nanofios do que em um material tridimensional.

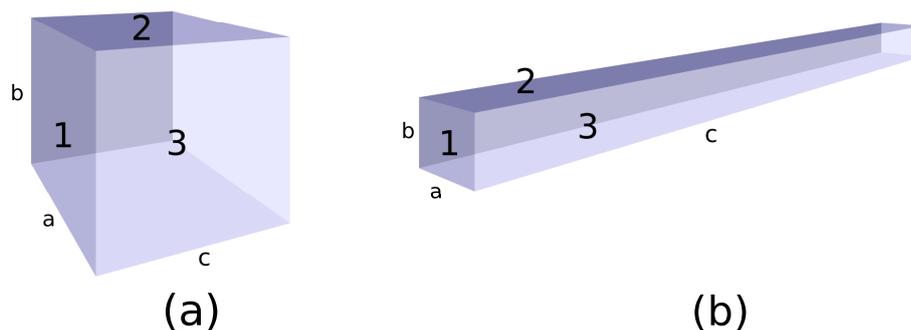


Figura 2.3: (a) Paralelepípedo de arestas a , b e c ; onde $a \sim b \sim c = 1$; a relação superfície/volume dos três tipos de superfícies é da ordem de 1. (b) Paralelepípedo de arestas a , b e c ; onde $a \sim b \ll c = 1$; a relação superfície/volume das superfícies de tipo 1 é 1 enquanto a relação das superfícies de tipo 2 e 3 é muito maior que 1.

Não se considerou adicionalmente uma distribuição de cargas associadas às superfícies sob os contatos, para que não se torne mais complexa a análise dos resultados: notando-se uma mudança no comportamento poderia surgir a dúvida se esta mudança seria causada pelas cargas associadas às superfícies livres, ou àquelas sobre os contatos. Entretanto, espera-se levar em conta os efeitos que as cargas associadas às superfícies sobre o contato possam causar nas características deste, através da utilização de valores experimentais de altura de barreira (ϕ_B), estabelecidos na literatura [34].

Para a obtenção dos resultados, a Eq. (2.2) é resolvida numericamente; o espaço contínuo das variáveis em questão, é substituído por uma malha discreta de pontos e as derivadas na equação são substituídas por aproximações do Método das Diferenças Finitas [35], resultando em um sistema de equações não lineares, que por sua vez é resolvido pelo método de Newton-Raphson [35]. Uma discussão mais profunda sobre este procedimento é dada no Apêndice A. As condições de contorno utilizadas são $E_c = q(\phi_B - V)$ no contato Schottky, e $\nabla E_c \cdot \vec{n} = 0$ nos demais limites da região (contato Ôhmico e limites a uma distância de $1\mu m$ do nanofio nas direções x e y).

Como resultado da solução numérica da Eq. (2.2), tem-se o valor aproximado de E_c nos pontos da malha. Com esses resultados pode-se estudar o comportamento da banda em todas as direções. Também é possível usar esses valores para o cálculo de grandezas que dependem da posição da banda de condução. Neste trabalho os resultados da banda de condução são utilizados para o cálculo de corrente elétrica. O procedimento utilizado para se calcular a corrente elétrica a partir da banda de condução é descrito na próxima subseção.

2.2.1 Cálculo de Corrente

Para o cálculo de corrente serão considerados os processos de emissão termiônica e difusão, a densidade de corrente para cada processo é calculada em cada ponto da malha na seção transversal do nanofio. A integração da densidade de corrente leva ao resultado de corrente total. O procedimento para o cálculo de corrente para cada mecanismo é discutido a seguir.

Emissão Termiônica

Aqui é desenvolvida uma forma para o cálculo da densidade de corrente por emissão termiônica utilizando os resultados de E_c obtidos. Inicia-se o desenvolvimento partindo da Eq. (1.15)

$$J_{S \rightarrow M} = \int_{e(\phi_B - V)}^{\infty} qv_x dn = \int_{q(\phi_B - V)}^{\infty} qv_x N(E) F(E) dE. \quad (2.4)$$

Postulando-se

- que a energia dos elétrons é toda cinética
- e que há equipartição da energia,

tem-se

$$E - E_c = \frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{3}{2} m^* v_x^2 \Rightarrow v_x = \sqrt{\frac{2E - E_c}{3 m^*}}. \quad (2.5)$$

Utilizando o resultado acima e as Eq's (1.3) e (1.2),

$$\begin{aligned} J_{S \rightarrow M} &= \int_{e(\phi_B - V)}^{\infty} e \sqrt{\frac{2E - E_c}{3 m^*}} M_c \frac{\sqrt{2} m^{*3/2} \sqrt{E - E_c}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/kT)} dE \\ &= e \frac{2 M_c m^*}{\sqrt{3} \pi^2 \hbar^3} \int_{e(\phi_B - V)}^{\infty} \frac{E - E_c}{1 + \exp((E - E_F)/kT)} dE \\ &= e \frac{2 M_c m^*}{\sqrt{3} \pi^2 \hbar^3} (kT)^2 \int_{e(\phi_B - V)}^{\infty} \frac{(E - E_c)/kT}{1 + \exp((E - E_F)/kT)} \frac{dE}{kT}, \end{aligned}$$

fazendo a mudança de variável

$$\begin{cases} \eta = \frac{E - E_c}{kT} \Rightarrow d\eta = \frac{dE}{kT} \\ \eta_F = \frac{E_F - E_c}{kT} \end{cases}$$

tem-se

$$J_{S \rightarrow M} = e \frac{2 M_c m^*}{\sqrt{3} \pi^2 \hbar^3} (kT)^2 \int_{\frac{q(\phi_B - V) - E_c}{kT}}^{\infty} \frac{\eta d\eta}{1 + \exp(\eta - \eta_F)}. \quad (2.6)$$

A Eq. (2.6) é então usada no plano que determina a emissão termiônica, o valor de E_c influencia o valor da densidade pois muda o limite de integração da integral Incompleta de Fermi-Dirac. Desse modo, se os estados de superfícies que serão considerados afetarem a banda de condução, é de se esperar que afetem também o transporte de corrente no nanofio.

Difusão

Para a obtenção da corrente correspondente a este processo de transporte, será considerada diretamente a Eq. (1.23),

$$J_D = qD_n \left\{ n(z) \exp \left[\frac{E_c(z)}{kT} \right] \right\} \Big|_0^{W_D} / \int_0^{W_D} \exp \left(\frac{E_c(z)}{kT} \right) dx,$$

a expressão será calculada para cada ponto da malha na seção transversal do nanofio; ao termo superior basta a substituição dos valores extremos, e a integral é calculada em toda a extensão da região de depleção. Assim como no mecanismo anterior, mudanças na banda de condução acarretam em mudanças na corrente, logo se os estados de superfície afetarem a banda de condução, também alterarão a corrente por difusão.

3 *Resultados*

Neste capítulo são discutidos os principais resultados obtidos pela aplicação dos modelos anteriormente descritos em diferentes estruturas. A primeira seção trata de uma breve descrição dos materiais de interesse neste trabalho. Na seção seguinte, é exibido o estudo do efeito da desordem superficial do ponto de vista do confinamento quântico em uma nanofita. Os resultados mostram que a presença de desordem na superfície dos nanofios contribui decisivamente para alterações de propriedades macroscópicas apresentadas pelos nanofios como a resistência/resistividade. Como será visto, a presença dos defeitos, alterando o potencial na superfície dos nanofios leva à localização da maioria dos portadores na região central destes nanofios. Escolhemos apresentar os resultados para o sistema In_2O_3 , embora as mesmas características foram observadas em diferentes materiais em estudo em nosso laboratório.

Tendo-se em mente a influência da presença da desordem superficial nas propriedades apresentadas pelos nanofios/nanofitas, na Seção 3.3, serão apresentados e discutidos as alterações dos perfis da banda de condução para um nanofio semiconductor usado em um dispositivos no qual contatos Schottky e Ôhmico foram definidos; são considerados os efeitos da presença de estados de superfície (ou de forma geral, desordem) nas superfícies livres do nanofio através de uma distribuição de cargas superficiais como já descrito. Os resultados mostram que a presença destes estados afeta de maneira significativa a curvatura da banda de condução em todas as direções. Para este estudo, escolhemos nanofios de germânio, desenvolvidos em nosso laboratório.

Como já observado, a presença de desordem superficial gerando desordem no potencial a que os elétrons estão sujeitos e gerando os chamados estados de superfície com localização de cargas, espera-se que também o transporte eletrônico como um todo seja afetado; desse modo, na última seção deste capítulo, será mostrado e discutido o comportamento da corrente através de um dispositivo (formado por um nanofio) como função do potencial externo aplicado. Os resultados mostram que para concentração nula de estados de superfície, o mecanismo de emissão termiônica (clássico) domina o transporte de corrente. Porém, a partir de uma dada concentração de estados de superfície, o mecanismo de difusão se sobressai e supera a emissão termiônica. O ajuste das curvas resultantes da composição dos dois mecanismos pelo modelo de

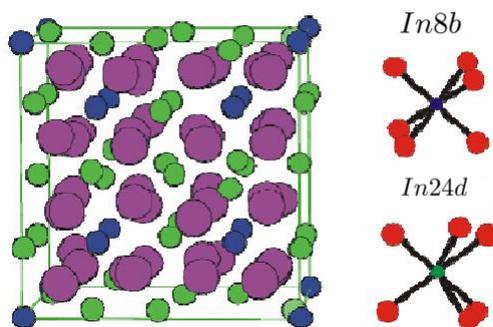


Figura 3.1: Célula unitária do óxido de índio com estrutura cúbica de corpo centrado. Adaptada da Ref. [37].

emissão termiônica resulta em um valor de altura de barreira menor do que a altura de barreira teórica considerada no contato Schottky, concordando com recentes resultados experimentais obtidos no NanO Lab.

3.1 Materiais de Interesse

Nesta seção, serão descritos de maneira breve os materiais usados como base de parâmetros para os cálculos realizados; são eles o óxido de índio In_2O_3 , e o germânio Ge .

Os óxidos de índio puro e dopado com estanho (ITO) possuem características eletrônicas que os tornam muito promissores do ponto de vista tecnológico: são materiais que combinam alta transmissividade a luz visível ($gap = 3.6$ eV) e baixa resistência elétrica (alta densidade de portadores livres) [32]. Ambos cristalizam em uma estrutura cúbica de corpo centrado (grupo Ia3) e dados de difração de nêutrons e raios-X [36] determinaram que o In_2O_3 possui 16 moléculas por célula unitária, com parâmetro de rede $a=10.117$. A Fig. 3.1, adaptada da Ref. [37] ilustra a célula unitária do In_2O_3 .

Cada célula unitária de In_2O_3 é constituída de dois tipos fundamentais de “blocos construtores”, onde cada átomo de índio é rodeado por 6 átomos de oxigênio nas formas prismáticas octaédrica e trigonal como mostradas na Fig. 3.1, ou seja o In_2O_3 cubico de corpo centrado é constituído de dois tipos diferentes de cátions: 8 In^{3+} com simetrias S_6 (simetria de rotação-reflexão) e 24 In^{3+} com simetria pontual C_2 (simetria de rotação). Os 48 átomos de oxigênio na célula cúbica de corpo centrado ficam nas posições gerais (e) com simetria C_1 [38].

A estrutura de bandas nos pontos de mais alta simetria da zona de Brillouin e a densidade de estados projetada foi obtida para o In_2O_3 puro através de cálculos DFT na Ref. [39], e são reproduzidas na Fig. 3.2.

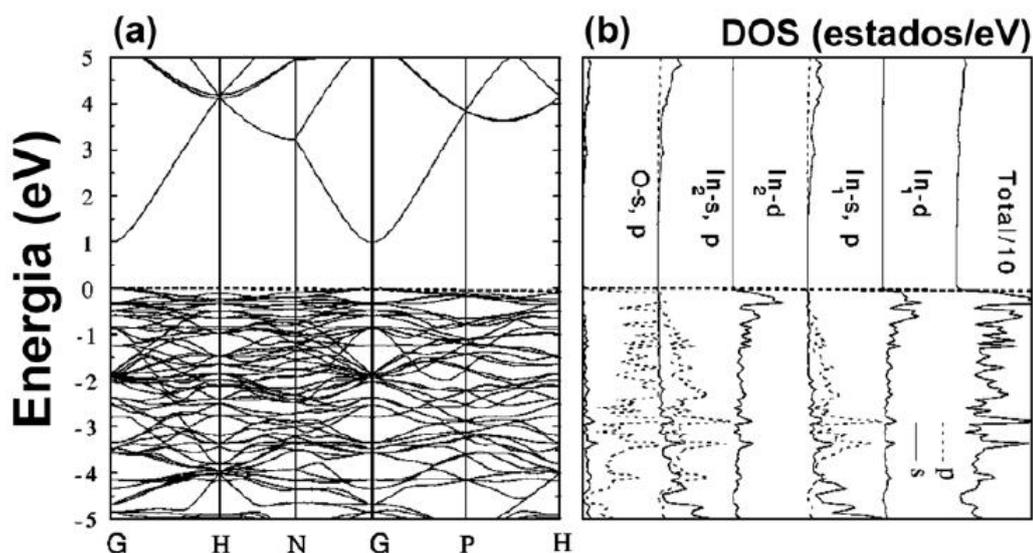


Figura 3.2: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In_2O_3 onde o nível de Fermi é tomado em $E_F = 0$. A densidade de estados mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio e do oxigênio para as bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da Ref. [39].

Os autores destacaram que se trata de um material de gap direto cujo valor encontrado de 1 eV é considerado subestimado nesse caso porque dados experimentais apontam para um gap de 3.6eV [40]. Com base na densidade de estados projetada e no caráter das bandas de energia, os autores apontaram ainda que a principal contribuição para o topo da banda de valência vem dos estados 2p do oxigênio hibridizados com estados 5d do In_2 , enquanto que o fundo da banda de condução é principalmente formado de estados 5s do In_1 e In_2 hibridizados com estados 2s do oxigênio.

A presença de uma banda de condução gerada por orbitais s misturados (In_1 , oxigênio e In_2) é a principal característica dessa estrutura de bandas: o fundo da banda de condução é separado da banda de energia mais alta, formada pela combinação de orbitais $O-2p$ e $\text{In}-5s$, por um gap de 4eV, implicando assim numa alta mobilidade destes estados o que pode originar uma alta condutividade de portadores nesse material.

A Fig.3.3 mostra a estrutura de bandas do ITO obtida quando da substituição de um dos 16 átomos de índio (trivalente) por um átomo de estanho (tetraivalente), o que corresponde a um nível de dopagem de 6.5% (limite de solubilidade do material). A presença de dopagem na estrutura do In_2O_3 causa o “deslocamento” das bandas de energia em relação à estrutura não dopada [deslocamento Burstein-Moss [40]], a diminuição do gap fundamental e ainda, abre um gap adicional dentro da banda de condução que separa aquelas bandas que eram mais dispersas devido a forte hibridização de orbitais s do estanho e do índio. O aparecimento desse novo gap

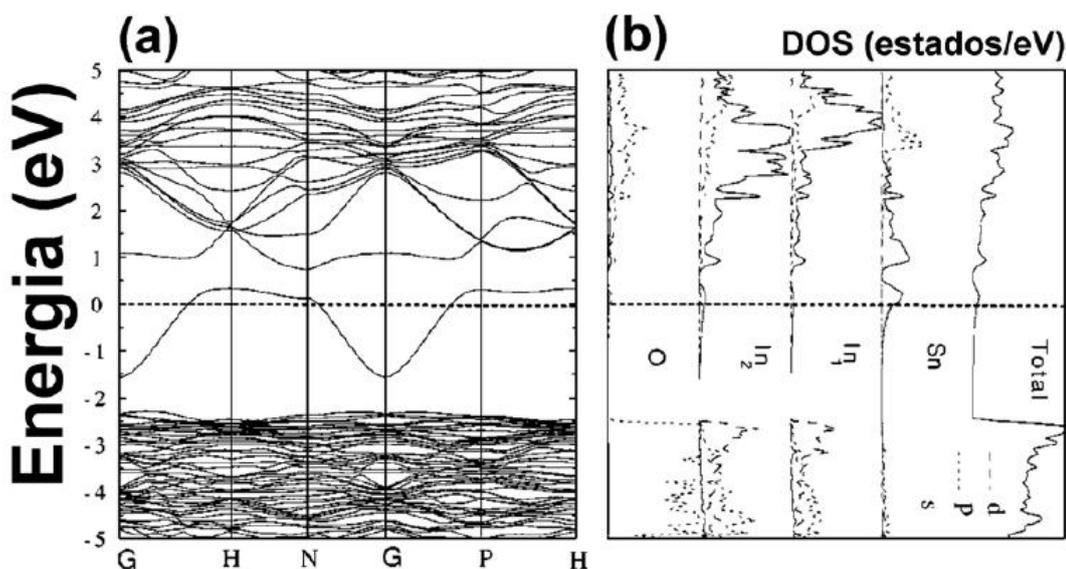


Figura 3.3: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada para o In_2O_3 dopado com estanho (ITO) onde o nível de Fermi é tomado em $E_F = 0$. A densidade de estados projetada mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos do índio, estanho e do oxigênio para as bandas de condução e valência. Adaptado da Ref. [39].

de hibridização contribui para a diminuição da absorção ótica devido a transições entre bandas de energia como comprovado inclusive experimentalmente [41].

O próximo material utilizado como base neste trabalho é o germânio, um semiconductor muito conhecido e amplamente utilizado [42]. O germânio cristaliza-se em uma estrutura do tipo diamante; cúbica de face centrado (fcc) com dois átomos por base. Em um átomo livre, há quatro elétrons na camada mais externa ($4s^2, 4p^2$) e as camadas internas estão preenchidas completamente. Os orbitais s e p_x, p_y, p_z mais externos dos dois átomos da base formam combinações ligantes e antiligantes que geram as bandas de valência superiores e as bandas de condução inferiores, respectivamente. O gap entre as bandas de condução e de valência a $T = 0K$ é de 0.74 eV.

A Fig. 3.4(a) apresenta as curvas das bandas de energia em função do vetor de onda \vec{k} teóricas para o germânio obtidas através do método do pseudopotencial [43]. Neste método, um Hamiltoniano efetivo, composto da soma de energia cinética e um potencial alterado, é diagonalizado usando um conjunto de ondas planas como base. Na Fig. 3.4(b) é apresentado o resultado correspondente para a densidade de estados teórica e experimental [44].

A análise da Fig. 3.4(a), revela que o mínimo da banda de condução ocorre no ponto $\vec{k} = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2) = L$, havendo assim quatro mínimos equivalentes na zona de Brillouin. O topo da banda de valência, no ponto Γ , é composto de duas contribuições separadas pela interação spin-órbita; o superior apresenta degenerescência 4 (buracos pesados e buracos leves)

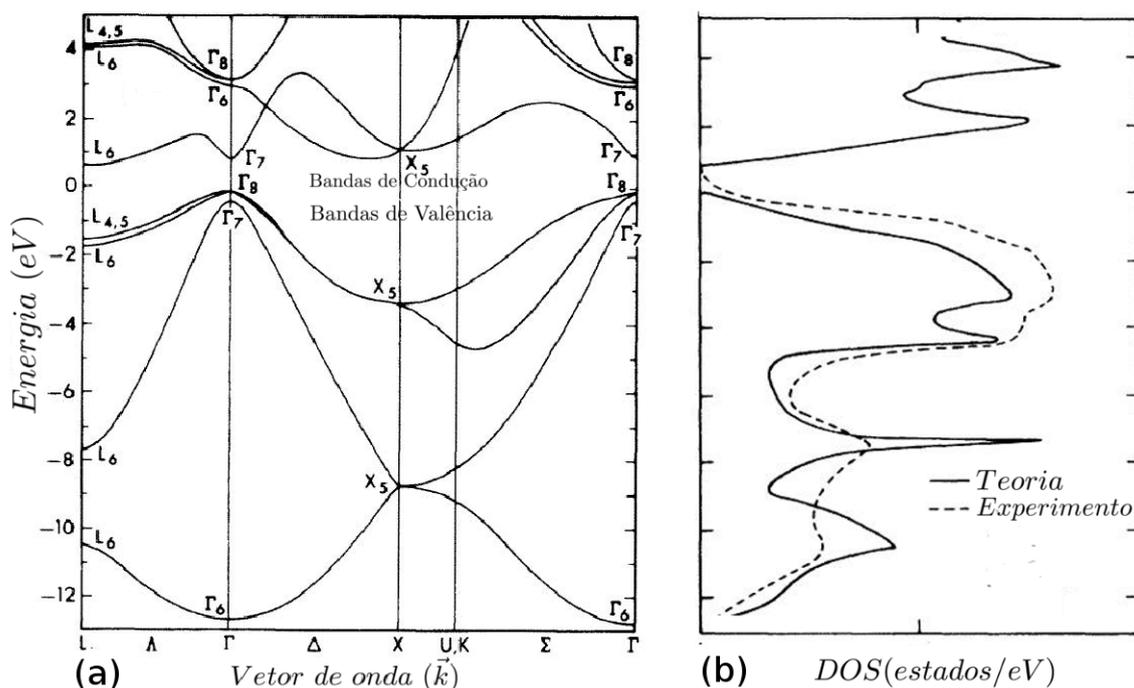


Figura 3.4: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados calculada para o Ge, onde o nível de Fermi é tomado em $E_F = 0$. Em (b) também é apresentada a densidade de estados obtidas experimentalmente [44]. Figura adaptada de Ref. [43].

e o inferior, separado por $0,29\text{eV}$ do primeiro apresenta degenerescência 2.

Apresentamos abaixo alguns parâmetros básicos do germânio utilizados neste trabalho:

- *gap* de energia, $E_g = 0.742 - 4.8\Delta 10^{-4} \frac{T^2}{T+235} \text{eV}$, 0.66eV em 300K ;
- densidade de estados efetiva na banda de condução, $N_C = 1.98 \cdot 10^{15} T^{\frac{3}{2}} \text{cm}^{-3}$, 10^{19}cm^{-3} em 300K ;
- massa efetiva dos elétrons no mínimo da banda de condução, $m_c = 0.22m_0$.

No que segue, primeiramente utilizamos a equação de Schroedinger bidimensional considerando o efeito de cargas superficiais conforme discutido na Seção 2.1, para estudar a distribuição eletrônica ao longo da seção transversal de nanofitas de In_2O_3 ; a aplicação deste modelo ao material se deu por dois motivos distintos e na verdade, complementares:

1. a alta concentração de portadores do material favorece a formação de contatos ôhmicos, o que possibilita o desacoplamento da direção z das demais direções;
2. o desenvolvimento do modelo e a síntese e caracterização do material foram concomitantes no NanO Lab, e houve sucesso na utilização dos resultados de simulação para a explicação dos resultados experimentais obtidos.

Posteriormente, foi iniciado no Nano Lab a síntese e estudo de nanofios semicondutores de germânio e para este material a definição de contatos elétricos leva quase que na totalidade dos casos à formação de barreiras Schottky; este fato torna o modelo estudado na Seção 2.1 não diretamente aplicável para este material, pois a formação de uma barreira leva a uma curvatura no perfil da banda de condução na região próxima ao contato (região de depleção) onde há o acúmulo de cargas, e esta região é de extrema importância nas propriedades de transporte eletrônico. Assim, para tornar possível o estudo das consequências da formação da barreira e dos efeitos de cargas superficiais nos nanofios de germânio foi desenvolvido o modelo discutido na Seção 2.2. O ajuste de curvas I-V obtidas através de simulação para os nanofios de germânio considerando cargas superficiais gera resultados de altura de barreira que concordam com resultados experimentais.

Cabe ressaltar aqui que em ambos os casos a aplicação dos modelos a materiais específicos se deu em função da disponibilidade de resultados experimentais para comparação; porém levando-se em conta a construção dos modelos, é esperado que os resultados qualitativos obtidos via simulação sejam válidos para qualquer material.

3.2 Nanofitas de In_2O_3

Nesta seção apresentamos os resultados da solução da equação de Schroedinger para uma nanofita quando defeitos superficiais distribuídos aleatoriamente são considerados. A distribuição de defeitos superficiais usada não é, na verdade, aleatória como no caso real mas serve como uma forma para se exemplificar e então observar os efeitos de alterações na superfície dos nanofitas.

A Fig. 3.5(a) relembra a orientação da nanofita considerada. Na Fig. 3.5(b) é apresentada a densidade de probabilidade eletrônica em uma seção transversal para uma nanofita sem defeitos na superfície; a análise da figura mostra que há uma região de maior concentração eletrônica próximo ao centro da seção transversal. Este resultado está em acordo com o que se espera da distribuição de elétrons em um sistema de baixa dimensionalidade que apresenta confinamento de portadores: os elétrons distribuem-se uniformemente ao longo da seção transversal da nanofita.

A situação fica bastante diferente quando é introduzido um certo nível de desordem na superfície da nanofita, Fig. 3.5(c). Vê-se diretamente que a presença de desordem superficial leva a uma redistribuição não uniforme de elétrons em toda a seção transversal da nanofita. É interessante notar que além disso, há uma maior localização dos elétrons em torno da região central da nanofita como se os elétrons tivessem sido espurrados em direção ao centro da nanofita pelo potencial aleatório da superfície.

Aumentando a quantidade de defeitos, como mostra a Fig 3.5(d), a tendência de localização continua, deformando cada vez mais a nuvem de elétrons e aumentando a densidade de elétrons na região central da nanofita.

Estes resultados condizem completamente com os dados experimentais que obtivemos em nosso laboratório, quando realizamos experimentos nos quais a resistividade/resistência de amostras de In_2O_3 dopadas com Sn e de diferentes seções transversais foram observadas com relação à temperatura. De maneira simples, a relação entre resistência/resistividade e temperatura em um sistema com comportamento metálico (o nosso caso) é direta, ou seja, quanto maior a temperatura, maior será a resistividade. Obviamente, está implícita nesta relação a influência da desordem do material e a possível influência no valor medido de resistência, situação válida em sistema tridimensionais, nos quais a perturbação causada pela desordem não é observada diretamente. Entretanto, quando as dimensões do material começam a se aproximar da ordem do alcance da perturbação causada pela desordem o comportamento da resistência apresenta variações em relação ao comportamento usual.

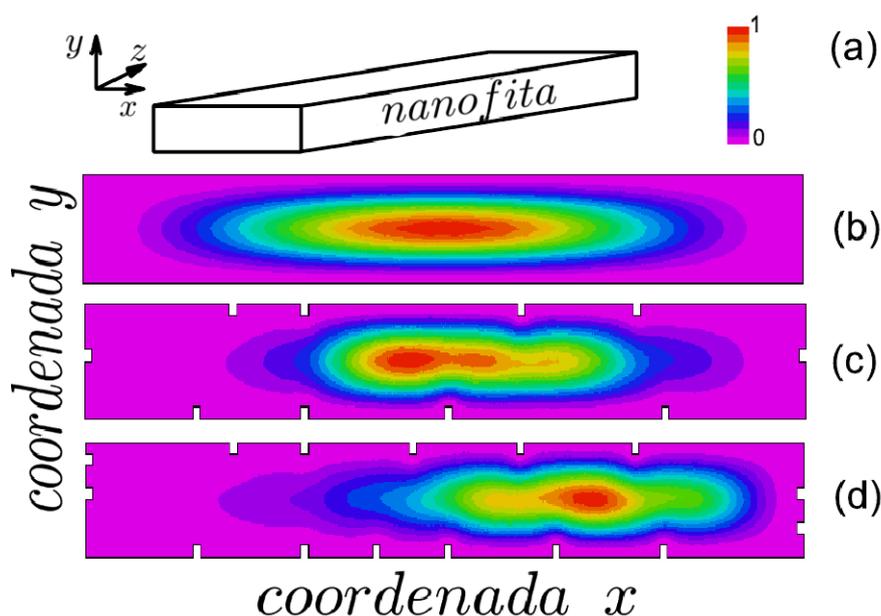


Figura 3.5: (a) Ilustração da nanofita considerado para o cálculo; Densidade de probabilidade, no estado fundamental, da localização eletrônica ao longo de uma secção transversal da nanofita (b) sem desordem na superfície e, (c) e (d), com diferentes níveis de desordem.

A Fig. 3.6 exhibe as curvas de resistência em função da temperatura para quatro amostras de diferentes larguras: em (a) tem-se uma nanofita com largura de $1 \mu\text{m}$, em (b) nanofita com largura de 120 nm , em (c) 68 nm e em (d) a largura da nanofita é de 30 nm [45].

Para as duas primeiras amostras [Fig. 3.6(a) e (b)], o comportamento em toda a faixa de temperaturas é metálico, associado ao espalhamento elétron-fônon e explicado corretamente pelo mecanismo de Bloch-Grüneisen [46]. Esse comportamento era o esperado tendo-se em vista que a largura das amostras é muito maior que qualquer comprimento característico de transporte como o comprimento de coerência, por exemplo (espaço no qual o elétron viaja sem sofrer espalhamentos inelásticos que destruam a fase). O mecanismo de Bloch-Grüneisen, apenas mostra o resultado do aumento da geração de fônons pelo aumento da temperatura no movimento eletrônico através de processos de espalhamento.

Um comportamento semelhante também é exibido pelas amostras menores [Fig. 3.6(c) e (d)] mas apenas para temperaturas acima de 77 K . Abaixo desta temperatura, uma mudança bastante importante é observada: a resistência diminui com o aumento da temperatura, um comportamento usualmente associado a um comportamento semiconductor ou à presença de espalhamento elétron-elétron. Várias tentativas realizadas de se ajustar um processo de ativação térmica ($\rho \propto e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$) ao comportamento observado foram infrutíferas e sempre resultando em energias de ativação fisicamente sem sentido.

Levando-se em conta os dados acima e o decréscimo do tamanho das amostras, o aumento

da resistência com a diminuição da temperatura deve ser interpretado como resultado da maior interação entre elétrons que ocorre devido à desordem superficial: a desordem, como visto na distribuição de elétrons ao longo da seção transversal da nanofita, localiza elétrons na região central da nanofita aumentando a interação entre elétrons.

Para finalizar a questão, um ponto ainda merece ser lembrado: devido à diminuição dos tamanhos das nanofitas um processo de espalhamento devido à presença de interfaces (as nanofitas são finitas) seria esperado, o chamado espalhamento por interfaces ou *boundary scattering*. Usando medidas adicionais de magnetoresistência, cujos detalhes fogem ao escopo deste trabalho, não foi observada a presença de espalhamento por interfaces, confirmando novamente a hipótese inicial de que um dos efeitos da desordem é confinar os elétrons na região central das amostras.

De forma geral, tanto os dados experimentais como os teóricos concordam, mostrando que a presença de desordem superficial nas amostras tem um papel diferente daquele usual em sistemas tridimensionais, nos quais apenas a superfície local é afetada.

Com esta idéia em mente, nosso próximo passo foi estudar a influência da desordem superficial no processo de desenvolvimento de um dispositivo. Neste caso, as propriedades da superfície são fundamentais uma vez que os contatos elétricos são definidos na superfície das amostras. A abordagem será um pouco diferente: ao invés de olharmos apenas para as alterações que acontecem no transporte de elétrons *dentro* das amostras, também estudaremos a influência da localização de cargas na interface contato/nanofita (estados de interface [21, 15, 47, 48, 49, 50]).

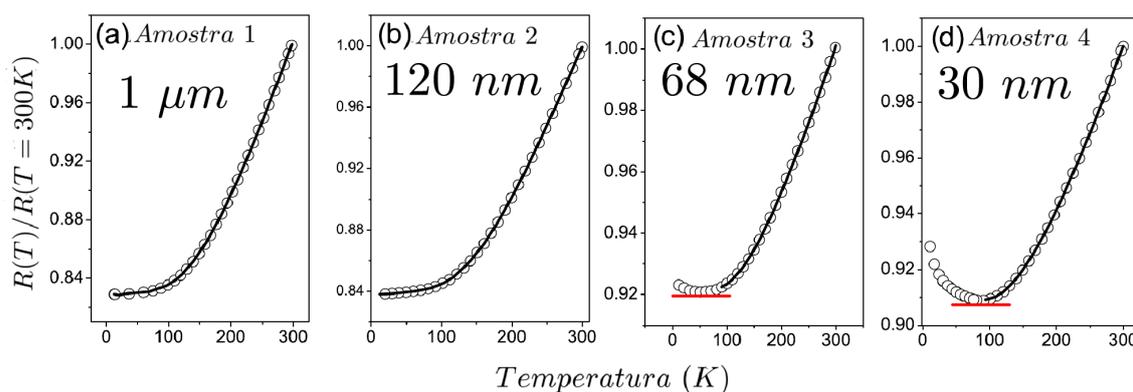


Figura 3.6: Curva de resistência em função da temperatura para nanofitas de In_2O_3 dopados com Sn de diferentes larguras, em (a) tem-se a amostra 1, com largura de $1\mu m$, em (b) a amostra 2, com largura de $120nm$, em (c) a amostra 3, com largura de $68nm$ e em (d) a amostra 4 com largura de $30nm$. Figura adaptada da Ref. [45]

3.3 Perfil de Bandas

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para o perfil da banda de condução, considerando que os portadores são elétrons, para o modelo descrito na Seção 2.2, considerando o nanofio composto de germânio. Os resultados mostram que a presença de cargas nas superfícies livres do nanofio modificam diretamente a banda de condução não somente no perfil de banda visto nas seções transversais, mas também no perfil de banda ao longo do comprimento do nanofio (direção do transporte).

Os parâmetros necessários no desenvolvimento dos cálculos são: a constante dielétrica com valor de $\epsilon = 16,2\epsilon_0$ e a densidade de estados efetivas na banda de condução é $N_c = 1,98 \cdot 10^{15} T^{3/2} cm^{-3}$. O valor de altura de barreira considerado no contato Schottky é $\phi_b = 0,58eV$; este valor é determinado experimentalmente na Ref. [34] para a barreira formada entre Germânio e Alumínio, e também é muito próximo ao valor da barreira formada entre o Germânio e Ouro, $0,59eV$. O nanofio é considerado levemente dopado, $N_D = 10^{15} cm^{-3}$, com um doador hipotético cuja profundidade de nível é $E_D = 0,05eV$ e que possui degenerescência 2 (spin). O nanofio padrão dos resultados exibidos nesta seção tem seção transversal quadrada, com lado medindo $100nm$ e seu comprimento é $5000nm$. O cálculo para cada conjunto de parâmetros levou tipicamente 2 horas para ser realizado em um computador com processador de núcleo quádruplo de 2.8GHz e 6 Gb de memória RAM.

3.3.1 Estados Aceitadores

Nesta seção são apresentados os resultados para estados de superfície aceitadores cujos parâmetros são: a profundidade em energia do nível é $E_A = 0,1eV$, o comprimento de penetração é $L_A = 1nm$; a concentração superficial varia entre $N_{SA} = 10^9 cm^{-2}$ e $N_{SA} = 10^{10} cm^{-2}$. Valores diferentes da energia do nível, comprimento de penetração e concentração superficial apesar de testados não foram usados, pois além de problemas de convergência para uma solução com significado físico, não representam o que se pode encontrar experimentalmente.

A Fig. 3.7(a) exhibe o perfil da banda na direção z (direção de crescimento do nanofio) no centro do nanofio; a Fig. 3.7(b) exhibe o perfil da banda na direção x em um valor de z fora da região de depleção ($z = 1500nm$); e as Fig's. 3.7(c) e (d) exibem o perfil da banda na direção x em um valor de z dentro da região de depleção ($z = 5nm$ e $z = 50nm$, respectivamente).

Apesar dos valores de concentração superficial serem baixos, é possível notar que a presença de estados de superfície tende a aumentar o valor do mínimo da banda de condução, em especial na região de depleção, onde o efeito do campo elétrico do contato metal-semicondutor

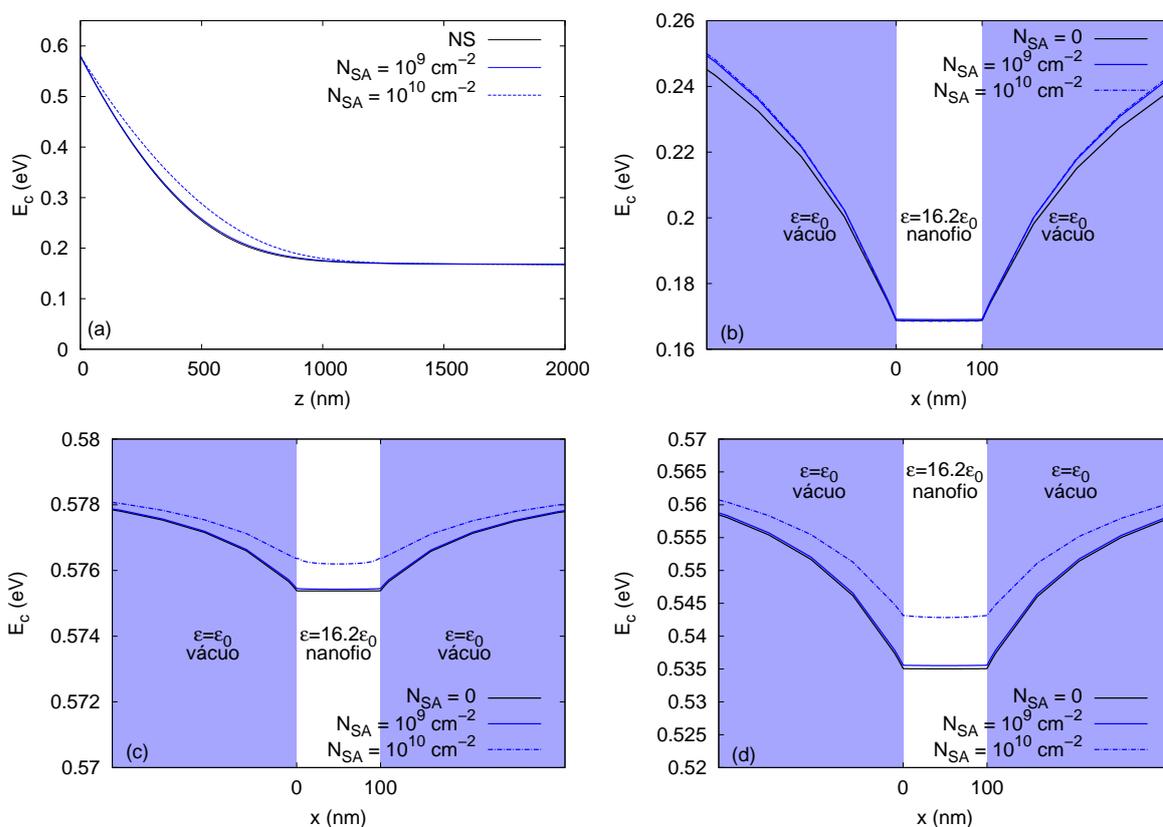


Figura 3.7: Perfis de banda para um estado aceitador, a profundidade do nível é $E_A = 0.1 \text{ eV}$ e o comprimento de penetração é $L_A = 1 \text{ nm}$; a concentração superficial assume os valores $N_{SA} = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ e $N_{SA} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e a temperatura é 300 K . (a) perfil da banda na direção z no centro da seção transversal, (b), (c) e (d) perfil da banda na direção x para $z = 1500 \text{ nm}$, 5 nm e 50 nm , respectivamente.

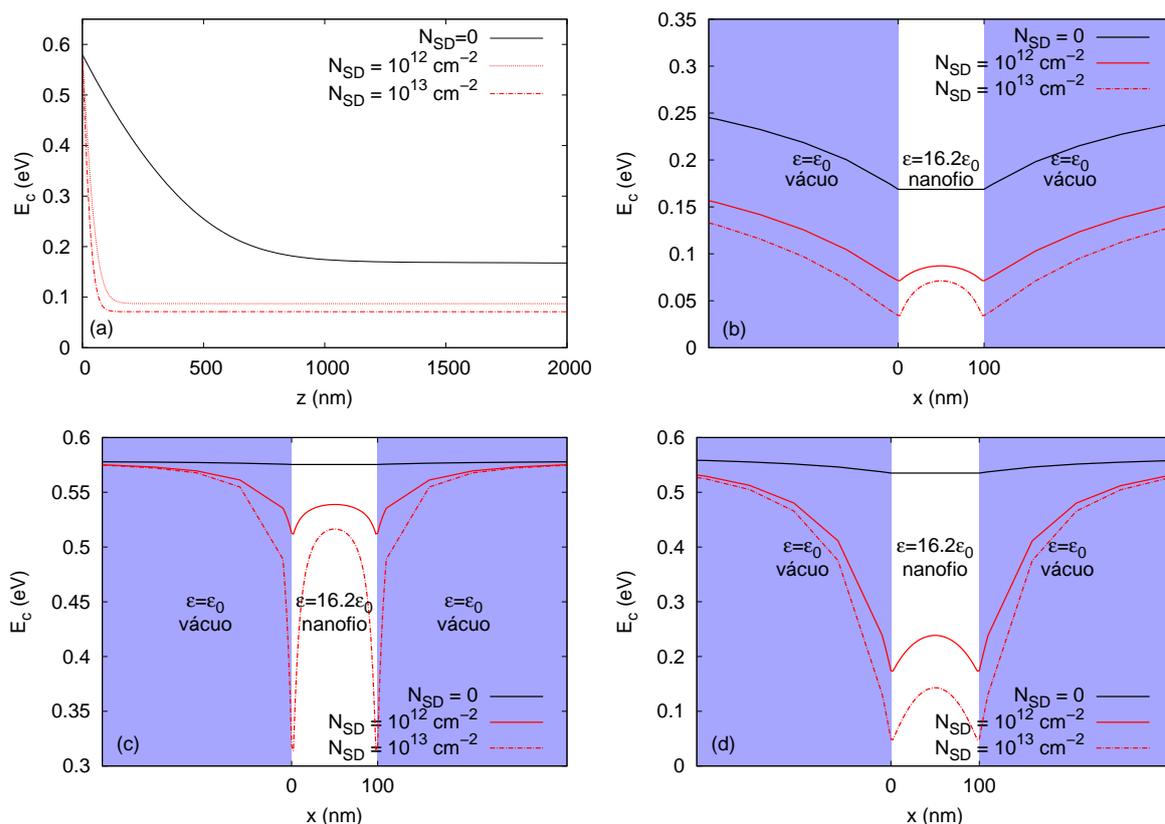


Figura 3.8: Perfis de banda para um estado doador, a profundidade do nível é $E_D = 0.1 \text{ eV}$ e o comprimento de penetração é $L_D = 1 \text{ nm}$; a concentração superficial assume os valores $N_{SD} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $N_{SD} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e a temperatura é 300 K . (a) perfil da banda na direção z no centro da seção transversal, (b), (c) e (d) perfil da banda na direção x para $z = 1500 \text{ nm}$, 5 nm e 50 nm , respectivamente.

é intenso: qualquer alteração na carga dessa região é rapidamente sentida na distribuição dos níveis de energia.

3.3.2 Estados Doadores

Nesta seção são apresentados os resultados para estados de superfície doadores usando ainda os mesmos parâmetros da seção anterior para o nanofio. Os parâmetros específicos deste tipo de estado são: a profundidade em energia do nível de $E_D = 0.1 \text{ eV}$, o comprimento de penetração de $L_D = 1 \text{ nm}$; a concentração superficial varia nos valores $N_{SD} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $N_{SD} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Valores diferentes da energia do nível, comprimento de penetração e concentração superficial foram testados e ao contrário do caso anterior, não houve problemas de convergência em nenhum valor investigado ($N_{SD} = 10^9 \dots 10^{14} \text{ cm}^{-2}$).

A Fig. 3.8(a) exibe o perfil da banda na direção z (direção do nanofio) no centro do nanofio; a Fig. 3.7(b) exibe o perfil da banda na direção x em um valor de z fora da região de depleção

($z = 1500nm$); e as Fig's. 3.7(c) e (d) exibem o perfil da banda na direção x em um valor de z dentro da região de depleção ($z = 5nm$ e $z = 50nm$, respectivamente).

Como pode ser observado na Fig. 3.8(a), a presença de estados de superfície doadores faz com que o valor da banda de condução a partir da barreira Schottky decaia mais rapidamente, tornando a região de depleção menos extensa, também diminuindo a energia do fundo da banda de condução fora da região de depleção. É interessante notar que este efeito que é visto no centro da seção transversal, ao longo da direção do crescimento do nanofio é causado por cargas localizadas nas superfícies. Já nas Fig.'s 3.8(b),(c) e (d) podemos notar que os estados de superfície modificam fundamentalmente o perfil do fundo da banda de condução em uma direção ao longo da seção transversal, a banda deixa de ter um perfil plano dentro do nanofio quando $N_{SD} = 0$, para ter um perfil curvo por toda a extensão quando $N_{SD} \neq 0$.

Comparando os resultados para estados aceitadores e doadores, vê-se que no último caso as modificações nas bandas são muito mais expressivas. Uma das diferenças mais significativas é que o perfil do fundo da banda de condução do nanofio deixa de ser plano, apresentando uma curvatura para qualquer valor de $N_{SD} \neq 0$. O processo de inclusão (doação) de cargas pelos estados N_{SD} à estrutura de bandas no nanofio parece ser muito mais importante para a redistribuição de cargas (elétrons) que no caso dos estados aceitadores (que forneceriam ao sistema cargas positivas).

Outra característica marcante deste resultado é que todos os efeitos que foram observados (tanto no caso aceitador como no doador) referem-se à influência das cargas localizadas em **todas** as superfícies do nanofio. Este resultado mostra, de forma complementar aos dados apresentados no caso da nanofita de In_2O_3 , que a desordem superficial, localizando cargas em todas as superfícies das amostras altera de forma significativa o comportamento do dispositivo como um todo.

Tal situação não é observada em estruturas tridimensionais, *bulk*, dos materiais estudados pois as superfícies estão suficientemente afastadas para influenciar fortemente o comportamento das bandas de energia.

Como uma consequência das modificações do perfil da banda de condução exibidas, é esperada alterações significativas nas densidades de corrente apresentadas pelas Eq.'s (2.6,2.7). Assim, na próxima seção serão apresentados os resultados para a condução de corrente em um dispositivo com um nanofio de germânio e a influência dos estados de superfície.

Tendo como objetivo estudar a influência dos estados de superfície no transporte de corrente em um dispositivo baseado em um nanofio, primeiramente os valores obtidos para a corrente que flui do nanofio para o metal em 300K e sem tensão aplicada são exibidos na Tabela 3.1. Nesta tabela, a primeira coluna apresenta diferentes valores de concentração dos estados de superfície (N_{SD}), enquanto as segunda e terceira colunas apresentam os valores de corrente calculados teoricamente para o dispositivo pelo mecanismo de emissão termiônica (I_{ET}) e difusão (I_D), respectivamente.

Tabela 3.1: Corrente que flui do semiconductor para o metal previstas teoricamente pelos mecanismos de emissão termiônica e difusão, sem tensão aplicada e em 300K, para diversas concentrações de estado de superfície.

N_{SD} (cm ⁻²)	I_{ET} (A)	I_D (A)
0	$4,08 \cdot 10^{-13}$	$1,57 \cdot 10^{-17}$
10^9	$4,09 \cdot 10^{-13}$	$1,80 \cdot 10^{-17}$
10^{10}	$4,15 \cdot 10^{-13}$	$6,21 \cdot 10^{-17}$
10^{11}	$4,49 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^{-15}$
10^{12}	$5,67 \cdot 10^{-13}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$
10^{13}	$8,81 \cdot 10^{-13}$	$8,03 \cdot 10^{-13}$
10^{14}	$1,66 \cdot 10^{-12}$	$8,42 \cdot 10^{-09}$

Ao analisar a segunda coluna da Tabela 3.1, nota-se que o valor mínimo da corrente por emissão termiônica é de $4,08 \cdot 10^{-13}A$, quando não há estados de superfície e o valor máximo é de $1,66 \cdot 10^{-12}A$ quando a concentração de estados de superfície é de $10^{14}cm^{-2}$, o maior valor considerado neste estudo. Em resumo, tem-se um crescimento da ordem de grandeza de 10 para o mecanismo de emissão termiônica no intervalo de concentração superficial considerado. A mesma análise aplicada aos valores obtidos para o modelo de difusão, terceira coluna da Tabela 3.1, mostra um crescimento da ordem de grandeza de 10^8 , já que a corrente mínima é de $1,57 \cdot 10^{-17}A$, enquanto a máxima é de $8,42 \cdot 10^{-09}A$. Ao confrontar o crescimento dos valores de corrente para os dois processos, ve-se que a presença dos estados de superfície influencia fracamente a corrente por emissão termiônica, em comparação com a influência exercida por estes estados na corrente por difusão.

É interessante notar que o maior crescimento induzido pelos estados de superfície para a corrente por difusão em relação a emissão termiônica leva a uma competição entre os mecanismos de corrente considerados. No caso da ausência de estados de superfície ($N_{SD} = 0$), a corrente devido ao mecanismo de difusão é desprezível em relação a corrente devido ao mecanismo de emissão termiônica, $I_{TE} = 4,08 \cdot 10^{-13} \gg 1,57 \cdot 10^{-17} = I_D$, e assim a corrente por emissão termiônica domina o transporte eletrônico. Porém, quando a concentração de estados de superfície é igual a $10^{13}cm^{-2}$, as duas correntes tornam-se equiparáveis,

$I_{TE} = 8,81 \cdot 10^{-13} \approx 8,03 \cdot 10^{-13} = I_D$, e quando o valor da concentração de estados de superfície é 10^{14}cm^{-2} a corrente por difusão torna-se muito maior que a corrente por emissão termiônica, $I_{TE} = 1,66 \cdot 10^{-12} \ll 8,42 \cdot 10^{-09} = I_D$, de maneira que o mecanismo de difusão domina o transporte de corrente elétrica para esta concentração.

Desse modo, estudou-se o comportamento da corrente elétrica mais detalhadamente, através de curvas I-V, para os seguintes valores de concentrações superficiais $N_{SD} = 0, 10^{13}, 5 \cdot 10^{13}$ e 10^{14}cm^{-2} ; esses valores foram escolhidos pois é nessa região onde observamos a corrente por difusão sobrepujar a corrente por emissão termiônica. As curvas I-V foram construídas variando-se a tensão aplicada no dispositivo de $-0,3\text{V}$ a $0,3\text{V}$, utilizando como passo de variação de tensão o valor $0,1\text{V}$.

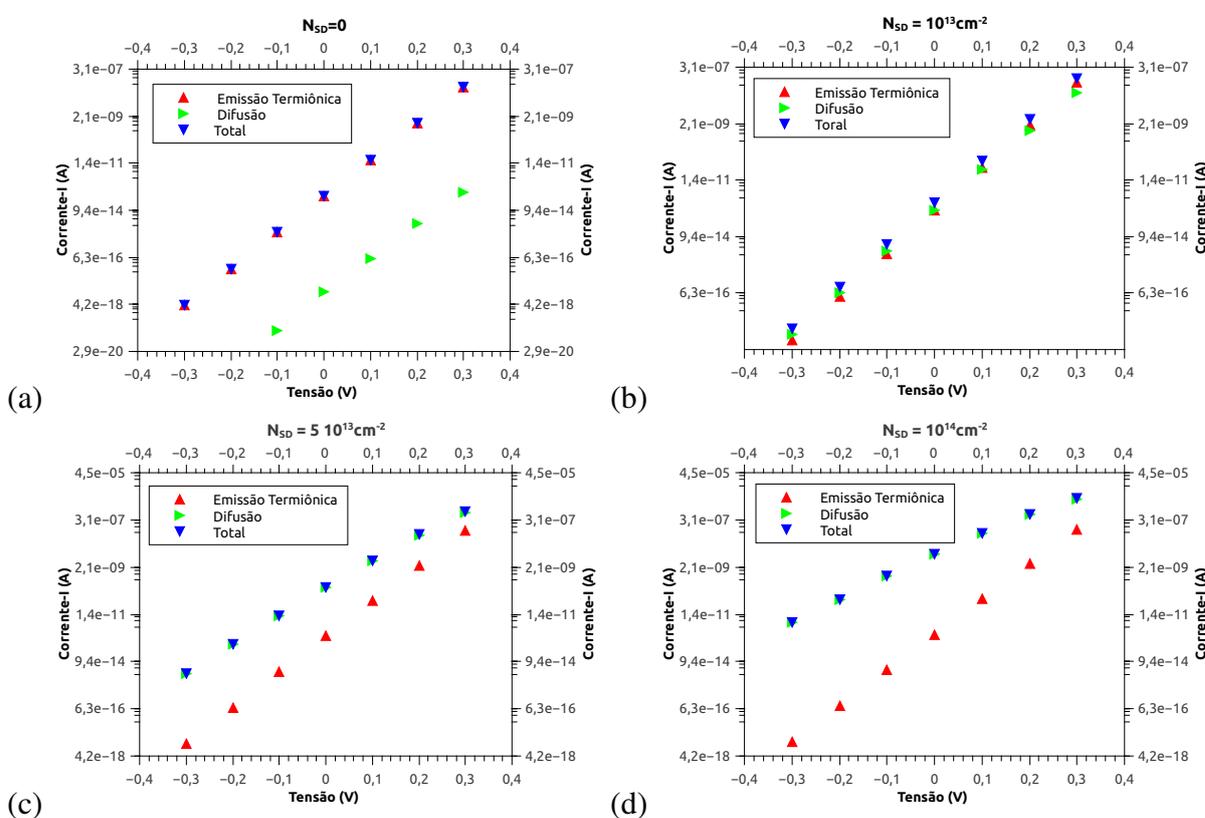


Figura 3.9: Curvas I-V teóricas, a 300K devido aos processos de Emissão Termiônica e Difusão separadamente, e composta pelos dois processos, para diferentes valores de N_{SD} , (a) 0 , (b) 10^{13} , (c) $5 \cdot 10^{13}$ e (d) 10^{14}cm^{-2} .

Os resultados para $T = 300\text{K}$ são expostos na Fig. 3.9. Estes resultados apontam que a tendência de troca de mecanismo dominante, emissão termiônica para difusão, em função do crescimento da concentração de estados de superfície mantém-se com a aplicação de tensão. Na Fig. 3.9(a), o valor de N_{SD} é 0 , e tem-se as curvas $I - V$ para os dois mecanismos considerados neste trabalho, e a curva $I_{ET} + I_D - V$. Neste caso, nota-se que as curvas para os diferentes mecanismos são distintas e a curva correspondente à emissão termiônica apresenta valores de

corrente consideravelmente maiores que os valores da curva relativa ao mecanismo de difusão. Relacionado a este fato, tem-se que a curva da soma das diferentes correntes é praticamente coincidente com a curva da corrente por emissão termiônica. Neste gráfico, alguns pontos para o mecanismo de difusão são omitidos por estarem fora da escala (apresentam sinais diferentes, impossibilitando o cálculo do logaritmo), mas estes valores são considerados para a construção da curva de corrente total. Na Fig. 3.9(b), o valor de N_{SD} é 10^{13}cm^{-2} , e observa-se a mesma estrutura das curvas do item anterior. Porém neste caso, nota-se que as curvas para os diferentes mecanismos não são distintas como no caso anterior, estão próximas e contribuem para formar uma curva da corrente composta um pouco deslocada das curvas individuais.

Na Fig. 3.9(c), o valor de N_{SD} é $5 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$, e observa-se novamente a mesma estrutura das curvas dos itens anteriores; entretanto, um comportamento ligeiramente diferente dos anteriores é observado. Neste caso, as curvas para os diferentes mecanismos voltam a ser distintas, todavia a curva correspondente à difusão apresenta valores de corrente consideravelmente maiores que os valores da curva relativa a emissão termiônica, o que resulta na quase sobreposição das curvas de corrente total e relativa ao mecanismo de difusão. Finalmente, na Fig. 3.9(d) o valor de N_{SD} é 10^{14}cm^{-2} e este caso apresenta o mesmo comportamento do caso anterior, tendo apenas diferenças quantitativas.

Influência da Temperatura

Como a ocupação dos estados de superfície é também influenciada pela temperatura, realizamos cálculos da corrente para diversas temperaturas e diferentes concentrações de estados de superfície, considerando ambos os modelos (difusão e emissão termiônica). Estes dados, como será visto adiante, serão importantes para a determinação da altura de barreira Schottky nos dispositivos estudados. Isto permite um caminho para a comparação entre os dados teóricos e os experimentais.

Na Fig. 3.10, são exibidas curvas I-V dos mecanismos estudados e sua soma para diferentes temperaturas e concentrações de estados de superfície; em (a), (c) e (e) a temperatura é 250K, para $N_{SD} = 0$, $N_{SD} = 10^{13} \text{cm}^{-2}$ e $N_{SD} = 10^{14} \text{cm}^{-2}$, respectivamente, em (b), (d) e (f) a temperatura é 350K, para $N_{SD} = 0$, $N_{SD} = 10^{13} \text{cm}^{-2}$ e $N_{SD} = 10^{14} \text{cm}^{-2}$, respectivamente. As curvas mostram que a variação influencia apenas quantitativamente o comportamento da corrente. Nos gráficos (a) e (c), alguns pontos para o mecanismo de difusão são omitidos pelo mesmo motivo discutido para a Fig. 3.9(a).

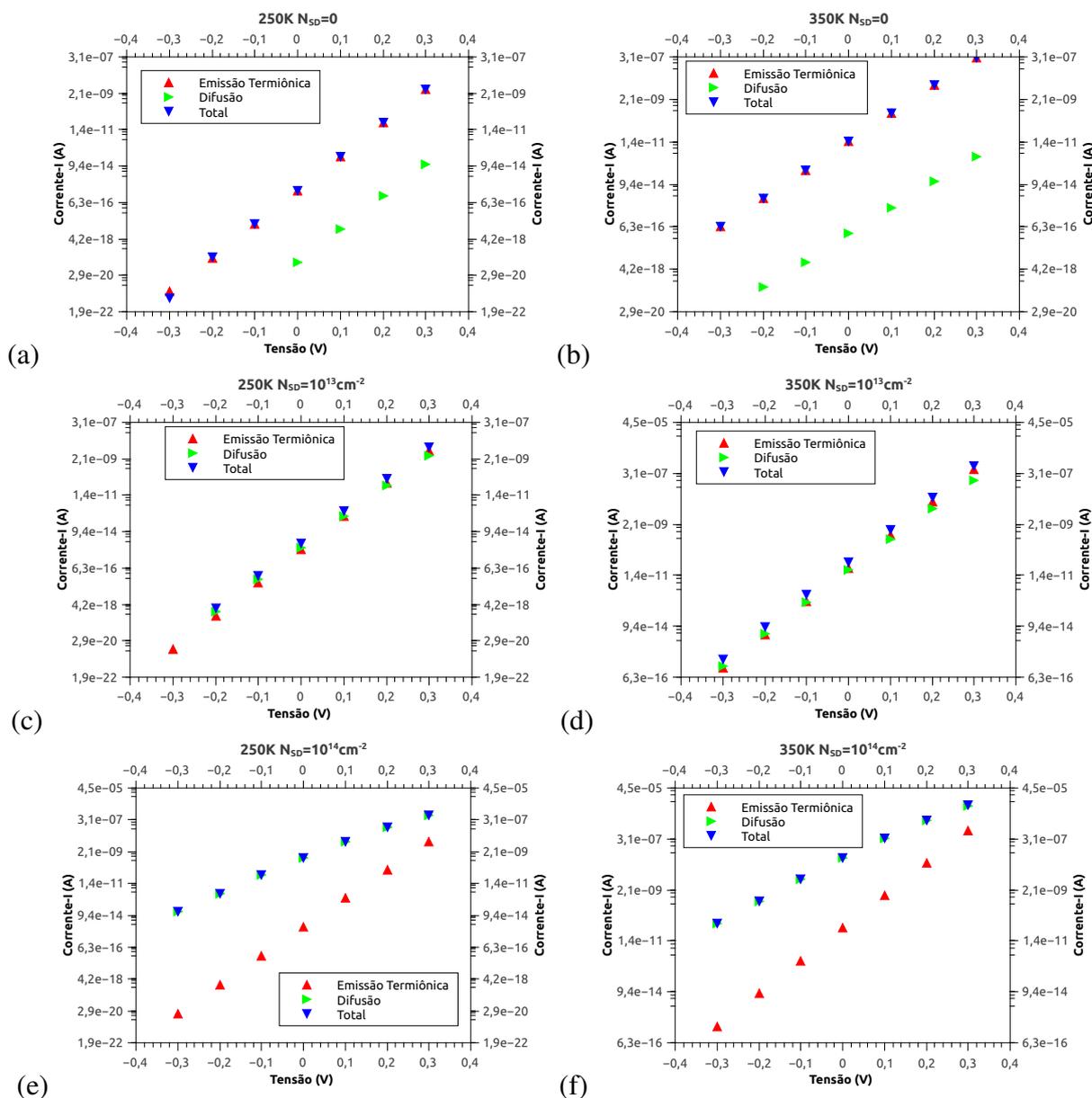


Figura 3.10: Curvas I - V teóricas para os diferentes mecanismos de corrente, para $N_{SD}=0$ e (a) $T=250\text{K}$ (b) $T=350\text{K}$, para $N_{SD}=10^{13} \text{cm}^{-2}$ e (c) $T=250\text{K}$ (d) $T=350\text{K}$ e para $N_{SD}=10^{14} \text{cm}^{-2}$ e (e) $T=250\text{K}$ (f) $T=350\text{K}$.

Outra informação possível de ser obtidas das Fig.'s 3.9 e 3.10, é que as curvas I - V possuem um comportamento exponencial (caracterizado pelas curvas sendo retas quando traçadas em escala logarítmica), seja para a corrente correspondente a cada um dos mecanismos separadamente, como também para a corrente resultante da soma das duas anteriores. Tal fato sugere que se tais curvas fossem obtidas experimentalmente em um dispositivo, o caminho natural seria o ajustes destas pelo modelo da emissão termiônica. Assim, na próxima seção é feito o ajuste ao modelo citado das curvas I - V obtidas.

3.3.3 Ajuste das Curvas I-V

Tomando as curvas I-V calculadas como sendo um resultado que é compatível aos resultados experimentais nesta seção é descrito o procedimento de ajuste das curvas $I - V$ ao modelo de emissão termiônica.

Para o ajuste das curvas I-V obtidas neste trabalho será utilizada uma função na forma

$$I = I_0(T)e^{\frac{qV}{nkT}}. \quad (3.1)$$

$$I_0(T) = SA^*T^2e^{-\frac{q\phi_b}{kT}}, \quad (3.2)$$

onde S é a área da secção transversal perpendicular a direção da corrente, A^* é a constante de Richardson e n é o fator de idealidade. Este último é um indicativo de quais processos atuam no valor total da corrente na junção [51]. Para $n=1$, a corrente é devido ao processo de emissão termiônica e para $n > 1$, outros processos contribuem no valor da corrente na junção. Quanto mais próximo de 1 for o fator de idealidade melhor é o desempenho do dispositivo, pois os outros processos de transporte de corrente na junção, além da emissão termiônica, não são bem controlados, levando o dispositivo a apresentar características não desejáveis, como por exemplo, alta corrente de fuga.

É importante ressaltar que não será utilizada a forma completa

$$I = SA^*T^2e^{-\frac{\phi_b}{kT}}(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1), \quad (3.3)$$

pois os valores calculados neste trabalho, representam a corrente que flui do semiconductor ao metal. A corrente que flui do metal ao semiconductor é modelada como independente da tensão, e tal que a corrente líquida é 0 para tensão nula, ou seja, o termo correspondente a -1 dentro do parênteses na Eq. (3.3).

Para que se possa utilizar apenas regressão linear nos ajustes, deve ser feita alguma manipulação no modelo. Tomando-se o logaritmo natural em ambos os lados de (3.1), tem-se

$$\ln(I) = \ln(I_0(T)) + \frac{q}{nkT}V, \quad (3.4)$$

e assim, basta considerar a curva $\ln(I)$ -V, e o ajuste dos dados pode ser feito através de regressão linear. Denotando o coeficiente angular por α , e o coeficiente linear por β , o fator de idealidade é determinado por

$$n = \frac{q}{\alpha kT}, \text{ e} \quad (3.5)$$

$$I_0(T) = e^{\beta}.$$

Neste ponto, a relação $e^{\beta} = I_0(T) = SA^*T^2e^{-\frac{\phi_b}{kT}}$ não é suficiente para determinar de maneira única ϕ_B . Porém, esse problema pode ser contornado obtendo-se curvas I-V para diferentes valores de temperatura. Então, pode se obter o valor de ϕ_B através do ajuste do conjunto de dados $[I_0(T), T]$ obtidos. Novamente para que se possa utilizar regressão linear, deve-se realizar uma manipulação com logaritmos e

$$I_0(T) = SA^*T^2e^{-\frac{q\phi_b}{kT}} \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right) = \ln(SA^*) + \phi_b \frac{-q}{kT}.$$

Assim, tendo obtido $I_0(T)$ para diferentes temperaturas, o coeficiente angular da regressão linear dos dados $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right) - \frac{-1}{kT}$ resulta no valor de ϕ_B (em unidades eV).

É oportuno comentar neste ponto que se está lidando neste trabalho com dois conceitos de altura de barreira. O primeiro, que se pode qualificar como altura de barreira física, se refere a barreira de potencial intrínseca formada na junção metal-semicondutor abordada na Seção 1.1.2. Agora, tem-se também um valor que será qualificado como altura de barreira de ajuste, que se refere ao valor obtido pelo ajuste das curvas I-V aqui calculadas. Desse modo, a altura de barreira física é aqui denotada por ϕ_B e a altura de barreira de ajuste será daqui para frente denotada por ϕ'_B . Espera-se assim reduzir a possibilidade de confusão entre qual dos conceitos está sendo tratado no momento.

3.3.4 Resultados de Ajuste

Para realização dos ajustes segundo o procedimento discutido na Seção anterior, variou-se a temperatura entre 250K a 350K, utilizando um passo de 25K, a tensão aplicada novamente variou de $-0,3V$ a $0,3V$, com passo de variação de $0,1V$. Os valores de concentração utilizados continuam sendo $N_{SD} = 0, 10^{13}, 5 \cdot 10^{13}$ e 10^{14} cm^{-2} .

As Fig.'s 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14 apresentam a mesma estrutura; na parte (a) são apresentadas as curvas $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4); somente para o mecanismo de emissão termiônica. Na parte (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6). A parte (c) e (d) são iguais a (a) e (b), respectivamente, porém considerando-se a soma das correntes por emissão termiônica e por difusão eletrônica. Os parâmetros resultantes são exibidos nas Tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5.

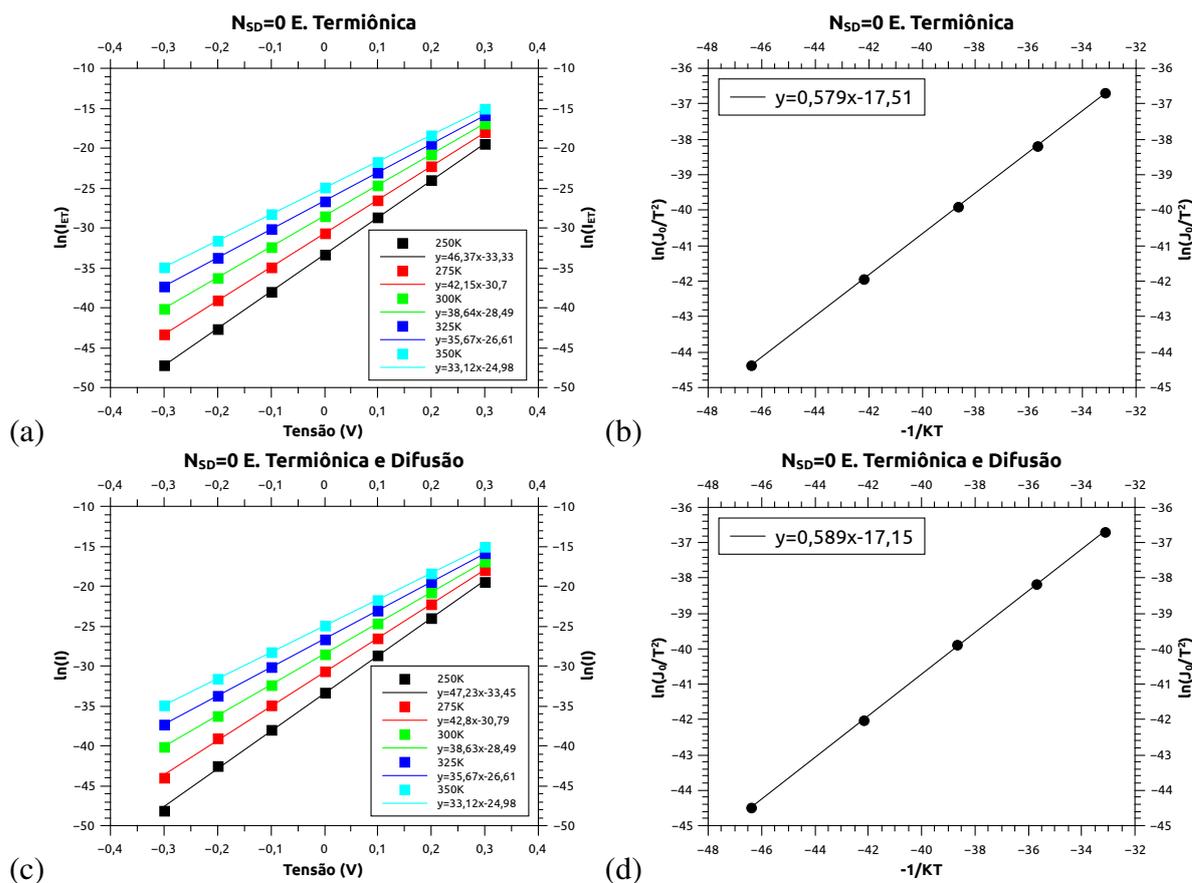


Figura 3.11: Ajustes de curvas para $N_{SD} = 0$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6).

Tabela 3.2: Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 0$

Temperatura	Mecanismo	α	β	I_0A	n
250K	E. Termiônica	46,37	-33,33	$3,35 \cdot 10^{-15}$	1,00
	E. Term. e Dif.	47,23	-33,45	$2,97 \cdot 10^{-15}$	0,98
275K	E. Termiônica	42,15	-30,70	$4,65 \cdot 10^{-14}$	1,00
	E. Term. e Dif.	42,80	-30,79	$4,25 \cdot 10^{-14}$	0,98
300K	E. Termiônica	38,64	-28,49	$4,24 \cdot 10^{-13}$	1,00
	E. Term. e Dif.	38,63	-28,49	$4,24 \cdot 10^{-13}$	1,00
325K	E. Termiônica	35,67	-26,61	$2,78 \cdot 10^{-12}$	1,00
	E. Term. e Dif.	35,67	-26,61	$2,78 \cdot 10^{-12}$	1,00
350K	E. Termiônica	33,12	-24,98	$1,42 \cdot 10^{-11}$	1,00
	E. Term. e Dif.	33,12	-24,98	$1,42 \cdot 10^{-11}$	1,00

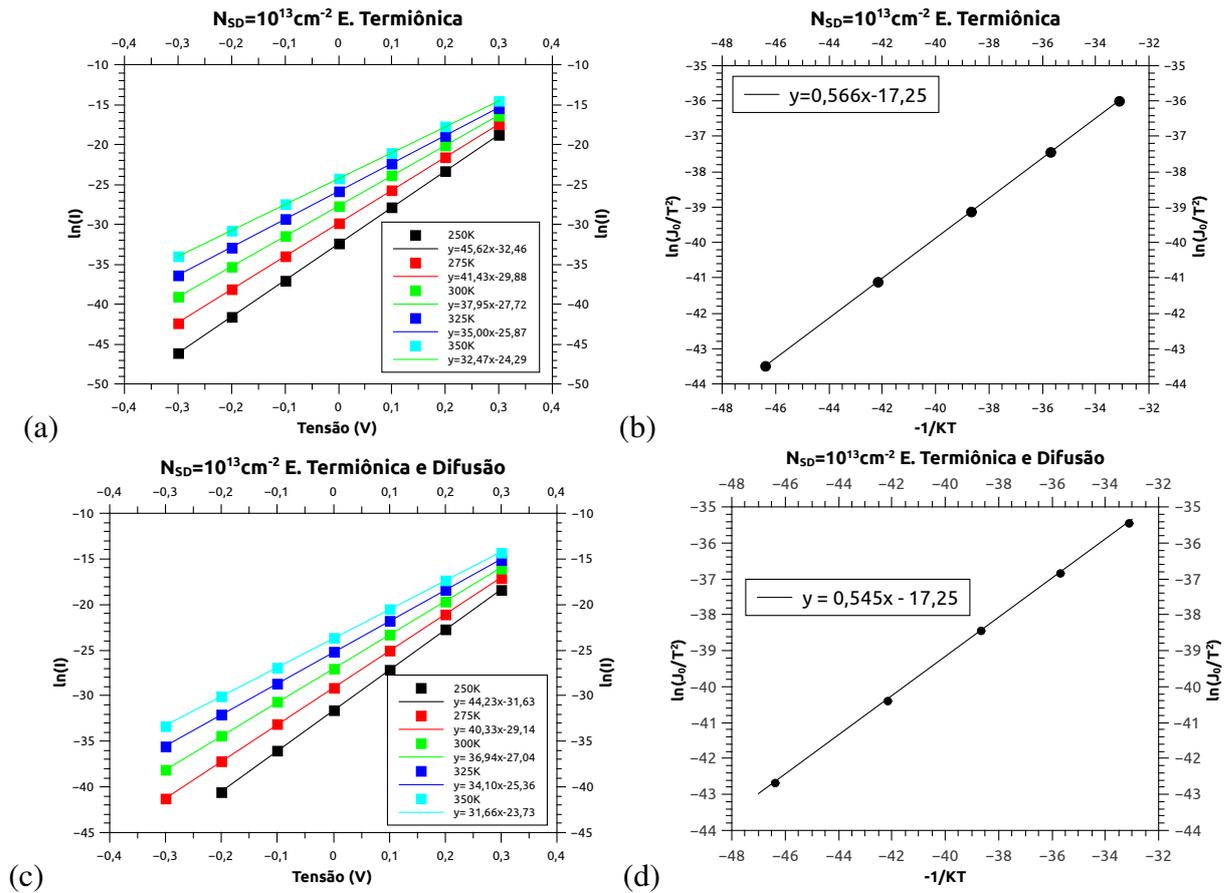


Figura 3.12: Ajustes de curvas para $N_{SD} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6).

Tabela 3.3: Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

Temperatura	Mecanismo	α	β	$I_0 A$	n
250K	E. Termiônica	45,62	-32,46	$7,99 \cdot 10^{-15}$	1,02
	E. Term. e Dif.	44,23	-31,63	$1,83 \cdot 10^{-14}$	1,05
275K	E. Termiônica	41,43	-29,88	$1,06 \cdot 10^{-13}$	1,02
	E. Term. e Dif.	40,33	-29,14	$2,21 \cdot 10^{-13}$	1,05
300K	E. Termiônica	37,95	-27,72	$9,15 \cdot 10^{-13}$	1,02
	E. Term. e Dif.	36,94	-27,04	$1,81 \cdot 10^{-12}$	1,05
325K	E. Termiônica	35,00	-25,87	$5,82 \cdot 10^{-12}$	1,02
	E. Term. e Dif.	34,10	-25,36	$1,07 \cdot 10^{-11}$	1,05
350K	E. Termiônica	32,47	-24,29	$2,82 \cdot 10^{-11}$	1,02
	E. Term. e Dif.	31,66	-23,73	$4,95 \cdot 10^{-11}$	1,05

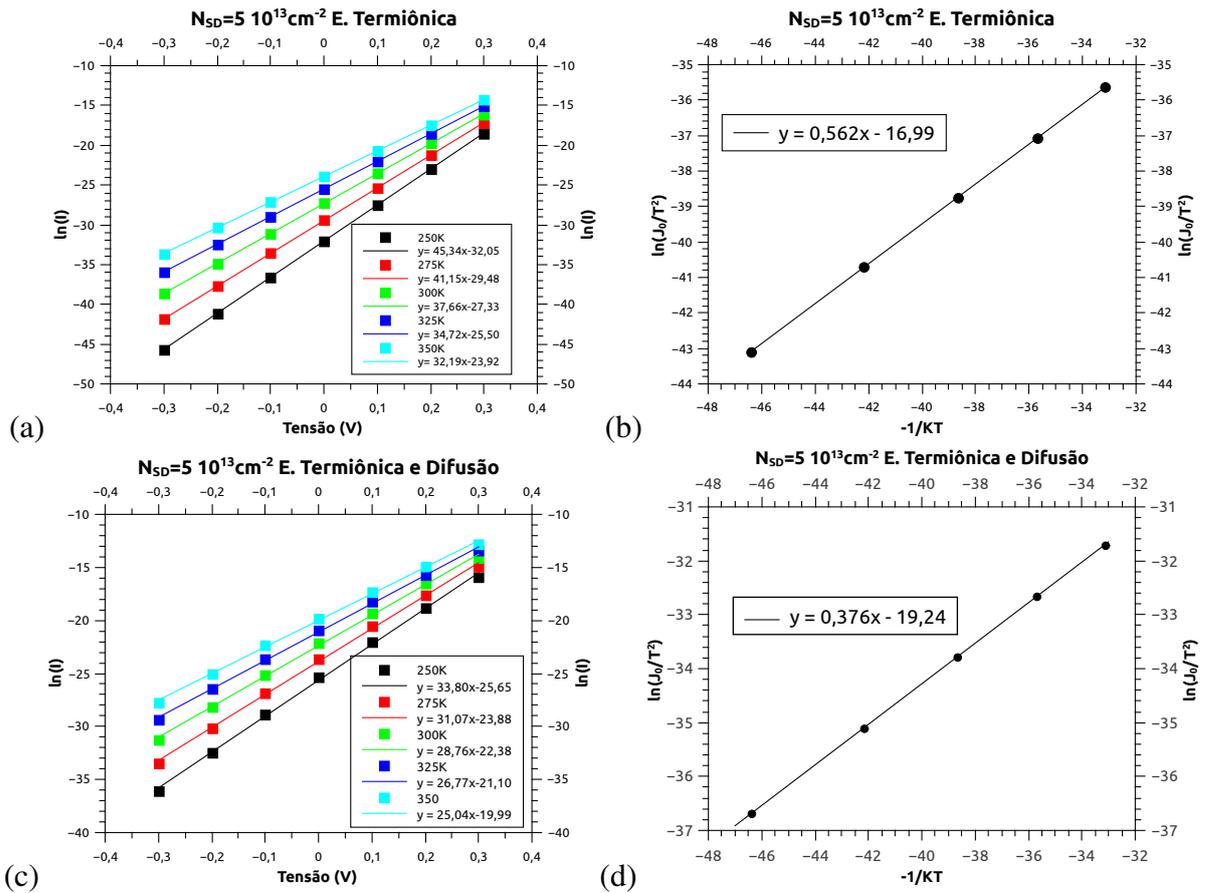


Figura 3.13: Ajustes de curvas para $N_{SD} = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6).

Tabela 3.4: Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

Temperatura	Mecanismo	α	β	$I_0 A$	n
250K	E. Termiônica	45,34	-32,05	$1,20 \cdot 10^{-14}$	1,02
	E. Term. e Dif.	33,80	-35,65	$7,25 \cdot 10^{-12}$	1,37
275K	E. Termiônica	41,15	-29,48	$1,57 \cdot 10^{-13}$	1,03
	E. Term. e Dif.	31,07	-23,88	$4,26 \cdot 10^{-11}$	1,36
300K	E. Termiônica	37,66	-27,33	$1,35 \cdot 10^{-12}$	1,03
	E. Term. e Dif.	28,76	-22,38	$1,91 \cdot 10^{-10}$	1,35
325K	E. Termiônica	34,72	-25,50	$8,42 \cdot 10^{-12}$	1,03
	E. Term. e Dif.	26,77	-21,10	$6,86 \cdot 10^{-10}$	1,33
350K	E. Termiônica	32,19	-23,92	$4,09 \cdot 10^{-11}$	1,03
	E. Term. e Dif.	25,04	-19,99	$2,08 \cdot 10^{-09}$	1,33

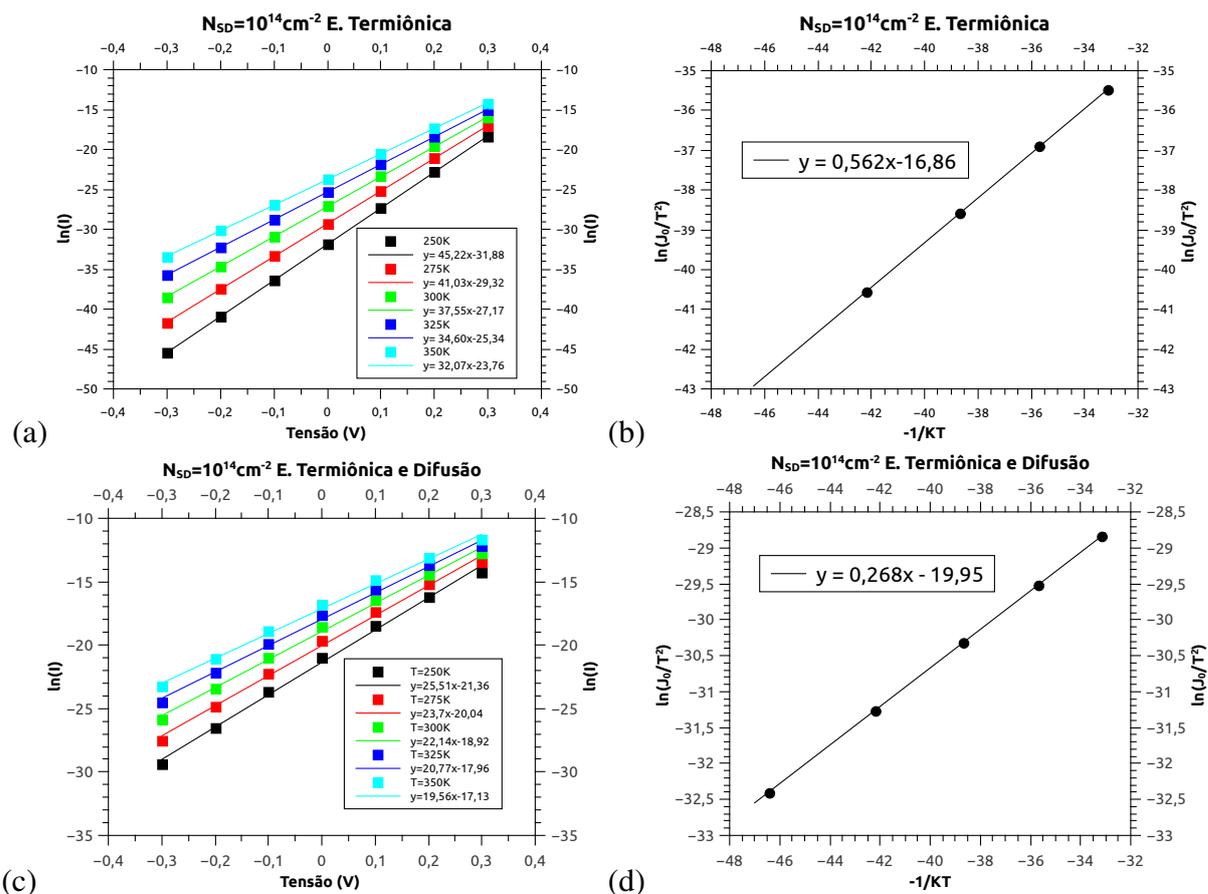


Figura 3.14: Ajustes de curvas para $N_{SD} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$: (a) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) somente para o mecanismo de emissão termiônica, (b) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (a) são ajustados pela Eq. (3.6), (c) $\ln(I) - V$ para diferentes temperaturas e seus respectivos ajustes pela Eq. (3.4) considerando a soma da corrente por emissão termiônica e por difusão eletrônica, (d) os valores obtidos para $\ln\left(\frac{I_0(T)}{T^2}\right)$ na parte (c) são ajustados pela Eq. (3.6).

Tabela 3.5: Parâmetros de ajuste para $N_{SD} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

Temperatura	Mecanismo	α	β	$I_0 A$	n
250K	E. Termiônica	45,22	-31,88	$1,43 \cdot 10^{-14}$	1,03
	E. Term. e Dif.	25,51	-21,36	$5,29 \cdot 10^{-10}$	1,82
275K	E. Termiônica	41,03	-29,32	$1,85 \cdot 10^{-13}$	1,03
	E. Term. e Dif.	23,70	-20,04	$1,98 \cdot 10^{-09}$	1,78
300K	E. Termiônica	37,55	-27,17	$1,59 \cdot 10^{-12}$	1,03
	E. Term. e Dif.	22,14	-18,92	$6,07 \cdot 10^{-09}$	1,75
325K	E. Termiônica	34,60	-25,34	$9,89 \cdot 10^{-12}$	1,03
	E. Term. e Dif.	20,77	-17,96	$1,59 \cdot 10^{-08}$	1,72
350K	E. Termiônica	32,07	-23,76	$4,80 \cdot 10^{-11}$	1,03
	E. Term. e Dif.	19,56	-17,13	$3,64 \cdot 10^{-08}$	1,70

Um resultado que merece ser ressaltado é o ajuste da Fig. 3.11(b), onde apenas o mecanismo de emissão termiônica é considerado no caso de não haver estados de superfície, o valor de altura de barreira obtido pelo ajuste das curvas I-V simuladas é $\phi'_B(0,58 \pm 0,01)eV$, uma ótima aproximação para o valor de altura de barreira física considerado $\phi_B = 0,58eV$; essa coincidência era esperada já que em nosso modelo a ausência de estados de superfície deve levar ao mesmo comportamento de um material tridimensional. Com a introdução dos estados de superfície o valor da altura de barreira de ajuste para o mecanismo de emissão termiônica diminui mas parece se estabilizar em torno de $\phi'_B = 0,56eV$.

O comportamento da altura de barreira obtida pelo ajuste da curva I-V considerando os dois mecanismos é diferente. Estes resultados estão resumido na Tabela 3.6. Como pode-se notar, entre $N_{SD} = 0$ e $N_{SD} = 10^{13}cm^{-2}$ a variação da altura de barreira efetiva é pequena se comparada a variação entre $N_{SD} = 10^{13}cm^{-2}$ e $N_{SD} = 10^{14}cm^{-2}$. Enquanto no primeiro intervalo tem-se o valor da altura de barreira de ajuste indo de $\phi'_B = (0,59 \pm 0,01)eV$ a $\phi'_B = (0,54 \pm 0,01)eV$, no segundo, ela vai de $\phi'_B = (0,54 \pm 0,01)eV$ a $\phi'_B = (0,27 \pm 0,01)eV$. O estudo de um valor intermediário de concentração $N_{SD} = 5 \cdot 10^{13}cm^{-2}$, foi realizado e o resultado obtido, $\phi'_B = (0,38 \pm 0,01)eV$, indica que há uma variação suave da altura de barreira efetiva para N_{SD} entre 10^{13} e $10^{14}cm^{-2}$.

Tabela 3.6: Valores de altura de barreira de ajuste ϕ'_B obtidos para as curvas de corrente previstas teoricamente, em comparação com a altura de barreira ϕ_B , considerada nas condições de contorno do modelo.

N_{SD}	$\phi_B(eV)$	$\phi'_B(eV) \pm 0,01eV$
0	0,58	0,59
$10^{13}cm^{-2}$	0,58	0,54
$5 \cdot 10^{13}cm^{-2}$	0,58	0,38
$10^{14}cm^{-2}$	0,58	0,27

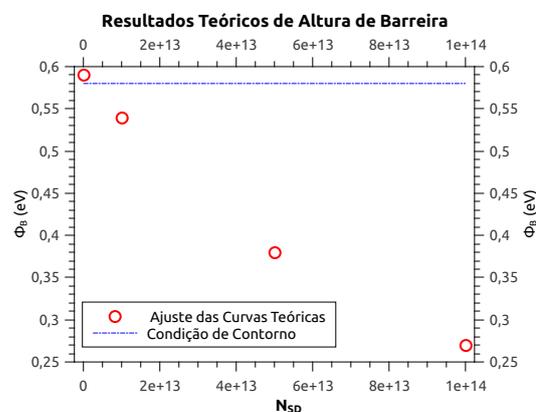


Figura 3.15: Gráfico de altura de barreira teórica em função da concentração superficial, referente a Tabela 3.6.

A interpretação dos resultados apontam que a presença de cargas localizadas próximas à superfície dos nanofios, influenciam o comportamento da corrente elétrica, levando a um valor de altura de barreira efetiva, menor do que a altura de barreira considerada na junção metal-semicondutor do modelo. É importante ressaltar que o valor utilizado é determinado experimentalmente para o contato Al-Ge [34].

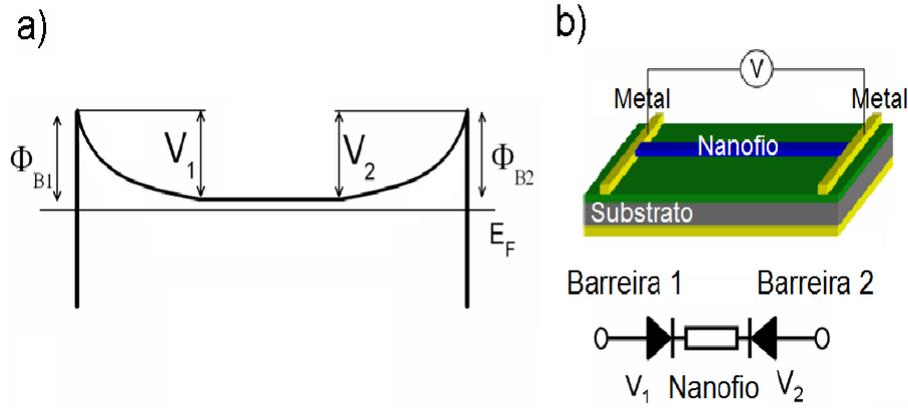


Figura 3.16: Aspectos essenciais do modelo. (a) Diagrama de energia de dispositivos metal/semicondutor/metal, mostrando apenas a banda de condução. $V_{1,2}$ e $\phi_{B1,B2}$ são, respectivamente, as quedas de potencial nas interfaces e as alturas de barreira Schottky. Eletricamente, as interfaces comportam-se como dois diodos conectados na direção de bloqueio, como visto em (b).

3.3.5 Resultados Experimentais

Diferente de nosso modelo, na maior parte dos casos experimentais, a definição de contatos sobre os nanofios leva a dois contatos do tipo Schottky, e a análise convencional das curvas I-V através da teoria de emissão termiônica desenvolvida para uma única barreira leva a resultados errôneos. Considerações de duas barreiras para o movimento de elétrons em dispositivos foi primeiramente investigado na Ref. [52], onde é descrito um modelo para estudar heterojunções n-n também baseada na teoria de emissão termiônica.

Na Ref. [51] foi desenvolvida e aprimorada uma análise para um sistema metal/semicondutor/metal usando o modelo de barreira Schottky, mas considerando a possibilidade de duas alturas de barreira de potencial diferentes. O diagrama de bandas correspondente está esquematizado na Figura 3.16(a) e a Figura 3.16(b) mostra o circuito elétrico equivalente e a geometria do dispositivo. De forma a levar em conta a presença de duas barreiras, a voltagem aplicada no dispositivo é dividida em duas contribuições, como ilustrado em Fig. 3.16(a). O dispositivo equivalente é um acoplamento em série de cada elemento (barreira1/nanofio/barreira2) e assim, a corrente em cada barreira ($J_1 = -J_2$), dada pela Eq. (1.1.4), é também igual a corrente total (J), ou seja:

$$J_{1,2} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{B1,B2}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] = J_{01,02} \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right]. \quad (3.6)$$

A corrente total através do dispositivo (J) é prontamente obtida considerando $J_1 = -J_2 = J$ e estabelecendo $V = V_1 + V_2$. Dessa forma, num dispositivo metal/semicondutor/metal, no qual

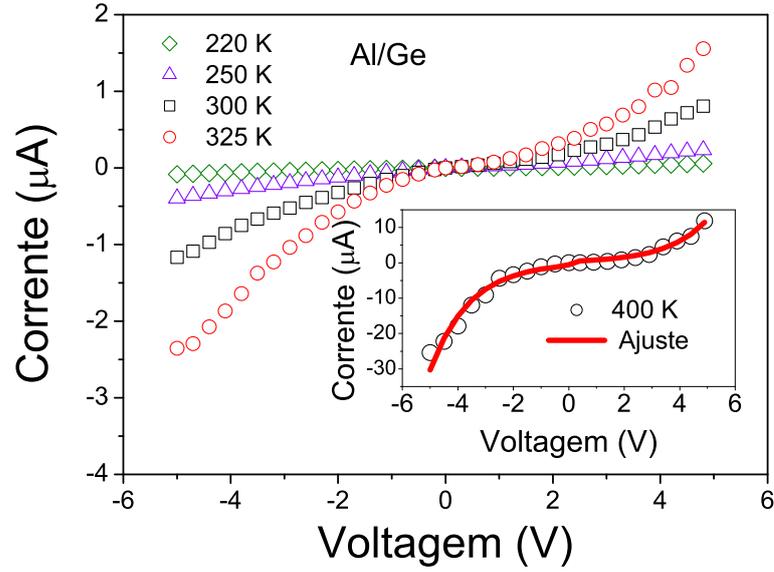


Figura 3.17: Curvas de corrente em função da voltagem para um dispositivo de nanofio de germânio para diferentes temperaturas. Note um caráter simétrico das curvas em relação à origem, revelando a presença de dois contatos do tipo Schottky.

ambas as interfaces apresentam caráter bloqueante, a corrente será escrita como

$$J(V, T) = \frac{2J_{01}J_{02} \sinh\left(\frac{qV}{2kT}\right)}{J_{01} \sinh\left(\frac{qV}{2nkT}\right) + J_{02} \sinh\left(\frac{qV}{2nkT}\right)} \quad (3.7)$$

A equação acima pode ser considerada como uma generalização da dependência usual da corrente-voltagem-temperatura num dispositivo metal/semicondutor, Eq. 1.1.4. A Eq. (3.7) reflete dois diodos Schottky em série eletricamente separados pela resistencia do nanofio. Quando uma voltagem externa é aplicada num dos terminais, com o outro contato aterrado, uma das junções Schottky é diretamente polarizada e a outra, reversamente. A Fig. 3.17, exibe curvas de corrente em função de voltagem para diferentes temperaturas em um dispositivo baseado em nanofio de germânio, onde há dois contatos do tipo Schottky.

Recentes resultados experimentais obtidos no NanO Lab [53], utilizando o modelo de duas barreiras descrito acima em dispositivos de nanofios de germânio indicam um comportamento em concordância com os resultados deste trabalho. A Tabela 3.7 apresenta os valores de altura de barreira obtidos experimentalmente, todos satisfatoriamente próximos para o valor de altura de barreira de ajuste obtido para a concentração de estados de superfície de 10^{13} cm^{-2} , $\phi'_B = 0,54 \text{ eV}$. Tal fato também é exibido na Fig. 3.18, onde são exibidos os resultados de altura de barreira experimentais em função da temperatura, e os valores de altura de barreira teórica

para diferentes concentrações superficiais. É notável como os pontos experimentais estão em torno da curva referente a $N_{SD}=10^{13}\text{cm}^{-2}$.

Tabela 3.7: Valores de altura de barreira Schottky (ϕ_{B1} e ϕ_{B2}) obtidos experimentalmente para um dispositivo baseado em nanofios de Ge, através do ajuste de barreira dupla para curvas I-V. Tabela reproduzida da Ref. [53].

Temperatura (K)	ϕ_{B1} (eV)	ϕ_{B2} (eV)
220	0,54	0,55
250	0,50	0,52
300	0,53	0,54
325	0,53	0,55
400	0,48	0,51

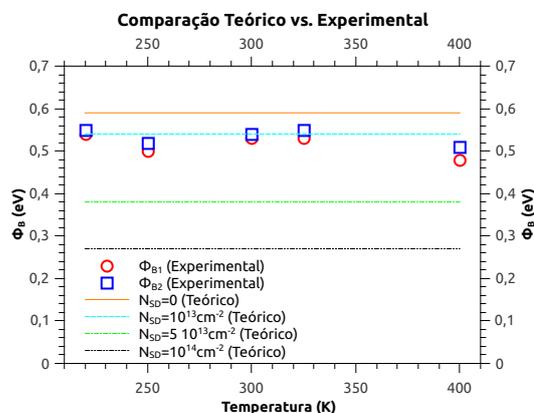


Figura 3.18: Comparação entre os resultados teóricos e experimentais de altura de barreira.

Dessa forma, a aplicação do modelo aqui desenvolvido para levar em conta os efeitos dos estados de superfície nas características elétricas de um dispositivo resultou em dados muito próximos aos experimentais e fornecendo também a densidade de estados de superfície atuando no dispositivo.

É conveniente destacar que os dados, tanto de N_{SD} como de ϕ_B (ou ϕ'_B) são coincidentes também com a literatura [54, 34] para as amostras de Germânio estudadas o que torna este tipo de abordagem bastante interessante para o tratamento de dados experimentais.

Dada a generalidade dos conceitos envolvidos e o não uso de características particulares de um dado material (apenas constantes como constante dielétrica, massa efetiva, densidade de estados efetiva) o modelo pode ser considerado geral podendo ainda ser aplicado a qualquer estrutura que se deseja estudar.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, estudou-se a influência de cargas superficiais nas propriedades (especialmente de transporte eletrônico) em nanofios através de simulações computacionais e comparação com resultados experimentais. A análise dos resultados nos permite concluir que, de maneira geral,

- a presença de cargas superficiais afeta as propriedades de transporte de nanofios e
- modifica as características de formação de contatos.

De maneira específica, concluímos que

1. uma distribuição aleatória de cargas na superfície de uma nanofita concentra os elétrons próximo ao centro da seção transversal da nanofita e este resultado explica o comportamento da resistência em função da temperatura que nanofitas de menor largura apresentam a baixas temperaturas;
2. cargas associadas a estados distribuídos nas superfícies livres de nanofios de germânio modificam o perfil da banda de condução em todas as direções e tais modificações devem afetar as propriedades eletrônicas do nanofio;
3. o estudo da influência dos estados de superfície nas correntes por emissão termiônica e difusão mostra que conforme a concentração dos estados aumenta e o mecanismo dominante deixa de ser o de emissão termiônica e passa a ser o de difusão;
4. o ajuste de curvas I-V resultante dos dois mecanismos citados, obtidas para diferentes concentrações de estados de superfície leva a valores de altura de barreiras menores do que a altura de barreira utilizada no desenvolvimento do modelo e a comparação com resultados experimentais mostra que o valor de altura de barreira obtido para $N_{SD} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ é satisfatoriamente próximo ao valor obtido experimentalmente para dispositivos de nanofios de germânio.

Como perspectiva de continuação deste trabalho, temos a possibilidade da inclusão dos efeitos do confinamento quântico nas seções transversais dos nanofios através do acoplamento

da Equação de Schroedinger bidimensional juntamente à Equação de Poisson Tridimensional, resolvendo o problema de maneira autoconsistente [55]; o que tornaria possível o estudo de nanofios com larguras menores e sob a influência de contatos do tipo schottky. Também há a possibilidade do estudo de estruturas do tipo FET através da inclusão no modelo de um contato do tipo *gate* separado do nanofio por uma região dielétrica.

APÊNDICE A – Solução Numérica da Equação de Poisson

Neste apêndice é tratado com mais detalhe o procedimento de solução numérica computacional da equação de Poisson, Eq. (2.2). É este procedimento que permite obter os resultados exibidos neste trabalho; visto que a equação tratada é uma EDP não-linear, a solução analítica se torna impraticável. Assim, um tratamento numérico computacional é uma saída viável para a resolução do problema.

O primeiro passo para a solução computacional, é a discretização da equação. Para isso deve-se ter em mente que o espaço contínuo das variáveis em questão, será substituído por uma malha discreta de pontos (x_i, y_j, z_k) , $i = 1, 2, \dots, n_1$, $j = 1, 2, \dots, n_2$ e $k = 1, 2, \dots, n_3$. Visando economia de memória e tempo computacionais, deseja-se uma fórmula em que o espaçamento entre os pontos da malha não necessite ser uniforme, assim a malha será definida com um densidade maior de pontos nas regiões mais importantes para o física do problema. No caso deste trabalho, nas direções transversais a orientação do nanofio, a região que contém o nanofio e uma pequena camada do vácuo, são discretizadas com uma alta densidade de pontos visando maior precisão na solução. A região restante do vácuo, é discretizada com uma densidade pequena de pontos, já que é necessário se distanciar do nanofio para aplicação das condições de contorno (campo elétrico nulo), e não é necessária alta precisão na solução. Na direção da orientação do nanofio, uma densidade mais alta é proposta na região de depleção que se forma devido a presença da barreira Schottky.

A equação (2.2), que queremos discretizar pode ser reescrita, explicitando as derivadas parciais como

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon(\vec{r}) \frac{\partial E_c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\epsilon(\vec{r}) \frac{\partial E_c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\epsilon(\vec{r}) \frac{\partial E_c}{\partial z} \right) \right\} = e\rho(\vec{r}). \quad (\text{A.1})$$

O desenvolvimento de uma aproximação como a desejada, é feito partindo de um esquema como na Fig. A.1, para uma variável genérica ξ . Aproxima-se a derivada mais externa introduzindo

os pontos virtuais $\xi_{i\pm\frac{1}{2}}$ por uma fórmula de diferenças finitas centrada

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\varepsilon(\xi) \frac{\partial E_c}{\partial \xi} \right) \Big|_{\xi_i} \simeq \frac{\varepsilon(\xi_{i+\frac{1}{2}}) \frac{\partial E_c}{\partial \xi} \Big|_{\xi_{i+\frac{1}{2}}} - \varepsilon(\xi_{i-\frac{1}{2}}) \frac{\partial E_c}{\partial \xi} \Big|_{\xi_{i-\frac{1}{2}}}}{(\Delta \xi_{i+1} + \Delta \xi_i)/2}. \quad (\text{A.2})$$

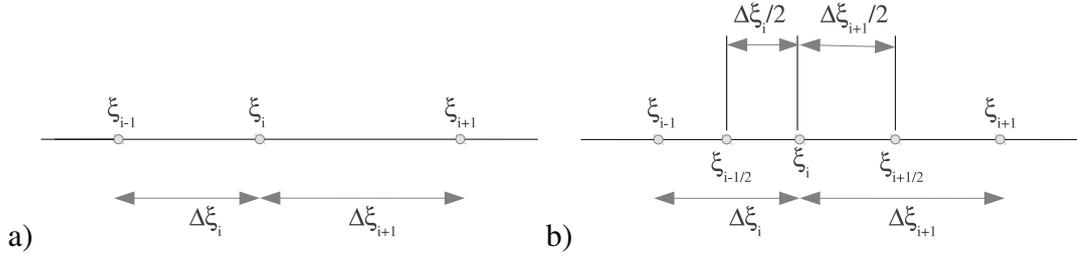


Figura A.1: (a) Malha não uniforme para discretização em um direção genérica ξ . (b) Introdução dos pontos virtuais $\xi_{i\pm\frac{1}{2}}$

Prosseguindo, aproxima-se as derivadas remanescente novamente por uma fórmula centrada,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_c}{\partial \xi} \Big|_{\xi_{i+\frac{1}{2}}} &\simeq \frac{E_c(\xi_{i+1}) - E_c(\xi_i)}{\Delta \xi_{i+1}}, \\ \frac{\partial E_c}{\partial \xi} \Big|_{\xi_{i-\frac{1}{2}}} &\simeq \frac{E_c(\xi_i) - E_c(\xi_{i-1})}{\Delta \xi_i}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Substituindo as aproximações (A.3) em (A.2), obtem-se, após reorganização dos termos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\varepsilon(\xi) \frac{\partial E_c}{\partial \xi} \right) \Big|_{\xi_i} &\simeq \frac{2\varepsilon(\xi_{i+\frac{1}{2}})}{\Delta \xi_{i+1}(\Delta \xi_{i+1} + \Delta \xi_i)} E_c(\xi_{i+1}) \\ &- \left(\frac{2\varepsilon(\xi_{i+\frac{1}{2}})}{\Delta \xi_{i+1}(\Delta \xi_{i+1} + \Delta \xi_i)} + \frac{2\varepsilon(\xi_{i-\frac{1}{2}})}{\Delta \xi_i(\Delta \xi_{i+1} + \Delta \xi_i)} \right) E_c(\xi_i) \\ &+ \frac{2\varepsilon(\xi_{i-\frac{1}{2}})}{\Delta \xi_i(\Delta \xi_{i+1} + \Delta \xi_i)} E_c(\xi_{i-1}). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

As derivadas da Eq. (A.1) serão aproximadas pela fórmula (A.4). Para um ponto genérico

da malha (x_i, y_j, z_k) , tem-se

$$\begin{aligned}
& \frac{2\varepsilon_{i+\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_{i+1}(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} E_c^{i+1,j,k} + \frac{2\varepsilon_{i,j+\frac{1}{2},k}}{\Delta y_{i+1}(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} E_c^{i,j+1,k} + \frac{2\varepsilon_{i,j,k+\frac{1}{2}}}{\Delta z_{i+1}(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} E_c^{i,j,k+1} \\
- & \left(\frac{2\varepsilon_{i+\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_{i+1}(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} + \frac{2\varepsilon_{i-\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_i(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} + \frac{2\varepsilon_{i,j+\frac{1}{2},k}}{\Delta y_{i+1}(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} + \right. \\
& \left. \frac{2\varepsilon_{i,j-\frac{1}{2},k}}{\Delta y_i(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} + \frac{2\varepsilon_{i,j,k+\frac{1}{2}}}{\Delta z_{i+1}(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} + \frac{2\varepsilon_{i,j,k-\frac{1}{2}}}{\Delta z_i(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} \right) E_c^{i,j,k} \\
& + \frac{2\varepsilon_{i-\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_i(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} E_c^{i-1,j,k} + \frac{2\varepsilon_{i,j-\frac{1}{2},k}}{\Delta y_i(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} E_c^{i,j-1,k} + \frac{2\varepsilon_{i,j,k-\frac{1}{2}}}{\Delta z_i(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} E_c^{i,j,k-1} \\
& = e\rho_{i,j,k}, \tag{A.5}
\end{aligned}$$

onde a notação mais compacta $E_c(x_i, y_j, z_k) = E_c^{i,j,k}$, $\varepsilon(x_i, y_j, z_k) = \varepsilon_{i,j,k}$ e $\rho(x_i, y_j, z_k) = \rho_{i,j,k}$, foi usada.

Como a malha é formada por $N = n_1 n_2 n_3$ pontos, temos um sistema de N equações a N incógnitas $E_c^{i,j,k}$. Algo que acrescenta complexidade ao problema é a dependência não linear de $\rho_{i,j,k}$ em $E_c^{i,j,k}$, o que torna o sistema em um sistema de equações não lineares. Esse problema é contornado pela utilização do Método de Newton-Raphson, um método iterativo para resolução de sistemas de equações não lineares, que pode ser descrito como segue;

Para um sistema de Equações não lineares

$$\begin{aligned}
F_1(x_1, \dots, x_N) &= 0 \\
&\vdots \\
F_N(x_1, \dots, x_N) &= 0, \tag{A.6}
\end{aligned}$$

dado uma aproximação inicial \vec{x}_0 , Repita

1. calcule $\vec{F}(\vec{x}_0)$ e $J[\vec{F}(\vec{x}_0)]$,
2. resolva o sistema linear $J[\vec{F}(\vec{x}_0)]\vec{y} = \vec{F}(\vec{x}_0)$,
3. defina $\vec{x}^{i+1} = \vec{x}^i + \omega\vec{y}$,

até obter convergencia. $J[\vec{F}(\vec{x}_0)]$ indica a Matriz Jacobiana da Função \vec{F} , no ponto \vec{x}_0 e ω e um parâmetro de relaxação que pode ser introduzido.

É válido resaltar que métodos iterativos podem apresentar problemas como convergência lenta, convergência a uma solução sem significado físico, e ainda neste caso, se $\det(J[\vec{F}(\vec{x}_0)]) = 0$, o sistema linear a ser resolvido não está bem definido.

Para utilizarmos o Método de Newton-Raphson nas equações (A.5), deve-se estabelecer uma relação um a um, entre o conjunto de índices (i, j, k) e um quarto índice $i3d$, e passar o termo de carga para o lado esquerdo da equação, de forma a ter

$$\begin{aligned}
F_{i3d(i,j,k)} = & \frac{2\varepsilon_{i+\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_{i+1}(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} E_c^{i3d(i+1,j,k)} + \frac{2\varepsilon_{i,j+\frac{1}{2},k}}{\Delta y_{i+1}(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} E_c^{i3d(i,j+1,k)} \\
& + \frac{2\varepsilon_{i,j,k+\frac{1}{2}}}{\Delta z_{i+1}(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} E_c^{i3d(i,j,k+1)} - \left(\frac{2\varepsilon_{i+\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_{i+1}(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} + \frac{2\varepsilon_{i-\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_i(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} \right. \\
& + \frac{2\varepsilon_{i,j+\frac{1}{2},k}}{\Delta y_{i+1}(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} + \frac{2\varepsilon_{i,j-\frac{1}{2},k}}{\Delta y_i(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} + \frac{2\varepsilon_{i,j,k+\frac{1}{2}}}{\Delta z_{i+1}(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} \\
& \left. + \frac{2\varepsilon_{i,j,k-\frac{1}{2}}}{\Delta z_i(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} \right) E_c^{i3d(i,j,k)} + \frac{2\varepsilon_{i-\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x_i(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} E_c^{i3d(i-1,j,k)} \\
& + \frac{2\varepsilon_{i,j-\frac{1}{2},k}}{\Delta y_i(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} E_c^{i3d(i,j-1,k)} + \frac{2\varepsilon_{i,j,k-\frac{1}{2}}}{\Delta z_i(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} E_c^{i3d(i,j,k-1)} - e\rho_{i,j,k} \quad (A.7)
\end{aligned}$$

Outro fator complexo, envolve a aplicação das condições de contorno; já que se trata de um problema tridimensional a ser resolvido em uma região em forma de paralelepípedo, tem-se:

- 1 região interior,
- 6 faces,
- 12 arestas, e
- 8 vértices,

totalizando 27 regiões distintas, que devem ser tratadas de maneira a incluir corretamente as condições de contorno, gerando 27 tipos diferentes de equações. O algoritmo desenvolvido seguindo as idéias discutidas aqui, foi implementado em linguagem C.

Dado que a formulação do algoritmo para a resolução da equação de Poisson tridimensional, e sua implementação computacional, foram tarefas desafiadoras e consumiram tempo considerável, este apêndice teve como objetivo explicitar as dificuldades envolvidas.

Referências Bibliográficas

- [1] LU, W.; LIEBER, C. Nanoelectronics from the bottom up. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 841–850, 2007.
- [2] YU, B. et al. One-dimensional germanium nanowires for future electronics. *Journal of Cluster Science*, v. 17, n. 4, p. 579–597, 2006.
- [3] ZHANG, D. et al. Ultraviolet photodetection properties of indium oxide nanowires. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Springer, v. 77, n. 1, p. 163–166, 2003.
- [4] TIAN, B. et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 449, n. 7164, p. 885–889, 2007.
- [5] KEMPA, T. et al. Single and tandem axial pin nanowire photovoltaic devices. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3456–3460, 2008.
- [6] WANG, J. et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 293, n. 5534, p. 1455–1457, 2001.
- [7] DUAN, X. et al. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 421, n. 6920, p. 241–245, 2003.
- [8] RAO, C.; GOVINDARAJ, A. *Nanotubes and nanowires*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2011.
- [9] WAGNER, R.; ELLIS, W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 4, n. 5, p. 89–90, 1964.
- [10] PATOLSKY, F.; ZHENG, G.; LIEBER, C. M. Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species. *Nature Protocols*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 4, p. 1711–1724, 2006.
- [11] HU, J. et al. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, [Easton, Pa.] American Chemical Society., v. 32, n. 5, p. 435–446, 1999.
- [12] WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 60, n. 1, p. 1–51, 2008.
- [13] BARDEEN, J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 10, p. 717, 1947.
- [14] COWLEY, A.; SZE, S. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 36, n. 10, p. 3212–3220, 1965.

- [15] LU, G.; BARRET, C.; NEFFATI, T. Consequences of spatial distributions of the interface states on the schottky barrier. *Solid-state electronics*, Elsevier, v. 33, n. 1, p. 1–9, 1990.
- [16] JENKINS, T. A brief history of ... semiconductors. *Phys. Education*, v. 40, p. 430–439, 2005.
- [17] FARADAY, M. *Experimental Researches in Electricity*. [S.l.]: Bernard Quaritch, 1839.
- [18] DAVY, H. Farther researches on the magnetic phaenomena produced by electricity; with some new experiments on the properties of electrified bodies in their relations to conducting powers and temperature. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. 111, p. 425–439, 1821.
- [19] WILSON, A. H. The theory of electronic semiconductors. *Proc. R. Soc. A*, v. 133, p. 458–491, 1931.
- [20] ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid state physics*. [S.l.: s.n.]. ISBN 9780030493461.
- [21] SZE, S.; NG, K. *Physics of Semiconductor Devices*. [S.l.: s.n.]. (Wiley-Interscience publication). ISBN 9780471143239.
- [22] BLAKEMORE, J. *Semiconductor Statistics*. [S.l.: s.n.]. (Dover Phoenix Editions). ISBN 9780486495026.
- [23] BRAUN, F. Über die stromleitung durch schwefelmetalle. *Ann. Phys. Chem.*, v. 153, p. 556, 1874.
- [24] SHOCKLEY, W. On the surface states associated with a periodic potential. *Physical review*, APS, v. 56, n. 4, p. 317, 1939.
- [25] BETHE, H.; LABORATORY, M. I. of T. R. *Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers*. [S.l.: s.n.]. (Report (Massachusetts Institute of Technology. Radiation Laboratory)).
- [26] HEREMANS, J. P. et al. Resistance, magnetoresistance, and thermopower of zinc nanowire composites. *Physical review letters*, APS, v. 91, n. 7, p. 76804, 2003.
- [27] JUNG, M. et al. Quantum interference in radial heterostructure nanowires. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3189–3193, 2008.
- [28] AKKERMANS, E.; MONTAMBAUX, G. *Mesoscopic Physics of Electrons and Photons*. [S.l.: s.n.]. ISBN 9780521855129.
- [29] FERRY, D.; GOODNICK, S.; BIRD, J. *Transport in Nanostructures*. [S.l.: s.n.]. ISBN 9780521877480.
- [30] AGOSTINI, G.; LAMBERTI, C. *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*. [S.l.: s.n.]. ISBN 9780080558158.
- [31] NATELSON, D. et al. Molecular-scale metal wires. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 115, n. 5, p. 269–274, 2000.
- [32] BERENGUE, O. M. *Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos*. Tese (Doutorado) — Departamento de Física - UFSCAR, 2010.

- [33] LOGAN, D. *A First Course in the Finite Element Method*. [S.l.: s.n.]. ISBN 9780495668251.
- [34] NISHIMURA, T.; KITA, K.; TORIUMI, A. Evidence for strong fermi-level pinning due to metal-induced gap states at metal/germanium interface. *Applied Physics Letters*, The American Institute of Physics., v. 91, n. 12, p. 123123, 2007.
- [35] BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. *Análise Numérica*. [S.l.: s.n.].
- [36] MAREZIO, M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 20, n. 6, p. 723–728, 1966.
- [37] WANG, C. *Metal Organic Chemical Vapor Deposition of Indium Oxide for Ozone Sensing*. [S.l.: s.n.]. (Science for systems). ISBN 9783839602133.
- [38] FERRARO, J. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier Science, 2003. ISBN 9780080509129. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=9_sXBnLcMcC>.
- [39] MRYASOV, O.; FREEMAN, A. Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 23, p. 233111, 2001.
- [40] HAMBERG, I. et al. Band-gap widening in heavily *sn*-doped In_2O_3 . *physical Review B*, APS, v. 30, n. 6, p. 3240, 1984.
- [41] GERFIN, T.; GRATZEL, M. Optical properties of tin-doped indium oxide determined by spectroscopic ellipsometry. *Journal of applied physics*, AIP, v. 79, n. 3, p. 1722–1729, 1996.
- [42] CLAEYS, C.; SIMOEN, E. *Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices*. Elsevier Science, 2011. ISBN 9780080474908. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=8zEvAyxvTfMC>>.
- [43] CHELIKOWSKY, J. R.; COHEN, M. L. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 14, p. 556–582, Jul 1976.
- [44] GROBMAN, W.; EASTMAN, D. E. Photoemission valence-band densities of states for si, ge, and gaas using synchrotron radiation. *Physical Review Letters*, APS, v. 29, n. 22, p. 1508–1512, 1972.
- [45] BERENGUE, O. M. et al. The study of electron scattering mechanisms in single crystal oxide nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 44, n. 21, p. 215405, 2011.
- [46] ZIMAN, J. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. [S.l.: s.n.]. (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences). ISBN 9780198507796.
- [47] LÉONARD, F. et al. Diameter-dependent electronic transport properties of au-catalyst/germanowire schottky diodes. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 10, p. 106805, 2009.
- [48] KAJI, T. et al. Organic single-crystal schottky gate transistors. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 36, p. 3689–3693, 2009.

- [49] ZHANG, S. et al. Relative influence of surface states and bulk impurities on the electrical properties of ge nanowires. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 9, p. 3268–3274, 2009.
- [50] ZHANG, Z. et al. Quantitative analysis of current–voltage characteristics of semiconducting nanowires: Decoupling of contact effects. *Advanced functional materials*, Wiley Online Library, v. 17, n. 14, p. 2478–2489, 2007.
- [51] CHIQUITO, A. J. et al. Back-to-back schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 22, p. 225303, 2012.
- [52] OLDHAM, W.; MILNES, A. Interface states in abrupt semiconductor heterojunctions. *Solid-State Electronics*, Elsevier, v. 7, n. 2, p. 153–165, 1964.
- [53] KAMIMURA, H. *Nanofios de GE, síntese e dispositivos*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Física - UFSCAR, 2012.
- [54] DIMOULAS, A. et al. Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium. *Applied physics letters*, AIP, v. 89, n. 25, p. 252110–252110, 2006.
- [55] FIORI, G.; IANNACCONE, G. Three-dimensional simulation of one-dimensional transport in silicon nanowire transistors. *Nanotechnology, IEEE Transactions on, IEEE*, v. 6, n. 5, p. 524–529, 2007.