

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

RIAMA COELHO GOUVEIA

**NANOFIOS DE GERMÂNIO: síntese, caracterização estrutural,
propriedades elétricas e aplicações.**

**SÃO CARLOS
2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

RIAMA COELHO GOUVEIA

**NANOFIOS DE GERMÂNIO: síntese, caracterização estrutural,
propriedades elétricas e aplicações.**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos, para obtenção do
título de Doutor em Ciências.**

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

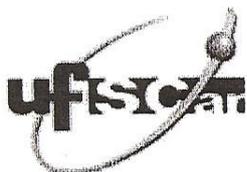
**SÃO CARLOS
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G719n Gouveia, Riama Coelho
Nanofios de germânio : síntese, caracterização
estrutural, propriedades elétricas e aplicações /
Riama Coelho Gouveia. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
125 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Germânio. 2. Nanofios. 3. Propriedades
estruturais. 4. Caracterizações elétricas. I. Título.

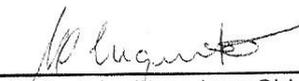


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

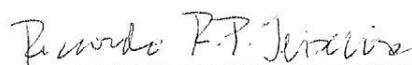
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

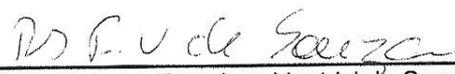
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Riana Coelho Gouveia, realizada em 09/08/2016:



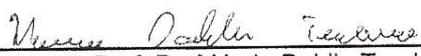
Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito
UFSCar



Prof. Dr. Ricardo Roberto Plaza Teixeira
IFSP



Prof. Dr. Rubens Francisco Ventrici de Souza
IFSP



Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro
UFSCar



Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar

*What I want to talk about
is the problem of manipulating and
controlling things on a small scale.*

Richard Feynman

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de desenvolver os trabalhos para a obtenção do título de Doutor através do Programa de Pós-Graduação em Física, do Departamento de Física; e ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, pelo afastamento para capacitação, que permitiu o desenvolvimento da pesquisa dentro dos prazos propostos e com boa qualidade.

Agradeço ao professor Dr. Adenilson Chiquito pelo incentivo para ingresso no programa de doutorado, por sempre acreditar na minha capacidade para aprovação nas disciplinas, escrita dos artigos e apresentações dos trabalhos nos congressos, e pela confiança depositada durante os experimentos e pesquisas feitas no NanOLab. Agradeço também pela presença constante, esclarecendo as dúvidas e oferecendo sugestões, o que favoreceu o alcance dos objetivos pretendidos.

Agradeço aos colegas do NanOLab, em especial à Hanay, à Luana, ao André e ao Rafael, que me ensinaram muita coisa, tiraram muitas dúvidas, debateram ideias, dividiram angústias e incertezas, pensaram e experimentaram junto, enfim, que compartilharam muitos momentos dos últimos quatro anos.

Agradeço aos professores Dr. Ariano Rodrigues e Dr. Marcio Daldin, pela oportunidade de realização de experimentos em seus laboratórios e pelas explicações e orientações recebidas. Também agradeço ao Ricardo e ao Bruno, do LIEQ, e ao Leonardo e ao Edson, do Laboratório de Optoeletrônica, estudantes de mestrado e doutorado, pelo tempo gasto com a realização de experimentos e com o auxílio na compreensão dos resultados obtidos.

Por fim, agradeço à minha família pela paciência que tiveram durante estes quatro anos, especialmente ao meu marido, por aceitar as ausências, a cabeça cheia, o excesso de trabalho e a conseqüente falta de tempo; mas também aos meus pais e irmão, pelo constante incentivo e apoio.

RESUMO

O elemento químico germânio faz parte da história dos equipamentos eletrônicos baseados em semicondutores desde seus anos iniciais, com a fabricação do primeiro transistor, até os dias de hoje, com pesquisas como as que estão sendo realizadas nos últimos anos sobre o crescimento de nanofios de germânio e sua aplicação em dispositivos como transistores, sensores, células solares, etc. Os nanofios de germânio podem ser sintetizados por vários métodos, sendo um dos mais comuns e eficientes o mecanismo vapor-líquido-sólido, em que vapor de germânio é adsorvido por um metal catalisador em estado líquido, geralmente ouro, e precipita-se na interface líquido-sólido compondo o nanofio cristalino. Ainda que o metal tenha somente a função de catalisador, alguns átomos podem se difundir no nanofio afetando suas propriedades. Assim, um dos objetivos deste trabalho foi sintetizar nanofios de germânio pelo método vapor-líquido-sólido com o uso de cinco diferentes catalisadores – ouro, prata, cobre, índio e níquel – e verificar a influência do catalisador em propriedades estruturais desses nanofios. Como resultados desta etapa, verificou-se que é possível sintetizar nanofios constituídos basicamente por germânio monocristalino em estrutura diamante, sem defeitos aparentes, com ordem de longo alcance e relação comprimento diâmetro da ordem de 10^3 para todos os metais de teste. Observou-se, ainda nesta etapa, que o metal catalisador exerceu influência: em configurações do processo de síntese, como temperatura de tratamento térmico e temperatura de síntese, e como consequência desta última, na camada de óxido de germânio ao redor dos nanofios; nos diâmetros e distribuição de diâmetros dos nanofios, com consequente efeito de confinamento de fônons nos nanofios de menor diâmetro crescidos com o níquel. Em relação às aplicações, o interesse atual pelo germânio se justifica por algumas de suas características, como a alta mobilidade de portadores (elétrons e buracos), os pequenos valores de *gap* de energia direto (0,8eV) e indireto (0,66eV) associados a um alto coeficiente de absorção de radiação eletromagnética em comprimentos de onda da luz visível e infravermelha, além de um grande raio excitônico de Bohr que destaca os efeitos de quantização. Desta forma, outro objetivo desta pesquisa foi investigar características elétricas e optoeletrônicas dos nanofios de germânio produzidos, através da construção de dispositivos de um único nanofio e de rede de nanofios. Os resultados desta parte do trabalho mostraram que: todos os dispositivos apresentaram o comportamento semicondutor esperado para o germânio monocristalino; o comportamento do contato metal-semicondutor – ôhmico ou Schottky – dependeu da temperatura de síntese dos nanofios e que, para os contatos Schottky,

uma camada isolante na interface metal-nanofio, provavelmente de óxido de germânio, gerou uma dependência linear crescente da altura de barreira com a temperatura e contribuiu com a condução de corrente através de processos de tunelamento; tanto o mecanismo de ativação térmica quanto o *hopping* de alcance variável participaram do transporte de portadores nos dispositivos de rede de nanofios de germânio, já que pequenas diferenças no diâmetro ou na superfície dos nanofios podem alterar o mecanismo de transporte dominante, devido à grande razão superfície/ volume nessas nanoestruturas; que o fotocondutor e o fotodiodo construídos com a rede de nanofios de germânio apresentaram foto-resposta em uma larga faixa de potências de iluminação em comprimentos de onda da luz visível e infravermelha. Por fim, complementando o doutorado, as atividades de difusão da ciência realizadas no IFSP *campus* Sertãozinho prepararam esta instituição para a pesquisa científica na área de física, mostraram os primeiros resultados tanto na área de física quanto de ensino de física e motivaram a continuidade de estudos em estudantes de ensino médio e superior.

Palavras-Chave: Germânio; Nanofios; Propriedades estruturais; Caracterizações elétricas.

ABSTRACT

The element germanium is part of the history of electronic equipment based on semiconductor from its early days with the invention of the transistor, until today with current research related to growth of germanium nanowires and their application in devices such as transistors, sensors, solar cells, etc. Different experimental methods can be used for obtaining germanium nanowires. Among these, one of the most widely used and efficient is the vapor-liquid-solid mechanism, in which vapor phase germanium is adsorbed onto a liquid seed metal catalyst, usually gold, and then precipitated at the liquid-solid interface, resulting in the nanowire. Although the metal has only the catalyst function, some atoms may diffuse along the nanowires and affect their properties. Then, one of the aims of this work was to synthesize germanium nanowires by the vapor-liquid-solid method with the use of five different catalysts – gold, silver, copper, indium and nickel – and verify the influence of the metal on structural properties of the nanowires. As result of this stage it was found that is possible to obtain nanowires basically composed of single crystalline germanium with diamond structure, without apparent defects, having long-range order and with length/ diameter ratio of 10^3 , using all the tested metals. Also in this stage it was observed that the metal catalyst had an influence on: the settings of synthesis process, such as the temperature of the heat treatment and the synthesis temperature, and consequently in the germanium oxide around the nanowires; the diameters and diameter distributions of the nanowires, that lead to phonon confinement effect in nanowires with small diameters grown using nickel. Regarding applications, the current interest in germanium is justified by some of its properties such as high carrier mobility (electrons and holes), small values of indirect (0,66eV) and direct (0,8eV) energy gaps associated with high absorption coefficient of electromagnetic radiation in visible and infrared wavelength, and a large excitonic Bohr radius which highlights quantization effects. Thus, another objective of this research was to investigate electrical and optoelectronic characteristics of the produced germanium nanowires, constructing single nanowire devices and nanowire networks devices. The results of this part showed that: all the devices presented the semiconductor behavior expected for single crystalline germanium; the metal-semiconductor contact behavior – ohmic or Schottky – depended on the synthesis temperature and for the Schottky contacts, an insulating layer on the metal-nanowire interface, probably composed by germanium oxide, caused an increasing linear dependence of the barrier height with temperature; both thermal activation mechanism as well as variable

range hopping were observed in germanium nanowire network devices, since small differences in diameter or on the surface of the nanowires can change the dominant transport mechanism, due to the large surface/ volume ratio of these nanostructures; the photoconductor and the photodiode constructed with germanium nanowire network presented photo-response in a wide range of illumination power in visible and infrared light wavelengths. Finally, complementing this PhD program, the activities of science dissemination developed at the IFSP campus Sertãozinho prepared this institution for scientific research in physics and showed the first results both in physics as in the physics teaching; motivating high school and college students to continue their studies.

Palavras-Chave: Germanium; Nanowires; Structural properties; Electrical characterization.

PUBLICAÇÕES

ARTIGOS

Germanium nanowires grown using different catalyst metals

Gouveia, R. C.; Kamimura, H.; Munhoz, R.; Rodrigues, A. D.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J. **Materials Chemistry and Physics**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.012>, 2016.

Schottky contacts in germanium nanowire network devices synthesized from nickel seeds

Gouveia, R. C.; Rodrigues, A. D.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J. **Physica E**, vol. 84, p. 537-542, 2016.

Caracterização de nanofios de germânio sintetizados utilizando cobre como catalisador

Gouveia, R. C.; Kamimura, H.; Munhoz, R.; Rodrigues, A. D.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J. **Química Nova**, vol. 38, n.6, p. 777-780, 2015.

Perspectiva contextualizadora e interdisciplinar do tema semicondutores em atividades didático-pedagógicas de física no ensino médio

Gouveia, R. C.; Oliveira, A. L.; Chiquito, A. J. **Anais do XXI Simpósio Nacional de Ensino de Física**, 2015.

Synthesis and characterization of crystalline germanium nanowires grown from Ag-based catalysts

Gouveia, R. C.; Kamimura, H.; Rodrigues, A. D.; Chiquito, A. J. **Proceeding of 9th Nanotechnology Materials and Devices Conference**, p. 84-87, 2014.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Phonon localization in germanium nanowires grown from Ni nanoparticles

Gouveia, R. C.; Munhoz, R.; Kamimura, H.; Rodrigues, A. D.; Chiquito, A. J. **17th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (BWSP)**, Uberlândia, 2015.

Perspectiva contextualizadora e interdisciplinar do tema semicondutores em atividades didático-pedagógicas de física no ensino médio

Gouveia, R. C.; Oliveira, A. L.; Chiquito, A. J. **XXI Simpósio Nacional de Ensino de Física (SNEF)**, Uberlândia, 2015.

Synthesis and characterization of crystalline Ge nanowires: growth with Ag-based catalysts

Gouveia, R. C.; Kamimura, H.; Rodrigues, A. D.; Chiquito, A. J. **9th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC)**, Catânia, Italy, 2014.

ARTIGOS E TRABALHOS RELACIONADOS

Optical and transport properties correlation driven by amorphous/ crystalline disorder in InP nanowires

Kamimura, H.; Gouveia, R. C.; Carrocine, S. C.; Souza, Leonardo; Rodrigues, A. D.; Teodoro, Marcio D. Marques, G. E.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J.

Journal of Physics: Condensed Matter, submetido em 04/06/2016, aceito em 07/09/2016.

Produção de nanopartículas pelo tratamento térmico de filmes finos de diferentes metais

Higashijima, G.; Marcomini, N.; Munhoz, R.; Gouveia, R. C.; Chiquito, A. J.

Sinergia, submetido em 27/03/2015, revisado em 06/09/2016.

Optoelectronic characteristics of single InP nanowire grown from solid source

Kamimura, H.; Dalmaschio, C. J.; Carrocine, S. C.; Rodrigues, A. D.; Gouveia, R. C.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J.

Materials Research Express, v. 2, p. 045012, 2015.

Análise do comportamento elétrico de contatos metal-semicondutor em nanofios de germânio submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas

Queiroz, J. R.; Gouveia, R. C.; Souza, R. F. V.

Influência do níquel na síntese, estrutura e propriedades de nanofios de germânio

Higashijima, G.; Gouveia, R. C.; Souza, R. F. V.

Influência do índio na síntese, estrutura e propriedades de nanofios de germânio

Marcomini, N.; Gouveia, R. C.; Souza, R. F. V.

6º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP (CINTEC), Birigui, 2015.

Electronic transport in percolating networks of semiconducting nanowires

Melzi, A. L. R.; Gouveia, R. C.; Chiquito, A. J.

9th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), Catânia, Italy, 2014.

Back-to-back Schottky barrier model applied to Zn₃P₂ nanowires

Kamimura, H.; Gouveia, R. C.; Chiquito, A. J.

Advanced Science, Engineering and Medicine, v.6, p. 482-484, 2014.

Synthesis and electrical characterization of Zn₃P₂ nanowires

Kamimura, H.; Gouveia, R. C.; Dalmaschio, C. J.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J.

Semiconductor Science and Technology, v. 29, p. 015001, 2014.

Influência de diferentes catalisadores na síntese, estrutura e propriedades de nanofios semicondutores

Marcomini, N.; Souza, J. L.; Higashijima, G.; Gouveia, R. C.; Souza, R. F. V.; Chiquito, A. J.

4º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, Birigui, Brasil, 2013.

Produção de nanopartículas a partir do tratamento térmico de diferentes catalisadores metálicos

Souza, J. L.; Higashijima, G.; Marcomini, N.; Gouveia, R. C.; Souza, R. F. V.; Chiquito, A. J.

4º Congresso Científico do IFSP, Bragança Paulista, 2013.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estágios do crescimento de nanofios semicondutores pelo mecanismo VLS | 09 |
| Figura 2. Diagrama de fases binário de um sistema metal-semicondutor..... | 10 |
| Figura 3. Procedimentos experimentais de síntese de nanofios de germânio por VLS | 12 |
| Figura 4. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura | 14 |
| Figura 5. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão..... | 16 |
| Figura 6. Padrão de difração obtido por TEM para diferentes tipos de materiais | 16 |
| Figura 7. Interação radiação matéria no espalhamento Raman | 18 |
| Figura 8. Curva de dispersão de fônons do germânio em estrutura tipo diamante..... | 19 |
| Figura 9. Espectro Raman teórico do germânio em estrutura diamante | 21 |
| Figura 10. Dispositivos de um único fio | 24 |
| Figura 11. Dispositivos de rede de nanofios | 25 |
| Figura 12. Sistema de medidas utilizado para caracterizações elétricas | 26 |
| Figura 13. Sistema de medidas utilizado para caracterização optoeletrônica | 27 |
| Figura 14. Diagrama de bandas de energia no contato metal-semicondutor..... | 30 |
| Figura 15. Diagrama esquemático da natureza dos estados eletrônicos em sólidos..... | 32 |
| Figura 16. Transporte de carga em sistemas com desordem..... | 33 |
| Figura 17. Variação na densidade de estados na fotocondutividade | 37 |
| Figura 18. Síntese de nanofios de germânio utilizando ouro como catalisador | 41 |
| Figura 19. Análise da composição dos nanofios sintetizados com uso do ouro..... | 42 |
| Figura 20. Preparação de síntese utilizando prata como catalisador | 43 |
| Figura 21. Nanofios de germânio crescidos a partir da prata..... | 45 |
| Figura 22. Análise da composição dos nanofios sintetizados com uso da prata | 46 |
| Figura 23. Espectroscopia Raman dos nanofios sintetizados com uso da prata..... | 47 |
| Figura 24. Preparação de síntese utilizando cobre como catalisador | 48 |
| Figura 25. Nanofios de germânio crescidos a partir do cobre em diferentes temperaturas | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 26. Composição dos nanofios sintetizados com do cobre em várias temperaturas | 50 |
| Figura 27. Nanofios de germânio sintetizados a partir do cobre à 800°C..... | 51 |
| Figura 28. Nanofios de germânio individuais sintetizados a partir do cobre à 800°C..... | 52 |
| Figura 29. Espectroscopia Raman dos nanofios sintetizados com o cobre | 53 |
| Figura 30. Diagrama de fases binário do sistema germânio-índio | 54 |
| Figura 31. Nanofios de germânio sintetizados a partir do índio..... | 56 |
| Figura 32. Composição dos nanofios de germânio sintetizados com uso do índio | 57 |
| Figura 33. Espectroscopia Raman dos nanofios de germânio sintetizados com o índio | 57 |
| Figura 34. Preparação de síntese utilizando níquel como catalisador | 59 |
| Figura 35. Rede de nanofios de germânio sintetizados a partir do níquel | 60 |
| Figura 36. Nanofios de germânio individuais sintetizados a partir do níquel..... | 61 |
| Figura 37. Espectroscopia Raman dos nanofios sintetizados com o níquel..... | 62 |
| Figura 38. Comparativo de diâmetros dos nanofios crescidos com os diferentes metais | 64 |
| Figura 39. Comparativo da composição dos nanofios crescidos com os diferentes metais..... | 66 |
| Figura 40. Comparativo dos espectros de EDX dos nanofios | 67 |
| Figura 41. Dispositivos de um nanofio de germânio | 68 |
| Figura 42. Dispositivos de rede de nanofios de germânio | 69 |
| Figura 43. Curvas de R x T para dispositivos de um nanofio de germânio | 71 |
| Figura 44. Curvas de R x para dispositivos de rede de nanofios de germânio | 72 |
| Figura 45. Curvas I x V dispositivos de um nanofio sintetizados a partir do ouro | 74 |
| Figura 46. Curvas I x V em dispositivos de rede de nanofios sintetizados com ouro | 74 |
| Figura 47. Curvas I x V em dispositivos de rede de nanofios crescidos com In e Cu..... | 75 |
| Figura 48. Curvas I x V em dispositivos de um nanofio sintetizados a partir da prata | 76 |
| Figura 49. Curvas I x V em dispositivos de rede de nanofios crescidos com Ag, Cu e Ni | 78 |
| Figura 50. Dependência de Φ_B com a temperatura em dispositivo de rede de nanofios | 79 |
| Figura 51. Curvas I x V para diferentes atmosferas em dispositivos de rede de nanofios | 82 |

| | |
|--|-----|
| Figura 52. Comparativo entre medidas de R x T em configuração de 2 e 4 pontas | 84 |
| Figura 53. Curvas R x T para dispositivos de um nanofio crescidos com ouro | 85 |
| Figura 54. Curvas R x T para cinco dispositivos de rede de nanofios de germânio | 87 |
| Figura 55. Transmissão e absorção de radiação na rede de nanofios de germânio | 89 |
| Figura 56. Fotocondutor de rede de nanofios de germânio crescidos com Cu | 91 |
| Figura 57. Dependência da foto-corrente com o ambiente para o fotocondutor | 92 |
| Figura 58. Dependência da foto-corrente com a potência incidente para o fotocondutor | 92 |
| Figura 59 Ganho da foto-corrente em função da potência incidente no fotocondutor | 94 |
| Figura 60. Fotodiodo de rede de nanofios de germânio crescidos com níquel | 95 |
| Figura 61. Dependência da foto-corrente com o ambiente para o fotodiodo | 96 |
| Figura 62. Dependência da foto-corrente com a potência e ganho para o fotodiodo | 97 |
| Figura 63. Foto-voltagem resolvida no tempo no fotodiodo de rede de nanofios | 98 |
| Figura 64. Foto-voltagem x potência de iluminação no fotodiodo..... | 99 |
| Figura 65. Corrente de curto-circuito x potência de iluminação no fotodiodo | 100 |
| Figura 66. Laboratório de Física do IFSP, campus Sertãozinho | 102 |
| Figura 67. Forno mufla adaptado para forno tubular..... | 103 |
| Figura 68. Nanofios de óxido de cobre crescidos no IFSP campus Sertãozinho | 104 |
| Figura 69. Nanofios de germânio crescidos no IFSP – Sertãozinho, com catalisador ouro . | 105 |
| Figura 70. Nanopartículas de prata produzidas no IFSP – Sertãozinho | 106 |
| Figura 71. Nanofios de germânio crescidos no IFSP Sertãozinho, com catalisador índio ... | 107 |
| Figura 72. Nanofios de germânio crescidos no IFSP Sertãozinho, com catalisador níquel .. | 108 |
| Figura 73. Curvas I x V de dispositivos submetidos a tratamentos térmicos | 109 |
| Figura 74. Cartazes sobre Nanotecnologia produzidos por estudantes do ensino médio | 111 |
| Figura 75. Estruturas cristalinas montadas por estudantes do ensino médio | 112 |
| Figura 76. Curvas IxV obtidas pelos estudantes para: resistor, lâmpada e LED..... | 113 |
| Figura 77. Curvas RxT obtidas pelos estudantes para um semiconductor e um metal | 113 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Quadro resumo dos dispositivos de nanofios de germânio construídos com os diferentes catalisadores, em diferentes arquitetura e com diferentes metais de contato..... | 70 |
| Tabela 2. Fatores de idealidade, alturas de barreira e constantes de tunelamento médios para dispositivos de rede de nanofios crescidos usando prata, cobre e níquel com contatos de titânio, ouro e titânio, respectivamente | 79 |
| Tabela 3. Relações entre a temperatura de síntese dos nanofios de germânio e o comportamento do contato metal-semicondutor em dispositivos fabricados em substratos de Si/SiO ₂ | 81 |
| Tabela 4. Distâncias de hopping (R_{hopping}) e energias de ativação (ΔE) para dispositivos de rede de nanofios de germânio – ajuste realizado através de modelo que inclui a associação paralela dos dois mecanismos de transporte, VRH e ativação térmica..... | 88 |
| Tabela 5. Valores de foto-voltagem para as menores e maiores potências de luz incidente, para os três comprimentos de onda de laser analisados | 100 |

LISTA DE ABREVIACÕES

| | |
|---------|---|
| VLS | Vapor-Líquido-Sólido |
| VSS | Vapor-Sólido-Sólido |
| SLS | Solução-Líquido-Sólido |
| MBE | Do inglês, <i>Molecular Beam Epitaxy</i> |
| CVD | Do inglês, <i>Chemical Vapor Deposition</i> |
| SEM | Do inglês, <i>Scanning Electron Microscope</i> |
| FEG-SEM | Do inglês, <i>Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope</i> |
| TEM | Do inglês, <i>Transmission Electron Microscope</i> |
| EDX | Do inglês, <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> |
| CCD | Do inglês, <i>Charge-Coupled Device</i> |
| XRD | Do inglês, <i>X-Ray Diffraction</i> |
| MSM | Metal-semicondutor-metal |
| GPIB | Do inglês, <i>General Purpose Interface Bus</i> |
| NNH | Do inglês, <i>Nearest Neighbor Hopping</i> |
| VRH | Do inglês, <i>Variable-Range Hopping</i> |
| LED | Do inglês, <i>Light Emitting Diode</i> |
| FFT | Do inglês, <i>Fast Fourier Transformation</i> |
| PDF | Do inglês, <i>Powder Diffraction File</i> |
| IFSP | Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo |
| IC | Iniciação Científica |
| TCC | Trabalho de Conclusão de Curso |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 05 |
| 1.2 ESTRUTURA DA TESE | 06 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLÓGICA..... | 08 |
| 2.1 SÍNTESE DOS NANOFIOS..... | 08 |
| 2.1.1 Fundamentos teóricos do método vapor-líquido-sólido | 08 |
| 2.1.2 Procedimentos experimentais | 11 |
| 2.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL..... | 13 |
| 2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura | 13 |
| 2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão | 15 |
| 2.2.3 Espectroscopia por dispersão de energia | 17 |
| 2.2.4 Espectroscopia Raman | 18 |
| 2.2.5 Difração de raios-x | 21 |
| 2.3 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS | 22 |
| 2.3.1 Dispositivos de um único nanofio | 23 |
| 2.3.2 Dispositivos de rede de nanofios | 24 |
| 2.4 CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS..... | 25 |
| 2.4.1 Medidas elétricas, ópticas e optoeletrônicas | 26 |
| 2.4.2 Contatos metal-semicondutor | 28 |
| 2.4.2.1 Contatos Schottky | 29 |
| 2.4.3 Mecanismos de Transporte | 32 |
| 2.4.4 Efeitos foto-eletrônicos | 36 |
| 2.4.4.1 Fotocondutividade..... | 36 |
| 2.4.4.2 Foto-voltagem..... | 38 |
| 3. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 40 |
| 3.1 CATALISADOR OURO | 40 |
| 3.2 CATALISADOR PRATA..... | 43 |
| 3.3 CATALISADOR COBRE..... | 47 |
| 3.4 CATALISADOR ÍNDIO | 54 |
| 3.5 CATALISADOR NÍQUEL | 58 |
| 3.6 ESTUDO COMPARATIVO | 63 |

| | |
|--|-----|
| 4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E APLICAÇÕES | 68 |
| 4.1 DISPOSITIVOS | 68 |
| 4.2 COMPORTAMENTO SEMICONDUTOR. | 70 |
| 4.3 CONTATOS METAL-SEMICONDUTOR. | 73 |
| 4.3.1 Contatos ôhmicos | 73 |
| 4.3.2 Contatos Schottky | 76 |
| 4.3.3 Estudo Comparativo | 80 |
| 4.4 MECANISMO DE TRANSPORTE | 83 |
| 4.5 APLICAÇÕES OPTOELETRÔNICAS..... | 89 |
| 4.5.1 Fotocondutores | 90 |
| 4.3.2 Fotodiodos | 94 |
| | |
| 5. RESULTADOS COMPLEMENTARES: DIFUSÃO DA CIÊNCIA | 101 |
| 5.1 ESTRUTURA E EQUIPAMENTOS NO IFSP, CAMPUS SERTÃOZINHO | 101 |
| 5.2 TRABALHOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA | 103 |
| 5.3 TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO. | 110 |
| | |
| 6. CONCLUSÕES | 115 |
| | |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 120 |

1. INTRODUÇÃO

A história dos semicondutores, especialmente dos dispositivos eletrônicos que foram construídos com base nesses materiais, está diretamente relacionada com o elemento químico germânio. Os primeiros transistores e circuitos integrados foram construídos a partir de substratos de germânio [1], o primeiro material semicondutor a ser produzido na forma de monocristais de alta pureza [2]. Com o passar do tempo, e até os dias atuais, o germânio foi substituído pelo silício em dispositivos comerciais, por ser mais abundante na natureza e, portanto, mais viável economicamente, além de oferecer uma camada de óxido bastante estável que facilita a construção de dispositivos [2].

Significativos avanços ocorreram na pesquisa em semicondutores desde a construção do primeiro transistor em dezembro de 1947 por Bardeen e Brattain [3], tanto nos aspectos teóricos quanto nas aplicações. O grande desenvolvimento da Física da Matéria Condensada nos últimos cinquenta anos, aplicando conceitos de mecânica quântica à estrutura da matéria, permitiu uma compreensão profunda sobre os fenômenos que envolvem os dispositivos semicondutores tradicionais: bandas de energia em cristais, comportamento dos contatos metal-semicondutor, transporte de corrente em semicondutores [2], entre outros. Em relação às aplicações tecnológicas, os notáveis progressos do período incluem a redução do tamanho dos dispositivos, o aumento da eficiência e a multiplicidade de aplicações: sensores, células solares, processadores, lasers, etc. [2, 3]

Todo esse desenvolvimento, e particularmente a constante miniaturização dos dispositivos, levou a pesquisa básica e aplicada na área de semicondutores ao enfrentamento de alguns desafios. A redução nos dispositivos eletrônicos tem seguido de perto a lei de Moore, que afirma que o tamanho desses dispositivos diminui pela metade a cada dezoito meses, de forma que nos dias atuais as dimensões dos componentes fundamentais já possui como ordem de grandeza o nanômetro [4]. Na escala nanométrica, porém, surgem algumas limitações relacionadas à estrutura e às propriedades dos dispositivos como, por exemplo, o aumento significativo das correntes de fuga pela redução da camada isolante ou o superaquecimento devido à dificuldade na dissipação de calor [4].

Desta forma, para continuar progredindo com a mesma intensidade, as investigações na área de semicondutores e as tecnologias relacionadas necessitaram de novas abordagens, uma delas sendo a pesquisa sobre estruturas nanométricas. Além de atender à demanda do desenvolvimento científico e da eletrônica, as estruturas de tamanho reduzido - nanoestruturas, por apresentarem propriedades químicas e físicas que são bastante distintas

das encontradas nos materiais maiores, abriram uma grande variedade de novas possíveis aplicações, tanto na própria eletrônica como em outras áreas, como a medicina [2, 4].

Uma das questões mais interessantes das nanoestruturas encontra-se no aumento considerável na relação entre a quantidade de átomos superficiais e de átomos no interior do material [4]. Por um lado, esse aumento gera desafios, já que na superfície os átomos não possuem todas as ligações químicas do interior do cristal e, portanto, são mais reativos, fazendo com que as nanoestruturas possuam energia superficial significativamente maior [4]. Por outro lado, o aumento na relação superfície/ volume aumenta a área ativa dos dispositivos construídos com nanoestruturas, especialmente sensores, tornando-os mais eficientes na detecção de gases ou radiação eletromagnética.

As nanoestruturas podem ser classificadas de várias formas, mas uma bastante interessante é a que identifica a nanoestrutura de acordo com o número de dimensões com tamanho nanométrico [5]. Os filmes finos, por exemplo, são estruturas que possuem apenas uma dimensão nanométrica – a espessura, enquanto comprimento e largura podem assumir qualquer valor; quando esta espessura se reduz ao ponto de gerar confinamento (de elétrons, fônons, ...) a estrutura é chamada de bidimensional ou 2D [5]. As nanopartículas, por outro lado, são estruturas em que as três dimensões espaciais possuem tamanhos nanométricos; assim, quando há confinamento a estrutura é chamada de zero-dimensional ou 0D [5].

Os nanofios e nanofitas, por sua vez, são estruturas tamanho menor que 100 nm em duas dimensões – espessura e largura ou diâmetro, de forma que apenas o comprimento pode assumir um valor maior [6]. Os nanofios semicondutores, em particular, possuem várias possibilidades de aplicação, que incluem eletrônica, biologia, energia, fotônica, entre outros. A vasta gama de possíveis aplicações, aliada à necessidade de miniaturização e diversificação da indústria eletrônica, motivaram e continuam motivando a pesquisa nessa área nas últimas décadas [6].

A produção de nanofios semicondutores pode seguir duas diferentes abordagens: *top-down* ou *bottom-up* [4, 6]. A abordagem *top-down* consiste em “esculpir” nanoestruturas em materiais de tamanho maior e é, na realidade, uma continuidade dos processos adotados pela indústria microeletrônica [6]. Entre as técnicas *top-down* utilizadas estão incluídas a foto-litografia, a litografia por feixe de elétrons e a litografia por raios-x, cada uma destas, respectivamente, sendo capaz de alcançar melhores resoluções [6]. Apesar de dominar a fabricação de dispositivos por décadas, a redução no comprimento de onda da radiação incidente no processo de litografia tem trazido várias dificuldades na manufatura de

circuitos integrados com alta densidade de nanofios e a abordagem *bottom-up* se fortalece como perspectiva de futuro para a indústria de semicondutores [6].

Fazem parte da abordagem *bottom-up* os métodos em que o nanomaterial é construído passo-a-passo: átomo por átomo, molécula por molécula ou aglomerado por aglomerado [4]. As técnicas empregadas na abordagem *bottom-up* incluem as de crescimento espontâneo - evaporação-condensação, dissolução-condensação, vapor-líquido-sólido (VLS), vapor-sólido-sólido (VSS), solução-líquido-sólido (SLS), epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês, *Molecular Beam Epitaxy*), fluido supercrítico, recristalização por tensão induzida –, as sínteses baseadas em modelo – galvanoplastia, deposição eletroforética, dispersão de colóide, conversão por reação química – e o *electrospinning* [4]. Com uso de qualquer destas técnicas é esperado obter nanofios com menos defeitos, com composições químicas mais homogêneas e com maior ordem de curto e longo alcance [4] do que nas abordagens *top-down*.

Ainda que envolva uma gama considerável de materiais, a pesquisa em nanoestruturas e, particularmente, em nanofios semicondutores, continua dedicando atenção ao germânio. Este elemento, que havia sido abandonado no desenvolvimento das tecnologias eletrônicas por razões comerciais, mas também devido à solubilidade em água do óxido de germânio (GeO_2) e à falta de uma camada óxida estável [7], volta a conquistar espaço entre os pesquisadores. O problema do óxido como isolante pode ser resolvido com a inserção de filmes finos com altas constantes dielétricas na fabricação de nanodispositivos [7,8] e a abundância do material na natureza passa a ser menos significativa na nanotecnologia.

Além disso, o germânio apresenta algumas características interessantes à construção de dispositivos nanoestruturados: alta mobilidade de elétrons ($3900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) e buracos ($1900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), sendo aproximadamente duas e quatro vezes maiores do que a do tradicional silício, respectivamente, o que favorece seu uso em aplicações eletrônicas; pequenos valores de *gap* de energia indireto (0,66 eV) e direto (0,8 eV), associados a um alto coeficiente de absorção de radiação eletromagnética tanto na região da luz visível quanto infravermelha, permitindo o desenvolvimento de dispositivos ópticos como sensores ou conversores de energia; grande raio excitônico de Bohr (24.3 nm), o que enfatiza alguns efeitos de confinamento quântico [9, 10].

Diferentes métodos de síntese *bottom-up* têm sido empregados para obter nanofios de germânio, incluindo os de deposição química de vapor (VLS, VSS), a evaporação térmica, os fluidos supercríticos, a epitaxia por feixe de elétrons e as sínteses baseadas em modelos [11]. Dentre estas técnicas, as mais utilizadas são os mecanismos vapor-líquido-

sólido e vapor-sólido-sólido, em que o precursor, no caso o germânio, na fase de vapor é adsorvido por uma semente líquida ou sólida, conforme o caso, e precipita-se na interface de crescimento, resultando na nanoestrutura [11].

Tanto no mecanismo VLS quanto no VSS os precursores mais utilizados são os gases GeH_4 , GeCl_4 e Ge_2H_6 [11 - 15], que são altamente tóxicos [17 - 19], enquanto o metal geralmente utilizado como semente catalisadora é o ouro [9, 12, 14, 16, 20 - 24]. Alguns trabalhos recentes têm relatado investigações no crescimento de nanofios de germânio usando diferentes catalisadores: Bart et. al. [25] e Biswas et. al. [26] estudaram o uso da prata como semente de crescimento pelo método SLS; Kang et. al. [27] e Geaney et. al. [28] informaram o crescimento por VSS usando catalisadores de cobre; Lu et. al. [29] e Thombare et. al. [30] investigaram o processo de síntese usando níquel, pelos métodos SLS e VSS, respectivamente; Xiang et. al. [31] apresentaram uma rota para a síntese usando sementes de índio; além de outros autores que discutiram o uso de outros metais, como bismuto, estanho e manganês [11].

Apesar das contribuições apresentadas em cada um desses trabalhos, em relação ao crescimento de nanofios de germânio e às suas propriedades, eles usaram diferentes mecanismos para a síntese dos nanofios (diferentes métodos, precursores, etc.), o que dificulta uma comparação direta sobre a influência do catalisador nas características das nanoestruturas obtidas. Assim, um dos objetivos deste trabalho foi o de investigar o crescimento de nanofios de germânio utilizando um mesmo método (vapor-líquido-sólido), sem precursores tóxicos e com diferentes metais catalisadores, promovendo uma análise comparativa de algumas propriedades estruturais e elétricas dos nanofios de germânio obtidos.

Em termos de aplicações, têm sido conduzidos em diversos laboratórios do mundo experimentos para verificar a viabilidade do uso de nanofios de germânio em dispositivos de vários tipos. Entre eles, merecem destaque os transistores – de efeito de campo [8, 32] e de um único elétron [33] –, as memórias não voláteis [34], os circuitos programáveis [35, 36], os sensores – de um único nanofio [37] e de rede de nanofios [38, 39] e as células solares [40, 41]. Considerando as características dos nanofios obtidos neste trabalho e os equipamentos disponíveis para a construção de dispositivos e para a realização de experimentos, outro objetivo desta pesquisa foi verificar propriedades eletrônicas e opto-eletrônicas de dispositivos de rede de nanofios de germânio, visando possíveis aplicações na área de sensoriamento ou conversão de energia.

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como mencionado acima, são objetivos gerais deste trabalho de doutorado o estudo do crescimento de nanofios de germânio pelo mecanismo vapor-líquido-sólido com o uso de diferentes metais catalisadores, além da análise de características estruturais e elétricas dos nanofios obtidos, com ênfase na possibilidade de aplicação das nanoestruturas em dispositivos optoeletrônicos. Sendo bastante amplos os objetivos gerais, uma melhor ideia a respeito das atividades realizadas pode ser obtida pela observação dos objetivos específicos, a saber:

- Reproduzir o crescimento de nanofios de germânio pelo método VLS utilizando pó de germânio (não tóxico) como precursor e nanopartículas de ouro como catalisador;
- Estudar a formação de nanopartículas de diferentes metais – prata, cobre, níquel e índio, através do tratamento térmico de filmes finos desses materiais, visando seu uso como catalisadores na síntese de nanofios;
- Estabelecer parâmetros reprodutivos para a síntese de nanofios de germânio com o mecanismo VLS usando pó de germânio (não tóxico) como precursor e sementes catalisadoras de prata, cobre, níquel e índio;
- Verificar a morfologia, a estrutura e a qualidade cristalina, bem como a composição dos nanofios crescidos com os diferentes catalisadores;
- Promover um estudo comparativo das propriedades dos nanofios de germânio crescidos com os diferentes metais, verificando a influência do catalisador tanto no processo de síntese quanto nas características da nanoestruturas;
- Construir dispositivos eletrônicos com os nanofios de germânio sintetizados, em diferentes arquiteturas, e confirmar o caráter semiconductor desses dispositivos;
- Estudar o comportamento dos contatos metal-semicondutor e os mecanismos de transporte de corrente nos dispositivos de nanofios de germânio;
- Analisar propriedades ópticas e optoeletrônicas dos dispositivos de nanofios de germânio, tendo em vista futuras aplicações.

1.2 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

Para oferecer um detalhamento completo do trabalho desenvolvido e dos resultados obtidos na pesquisa de doutorado, esta tese está estruturada em seis capítulos, o primeiro deles sendo esta **Introdução**, que forneceu uma retrospectiva do desenvolvimento científico e tecnológico na área de semicondutores nas últimas décadas, destacando a participação do elemento germânio nesse processo, e apresentou os objetivos gerais e específicos do trabalho.

O segundo capítulo, intitulado **Fundamentação Teórica e Metodológica**, discute os procedimentos experimentais adotados, tanto para o crescimento dos nanofios de germânio (mecanismo VLS) quanto para a fabricação dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados nesses nanofios (fotolitografia e evaporação com uso de máscara), além de abordar os fundamentos teóricos das técnicas de caracterização utilizadas, tanto em relação às propriedades estruturais (microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman, difração de raios-x e espectroscopia por dispersão de energia) quanto eletrônicas (medidas elétricas e optoeletrônicas, contatos metal-semicondutor, mecanismos de transporte de corrente e efeitos foto-eletrônicos) dos nanofios e dispositivos produzidos.

No capítulo três, **Crescimento e Caracterização Estrutural**, são especificadas as configurações utilizadas na síntese dos nanofios de germânio com o uso de cinco diferentes metais catalisadores: o tradicional ouro, além de prata, cobre, índio e níquel. Também são apresentados, neste capítulo, os resultados obtidos em relação à geração de nanopartículas de cada metal e às dimensões, cristalinidade e composição dos nanofios obtidos com o uso de cada catalisador, empregando as técnicas apresentadas no capítulo anterior. Ao final do capítulo é feito um estudo comparativo dos diâmetros, distribuição de tamanhos, composição e qualidade cristalina dos nanofios crescidos com os diferentes metais.

Passando ao capítulo quatro, **Caracterização Elétrica e Aplicações**, o mesmo inicia por um detalhamento dos dispositivos de um nanofio e de rede de nanofios construídos, que são utilizados nas medidas elétricas e optoeletrônicas. Em seguida são encontrados os resultados das análises de propriedades eletrônicas e optoeletrônicas: verificação do caráter semicondutor dos dispositivos de nanofios, investigação do comportamento dos contatos metal-semicondutor e verificação dos mecanismos de transporte de corrente. Finalizando o capítulo é apresentada uma avaliação sobre possíveis aplicações optoeletrônicas dos

dispositivos de nanofios de germânio, que inclui medidas de foto-corrente e foto-voltagem em dois diferentes dispositivos: fotocondutores e fotodiodos.

O quinto capítulo, intitulado **Resultados Complementares: difusão da ciência**, mostra algumas atividades adicionais que foram realizadas no Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, *campus* Sertãozinho. Estas atividades incluíram o início da estruturação de um laboratório de pesquisa e a orientação e coorientação de trabalhos de iniciação científica e de conclusão de curso, na área de Física e de Ensino de Física, com temas relacionados aos semicondutores e à nanotecnologia.

O último capítulo retoma os aspectos de maior destaque nos resultados da pesquisa, tanto relativos à síntese e às características estruturais e elétricas dos nanofios de germânio crescidos com os diferentes catalisadores quanto às perspectivas, em aplicações optoeletrônicas, dos dispositivos construídos, e apresenta as **Conclusões** finais do trabalho, indicando possíveis caminhos para a continuidade da pesquisa.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLÓGICA

Neste capítulo serão discutidos os fundamentos teóricos dos métodos experimentais utilizados no crescimento dos nanofios de germânio e na fabricação dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados nesses nanofios. Em complemento, serão descritos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, tanto para a síntese dos nanofios quanto para a construção dos dispositivos, incluindo equipamentos e materiais.

Também serão abordados neste capítulo os fundamentos teóricos de todas as técnicas de caracterização utilizadas, tanto em relação às propriedades estruturais quanto eletrônicas dos nanofios de germânio produzidos. A discussão de cada técnica se aprofunda conforme a necessidade de apresentação e explicação de conceitos que serão imprescindíveis à compreensão das análises e resultados da pesquisa.

2.1 SÍNTESE DOS NANOFIOS

Existem muitas técnicas para crescimento de nanofios. Entre elas, as que envolvem a deposição química de vapor (do inglês, *chemical vapour deposition* - CVD) se mostram bastante versáteis para a fabricação de nanoestruturas semicondutoras [42]. Um dos métodos de síntese mais antigos e estudados, que envolve deposição química de vapor, é o vapor-líquido-sólido, mais conhecido como VLS.

2.1.1 Fundamentos teóricos do método vapor-líquido-sólido

Na década de 1960 foi proposto um mecanismo para explicar o crescimento de cristais pelo método VLS, baseado no estudo do crescimento de silício monocristalino na presença de partículas de ouro [43]. De acordo com esse mecanismo, a partícula metálica no estado líquido, que possui um grande coeficiente de acomodação, é um local preferencial para a deposição do semicondutor na forma de vapor, até que a mistura se torna supersaturada, ou seja, com uma concentração do semicondutor maior que a concentração de equilíbrio para uma dada temperatura. Nesse ponto inicia-se a precipitação do semicondutor na interface líquido-sólido, minimizando a energia livre do sistema. Essa precipitação se prolonga, com o crescimento da estrutura, enquanto houver saturação da mistura pela contínua adsorção do semicondutor ou até que as condições do sistema sejam alteradas [4].

Observações por microscopia de transmissão do processo de síntese de nanofios semicondutores por VLS publicadas no ano de 2001 [24] sugerem a existência de três estágios bem definidos, esquematizados nas Figuras 1 e 2 e descritos abaixo [42, 43]:

- a) Mistura metálica → na primeira fase o elemento semiconductor é inserido no sistema através de uma composição gasosa ou transportado por um gás inerte na forma de vapor, até a região onde se encontram substratos devidamente preparados com nanopartículas de um metal catalisador; encontrando as nanopartículas metálicas o semiconductor vai sendo incorporado, formando uma mistura líquida, cuja concentração do semiconductor cresce com o tempo.
- b) Nucleação → Quando a gota líquida satura-se do semiconductor este se difunde a partir da interface líquido-vapor e precipita-se na interface sólido-líquido, dando início ao processo de crescimento do nanofio.
- c) Crescimento axial → A adição de vapor do semiconductor após a nucleação contribui com a sua precipitação, fazendo com que os nanofios se desenvolvam; a nanopartícula líquida se separa do substrato, sendo empurrada pelo nanofio em crescimento; o crescimento é unidirecional.

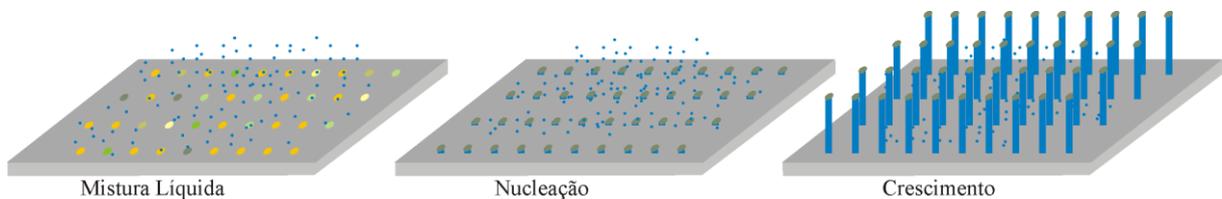


Figura 1. Estágios do crescimento de nanofios semicondutores pelo mecanismo VLS.

A escolha do metal a ser utilizado como catalisador, um elemento essencial ao método VLS, deve levar em consideração alguns aspectos [43, 44]: o metal deve formar uma mistura líquida com o semiconductor (já que esta é uma etapa fundamental do mecanismo VLS), a solubilidade do catalisador no semiconductor na fase líquida deve ser muito maior do que na fase sólida (para reduzir a contaminação na fase sólida), a pressão de vapor do catalisador na mistura líquida deve ser pequena (para que não evapore durante a síntese) e o catalisador deve ser quimicamente inerte e não deve formar sólidos intermediários com o semiconductor. Ainda que esta última característica seja desejável, para que o catalisador não seja consumido durante o processo, a formação de compostos intermediários pode alterar as propriedades dos nanofios, tanto positiva quanto negativamente, o que também pode se tornar um objeto de pesquisa.

Essas considerações, bem como as temperaturas necessárias para que o mecanismo VLS ocorra para cada sistema metal-semicondutor, estão compreendidas no diagrama de fases binário dos dois elementos, como o apresentado na Figura 2(a). Sistemas binários como este são caracterizados pela decomposição isotérmica de uma fase líquida (região superior do gráfico) em duas sólidas (região inferior - sólido α + sólido β), chamada reação eutética [45]. A temperatura da reação eutética, ou temperatura eutética, representada por uma linha horizontal no diagrama é, assim, considerada uma temperatura mínima para a síntese por VLS, já que seu mecanismo funciona com base em processos que ocorrem na interface sólido-líquido.

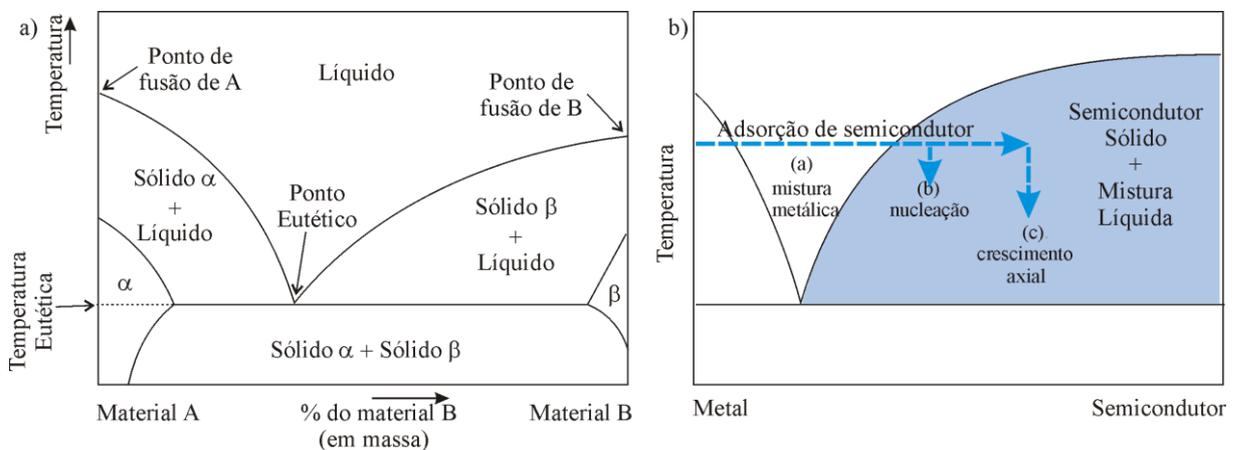


Figura 2. Diagrama de fases binário de um sistema metal-semicondutor: (a) Elementos importantes do diagrama binário – pontos, fases, temperaturas; (b) Localização do processo de síntese VLS no diagrama de fases binário.

As fases à esquerda do ponto eutético, como a região que compreende o sólido α + líquido, ou apenas o sólido α , são chamadas hipoeutéticas. As fases localizadas à direita do ponto eutético, por sua vez, são chamadas hipereutéticas. Durante o processo de crescimento pelo método VLS o sistema vai seguindo o caminho indicado pela seta da Figura 2(b), das ligas hipoeutéticas para as hipereutéticas. O processo começa com o catalisador ainda sólido somado (ou não) a uma mistura líquida metal-semicondutor e vai prosseguindo até a formação de uma única fase líquida que compreende os dois elementos – a mistura metálica. Em seguida, com a adsorção de mais semicondutor, chega-se à região azul da Figura 2(b), onde ocorre a nucleação e o crescimento do nanofio [24].

Nas cinco décadas que se passaram desde a formalização do mecanismo de crescimento VLS já foram sintetizados muitos nanofios semicondutores por meio dessa técnica, inclusive nanofios de germânio, principalmente com o uso do ouro como catalisador [9, 12, 14, 22, 24, 42]. Também no NanoLab, projetos de pesquisa anteriores estabeleceram

parâmetros para a produção destes nanofios [20, 21], que servem como ponto de partida para este trabalho.

2.1.2 Procedimentos experimentais

A fase inicial é a formação das nanopartículas do catalisador metálico, realizada através do tratamento térmico de um filme fino do metal depositado sobre um substrato. Os substratos utilizados foram de silício (Si – Silicon Sense tipo n), silício recoberto com óxido de silício (Si/SiO₂ – espessura do óxido 500nm) e Quartzo. A escolha se deu tanto pela disponibilidade quanto pela facilidade de fabricação de dispositivo de rede de nanofios, no caso dos substratos de Si/SiO₂ e quartzo.

Após a limpeza dos substratos (solução de HF em água, 1:20, 3min), a deposição do metal ocorreu por dois processos distintos, conforme o metal em teste. Para o ouro, a prata, o cobre e o índio foi utilizada a deposição por evaporação térmica; para o níquel, devido ao seu elevado ponto de fusão, a evaporação deu-se por feixe de elétrons. Em todos os casos o processo ocorreu em alto vácuo, com pressão inferior a 10⁻⁵mbar. A espessura do filme metálico foi de 2nm, conforme estabelecido pelos estudos anteriores [20], com exceção do índio, para o qual foram realizados testes com outras espessuras.

Os substratos recobertos com o filme metálico foram, então, submetidos a tratamento térmico para formação das nanopartículas. Para tanto, foram colocados em suportes cerâmicos e posicionados dentro de um tubo de alumina no centro de um forno tubular (Lindberg/Mini Mite). Antes do tratamento térmico o tubo de alumina contendo os substratos foi evacuado (pressão inferior a 10⁻²mbar) buscando remover impurezas e evitar a contaminação das nanopartículas. A temperatura de tratamento variou para cada metal, com a realização de vários testes, cujos resultados são apresentados no próximo capítulo. A duração do tratamento, ou seja, o tempo em que o forno permaneceu na temperatura estabelecida, variou de 30 min a 1 h, sendo observado que os resultados não se alteram devido a essa modificação. Finalizado o tempo de tratamento o forno foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente.

Antes de passar à discussão da etapa de síntese é importante compreender algumas questões relacionadas ao forno tubular utilizado nesse processo, o mesmo utilizado para os tratamentos térmicos. O centro do forno é a região que possui a temperatura controlada pela programação, por isso é a região em que ocorrem os tratamentos térmicos; partindo do centro em direção as laterais a temperatura vai se reduzindo. No processo de

síntese, além da temperatura mais elevada - centro do forno - usada para evaporação do semicondutor, é preciso localizar a posição do forno que possui a temperatura adequada para a síntese. Como foram empreendidos vários testes de síntese para os diferentes metais, com temperaturas de crescimento diferentes, fez-se necessário traçar um perfil de temperatura do forno, exibido na Figura 3(a). Com base nesse perfil foram determinadas as posições específicas para cada temperatura desejada.

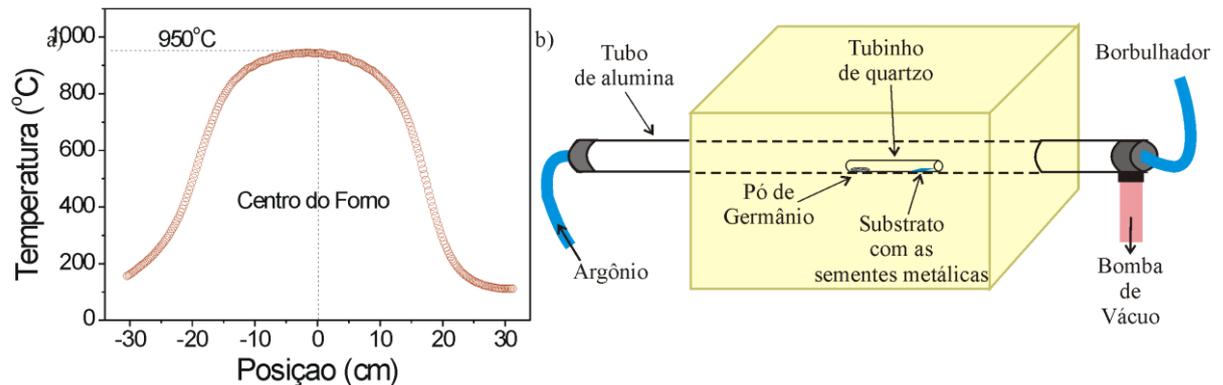


Figura 3. Procedimentos experimentais de síntese de nanofios de germânio por VLS: (a) Diagrama mostrando a temperatura em função da posição no interior do forno tubular, com temperatura programada (no centro do forno) de 950°C; (b) Diagrama esquemático do sistema utilizado para a síntese dos nanofios de germânio.

Passando à etapa de síntese propriamente dita, os procedimentos experimentais executados para cada teste de crescimento estão representados no diagrama da Figura 3(b) e podem ser resumidos da seguinte forma:

- aproximadamente 40mg de pó de germânio (Aldrich, pureza > 99,99%) são colocados em uma das extremidades de um tubinho de quartzo enquanto do outro lado, a uma distância específica (que representa uma determinada temperatura), é colocado o substrato com as nanopartículas metálicas;
- o tubinho é colocado dentro do tubo maior de alumina, que já se encontra no forno de síntese, de forma que o pó de germânio fique posicionado no centro do forno;
- o sistema é devidamente fechado e passa por um processo de limpeza, evacuando-se o tubo até uma pressão de 10^{-4} mbar;
- para evitar a presença indesejável de oxigênio ou outras impurezas eleva-se a temperatura do forno até 120 °C, assim permanecendo por 1 h, enquanto se mantém ligada a bomba de vácuo e aplica-se um fluxo de argônio (Air Liquide, pureza > 99,998%) de 20 sccm (a pressão foi estabilizada em 10^{-2} mbar);

- após a limpeza a temperatura do forno é elevada até 950 °C em 45 min, o que corresponde a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 18,4 °C/min;
- para a síntese, a bomba de vácuo é desligada e aumenta-se o fluxo de argônio para 100 sccm, de forma que este sirva como gás de arraste para o vapor de germânio;
- nesta etapa, pela posição em que é colocado no tubinho de alumina, o substrato com as nanopartículas fica submetido à certa temperatura previamente escolhida – a temperatura de síntese;
- após 1h de síntese o forno é desligado e resfriado naturalmente até a temperatura ambiente.

É importante destacar que o procedimento experimental para a obtenção de nanofios de germânio pelo método VLS não é complicado, nem exige tantos equipamentos de alto custo, sendo possível sua reprodução até em condições experimentais menos favoráveis, como será discutido no Capítulo 5.

2.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Para investigar as propriedades estruturais dos nanofios de germânio sintetizados com o uso dos cinco distintos materiais catalisadores foram utilizadas diversas técnicas experimentais. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão foram usadas para observar as dimensões das nanoestruturas e sua distribuição nos substratos. No caso da transmissão, imagens de alta resolução também permitiram obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra, o que foi complementado pelo estudo por espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman, juntamente com análises por difração de raios-x e espectroscopia por dispersão de energia, também forneceu dados sobre a composição das amostras.

2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Todos os microscópios eletrônicos são assim chamados por utilizarem um feixe de elétrons para produzir a imagem ampliada de uma amostra. A vantagem que estes equipamentos podem oferecer, em relação aos microscópios ópticos, é justamente a

capacidade de ampliação, que permite a observação de amostras com dimensões bastante reduzidas, como é o caso de nanofios.

A resolução de um microscópio, óptico ou eletrônico, está relacionada com o comprimento de onda da radiação incidente, seja esta a luz visível ou o feixe de elétrons [46]. O comprimento de onda da luz visível encontra-se na faixa entre 400 nm e 700 nm, impossibilitando a observação das menores estruturas nanométricas. Para o feixe de elétrons o comprimento de onda depende da velocidade dos elétrons ou de sua tensão de aceleração. Energias típicas de elétrons em microscópios eletrônicos de varredura, (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscope*) variam entre 10 keV e 30 keV, o que leva a comprimentos de onda de 0,012 nm a 0,007 nm, elevando significativamente a resolução. Ainda que alguns fatores, próprios dos componentes do microscópio ou de sua instalações, reduzam um pouco a resolução, microscópios eletrônicos de varredura permitem ampliações de até 100.000 vezes (ou 100 vezes mais que os melhores microscópios ópticos).

O SEM é composto por um canhão de elétrons, um sistema de lentes eletromagnéticas, bobinas de varredura e detectores de elétrons, como mostra o diagrama da Figura 4. O feixe de elétrons é emitido termicamente por um filamento aquecido (tungstênio ou hexaboreto de lantânio) e acelerado através da diferença de potencial. Ao passar pelo conjunto de lentes o feixe é colimado e direcionado pelas bobinas para “varrer” a amostra. A incidência do feixe de elétrons na amostra, também chamado feixe primário, provoca a emissão de elétrons secundários, que são captados pelo detector, compondo a imagem [46]. Todo o sistema funciona em alto vácuo (pressão inferior a 10^{-6} mbar).

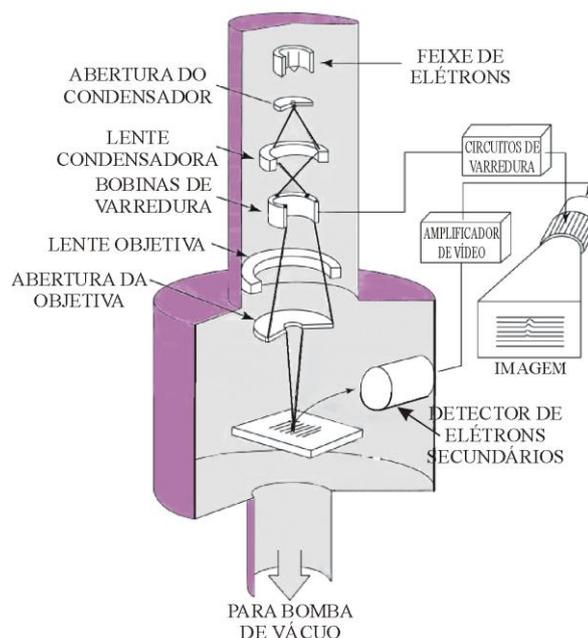


Figura 4. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura.

Para as análises gerais deste trabalho foi usado um microscópio JEOL JSM 6510, que permitiu a verificação da formação de nanopartículas e nanofios, bem como sua homogeneidade e distribuição no substrato. O mesmo equipamento serviu para a observação dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos fabricados. Para análises de maior precisão, como o tratamento estatístico dos diâmetros dos nanofios, foi necessário o uso de imagens obtidas por um microscópio eletrônico de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo (FEG, do inglês *Field Emission Gun*), o FEG-SEM Zeiss Supra 35.

A principal característica do microscópio eletrônico com fonte de elétrons por emissão de campo, como o próprio nome já indica, é que o feixe de elétrons não é gerado termicamente, mas sim pelo tunelamento de elétrons “arrancados” por efeito de ponta de um fio de tungstênio submetido a um intenso campo elétrico. A vantagem desse equipamento é o maior brilho do feixe, que permite uma resolução ainda maior para as imagens, o que significa maior ampliação.

2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A principal razão para o uso do microscópio eletrônico de transmissão (TEM, do inglês, *Transmission Electron Microscope*) é a sua resolução que, dependendo da tensão de aceleração dos elétrons, pode chegar até 0.3 pm. Essa resolução é muitas ordens de grandeza menor do que a da luz visível e mesmo do microscópio eletrônico de varredura, podendo levar a uma ampliação de até 10^6 vezes [5]. Além dessa vantagem, no entanto, existem outros bons motivos para o uso do TEM, já que ele pode fornecer informações sobre os parâmetros da rede cristalina, a estrutura cristalina, a presença de diferentes fases, distribuição e natureza de defeitos, entre outras.

Nos microscópios de transmissão, um feixe é emitido por um canhão de elétrons, acelerado por um alto potencial (100 – 400kV) e focado na amostra por um sistema de lentes e bobinas eletromagnéticas, como apresentado no diagrama da Figura 5. O feixe atravessa a amostra - que deve ser suficientemente fina (dezenas ou poucas centenas de nanômetros) para ser transparente aos elétrons – e interage fortemente, produzindo vários sinais secundários que são captados por diferentes detectores. Os elétrons transmitidos e espalhados em pequenos ângulos são os que formam os três modos primários de imagens: *bright-field*, apenas com os elétrons transmitidos; *dark-field*, com um feixe difratado específico; e *high-resolution*, um padrão de difração construído pela interferência entre elétrons transmitidos e espalhados e uma imagem ampliada da amostra [46].

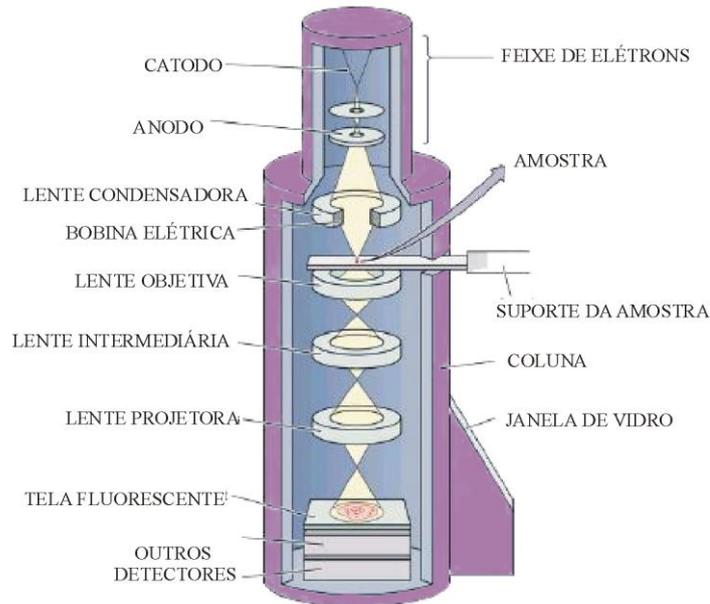


Figura 5. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.

O processo de alta resolução do TEM pode ser entendido como um duplo estágio de Transformadas de Fourier. O padrão de difração corresponde à transformada de Fourier da transparência da amostra, de forma que cada ponto desse padrão representa um ponto de espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano cristalino no espaço real. A imagem ampliada de alta resolução obtida pelo microscópio de transmissão é, então, a transformada de Fourier inversa do padrão de difração [47].

Dependendo das características da amostra podem ser obtidos diferentes figuras de difração [48], como ilustra a Figura 6. Quando se trata de um material monocristalino, a figura é composta por pontos, cada um deles representando um plano do cristal, como em 6(a); para policristais são observados círculos concêntricos, já que os planos cristalinos mudam de direção ao longo do material, como em 6(b); em materiais amorfos a imagem não se apresenta de forma definida, como em 6(c). A análise do padrão de difração permite, portanto, determinar qual o tipo de material – monocristalino, policristalino ou amorfo – e, além disso, calcular parâmetros de rede e orientações.

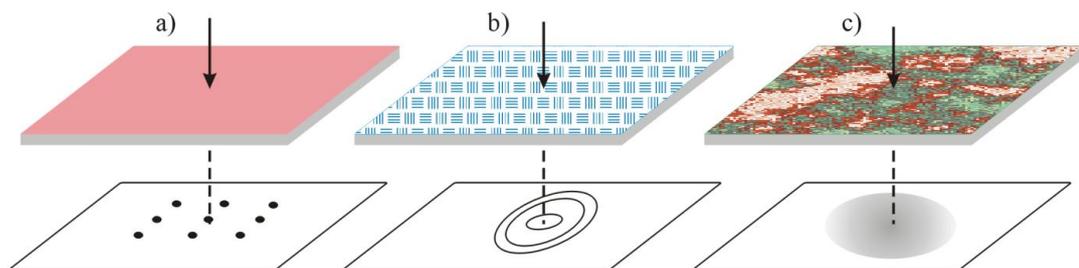


Figura 6. Padrão de difração obtido por TEM para diferentes tipos de materiais: (a) material monocristalino; (b) material policristalino; (c) material amorfo.

Neste trabalho de pesquisa foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai 200, com o qual foram obtidas imagens com elevada ampliação e imagens de alta resolução, com suas respectivas transformadas de Fourier. Antes de submeter a amostra ao TEM foi necessário prepará-las adequadamente. Como o feixe de elétrons precisa atravessar a amostra e ser detectado “do outro lado”, os nanofios não podem ser observados sobre o substrato de crescimento. Foi preciso, então, transferir, por contato, alguns nanofios para uma grade de suporte específica, composta por cobre e filme de carbono (400 Mesh).

2.2.3 Espectroscopia por dispersão de energia

A espectroscopia por dispersão de energia (EDX, do inglês, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) é uma técnica experimental baseada na emissão de radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de raios-X. Ela é principalmente destinada a identificar e fornecer informações sobre os elementos químicos presentes em uma amostra, possuindo resolução suficiente para separar os picos de energia característicos da maioria dos elementos [5].

Neste trabalho a técnica EDX foi utilizada juntamente com a microscopia eletrônica de transmissão, mas também é possível associá-la à microscopia eletrônica de varredura. O importante é que um feixe bastante energético, no caso o feixe de elétrons do microscópio, incida na amostra, seja absorvido e excite elétrons de camadas internas dos átomos a estados de mais alta energia. Com isso, níveis profundos do átomo ficam livres. Para ocupar esses níveis vazios, elétrons externos decaem, emitindo raios-X [5].

Como cada elemento possui níveis de energia bem definidos, tanto para as camadas internas quanto para os estados excitados, o fóton (raios-X) emitido no decaimento do elétron possui energias específicas características de cada espécie química. O espectro de EDX é, então, formado pelos picos correspondentes aos elementos químicos presentes na amostra, sendo que, às vezes, mais de um pico corresponde a cada elemento.

Em termos de equipamento, o espectro de EDX é geralmente detectado por um diodo semiconductor reversamente polarizado, resfriado a nitrogênio líquido, posicionado acima da amostra. A análise do espectro é feita através de softwares específicos, que comparam o espectro emitido aos valores de energia calculados para os elementos da tabela periódica [44].

2.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional que serve para verificar a composição de materiais orgânicos e inorgânicos, bem como obter informações sobre a estrutura e qualidade cristalina desses materiais [46]. Além de ser não destrutiva e não exigir preparação especial da amostra a ser analisada, a espectroscopia Raman é muito utilizada no estudo de semicondutores por não estar sujeita a efeitos de carregamento.

Para a realização experimental desta técnica um feixe de luz monocromática (laser) incide na amostra. Após a interação, a luz espalhada é coletada por um sistema óptico e analisada por um espectrômetro, para então ser detectada por um fotodetector. Nos experimentos deste trabalho usou-se um laser de argônio operando com a linha 514,5 nm e com potencia de 1 mW (para evitar aquecimento e danificação das amostras), um espectrômetro de grade tripla (ajustado para uma resolução espectral de $1,5 \text{ cm}^{-1}$) equipado com microscópio e um detector tipo CCD resfriado com nitrogênio líquido.

De maneira simplificada pode-se dizer que a espectroscopia Raman consiste no estudo da parcela da radiação eletromagnética incidente que foi espalhada inelasticamente por um material após interagir com os fônons ali presentes [46]. Os fônons, por sua vez, são *quanta* de vibração da rede do cristal. Os fônons ópticos, em particular, são aqueles em que os íons movem-se fora de fase [49], e são justamente os que podem ser excitados por, por exemplo, campos eletromagnéticos.

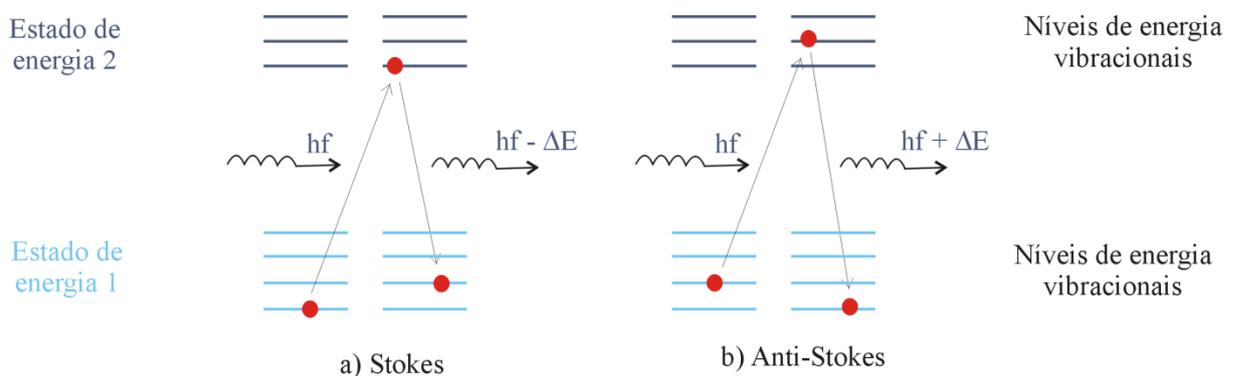


Figura 7. Interação radiação matéria no espalhamento Raman: (a) Stokes: quando a rede absorve um fônon e a energia espalhada é menor que a incidente (maior comprimento de onda); (b) Anti-stokes: luz emitida com maior energia e menor comprimento de onda.

A interação fóton-fônon pode ocorrer de duas maneiras no efeito Raman: se a luz incidente perde energia para a rede na forma de um fônon e o fóton liberado possui

comprimento de onda maior do que o incidente tem-se o Raman Stokes, ilustrado na Figura 7(a); no caso contrário, em que a luz incidente absorve energia de um fônon e sai com comprimento de onda menor, o espalhamento é chamado de Raman Anti-Stokes, e sua dinâmica está representada na Figura 7(b). O modo anti-Stokes é muito mais fraco do que o Stokes, pois depende da pré-existência de um estado excitado da rede, então a espectroscopia Raman usualmente se baseia no monitoramento do modo Stokes [46].

A identificação dos componentes de uma amostra através da espectroscopia Raman é possível por que os estados de energia dos fônons ópticos são característicos de cada material e de cada estrutura cristalina [5]. A curva de dispersão de fônons de um determinado sólido, calculada com base em propriedades dos átomos (massas específicas, potenciais...) e configurações periódicas do material (parâmetros de rede), mostra todas as frequências de vibração possíveis para cada posição na rede recíproca. Na Figura 8 pode-se observar a curva de dispersão de fônons para o germânio em estrutura diamante.

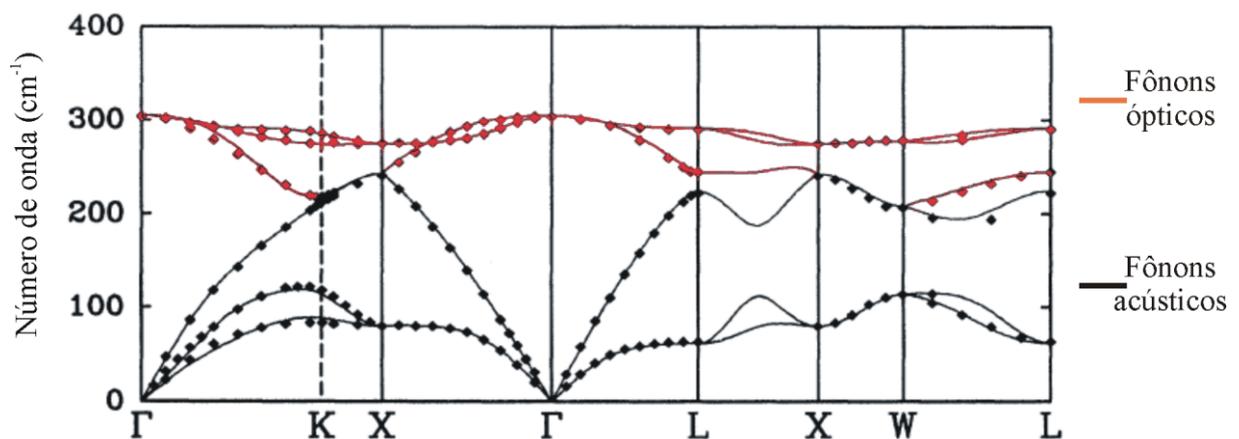


Figura 8. Curva de dispersão de fônons do germânio em estrutura tipo diamante [50].

Apesar dos vários modos vibracionais que aparecem na curva de dispersão, apenas alguns podem ser detectados nos experimentos de espectroscopia Raman. Isso acontece porque na interação da luz com as vibrações da rede há transferência de momento entre o fóton incidente e o fônon e, portanto, tanto a energia quanto o momento devem ser conservados. Tipicamente, o momento do fóton é pequeno e, conseqüentemente, o momento do fônon também será pequeno, limitando a interação ao centro da primeira Zona de Brillouin (posição Γ).

Como se pode notar na Figura 8 no centro da primeira Zona de Brillouin há apenas um modo vibracional óptico (triplamente degenerado) com frequência de 300 cm^{-1} . Este fato se justifica pela simetria da rede diamante e pela existência de um único tipo de

átomo na estrutura, o germânio. Assim, para sólidos volumétricos de germânio monocristalino em estrutura diamante, os fônons com deslocamento de 300 cm^{-1} são os únicos detectados em experimentos de espectroscopia Raman [51].

Um efeito interessante acontece, no entanto, quando a periodicidade da rede e, portanto, a invariância translacional é destruída pela presença de imperfeições ou pela redução nas dimensões da amostra. Nesse caso, os fônons ficam restritos a uma determinada região da estrutura; isso reduz a incerteza em sua localização o que implica em um aumento na incerteza de seu momento, levando à quebra da conservação do momento e à participação de outros fônons (próximos à posição Γ) no espalhamento Raman. Quando a relação de dispersão de fônons é negativa, ou seja, quando a posição relativa ao centro da primeira Zona de Brillouin corresponde a um valor máximo de número de onda, como é o caso dos fônons ópticos do germânio (Figura 8), na presença de uma forte localização a contribuição de fônons com menor número de onda resulta em uma linha espectral alargada e deslocada para menores energias [51].

Além da informação qualitativa que pode ser obtida pela simples observação da posição dos picos e da forma do espectro Raman, estudos analíticos desse espectro podem fornecer dados mais detalhados sobre a amostra. Especialmente, uma análise quantitativa da localização de fônons pode evidenciar uma ordem de longo alcance na estrutura cristalina, pela ausência de defeitos e imperfeições, ou fornecer estimativas de diâmetros de nanoestruturas com dimensões reduzidas.

Baseado no modelo proposto por Richter, Wang e Ley [52], com as funções de onda dos fônons parcialmente confinados em uma região do cristal, pode-se calcular o espectro Raman em primeira ordem através da equação

$$I(\omega) \cong \int \frac{e^{-\frac{q^2 L_f^2}{4}}}{[\omega - \omega(\mathbf{q})]^2 + (\frac{\Gamma_0}{2})^2} d^3 q, \quad (1)$$

onde \mathbf{q} é o vetor de onda do fônon, L_f o diâmetro da região de confinamento, $\omega(\mathbf{q})$ é a curva de dispersão de fônons e Γ_0 é a largura natural da linha espectral.

O gráfico da Figura 9 mostra o espectro Raman calculado na região das vibrações ópticas do germânio em estrutura diamante, considerando vários comprimentos de localização de fônons (L_f). Para valores de comprimento de localização de fônons maiores que 20 nm não há assimetria ou deslocamento significativo do pico, de forma que este pode ser considerado um limite de comprimento de localização para o germânio.

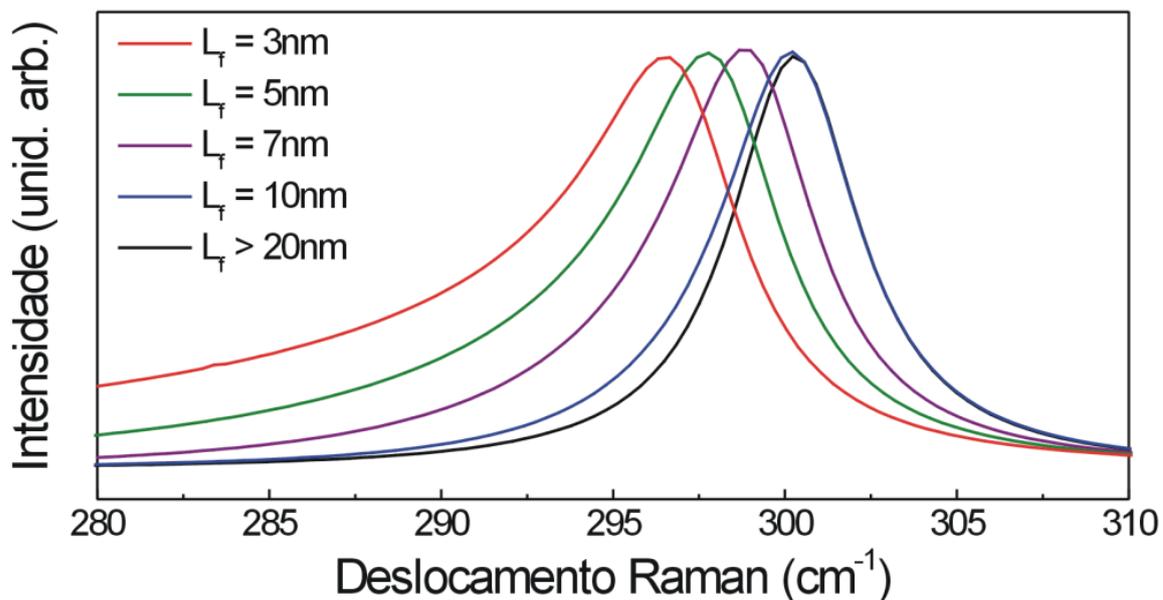


Figura 9. Espectro Raman teórico no intervalo das vibrações ópticas do germânio em estrutura diamante, calculado usando o modelo de correlação espacial com diferentes comprimentos de localização de fônons

Para os estudos quantitativos do espectro Raman dos nanofios de germânio desenvolvidos neste trabalho, quatro ou cinco nanofios crescidos com cada metal catalisador foram transferidos, por contato, para um substrato de quartzo. O laser utilizado como fonte de excitação foi focado em uma região com diâmetro inferior a 1 μm e a potência foi reduzida abaixo de 800 μW , prevenindo o aquecimento do nanofio. Os dados experimentais obtidos de cada nanofio foram, então, ajustados a curvas teóricas calculadas, fornecendo valores de localização de fônons ou a indicação de ordem de longo na rede cristalina, conforme o caso.

2.2.5 Difração de raios-x

A difração de raios-X (XRD, do inglês, X-Ray Diffraction) é uma técnica experimental que tem sido utilizada há muito tempo para investigar diversas propriedades relacionadas com a estrutura de sólidos, incluindo geometria e parâmetros de rede, orientações de cristais, direções preferenciais de crescimento, defeitos, entre outros [4]. Assim como a espectroscopia Raman, a difração de raios-X é uma técnica não destrutiva e não requer elaborados processos de preparação de amostras.

Para permitir a investigação da estrutura cristalina, a radiação incidente deve possuir comprimento de onda comparável com a distância interatômica. Os raios-X, mais especificamente um feixe monocromático e colimado dessa radiação com comprimento de onda típico entre 0,7 \AA e 2 \AA , são as ondas mais convenientes para este propósito, pois sua

interação com o cristal produz, além da refração, a difração do feixe incidente em certas condições específicas [4, 53].

O modelo que explica a posição dos feixes difratados em uma análise de raios-X, conhecido como lei de Bragg, afirma que esta difração ocorrerá quando as reflexões por planos cristalinos paralelos interferirem construtivamente, ou seja, quando

$$2 d \operatorname{sen}\theta = n \lambda \quad (2)$$

onde d é a distância entre planos cristalinos, θ o ângulo do feixe incidente, n um número inteiro e λ o comprimento de onda da radiação. Assim, para o experimento de raios-X o feixe incide na amostra em diferentes ângulos (pela rotação da própria amostra, por exemplo) e a intensidade do sinal difratado é medida em função do ângulo de difração [53].

Apesar da equação de Bragg determinar quais são os raios difratados possíveis para um dado sólido cristalino, as intensidades relativas das várias reflexões dependem de vários fatores, como o número, o tipo e a distribuição dos átomos na célula unitária do cristal. Para facilitar o estudo, padrões de difração são utilizados para identificar a fase cristalina da amostra e medir suas propriedades estruturais [54, 55, 56].

Neste trabalho os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um equipamento Shimadzu (XRD 6100, 40 kV, 30 mA) utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54\text{nm}$). As redes de nanofios foram analisadas nos substratos de crescimento, sem manipulação prévia das amostras. O intervalo de ângulos de Bragg explorado durante a análise foi de 20° a 60° (à taxa de $1^\circ/\text{min}$), que é o intervalo dos principais picos do germânio e do óxido de germânio.

2.3 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

As propriedades estruturais dos nanofios podem ser investigadas nos próprios substratos de crescimento, ou pela simples transferência das nanoestruturas para suportes adequados aos equipamentos de análise, como discutido acima. Para o estudo de qualquer propriedade eletrônica ou optoeletrônica, no entanto, é necessário construir dispositivos com os nanofios, ou com a rede de nanofios, estabelecendo contatos elétricos entre os nanofios e os equipamentos de medida. Da mesma forma, o uso dos nanofios em aplicações eletrônicas ou optoeletrônicas requer a fabricação dos respectivos dispositivos.

Assim, para dar continuidade ao desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, foram construídos dispositivos do tipo metal-semicondutor-metal (MSM), ou metal-nanofios

de germânio-metal, com duas arquiteturas distintas: dispositivos de um único nanofio e dispositivos de rede de nanofios.

2.3.1 Dispositivos de um único nanofio

Dispositivos eletrônicos que possuem como elemento semiconductor ativo um único nanofio são fundamentais para caracterização de propriedades elétricas básicas como resistividade e mobilidade de portadores, já que a determinação desses valores a partir de dados experimentais é dependente das dimensões da estrutura [46]. Essa arquitetura de dispositivo também apresenta características favoráveis a algumas aplicações eletrônicas específicas, como a construção de detectores de luz sensíveis à polarização [37]. Além disso, dispositivos de um único nanofio permitem diversos outros estudos, como o mecanismo de transporte de portadores, o comportamento dos contatos metal-semiconductor, entre outros.

Tendo em vista o tamanho reduzido dos nanofios, não é simples manipulá-los e nem é possível o estabelecimento manual de contatos elétricos. Assim, a fabricação de dispositivos de um único nanofio é realizada com o emprego de técnicas de foto-litografia convencionais [4], conforme o seguinte procedimento:

- a) O processo inicia com a transferência de nanofios, por contato, do substrato de crescimento para um substrato de silício com camada de óxido de silício ou um substrato de quartzo previamente limpos (o substrato isolante, ou com uma camada isolante, é fundamental para o funcionamento do dispositivo);
- b) Em seguida, espalha-se sobre o substrato com os nanofios uma camada de polímero fotossensível (Shipley 1805 ou AZ 5214), com o auxílio de um *spinner* para uma distribuição uniforme, e posiciona-se sobre esta camada já seca a máscara com o circuito desejado (Figura 10a);
- c) O polímero fotossensível é, então, sensibilizado através de sua exposição a uma lâmpada ultravioleta ($20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) por alguns segundos, e revelado, deixando uma imagem negativa do padrão no substrato;
- d) O próximo passo é a deposição de uma camada metálica sobre o substrato, por evaporação térmica ou por feixe de elétrons, com aproximadamente 100 nm de espessura, que servirá para estabelecer o contato elétrico com os nanofios;

- e) Por último remove-se o polímero fotossensível da imagem negativa (*lift off*), removendo junto o metal que se encontra nessa região, de maneira que no substrato fica impresso, com o metal depositado, o circuito desenhado na máscara.

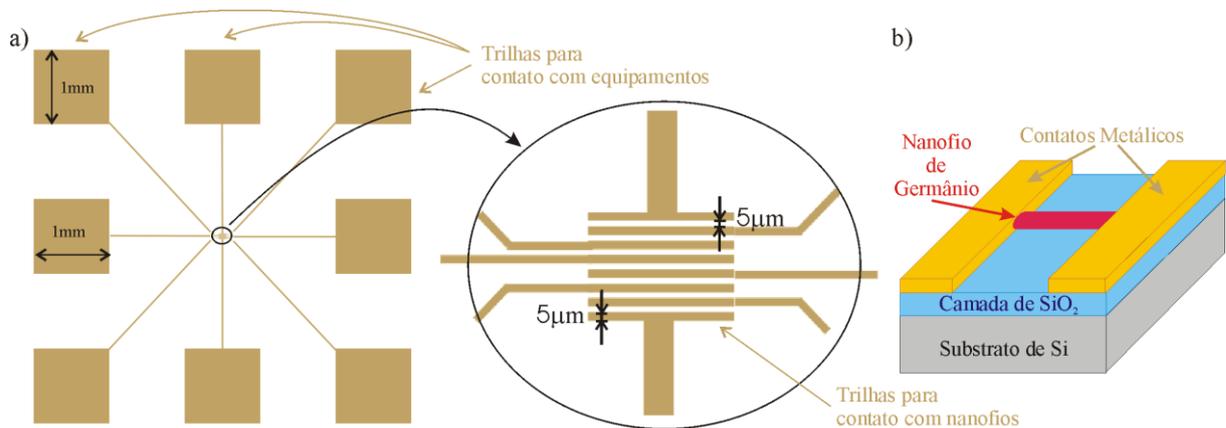


Figura 10. Dispositivos de um único fio: (a) Vista superior do dispositivo com diferentes ampliações; (b) Diagrama esquemático do dispositivo com vista lateral.

O diagrama esquemático de um dispositivo de um único nanofio típico está apresentado na Figura 10(b), destacando a presença de um nanofio entre dois contatos metálicos (MSM). O níquel foi utilizado como metal de contato nos dispositivos com esta arquitetura e sua evaporação foi realizada por feixe de elétrons.

2.3.2 Dispositivos de rede de nanofios

A principal finalidade da construção de dispositivo de rede de nanofios semicondutores são as aplicações práticas, em especial como sensores de gás ou luz [57, 58]. A arquitetura de rede favorece essas aplicações, uma vez que aumenta a área ativa do dispositivo, que passa a incluir um conjunto de nanofios, e melhora o seu tempo de resposta quando submetido à ação do fator de excitação.

Outras vantagens muito significativas dos dispositivos de rede de nanofios são a sua maior durabilidade, permitindo a realização de várias medidas sem a degradação do dispositivo, e a sua facilidade de construção. Essas vantagens incentivam o uso dos dispositivos de rede de nanofios na análise de algumas propriedades elétricas e optoeletrônicas das nanoestruturas, como o transporte de portadores de corrente, o comportamento de contatos metal-semicondutor e efeitos foto-eletrônicos, onde informações podem ser obtidas mesmo sem o uso de dispositivos de um único nanofio.

Para a fabricação de dispositivos de rede de nanofios basta realizar a evaporação direta uma camada metálica nos substratos de crescimento, com o uso de uma máscara de sombra, como as que estão apresentadas na Figura 11(a e b). Desta forma ficam estabelecidos contatos elétricos sobre a região coberta pelos nanofios, interligados pela própria rede de nanofios, como esquematiza a Figura 11(c). É importante ressaltar que, para este processo, os nanofios devem ser sintetizados em substratos isolantes ou com uma camada isolante, ou seja, em substratos de Si/SiO₂ ou quartzo.

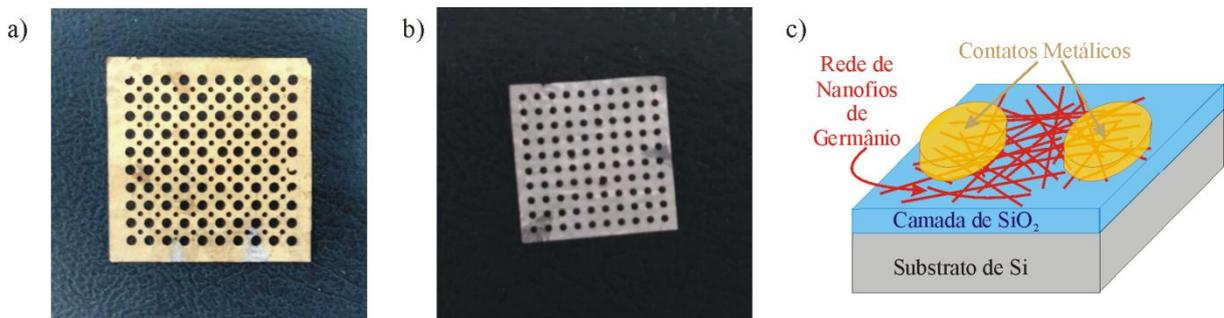


Figura 11. Dispositivos de rede de nanofios: (a) Máscara de sombra para contatos com diferentes diâmetros – 1mm e 0,5 mm; (b) Mascara de sombra para contatos de 0,5 mm; (c) Diagrama esquemático do dispositivo.

Qualquer metal pode ser utilizado como contato e, de fato, podem ser usados dois distintos metais, bastando para isso realizar a evaporação em duas etapas. Para este trabalho foram usados os metais níquel, titânio, ouro e prata, cada um em diferentes dispositivos, os dois primeiros evaporados por feixe de elétrons e os dois últimos depositados por evaporação térmica. Também foram construídos dispositivos com contatos de ouro sobre índio, ambos depositados por evaporação térmica em processos sequenciais.

2.4 CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

O estudo das propriedades elétricas dos nanofios de germânio, com base nos dispositivos descritos acima, envolveu a verificação do seu caráter semicondutor, a análise dos contatos metal-semicondutor, uma investigação sobre os mecanismos de transporte de portadores nas nanoestruturas e a observação e quantificação de efeitos fotoeletrônicos.

Alguns conceitos utilizados nesta parte da pesquisa, como a forma de dependência da resistência com a temperatura em semicondutores ou a definição de contatos ôhmicos, são de conhecimento geral e, portanto, não necessitam de uma discussão mais

detalhadas neste capítulo. Nestes casos uma breve explicação é fornecida no próprio capítulo que apresenta os resultados.

Outros conceitos, no entanto, como os relacionados aos contatos Schottky ou ao transporte de corrente em nanofios semicondutores, são bastante complexos. A análise dos resultados obtidos neste trabalho, relativos a estas caracterizações, requer uma discussão teórica mais aprofundada, cujos fundamentos serão fornecidos nos itens subsequentes.

2.4.1 Medidas elétricas, ópticas e optoeletrônicas

Antes de passar à discussão dos fundamentos teóricos que embasam a análise dos resultados relativos às caracterizações elétricas, serão apresentados os tipos de medida realizados e os equipamentos utilizados em cada uma delas.

Para a verificação do caráter semicondutor dos nanofios de germânio e para o estudo dos mecanismos de transporte presentes nos diferentes dispositivos, foram utilizadas medidas de tensão, corrente ou resistência em função da temperatura. O sistema usado nestas medidas, representado na Figura 12, foi composto por um eletrômetro (Keithley 6517) e/ou uma fonte de corrente/ voltagem (Keithley 2400), um criostato de ciclo fechado de hélio (Janis CCS 400H) trabalhando com pressões da ordem de 10^{-6} mbar, e um controlador de temperatura LakeShore 331.

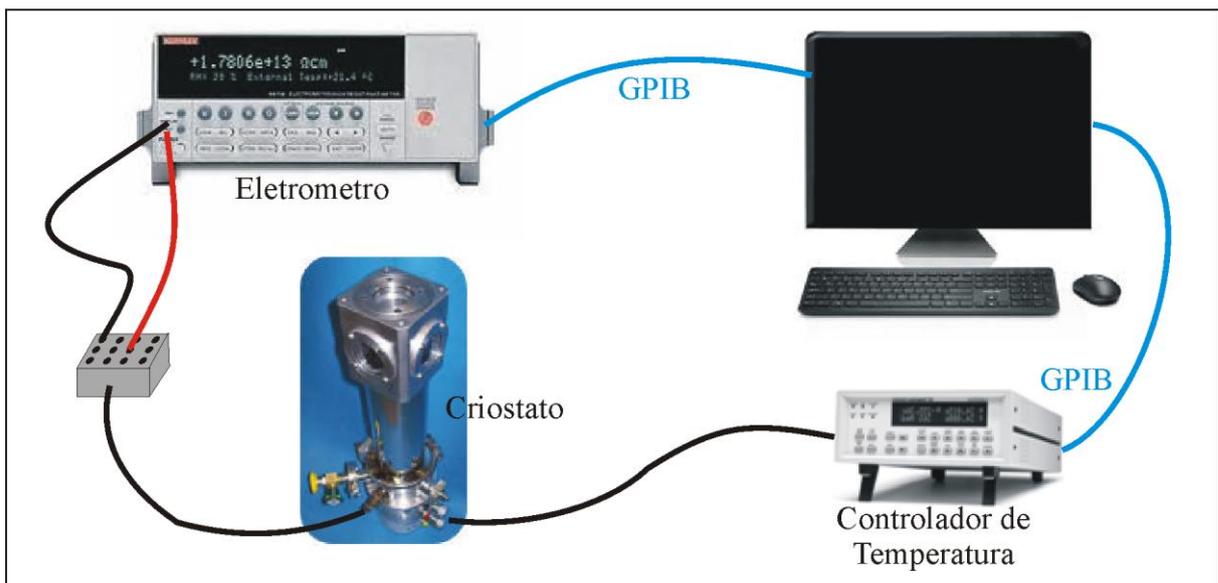


Figura 12. Sistema de medidas utilizado para caracterizações elétricas

Um sistema idêntico foi utilizado para as medidas de corrente em função da tensão aplicada, em diferentes temperaturas. Tais medidas serviram para a análise do comportamento do contato metal-nanofio e forneceram os dados necessários ao cálculo das alturas de barreira, por exemplo.

Tratando das caracterizações ópticas, que serviram como preparação para o estudo das aplicações optoeletrônicas dos nanofios de germânio, foram obtidos dados de absorção e transmissão de radiação eletromagnética pelas amostras com o uso de um equipamento Cary 5000 UV-Vis-NIR (sistema ultravioleta, visível e infravermelho próximo) fabricado pela Agilent, que opera na faixa entre 175 e 2700 nm. As medidas, mesmo as que forneceram dados de absorção, foram feitas no modo de transmissão, ou seja, com o feixe atravessando a amostra, e tiveram resolução espectral de 0,1 nm.

Passando à caracterização das propriedades optoeletrônicas dos dispositivos construídos com os nanofios de germânio, foram feitas medidas de foto-corrente e foto-voltagem resolvidas no tempo e também medidas de corrente em função da tensão aplicada com as amostras iluminadas por lasers de diferentes comprimentos de onda (488nm, 660nm e 980nm) e com diferentes intensidades de iluminação ($1\mu\text{W}$ a 10mW), em atmosfera ambiente. Os equipamentos usados foram: eletrômetro Keithley 6517; lasers OBIS (488nm e 660nm) e ThorLabs L980 (980nm) com potência controlada por computador/ filtros e confirmada, próximo à amostra, por medidor de potência ThorLabs PM200; e sistema óptico baseado em fibras ópticas. A Figura 13 ilustra o arranjo desses equipamentos para a realização das medidas.

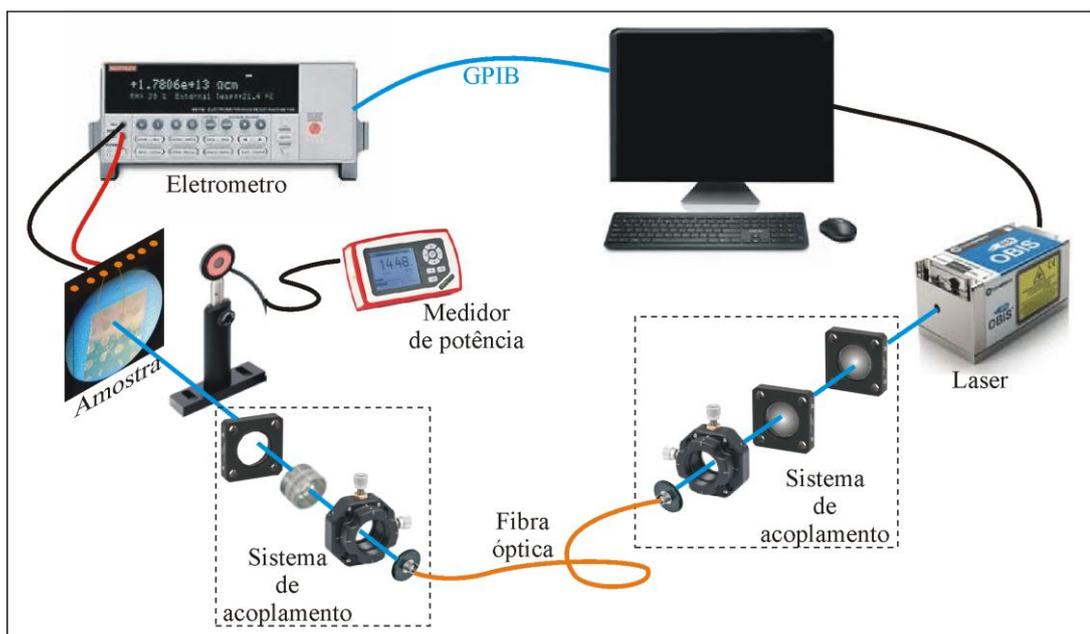


Figura 13 Sistema de medidas utilizado para caracterização optoeletrônica

Inicialmente, todos os lasers com diferentes comprimentos de onda foram acoplados em fibras ópticas multimodos com núcleo de $50\mu\text{m}$ e abertura numérica de 0,22. Para este acoplamento, lentes esféricas de foco 11mm com abertura numérica de 0,26 foram utilizadas em conjunto com um sistema micrométrico do tipo x-y-z de alta resolução. Foi obtida uma eficiência média de acoplamento de 90% para todos os lasers

Na outra extremidade da fibra, um sistema micrométrico x-y-z em conjunto com lentes, idêntico ao utilizado para focalização do laser na fibra, foi alinhado para colimação da luz laser. Para focalização do feixe de laser na amostra foi feito uso de uma lente do tipo *double* acromática com distância focal de 20 mm. Este tipo de lente reduz significativamente desvios no tamanho do diâmetro do laser focalizado devido a distorções causadas pela variação de comprimento de onda entre diferentes lasers mantendo, assim, um *spot* uniforme para todas as cores de lasers utilizados.

Tomando-se o tamanho da imagem inicial como sendo a altura do diâmetro do feixe oriundo da fibra ($50\mu\text{m}$), para encontrar o valor do diâmetro do laser na amostra bastou multiplicar este valor pelo resultado da amplificação induzida pela razão entre a lente de focalização e a de colimação após a fibra (20/11). Encontrou-se, assim, um *spot* médio de focalização, na amostra, igual a $91\mu\text{m}$. Sendo este valor de diâmetro inferior às dimensões de qualquer um dos dispositivos fabricados, garante-se que toda a luz incide sobre o dispositivo.

É importante mencionar que com o auxílio deste sistema óptico foi possível trocar entre diferentes lasers de maneira direta e eficiente, mantendo sempre a focalização em um único ponto com o mesmo diâmetro e mesma potência, permitindo assim uma comparação direta na influência da cor de excitação na resposta de foto-corrente/ foto-voltagem das amostras.

Por fim, os efeitos da superfície na foto-resposta dos dispositivos de nanofios de germânio foram avaliados através de medidas de foto-corrente resolvida no tempo, empreendidas em um sistema similar ao das caracterizações optoeletrônicas. Para a alteração da atmosfera, no entanto, as amostras foram colocadas em um criostato de circuito fechado de hélio (Janis CCS100/204): nas medidas em atmosfera ambiente o criostato permaneceu aberto e nas medidas em vácuo operou com pressões da ordem de 10^{-5} mbar.

2.4.2 Contatos Metal-Semicondutor

Como já mencionado anteriormente, para investigar as propriedades elétricas dos nanofios semicondutores ou para utilizá-los em aplicações eletrônicas ou optoeletrônicas

é necessário construir um dispositivo e inseri-lo em um circuito. As conexões desse circuito, tanto internas (na fabricação do dispositivo) quanto com componentes externos (instrumentos de medida, por exemplo) são feitas a partir de contatos metálicos. Desta forma, todas as medidas de caracterização elétrica envolvem a compreensão do comportamento dos contatos metal-semicondutor.

Os contatos metal-semicondutor podem ser de dois tipos básicos, dependendo das funções trabalho dos metais (ϕ_m), que indicam a quantidade de energia necessária para remover um elétron superficial, tornando-o livre, e das eletroafinidades (χ) dos semicondutores, que representam a diferença de energia entre um elétron livre e outro localizado no fundo da banda de condução.

Em um semicondutor do tipo n, por exemplo [59]:

- quando a função trabalho do metal é menor que a eletroafinidade do semicondutor não há formação de barreira de potencial na interface, a resistência do contato não é significativa e o contato apresenta comportamento **ôhmico**;
- quando a eletroafinidade do semicondutor tipo n é significativamente menor do que a função trabalho do metal surge uma barreira de potencial na interface e o contato apresenta comportamento **retificador**, também chamado de contato Schottky [59].

Para o semicondutor do tipo p as relações são invertidas, ou seja, quando a função trabalho do metal é menor que a eletroafinidade do semicondutor o contato é retificador e quando a eletroafinidade do semicondutor é menor do que a função trabalho do metal o contato é ôhmico [59].

Tendo em vista que o comportamento ôhmico é bastante conhecido, com relações lineares de dependência entre tensão e corrente e com resistência de contato não significativa, será dada ênfase à discussão do comportamento dos contatos Schottky.

2.4.2.1 Contatos Schottky

A formação da barreira de potencial no contato Schottky ocorre pela redistribuição de cargas entre o metal e o semicondutor para equiparação dos níveis de Fermi na interface. No momento em que há união de materiais diferentes, para que se estabeleça uma situação de equilíbrio há movimentação de carga; essa movimentação cria uma região de depleção no semicondutor e produz um campo elétrico na junção, que provoca, por sua vez, o

encurvamento das bandas de energia nessa região. No caso de um semicondutor tipo n em contato com um metal com o qual forma uma barreira de potencial, há transferência de elétrons do semicondutor para o metal. A Figura 14 ilustra esta situação, primeiro com os materiais separados (Figura 14a) e depois com o estabelecimento do contato (Figura 14b), mostrando o efeito nas bandas de energia.

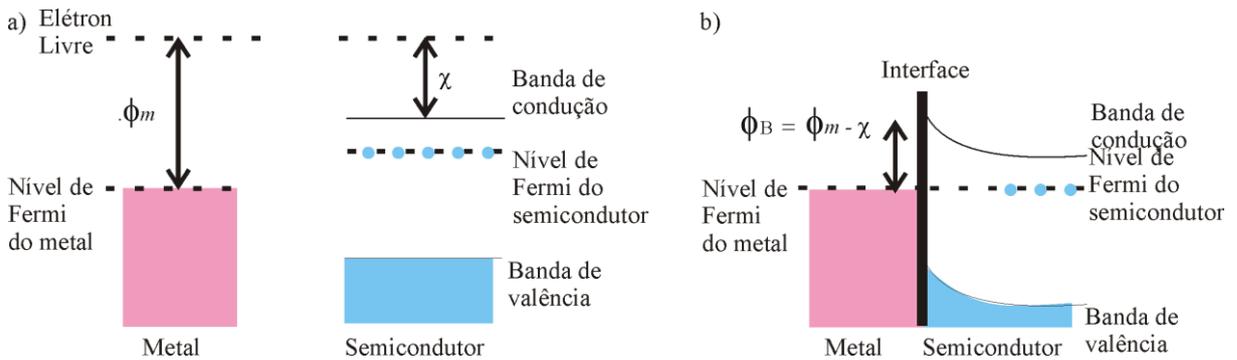


Figura 14. Diagrama de bandas de energia no contato metal-semicondutor: (a) com os materiais separados e (b) com os materiais em contato.

Como se pode observar na Figura 14(b), a altura da barreira de potencial (ϕ_B) que se forma na interface entre o metal e o semicondutor do tipo n é calculada, teoricamente, pela expressão [60]

$$\phi_B = \phi_m - \chi \quad (3)$$

Para o semicondutor do tipo p o cálculo leva em consideração o *gap* de energia (E_g) do material e é realizado através da equação [60]

$$\phi_B = E_g - \phi_m + \chi \quad (4)$$

Em muitos casos os resultados experimentais não confirmam estas expressões, pois os estados energéticos das superfícies dos materiais influenciam de maneira significativa o valor da barreira [46]. Alguns modelos já foram desenvolvidos para explicar essas variações e se ajustam de forma mais ou menos adequada a cada material [60]. No caso do germânio, estudos já mostraram que os estados de superfície levam a um encurvamento das bandas de energia nessa região e, conseqüentemente, influenciam no comportamento do contato metal-semicondutor, fazendo com que o valor da altura de barreira torne-se praticamente independente da função trabalho do metal [61].

Uma forma de obter valores experimentais de altura de barreira é através do estudo das curvas de corrente em função da tensão aplicada em um dispositivo. Schottky [62] e Mott [63] mostraram, de forma independente, que a corrente em um contato retificador

poderia ser explicada supondo que os elétrons passam sobre uma barreira de potencial através de processos de emissão termicamente estimulada. Segundo esse modelo, a relação entre tensão e a corrente em um contato Schottky é dada por [60]

$$I = A A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (5)$$

onde A é a área de contato, A^* a constante de Richardson e as demais constantes possuem seus significados habituais.

Como muitos dispositivos reais apresentam comportamento retificador nos dois contatos metal-semicondutor, foi necessário o desenvolvimento de uma teoria que permitisse a análise dos dados experimentais obtidos desses dispositivos [64, 65], conhecida como modelo Schottky *back-to-back* (dois diodos em série). Segundo esse modelo, a corrente que passa por cada contato é expressa, respectivamente, por [65]

$$I_1 = A A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B1}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV_1}{kT}\right) - 1 \right] \quad (6)$$

e

$$I_2 = -A A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B2}}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (7)$$

Tendo em vista que em um dispositivo do tipo metal-semicondutor-metal os contatos estarão em série, $I = I_1 = I_2$ e $V = V_1 + V_2$. Assim, após uma série de manipulações matemáticas verifica-se que

$$I = \frac{2 A A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B1}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{e\phi_{B2}}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eV}{2kT}\right)}{\exp\left(-\frac{e\phi_{B2}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{e\phi_{B1}}{kT}\right) \exp\left(\frac{eV}{2kT}\right)} \quad (8)$$

Como os dispositivos não são ideais, efeitos de força-imagem afetam os contatos e existe uma dependência da altura de barreira com a tensão aplicada [59], de forma que o valor da altura de barreira é dado por

$$\phi_B = \phi_{B0} \pm V \left(\frac{1}{n} - 1 \right), \quad (9)$$

com n sendo o fator de idealidade. Supondo as resistências de contato semelhantes e, portanto, $V_1 = V_2 = V/2$ e aplicando essa informação e a equação (9) em (8), chega-se à expressão da relação entre corrente e tensão aplicada em um dispositivo com dois contatos Schottky:

$$I = \frac{2 A A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B01}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{e\phi_{B02}}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eV}{2kT}\right)}{\exp\left(-\frac{e\phi_{B02}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV}{2nkT}\right) + \exp\left(-\frac{e\phi_{B01}}{kT}\right) \exp\left(\frac{eV}{2nkT}\right)}. \quad (10)$$

Assim, sabendo que a constante de Richardson para um semiconductor (A_S) pode ser obtida pela relação $A_S = A \cdot m_0 / m^*$ (com m_0 sendo a massa do elétron livre e m^* a massa efetiva do elétron no semiconductor) e estabelecendo valores para a área de contato, é possível utilizar a equação (10) para obter os valores das alturas de barreira (ϕ_{B1} e ϕ_{B2}) e do fator de idealidade (n) para cada temperatura, pelo ajuste de dados experimentais de curvas de corrente em função da tensão aplicada.

2.4.3 Mecanismos de Transporte

Muitas das propriedades eletrônicas de cristais reais, especialmente semicondutores, dependem ou são afetadas pela presença de imperfeições [66], que interrompem de alguma forma a periodicidade da rede cristalina. No volume do semiconductor as imperfeições podem ter várias causas: vacâncias, átomos intersticiais, deslocamentos, átomos de impurezas, etc. A superfície do semiconductor também possui um conjunto de imperfeições, já que seus átomos apresentam apenas parte dos vizinhos habituais, e representa, por si só, um local de interrupção das propriedades periódicas do cristal.

Quando a periodicidade da rede cristalina é interrompida, novos níveis de energia tornam-se possíveis na região do cristal próxima à imperfeição. Alguns desses níveis possuem funções de onda com extensão finita no espaço e decaimento exponencial, por isso, são chamados de estados localizados [67]. Os níveis de energia localizados frequentemente encontram-se entre a banda de valência e a de condução, ou seja, no *gap* de energia do semiconductor [66]. A Figura 15 ilustra a diferença entre a densidade de estados em função da configuração de bandas de energia para um cristal perfeito (ideal) e para um semiconductor com imperfeições (real) [67].

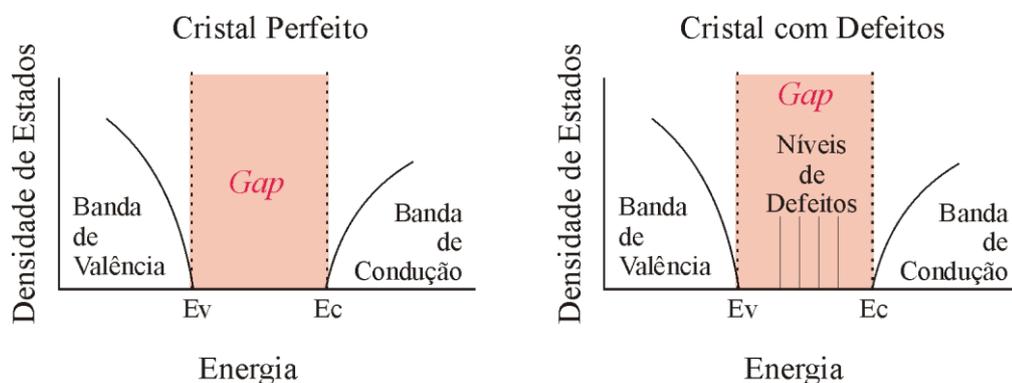


Figura 15. Diagrama esquemático da natureza dos estados eletrônicos em sólidos: à esquerda – para um cristal perfeito; à direita – para um cristal com imperfeições.

O transporte eletrônico em sistemas que apresentam algum grau de desordem é bastante complexo e envolve o “voo livre”, o espalhamento, a captura de portadores em estados localizados e o escape dos portadores a partir desses estados [67]. Uma imagem esquematizando esses processos está apresentada na Figura 16(a).

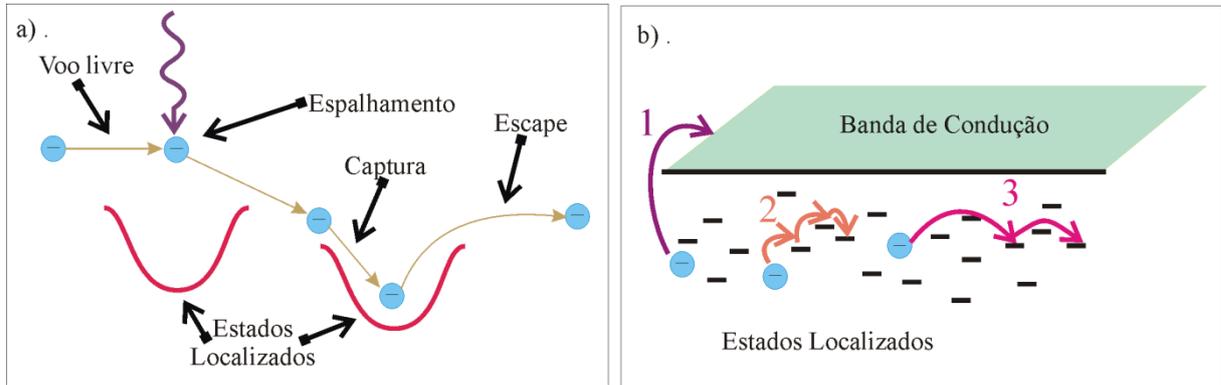


Figura 16. Transporte de carga em sistemas com desordem: (a) diagrama esquemático dos processos que estão envolvidos no transporte; (b) mecanismos de transporte – (1) ativação térmica, (2) *hopping* para vizinho próximo, (3) *hopping* de alcance variável.

Estes diferentes processos estão incluídos em três importantes mecanismos de condução que ocorrem em sistemas com desordem, como ilustrado na Figura 16(b): (1) ativação térmica, (2) *hopping* para vizinho próximo (NNH, do inglês, *nearest-neighbor hopping*) e (3) *hopping* de alcance variável (VRH, do inglês, *variable-range hopping*).

Na ativação térmica os portadores de corrente (elétrons ou buracos) são excitados por fônons para suas respectivas bandas de mobilidade – condução ou valência – e o comportamento térmico da resistência é descrito pela equação

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right), \quad (11)$$

onde R_0 está relacionado com a mobilidade do portador nas bandas de energia do semiconductor e T_0 com o valor da energia de ativação entre o estado de energia localizado e a banda [67, 68]. Vale destacar que, para este mecanismo, a relação exponencial entre resistência e temperatura tem expoente $1/T$.

Para os dois processos de *hopping* a principal característica é o “salto” do portador (elétron ou buraco) entre os níveis localizados, de um estado ocupado para um estado livre [69]. Um aspecto importante da condutividade por *hopping* é que se assume que praticamente todos os estados possuem energias diferentes, ou seja, que estados com a mesma energia estão localizados a uma distância infinita um do outro; isso implica que o “salto” do portador é sempre acompanhado da emissão ou absorção de um fônon [69].

Desta forma, a condutividade (ou resistência), nos processos de *hopping* está diretamente relacionada com a probabilidade de “salto” do portador, que envolve a análise de alguns fatores: o comprimento de localização (α^{-1}), associado à função de onda do estado localizado; a densidade e distribuição de estados (localizados) próximos ao nível de Fermi (N); a distância espacial média entre os estados de energia localizados (r); e a existência de maior ou menor quantidade de estados localizados ocupados e livres. Para cada mecanismo de *hopping* estes fatores influenciam de maneira distinta no cálculo da resistência, mas a expressão utilizada para a análise é sempre a mesma, dada por

$$P \propto \left(-2\alpha r - \frac{\Delta E}{kT} \right). \quad (12)$$

A forma mais simples de *hopping* é o NNH, que pode ser descrito como a transição entre um nível de energia localizado e o estado de energia localizado espacialmente mais próximo dele. Uma condição necessária para a ocorrência desse processo é a existência de um grande número de estados localizados, com uma parte significativa deles (vizinhos) desocupados. Um exemplo importante de situação em que o NNH explica o mecanismo de condução é o dos semicondutores dopados [67, 68, 69].

Como a transição ocorre entre estados espacialmente próximos, o valor de r na expressão (12) deve ser minimizado, restando o termo $(-\Delta E/kT)$. Com isso, o NNH também pode ser considerado um processo de excitação por temperatura e a dependência da resistência com a temperatura se dá, como no caso da ativação térmica, por uma relação exponencial, com expoente $1/T$, semelhante à equação (11) [67, 68, 69]. A diferença entre os dois processos é que, para o NNH, o valor de R_0 possui uma relação com o espectro de fônons, com a distância (espacial) média entre os níveis de energia localizados, com a densidade de estados no nível de Fermi e com o comprimento de localização da função de onda dos estados localizados. O valor de T_0 também tem significado diferente, e no NNH representa a separação média entre as energias de dois níveis localizados.

Quando a desordem do semicondutor não é tão forte e/ou em temperaturas reduzidas, onde existem poucos estados localizados de energia vazios, o transporte de cargas passa a ocorrer por VRH. Nesse mecanismo o portador não “salta” para o nível localizado mais próximo espacialmente, mas sim para um nível bastante próximo em energia, mesmo que espacialmente mais distante. A distância espacial do “salto” depende da temperatura, já que esta determina a quantidade de estados preenchidos e, portanto, a distância entre níveis com energias próximas – por isso o nome *hopping* de alcance variável [67, 69, 70].

Neste mecanismo a probabilidade de “salto” entre os níveis localizados leva em consideração que quanto mais longe o portador “saltar” menor será a barreira de energia a ser superada, mas que a distância de “salto” está restrita à região de superposição entre as funções de onda dos estados localizados. Assim, a probabilidade de “salto” será máxima quando todo o lado direito da expressão (12), em módulo, for mínimo [67, 70].

Como a separação média entre estados de energia (ΔE) próximos ao nível de Fermi, considerando uma distribuição uniforme nessa região e um sistema tridimensional, é dada por $\Delta E = 3/(4\pi r^3 N)$, e sabendo que um valor mínimo pode ser obtido derivando uma expressão e igualando-a a zero, fazendo

$$\frac{d}{dr} \left(-2\alpha r - \frac{3}{4\pi r^3 N k T} \right) = 0, \quad (13)$$

encontra-se uma equação que fornece o valor para a distância ótima de “salto” (R_{hopping}):

$$R_{\text{hopping}} = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N k T} \right)^{1/4}. \quad (14)$$

Esta expressão, que possui como expoente da temperatura o valor 1/4, leva a uma relação entre temperatura e resistência com o mesmo expoente, dada por

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T^{1/4}}\right). \quad (15)$$

Para o cálculo do R_{hopping} para uma determinada temperatura através dos dados experimentais, utiliza-se o valor de T_0 obtido pelo ajuste dos dados à equação (15). A expressão que relaciona as duas grandezas é

$$R_{\text{hopping}} = \left(\frac{\beta}{k N T_0} \right)^{1/3} \left(\frac{9}{8\pi\beta T} \right)^{1/4}, \quad (16)$$

sendo considerado para a constante adimensional β o valor 5,7 [71].

Tendo em vista que expoente da temperatura (1/4) surgiu pela derivação do termo r^{-3} da expressão de ΔE que considerou, por sua vez, um sistema tridimensional, esse expoente será diferente para sistemas de menores dimensionalidades. Em sistemas bidimensionais o expoente da temperatura na expressão da resistência será 1/3, e para sistemas unidimensionais 1/2. Assim, a expressão (15) pode ser generalizada para sistemas de distintas dimensionalidades como

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T^{1/(d+1)}}\right), \quad (17)$$

com d sendo a dimensionalidade do sistema [69].

Ainda que os três mecanismos de transporte sejam bem diferentes e promovam a condutividade de formas bastante distintas, a identificação do mecanismo responsável pela resistência em dispositivos reais não é tarefa simples. Uma forma de explorar esta questão é

investigar o expoente da temperatura, na expressão resistência, o que permite separar os mecanismos que envolvem a ativação térmica (expoente $1/T$) do mecanismo VRH [expoente $1/T^{1/(d+1)}$] e, no caso do VRH, ainda confirmar a dimensionalidade do sistema.

2.4.4 Efeitos foto-eletrônicos

Fenômenos físicos que envolvem a criação de portadores livres (elétrons e/ou buracos) pela absorção de luz em um semicondutor são chamados de efeitos foto-eletrônicos [66]. São exemplos importantes de efeitos foto-eletrônicos a fotocondutividade, definida como sendo o aumento da condutividade de um material sob iluminação [66], e a foto-voltagem, que é a conversão da radiação eletromagnética em energia elétrica [60]. Esses efeitos são responsáveis pelo funcionamento de diversos dispositivos e equipamentos práticos como detectores de luz (sensores), emissores de luz (lasers e LEDs) e conversores de energia (células solares).

2.4.4.1 Fotocondutividade

Na fotocondutividade, dois fatores distintos podem ser responsáveis pelo aumento da corrente na presença de luz: alteração na mobilidade dos portadores e/ou variação na densidade de portadores (Δn) [66].

A modificação na mobilidade dos portadores de corrente por foto-excitação pode ocorrer por três distintos processos: pela remoção da carga de um centro de impureza que domina o espalhamento dos portadores de corrente, pela excitação de um portador de uma banda de mobilidade para uma banda de mobilidade mais elevada; ou pela redução da altura de barreira para um portador livre em um material não homogêneo. Na maioria dos materiais atuais, qualquer um desses processos produz uma alteração na condutividade muito menor do que a que é gerada pela mudança na densidade de portadores, de forma que a magnitude da fotocondutividade para uma dada intensidade de excitação é determinada por Δn [66].

Em um semicondutor degenerado a variação na densidade de portadores devida à foto-excitação é, geralmente, muito menor que a densidade de portadores inicial, e o efeito dos fótons incidentes pode ser considerado uma pequena perturbação. Em um isolante ou em um semicondutor não degenerado, no entanto, os valores de Δn tornam-se comparáveis ou maiores que a densidade de portadores de equilíbrio, o que leva a uma alteração considerável da condutividade [72].

Existem dois processos para a variação da densidade de portadores, ilustrados na Figura 15, que podem ser observados em semicondutores não degenerados [72]:

- a fotocondutividade intrínseca (Figura 17a), que envolve a absorção de fótons com energias maiores que o *gap* do semicondutor, gerando pares elétron-buraco excedentes;
- a fotocondutividade extrínseca (Figura 17b), na qual portadores (elétrons ou buracos) são excitados de níveis de energia localizados para uma banda de mobilidade (de condução ou valência, respectivamente) pela absorção de fótons com energia igual ou maior que a energia de ativação do estado localizado [72].

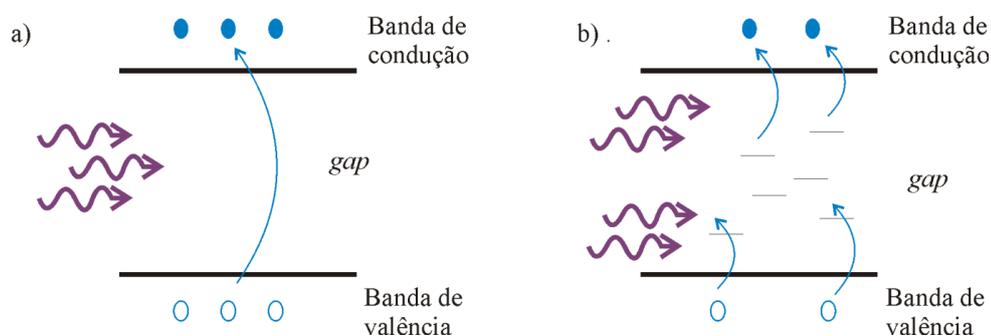


Figura 17. Diagrama esquemático da variação na densidade de estados na fotocondutividade: (a) fotocondutividade intrínseca; (b) fotocondutividade extrínseca.

A variação na densidade de portadores, em uma condição de equilíbrio, pode ser descrita pelo produto entre a taxa de geração de portadores, relacionada com a intensidade de excitação (f), e o tempo de vida médio dos portadores (τ), na forma [66]

$$\Delta n = f \tau_n. \quad (18)$$

Desta relação, duas situações de interesse podem ser destacadas. A primeira, também conhecida como fotocondutividade normal, é aquela em que o tempo de vida, ou tempo para que o portador retorne a um estado não excitado, é constante e depende apenas da condutividade inicial do material. Esta situação ocorre quando a variação da densidade de portadores é muito menor que a densidade de portadores inicial, de forma que o tempo de vida não é afetado pela foto-excitação. Neste caso, Δn varia linearmente conforme o aumento da intensidade de excitação, caracterizando o comportamento “tipo semicondutor” [66].

Na segunda situação, uma mudança na intensidade de excitação também afeta o tempo de vida médio dos portadores, por meio da alteração nos mecanismos de recombinação. Isso ocorre quando a variação da densidade de portadores é maior que densidade de portadores inicial, caracterizando o comportamento “tipo isolante”. Neste caso o

tempo de vida médio dos portadores varia inversamente com a raiz quadrada da intensidade de excitação, de forma que a fotocondutividade varia com a raiz quadrada de f [66].

Estas duas situações tratam especificamente da fotocondutividade intrínseca. A existência de níveis relacionados a imperfeições e, portanto, a existência de fotocondutividade extrínseca, pode tornar os tempos de vida de elétrons e buracos desiguais ou afetar de outras maneiras os tempos de vida. Com isso a relação de dependência entre Δn e f também é afetada e portanto, a dependência entre fotocondutividade e intensidade de excitação pode assumir expoentes diferentes de 1 (linearidade) ou 0,5 (raiz quadrada).

Experimentalmente, a avaliação da dependência da fotocondutividade com a intensidade de excitação, no caso a potência do laser incidente pode, portanto, fornecer informações sobre o tipo de fotocondutividade dominante, intrínseca ou extrínseca, o que permite verificar ou confirmar a presença/ ausência de imperfeições na nanoestrutura.

Tratando dos dispositivos fotocondutores, seu desempenho é medido através do ganho de fotocondutividade, definido como sendo o número de portadores de carga que passa entre os contatos metálicos por unidade de tempo, para cada fóton absorvido por unidade de tempo [60, 73]. O ganho da fotocondutividade (G) também pode ser expresso em termo da foto-corrente observada (I_f) e da potência de iluminação incidente (P), pela expressão [37]

$$G = \frac{hvI_f}{\eta e P}, \quad (19)$$

onde hv é a energia do fóton incidente, η é a eficiência quântica (assumida como tendo valor 1, por simplicidade) e e a carga do elétron.

De um ponto de vista microscópico o ganho pode ser expresso como a relação entre o tempo de vida dos portadores e o tempo de trânsito do portador entre os eletrodos. Por esta forma de descrição do ganho é possível perceber que ele depende tanto de propriedades do material, como o tempo de vida dos portadores e a mobilidade, quanto de características do dispositivo, como a tensão aplicada ou o espaçamento entre eletrodos. Assim, para obter um fotocondutor com melhor performance busca-se um material com alta mobilidade (como é o caso do germânio) e grande tempo de vida de portadores e um dispositivo com o menor espaçamento entre eletrodos, o que pode ser obtido com o uso de nanofios.

2.4.4.2 Foto-voltagem

Quando a foto-excitação cria portadores livres nas vizinhanças de uma barreira de potencial presente em um material ou dispositivo, surge a oportunidade para a ocorrência

do efeito fotovoltaico [66]. Como necessita da presença de uma barreira de potencial, o efeito fotovoltaico ocorre em dispositivos do tipo fotodiodos, incluindo os diodos Schottky.

Todo fotodiodo possui uma região de depleção na interface dos diferentes materiais, sejam estes representados por uma junção $p-n$ ou um contato metal semicondutor do tipo Schottky. Nessa região, a movimentação de cargas que leva ao equilíbrio dos níveis de Fermi gera um campo elétrico. Quando a absorção de fótons cria pares elétron-buraco ou portadores livres excitados a partir de níveis de energia localizados no semicondutor, na região de depleção, o campo elétrico “empurra” esses portadores, separando-os e gerando: uma diferença de potencial, no caso do sistema estar configurado como um circuito aberto; ou uma corrente, no caso da configuração em curto circuito [66, 72].

Os parâmetros que avaliam o desempenho de um dispositivo fotovoltaico são, entre outros, os próprios valores que podem ser obtidos para a tensão de circuito aberto (V_{OC}) e para a corrente de curto-circuito (I_{cc}). Em relação aos usuais dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir de junções $p-n$, os dispositivos fabricados a partir de contatos Schottky conseguem produzir maiores correntes de curto-circuito, porém acabam apresentando uma menor eficiência de conversão de energia devido aos baixos valores de tensão de circuito aberto alcançados.

A possibilidade de aprimoramento das características dos dispositivos fotovoltaicos baseados em barreiras Schottky, aliada às vantagens apresentadas por esse tipo de dispositivo – baixo custo, estrutura simples, fácil fabricação e baixa temperatura de processamento, tornam os fotodiodos Schottky uma abordagem atrativa e viável para a fabricação de módulos de geração de energia [72].

3. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste capítulo serão especificadas e discutidas as condições de síntese com o uso do método vapor-líquido-sólido (VLS) – formação das nanopartículas, temperatura de crescimento, etc. – para cada um dos diferentes catalisadores investigados. Serão também apresentados os resultados obtidos em relação às nanopartículas de cada metal e à caracterização estrutural e morfológica dos nanofios de germânio produzidos.

O primeiro metal utilizado como catalisador foi o ouro. Sendo a semente mais comum na realização de sínteses de semicondutores por VLS, com vasta literatura relativa ao crescimento de nanofios de germânio [9, 12, 14, 16, 21 - 24], serviu como ponto de partida para as configurações do processo e como base de referência para a comparação entre os nanofios obtidos com os demais metais.

Além do ouro foram pesquisados como possíveis catalisadores a prata, o cobre, o índio e o níquel. Estes materiais apresentam diagramas de fase binários com o germânio bastante distintos, permitindo uma visão geral sobre a influência de propriedades do metal nas condições de síntese e em características dos nanofios gerados. Os quatro metais escolhidos também possuem outras propriedades bem diferentes entre si, como distintos coeficientes de difusão no germânio [1], o que poderia influenciar a composição dos nanofios, ou diferentes possíveis níveis eletrônicos enquanto impurezas no germânio [60], o que deu margem ao estudo comparativo de propriedades de transporte eletrônico abordado no Capítulo 4.

3.1 CATALISADOR OURO

A fase preparatória para a síntese dos nanofios é a produção de nanopartículas do catalisador metálico, neste caso o ouro, realizada pelo tratamento térmico de um filme fino do metal depositado, por evaporação térmica em alto vácuo (pressão $< 10^{-5}$ mbar), sobre um substrato de Si (Silicon Sense tipo n), Si/SiO₂ (espessura do óxido 500 nm), ou Quartzo previamente limpo (solução de HF em água, 1:20, 3 min). Partindo de dados obtidos em estudos anteriores [20] foram adotadas as seguintes configurações:

- Espessura do filme metálico: 20 Å
- Temperatura: 600 °C
- Pressão: 10^{-2} mbar
- Duração: 30 min

Conforme esperado foram obtidas nanopartículas de ouro em alta densidade, com uma distribuição uniforme sobre todo o substrato e com diâmetros inferiores à 100 nm, propícias à síntese dos nanofios. Uma imagem destas nanopartículas, obtida por microscópio eletrônico de varredura, encontra-se na Figura 18(a).

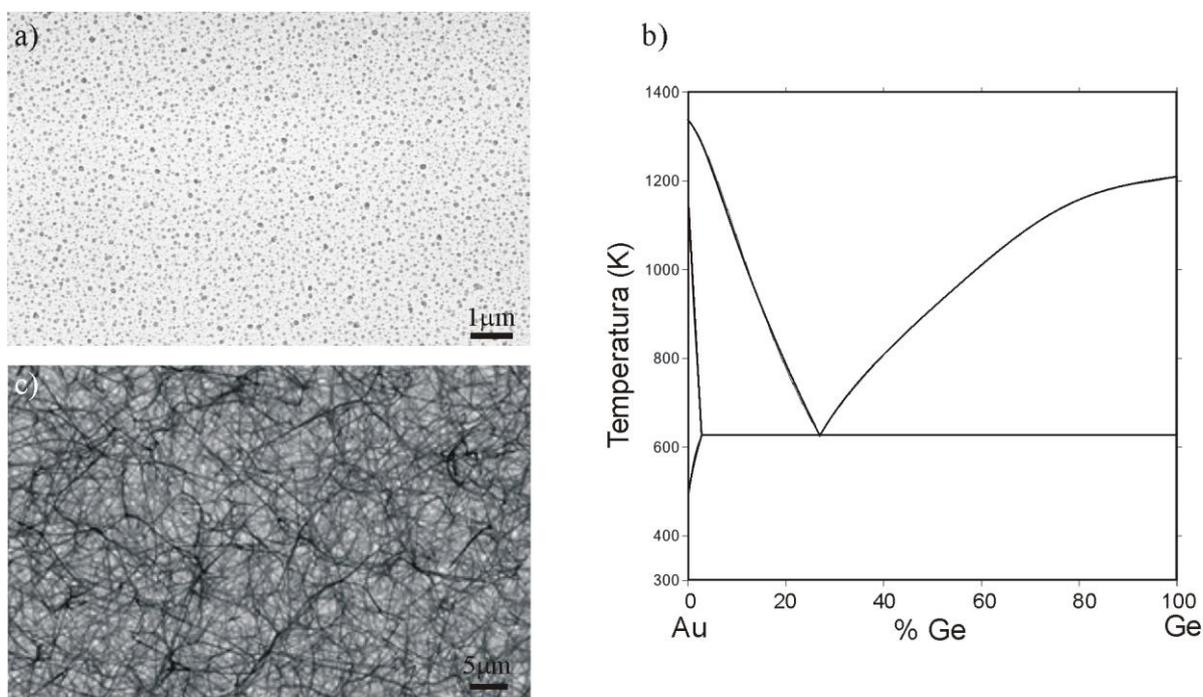


Figura 18. Síntese de nanofios de germânio utilizando ouro como catalisador: (a) Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura das nanopartículas de ouro produzidas por tratamento térmico de filme fino do metal; (b) Diagrama de fases binário do sistema Au-Ge (Fonte: MTDATA – *Phase Diagram Software, National Physical Laboratory*); (c) Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura dos nanofios de germânio sintetizados utilizando ouro como catalisador.

Para definir os parâmetros de síntese dos nanofios de germânio com o uso das sementes de ouro levou-se em consideração tanto o diagrama de fases binário do sistema ouro-germânio, apresentado na Figura 18(b), como as informações fornecidas por estudos anteriores [20].

Assim sendo, e seguindo o procedimento descrito no Capítulo 2, o substrato de crescimento foi posicionado no tubinho de alumina a uma distância aproximada de 17 cm do pó de germânio. Com isso, durante o processo de síntese o substrato com as nanopartículas de ouro ficou submetido à temperatura de aproximadamente 600 °C (ou ~873 K), que está acima da temperatura eutética da liga, favorecendo a adsorção do germânio pelo ouro e o desenvolvimento dos nanofios.

Os substratos retirados do forno após a síntese apresentaram uma região recoberta com alta densidade de nanofios, como se pode observar na Figura 18(c). Os

diâmetros dos nanofios foram compatíveis com os diâmetros das nanopartículas de ouro, como esperado para o método VLS utilizado para crescimento [4].

A análise da composição dos nanofios realizada com o uso das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman indicou que os mesmos são formados por germânio em forma cristalina. De maneira mais específica, o padrão de XRD (exibido na Figura 19a) evidenciou a presença dos picos relativos aos planos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante, em concordância com o cartão de difração PDF 4-545 [54]. Em concordância, no espectro Raman obtido da rede de nanofios, mostrado na Figura 19(b), pode-se observar claramente um pico centrado em 300 cm^{-1} , atribuído aos fônons ópticos do germânio em estrutura diamante [74].

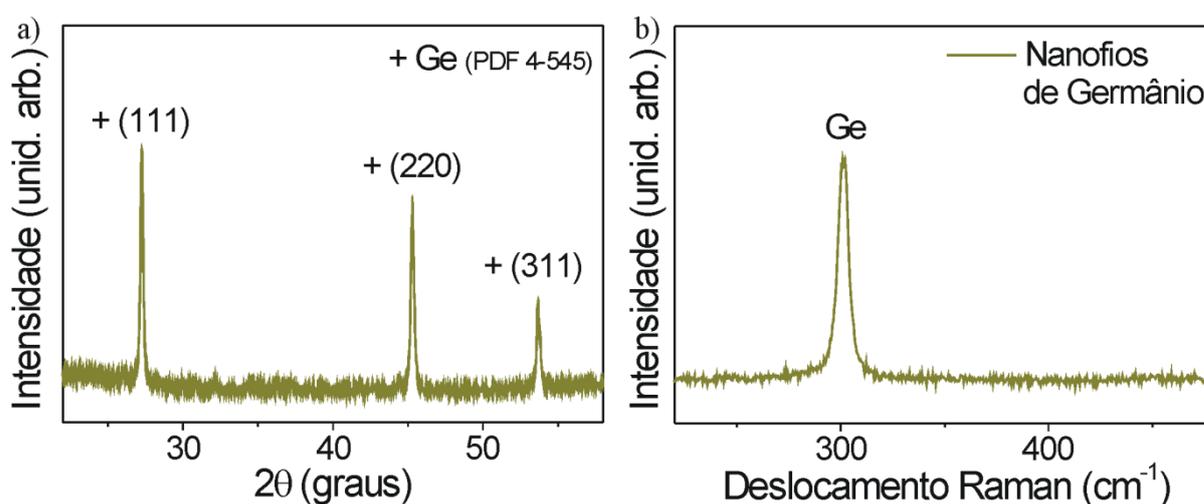


Figura 19. Análise da composição dos nanofios sintetizados com uso do ouro: (a) Padrão de raios-x apresentando boa concordância com os picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante (cartão PDF 4-545); (b) Espectro Raman mostrando um pico intenso centrado em 300 cm^{-1} relativo aos fônons ópticos do germânio.

Vale destacar que, pelas análises de difração de raios-X e espectroscopia Raman, não foram detectados quantidades significativas de outros elementos na forma de impurezas nos nanofios.

Tendo em vista que a síntese com o uso do ouro como catalisador tinha como objetivo apenas o estabelecimento de parâmetros para o sistema de crescimento e a construção de uma base de referência, não foram feitas análises mais detalhadas destas estruturas, ao contrário do que foi realizado para os nanofios produzidos com o uso dos outros metais. Ainda assim, no item final deste capítulo que compara as propriedades das nanoestruturas fabricadas, é apresentado um estudo estatístico das dimensões das nanopartículas de ouro e de seus respectivos nanofios.

3.2 CATALISADOR PRATA

O primeiro metal alternativo estudado neste trabalho foi a prata. Ela foi escolhida por suas semelhanças com o ouro enquanto elemento químico (família 1B) e por apresentar um diagrama de fases binário com o germânio (mostrado na Figura 20a) também bastante similar ao do ouro, o que poderia facilitar a adaptação do sistema de síntese. Em contrapartida, o coeficiente de difusão da prata no germânio é bem menor [1], minimizando possíveis efeitos de contaminação dos nanofios pelo metal catalisador.

Iniciando a pesquisa com a prata, foram depositados 2nm desse metal, por evaporação térmica, em diversos substratos de Si (Silicon Sense, tipo n) e Si/SiO₂ (espessura de óxido de 500nm) previamente limpos (solução de HF em água, 1:20, 3 min). Os substratos com o filme fino metálico foram então submetidos a tratamentos térmicos à temperaturas de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C, com as outras configurações idênticas às adotadas para o ouro, no intuito de verificar a ocorrência de nanopartículas com tamanhos apropriados à síntese dos nanofios.

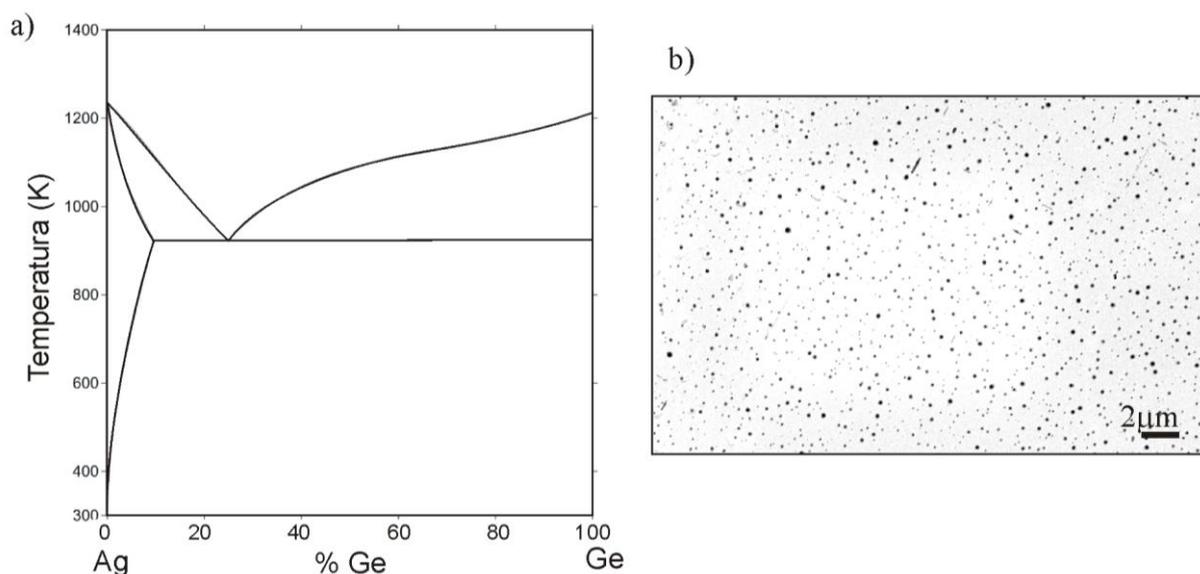


Figura 20. Preparação de síntese utilizando prata como catalisador: (a) Diagrama de fases binário do sistema Ag-Ge (Fonte: MTDATA – *Phase Diagram Software, National Physical Laboratory*); (b) Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura das nanopartículas de prata produzidas por tratamento térmico à temperatura de 800°C do filme fino do metal.

Observações com o uso de microscópio eletrônico de varredura indicaram que nos substratos tratados às temperaturas de 400 °C até 700 °C não houve formação de nanopartículas. O tratamento térmico à temperatura de 800 °C produziu nanopartículas

uniformemente distribuídas pelo substrato, como mostra a Figura 20(b), com diâmetros por volta de 100nm. Apesar do ponto de fusão da prata (961,8 °C) ser menor que o do ouro (1064 °C), outras características da estrutura atômica e cristalina levaram à necessidade de uma temperatura mais elevada no tratamento térmico para que houvesse formação dos aglomerados constituintes das nanopartículas. A temperatura de 800 °C foi, então, adotada para o tratamento dos filmes finos de prata como fase preparatória para a síntese dos nanofios.

Para a síntese utilizando as sementes de prata foram adotados os mesmos parâmetros usados com as sementes de ouro, exceto pela posição do substrato com as nanopartículas no tubinho, ou seja, pela temperatura de síntese. Para a definição desta posição/ temperatura foi analisado o diagrama de fases binário do sistema prata-germânio (Figura 20a) e foram realizados alguns testes. Levando em consideração que a temperatura eutética Ag-Ge é aproximadamente 300 graus mais elevada que a temperatura eutética Au-Ge posicionou-se os substratos com as sementes de prata mais próximos ao pó de germânio, em distâncias relativas ao centro do forno com temperaturas de aproximadamente 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C e 850 °C e 900 °C.

Verificou-se, através da observação dos substratos em microscópio óptico, que abaixo da temperatura de 800 °C há deposição do germânio sem formação de nanoestruturas. Com o uso do microscópio eletrônico de varredura observou-se que as sínteses realizadas à 800 °C foram satisfatórias para a produção de nanofios e que acima desta temperatura prevalece a formação de nanocristais e microcristais.

Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, como a da Figura 21(a), mostram que após a síntese os substratos ficam recobertos por uma camada de nanofios, com a presença de alguns cristais. Os diâmetros dos nanofios são compatíveis com o das nanopartículas de prata usadas como semente, ou seja, da ordem de 100 nm, o que se pode ver na Figura 21(b). A Figura 21(c) destaca uma esfera (provavelmente constituída por uma liga prata-germânio) na extremidade de um nanofio, uma assinatura do mecanismo de crescimento VLS.

Complementando a análise por microscopia, com o auxílio do microscópio eletrônico de transmissão foi possível verificar a boa qualidade cristalina dos nanofios, tanto nas imagens de alta resolução, como as que se encontram nas Figuras 21(d, e, f), quanto pela Transformada de Fourier (FFT, do inglês, *Fast Fourier Transformation*) da imagem em (d), que está apresentada na Figura 21(g). Estas figuras também permitem observar que o nanofio constitui-se de um monocristal bastante uniforme até muito próximo de suas bordas, como enfatiza a Figura 21(f).

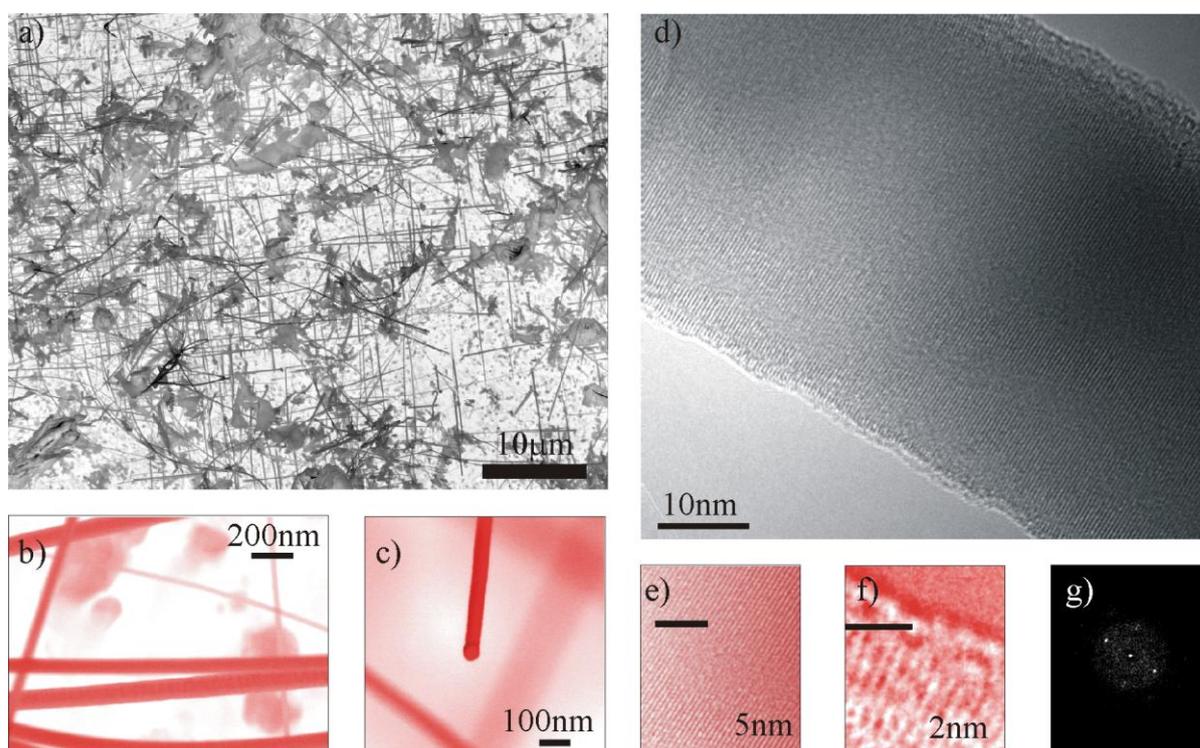


Figura 21. Nanofios de germânio crescidos a partir da prata: (a), (b) e (c) Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, em diferentes ampliações, dos nanofios de germânio sintetizados com o uso das nanopartículas de prata no substrato de crescimento; (d), (e) e (f) Imagem de alta resolução obtida por microscópio eletrônico de transmissão de nanofio de germânio crescido com o uso da prata, em diferentes ampliações; (g) Transformada de Fourier da imagem do nanofio de germânio mostrada em (d).

Passando ao estudo da composição, no padrão de raios-x da Figura 22(a), obtido dos nanofios no próprio substrato de crescimento, pode-se ver claramente os picos relativos aos planos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante, em concordância com o cartão de difração PDF 4-545 [54]. Também se observam picos relativos ao GeO_2 em estrutura hexagonal, conforme cartão de difração PDF 36-1463 [55]. Além destes componentes, não foram observadas fases secundárias, o que indica que o material é realmente cristalino e que a prata não induziu alterações significativas.

Ainda em relação à composição, a Figura 22(b) exibe o espectro difração por dispersão de energia do núcleo de um nanofio (Figura 21d) sintetizado com o uso da prata. Da mesma forma que na análise por XRD, foram detectados o germânio, com pico bastante intenso, e uma pequena quantidade de oxigênio, sendo os pequenos picos do cobre e silício relativos à grade de suporte do equipamento e a resíduos do substrato de crescimento, respectivamente. A reduzida quantidade de oxigênio detectada no espectro de EDX, em relação ao GeO_2 encontrado no XRD, pode ser um indício de que o óxido de germânio está

concentrado na superfície do nanofio [22] e nos cristais presentes no substrato, e não no interior da nanoestrutura.

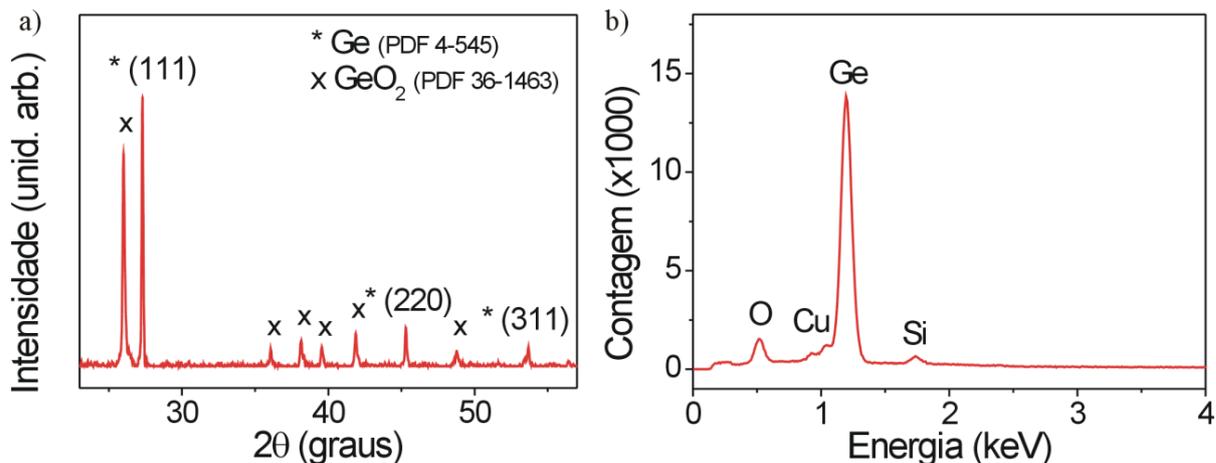


Figura 22. Análise da composição dos nanofios sintetizados com uso da prata: (a) Padrão de raios-x apresentando boa concordância com os picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante (cartão PDF 4-545) e GeO_2 em estrutura hexagonal (cartão PDF 36-1463); (b) Espectro de raios-x por dispersão de energia do nanofio de germânio da Figura 19(d).

Para aprimorar o estudo das características cristalinas dos nanofios crescidos com a prata, bem como investigar a propagação de fônons nessas nanoestruturas, foram ainda realizadas medidas e análises de espectroscopia Raman, tanto da rede de nanofios no substrato de crescimento quanto de nanofios individuais, conforme procedimentos apresentados no capítulo de metodologia.

O espectro Raman da rede de nanofios no substrato de crescimento, mostrado na Figura 23(a), apresentou um pico intenso centrado em 300 cm^{-1} , relativo aos fônons ópticos do germânio [74], e uma pequena ondulação em torno de 443 cm^{-1} relacionada com as vibrações A_1 da fase α -quartz do GeO_2 [75], em concordância com o que havia sido detectado pelas análises de XRD e EDX.

Em relação aos nanofios de germânio individuais, os dados experimentais obtidos de quatro distintos nanofios ajustaram-se ao espectro calculado para um comprimento de localização de fônons (L_f) acima de 20 nm (equação 1), como é possível verificar no gráfico da Figura 23(b). Os valores de comprimento de localização encontrados indicam que, nos nanofios avaliados, os fônons ópticos não estão localizados; isso que significa que a estrutura é bastante regular e apresenta ordem de longo alcance, o que confirma os resultados encontrados nas imagens obtidas por microscopia de transmissão.

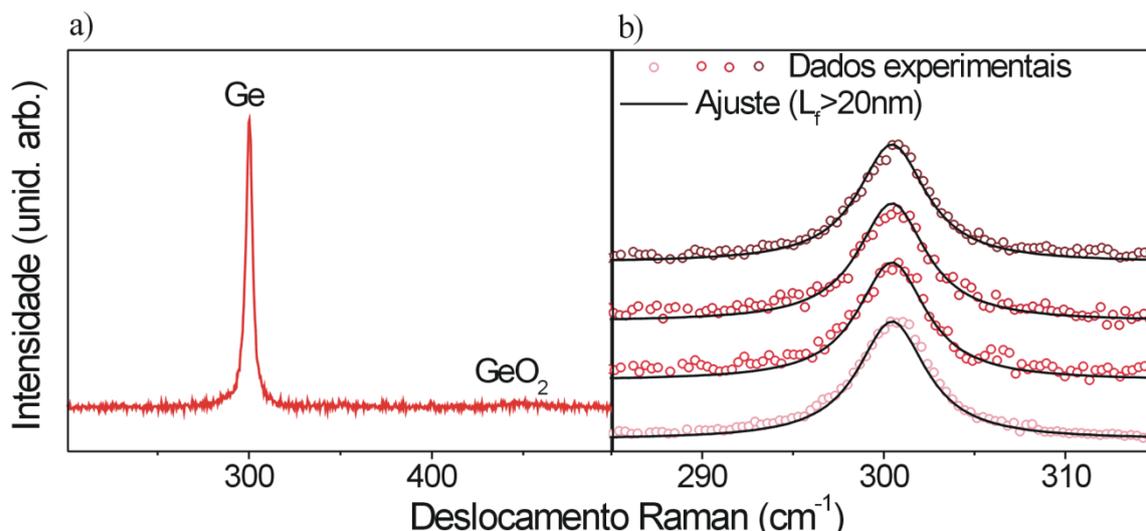


Figura 23. Espectroscopia Raman dos nanofios sintetizados com uso da prata: (a) Espectro Raman da rede de nanofios no substrato de crescimento; (b) Ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) com o espectro Raman calculado com comprimento de localização de fônons acima de 20nm (linha) para quatro nanofios individuais.

Uma comparação entre as características estruturais dos nanofios de germânio crescidos a partir da prata – dimensões, composição, cristalinidade, etc. - e as encontrados para os nanofios crescidos com o ouro e com os outros metais de teste são o tema do item final deste capítulo. As propriedades elétricas destes nanofios e medidas realizadas em dispositivos construídos com eles, por sua vez, serão assunto de discussão do próximo capítulo.

3.3 CATALISADOR COBRE

Como segundo material investigado enquanto catalisador para a síntese de nanofios de germânio tem-se o elemento cobre. Pertencendo ainda à mesma família que o ouro e a prata na tabela periódica (1B), o cobre possui um diagrama de fases binário no sistema com o germânio bem diferente dos anteriores, como se vê na Figura 24(a), o que poderia levar à presença de diferentes compostos Ge_xCu_x ao longo dos nanofios, alterando suas propriedades. Além disso, o preço do cobre de alta pureza é bem inferior ao dos dois metais tratados anteriormente (menos da metade do preço da prata e muitas vezes menos que o preço do ouro)¹, o que o torna mais interessante para uso comercial.

¹ Consulta realizada em 17.02.2016 e repetida em 18.08.2016 na empresa Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/>). Comparativo de preços (*beads*, pureza de 99,999%): Au – R\$ 1.587,00/g na embalagem de 5g; Ag – R\$ 90,56/g, Cu – R\$ 43,76/g e In – R\$ 79,12/g em embalagens de 25g.

Na preparação para o processo de crescimento, um filme fino (2nm) de cobre foi depositado por evaporação térmica em alto vácuo (pressão inferior a 10^{-6} mbar) sobre substratos de Silício (Silicon Sense, tipo n), Si/SiO₂ (camada de óxido de 500nm de espessura) e quartzo previamente limpos (solução de HF em água, 1:20, 3 min). Os substratos recobertos pelo filme metálico foram submetidos a tratamento térmico com as mesmas configurações utilizadas para o ouro e para a prata, em diferentes temperaturas – 500°C, 600°C, 700°C e 800°C – com a finalidade de gerar nanopartículas. As características das nanopartículas, como dimensões e distribuição nos substratos, observadas com o uso do microscópio eletrônico de varredura, apontam para o fato de que em todas as temperaturas de tratamento térmico estudadas há formação das nanoestruturas, com uma distribuição bastante uniforme por todo o substrato, como se vê no exemplo mostrado da Figura 24(b).

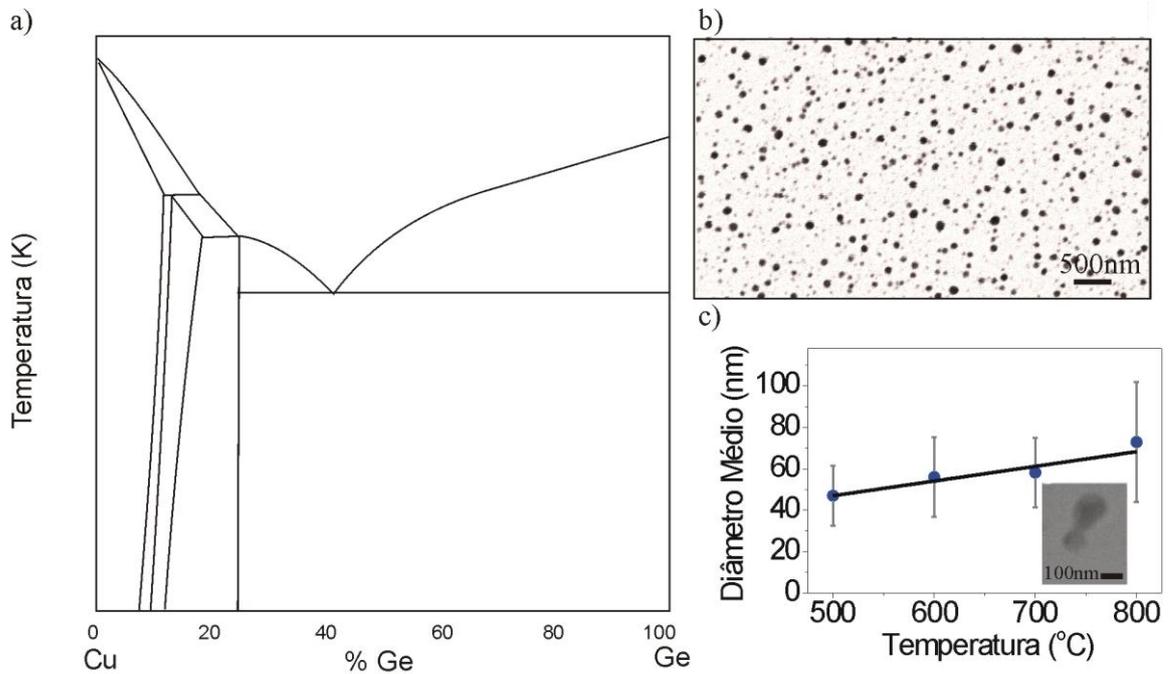


Figura 24. Preparação de síntese utilizando cobre como catalisador: a) Diagrama de fases binário do sistema Cu-Ge (Fonte: MTDATA – *Phase Diagram Software, National Physical Laboratory*); (b) Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura das nanopartículas de cobre produzidas por tratamento térmico do filme fino do metal à temperatura de 600°C; (c) diâmetro médio das nanopartículas de cobre em função da temperatura de tratamento térmico; a figura inserida ilustra a junção de nanopartículas em tratamento térmico a 800°C

Uma análise estatística dos diâmetros das partículas mostrou que, apesar dos diâmetros mínimos medidos (por volta de 30 nm) serem semelhantes em todas as amostras, com o aumento da temperatura de tratamento térmico há maior variação de tamanho: o diâmetro máximo para tratamento térmico a 500 °C foi de aproximadamente 80 nm enquanto para 800°C foi de aproximadamente 140 nm. Essa diferença levou a um aumento no diâmetro médio e na dispersão, conforme se vê na curva da Figura 24(c).

Outro fenômeno observado foi a coalescência de duas ou mais nanopartículas, que começa a ocorrer no tratamento térmico a partir de 700 °C, como ilustra a imagem inserida na Figura 24(c). Este fato estar relacionado com propriedades do cobre, como a viscosidade, e com uma maior proximidade das temperaturas altas com o ponto de fusão do cobre (1083 °C), o que facilita a movimentação do material sobre o substrato.

Em relação às nanopartículas de cobre, portanto, verificou-se que o tratamento térmico à temperatura de 500 °C produz as sementes mais homogêneas e com menores dimensões, portanto mais adequadas à síntese dos nanofios.

Passando à síntese, foram realizados testes experimentais com configurações semelhantes às adotadas para os metais anteriores e com os substratos contendo as sementes de cobre colocados em posições do forno convenientemente escolhidas com temperatura de 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. Apesar da temperatura eutética do sistema Cu-Ge ser bem parecida com a do sistema Ag-Ge (ambas próximas à 650 °C), as particularidades do diagrama de fases binário cobre-germânio (Figura 24a) levaram à adoção de um intervalo de temperatura de testes maior.

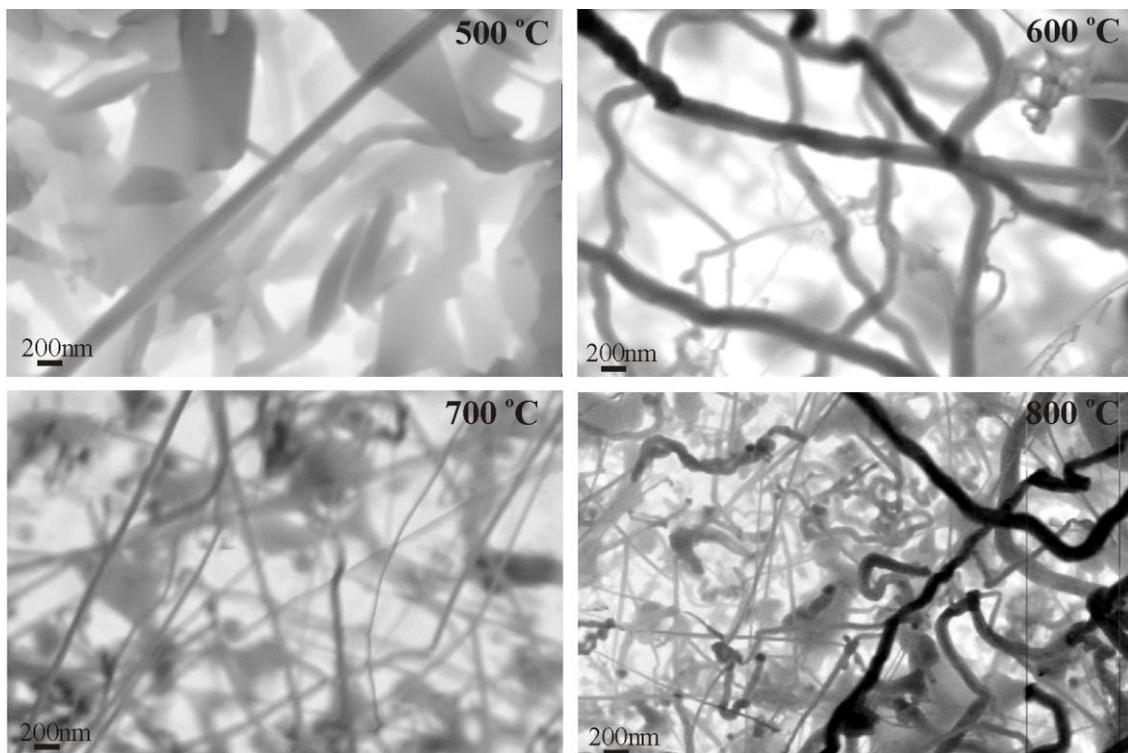


Figura 25. Nanofios de germânio crescidos a partir do cobre em diferentes temperaturas - imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura.

As imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura e apresentadas na Figura 25 mostraram que apesar de haver alguns poucos nanofios sintetizados à 500 °C e

600°C um bom resultado em termos da densidade de nanofios só ocorre nas sínteses efetivadas em 700 °C e 800 °C. Uma justificativa para esta ocorrência está relacionada à temperatura eutética da liga cobre-germânio: ainda que o objeto de estudo sejam nanoestruturas, cujo comportamento térmico pode ser alterado devido à relação volume-superfície, confirmou-se que o processo VLS não ocorreu de maneira adequada abaixo desta temperatura.

Em relação à estrutura e composição, a análise por DRX e espectroscopia Raman dos substratos com a rede de nanofios de germânio sintetizados em diferentes temperaturas mostraram resultados bastante semelhantes entre si, como pode ser visto nos gráficos da Figura 26.

Os padrões de raios-X obtidos para todas as temperaturas (Figura 26a) destacam os picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante em concordância com o cartão de difração PDF 4-545 [54]. Também apresentam picos menos intensos relativos ao óxido de germânio em estrutura hexagonal em concordância com o cartão de difração PDF 36-1463 [55] e não indicam a presença de nenhuma fase secundária, mostrando que o cobre não afetou de forma significativa a composição dos nanofios.

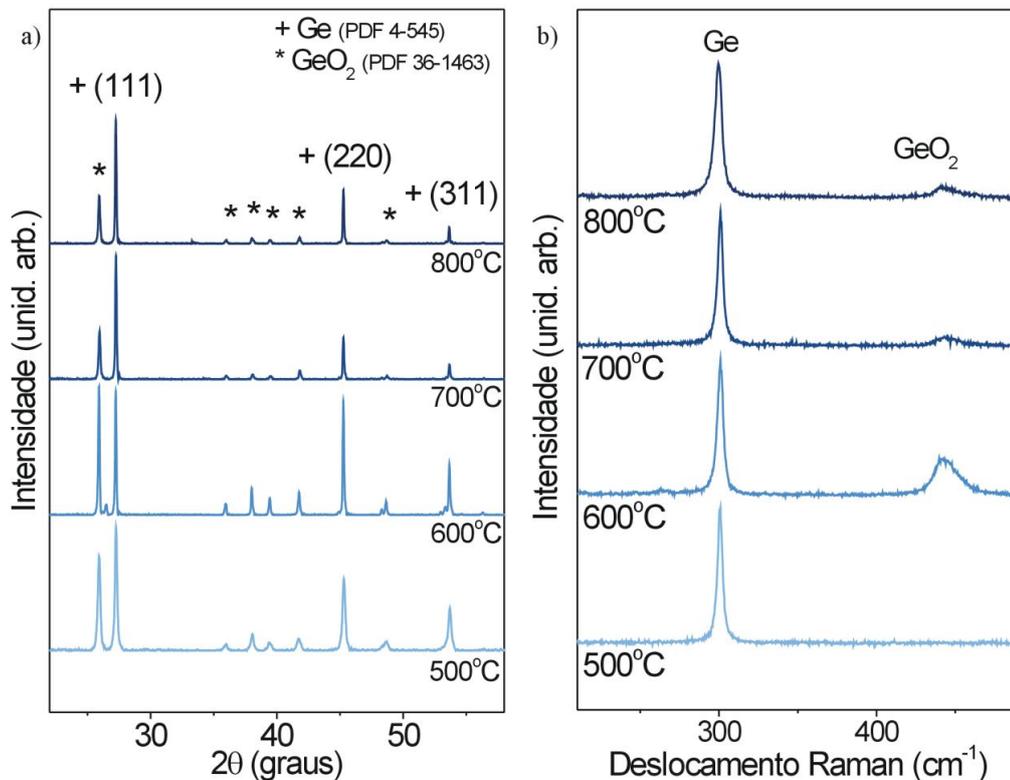


Figura 26. Composição dos nanofios sintetizados com cobre em várias temperaturas: (a) Padrões de raios-x da rede de nanofios apresentando boa concordância com os picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante (cartão PDF 4-545) e GeO₂ em estrutura hexagonal (cartão PDF 36-1463); (b) Espectros Raman da rede de nanofios mostrando um pico intenso em 300 cm⁻¹ relativo aos fônons ópticos do germânio e um pico menos intenso em 443 cm⁻¹ relativo ao GeO₂

Concordando com estes resultados, os espectros Raman da rede de nanofios (Figura 26b) apresentaram um pico intenso centrado em 300 cm^{-1} , atribuído aos fônons ópticos do germânio em estrutura diamante, e um pico de menor intensidade com centro em 443 cm^{-1} relacionado à vibração A_1 da fase α -quartzo do GeO_2 [75].

Tendo em vista que o crescimento ocorreu de forma satisfatória, tanto em relação às dimensões quanto no que se refere à composição, em temperaturas entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, prosseguiu-se os estudos dessas nanoestruturas com a reprodução dos procedimentos de síntese para uma análise mais acurada dessas nanoestruturas, inclusive de algumas propriedades de nanofios individuais.

A Figura 27 mostra imagens em diferentes posições, obtidas por microscópios eletrônicos de varredura (à esquerda - FEG-SEM; à direita – SEM), de substratos onde foram reproduzidos nanofios de germânio com base em nanopartículas de cobre à temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$. As imagens com vista superior (à esquerda) e lateral (à direita) se complementam, enfatizam a alta densidade de nanoestruturas e permitem verificar que os nanofios possuem dezenas de micrometros de comprimento e, portanto, uma relação diâmetro/ comprimento da ordem de 10^3 .

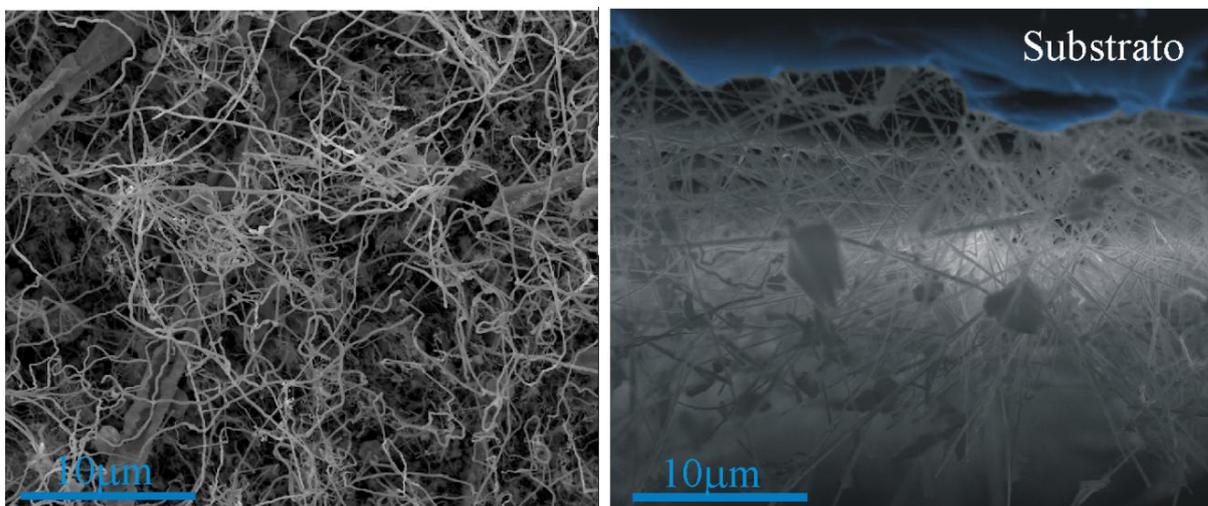


Figura 27. Nanofios de germânio sintetizados a partir do cobre à $800\text{ }^\circ\text{C}$: à esquerda – vista superior e à direita – vista lateral, dos nanofios no substrato de crescimento, obtidas por microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM e SEM, respectivamente).

Nas imagens geradas por TEM, como as que estão reproduzidas na Figura 28, foi possível observar alguns detalhes sobre os nanofios sintetizados a partir do cobre. A Figura 28(b) ressalta nanoesferas presentes na extremidade de dois nanofios, o que confirma que a síntese se deu pelo mecanismo VLS. Na Figura 28(c) pode-se observar a boa qualidade

crystalina da amostra. O espaçamento entre os planos, que pode ser obtido a partir da transformada de Fourier da imagem do nanofio em (a) – Figura 28d – é de aproximadamente 0,34 nm, sendo compatível com a distância entre os planos (111) do germânio em estrutura diamante com parâmetro de rede de 5,6 Å [60].

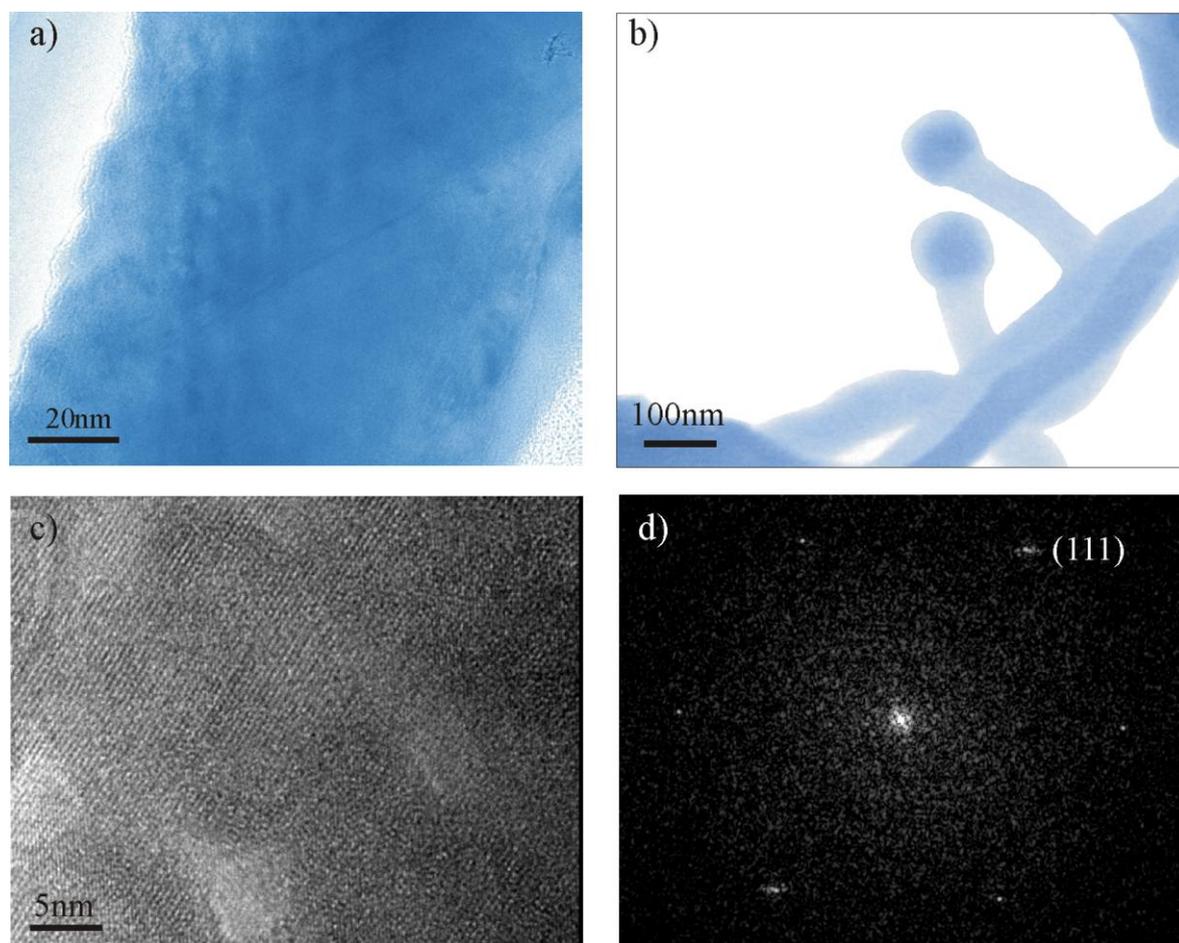


Figura 28. Nanofios de germânio individuais sintetizados a partir do cobre. (a) Imagem obtida por microscópio eletrônico de transmissão; (b) Imagem destacando nanopartículas metálicas na ponta de dois nanofios; (c) Imagem de alta resolução de um nanofio destacando planos cristalinos; (d) FFT da imagem do nanofio exibido em (a) mostrando planos (111) espaçados de 0,34 nm, valor que é compatível com o germânio em estrutura diamante.

Um estudo dos espectros Raman tomados de cinco diferentes nanofios individuais que foram transferidos para um substrato de quartzo para esta análise, forneceu informações mais detalhadas sobre a composição e cristalinidade dos nanofios. Os espectros Raman dos cinco nanofios, que podem ser observados na Figura 29(a), são bastante similares e, além dos picos relativos ao substrato de quartzo, apresentam apenas o pico relativo ao germânio, em torno de 300 cm^{-1} .

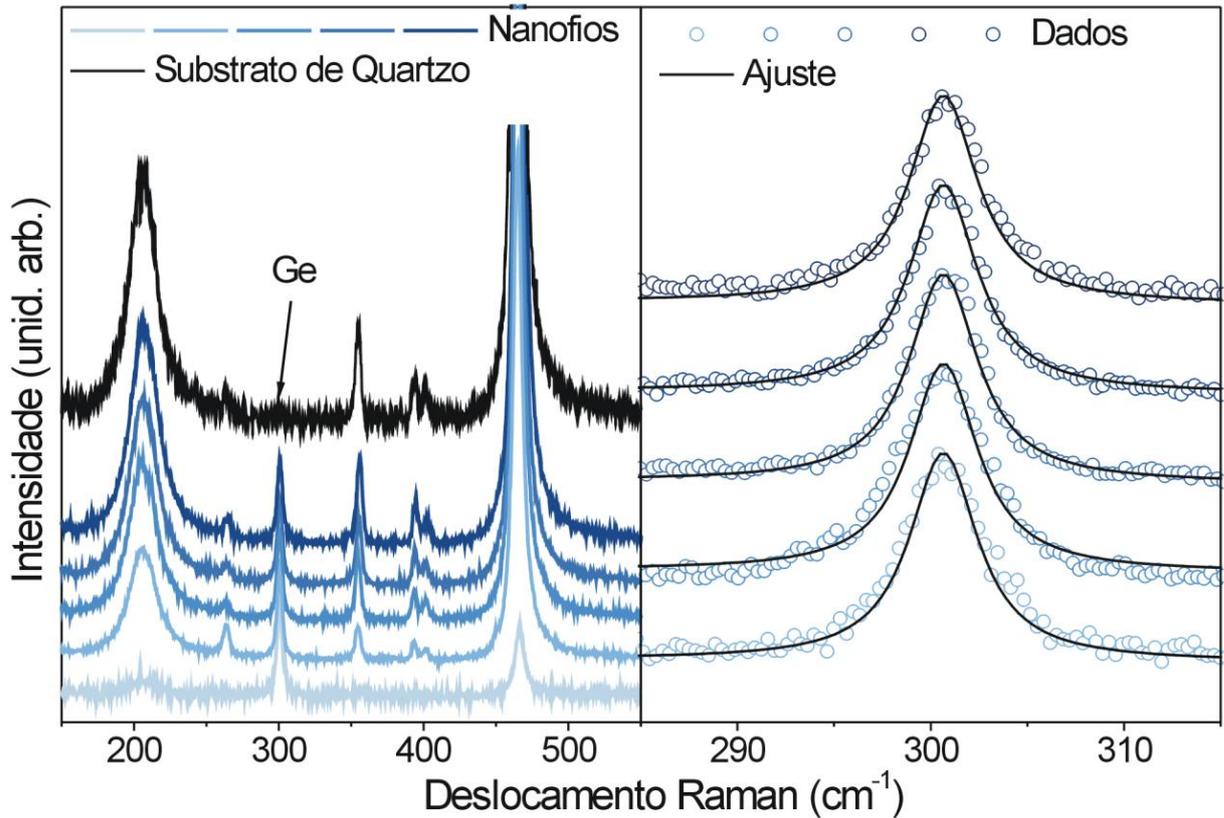


Figura 29. Espectroscopia Raman dos nanofios sintetizados com o cobre: (a) Espectro Raman completo de cinco nanofios individuais depositados em substratos de quartzo, além do espectro Raman do substrato; (b) Ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) com o espectro Raman calculado com comprimento de localização de fônons acima de 20 nm (linha) para cinco nanofios individuais.

Além da informação de composição que se obtém pela simples observação do espectro, análises quantitativas de alterações de formato e posição dos picos Raman foram utilizadas para avaliação da qualidade cristalina do material. Com os dados medidos bastante semelhantes, os melhores ajustes do pico centrado em 300 cm^{-1} , entre os espectros experimentais dos cinco nanofios crescidos com o uso do catalisador cobre e as curvas teóricas (equação 1), foram obtidos para um comprimento de localização de fônons superior a 20 nm, como pode ser visto na Figura 29(b). Isso significa que os nanofios de germânio sintetizados a partir do cobre não possuem localização significativa de fônons, o que corresponde a afirmar que possuem boa qualidade cristalina.

Assim como no caso da prata, o comparativo das propriedades estruturais dos nanofios sintetizados com o cobre com as obtidas para os nanofios crescidos com os outros metais será feita ao final deste capítulo e o estudo das propriedades elétricas destas nanoestruturas e de sua aplicação em dispositivos opto-eletrônicos será feita no próximo capítulo.

3.4 CATALISADOR ÍNDIO

O quarto metal estudado como catalisador alternativo para a síntese de nanofios de germânio por VLS foi o Índio. O Índio, por pertencer à família 3A na tabela periódica, é um dos elementos mais importantes no processo de dopagem de semicondutores do grupo IV, como o germânio, possivelmente levando à geração de material tipo p. Seu diagrama de fases binário com o germânio, mostrado na Figura 30, também se diferencia dos anteriores, pois apresenta, acima da temperatura eutética, apenas a região onde se dá a síntese dos nanofios.

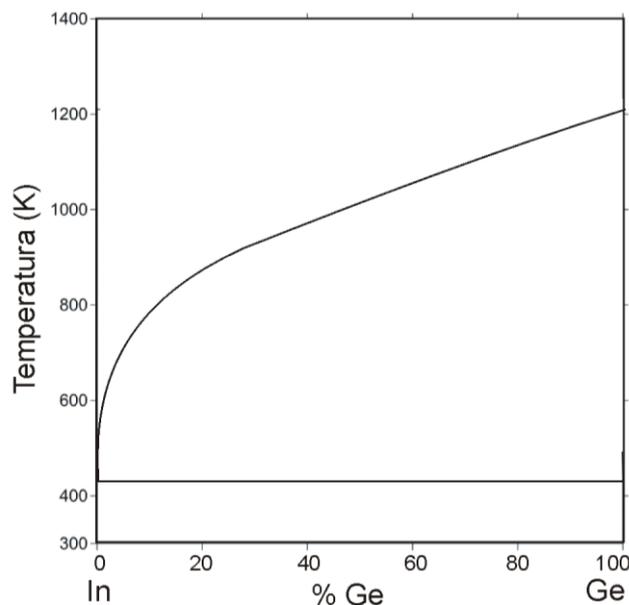


Figura 30. Diagrama de fases binário do sistema germânio-índio (Fonte: MTDATA – *Phase Diagram Software, National Physical Laboratory*).

Desde o início dos trabalhos com o índio verificou-se que as peculiaridades deste material trariam consequências para o processo de síntese, com implicações em características dos nanofios de germânio produzidos. Devido à alta viscosidade e ao baixo ponto de fusão desse metal ($156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), muito menor que o dos materiais testados até então, não foi possível gerar nanopartículas a partir do tratamento térmico de um filme fino do metal.

Para se chegar a esta conclusão foram realizados exaustivos experimentos de tratamento térmico com variação de:

- Substrato → Si (Silicon Sense), Si/SiO₂ (camada de óxido de 500nm de espessura) e quartzo;

- Espessura do filme metálico → 5Å, 10Å e 20Å, depositados sobre os substratos por evaporação térmica em alto vácuo (pressão inferior a 10^{-6} mbar);
- Temperatura de tratamento → desde 70°C a 800°C, passando por valores como 100°C, 200°C e 300°C;
- Atmosferas → tanto no que se refere à variação da pressão (ambiente, 10^{-2} mbar e 10^{-5} mbar) quanto no gás (ar e argônio).

Sem a formação das nanopartículas deu-se continuidade ao processo de síntese utilizando como catalisador o filme fino (1nm) de índio depositado sobre os substratos previamente limpos (solução de HF em água, 1:20, 3 min), sem prévio tratamento térmico. Tendo em vista a reduzida temperatura eutética da liga índio-germânio, que pode ser observada no diagrama de fases binário do sistema (Figura 30), foram realizados testes de síntese com os substratos recobertos de índio posicionados em temperaturas de 400 °C, 500°C e 600 °C. Não foram feitos testes com temperaturas de síntese inferiores devido a uma limitação imposta pelo perfil de temperatura do forno de síntese.

Com o uso do microscópio eletrônico de varredura foi observada a formação de nanofios de germânio na borda dos substratos posicionados à 400 °C e 500 °C, sendo o restante do substrato recoberto por nano e microcristais. Apenas quando a síntese foi realizada à temperatura de 600 °C é que foram observados nanofios ao longo do substrato, além de sua presença nas bordas.

A Figura 31 mostra imagens obtidas por FEG-SEM e TEM dos nanofios crescidos a partir do filme fino de índio. Na Figura 31(a) percebe-se uma grande variação no tamanho dos nanofios, com diâmetros que vão de dezenas até algumas centenas de nanômetros e comprimentos que variam de 2 ou 3 a dezenas de micrometros. Essa grande diversidade se justifica pelo fato de não haver formação prévia de nanopartículas, que auxiliam no controle das dimensões dos nanofios. Ainda assim, na Figura 31(b) pode-se observar uma nanopartícula na ponta de um nanofio, que deve ter se formado durante a dinâmica do processo de crescimento, e que confirma que a síntese se deu pelo método VLS.

Apesar das diferenças no processo de síntese e na distribuição de tamanhos das nanoestruturas sintetizadas com o índio, em relação aos crescidos com os outros metais, nestas amostras também se pode verificar a boa qualidade cristalina dos nanofios de germânio pela observação de imagens de alta resolução como a apresentada na Figura 31(c), que destaca os planos cristalinos uniformemente espaçados ao longo de toda a nanoestrutura, até

bem próximo de sua borda, sem a presença aparente de defeitos. Essa boa qualidade também se confirma na Transformada de Fourier da imagem deste nanofio, mostrada na Figura 31(d).

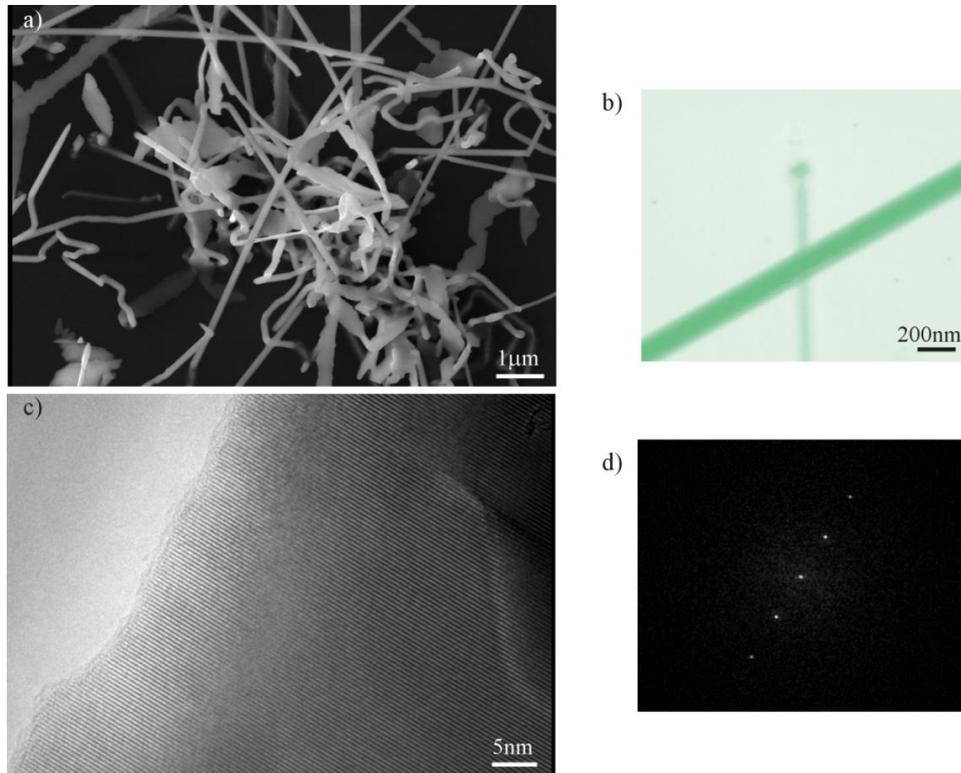


Figura 31. Nanofios de germânio sintetizados a partir do índio: (a) Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM) da rede de nanofios após síntese; (b) Imagem destacando nanopartícula metálica na ponta um nanofio; (c) Imagem de alta resolução (TEM) de um nanofio destacando planos cristalinos; (d) FFT da imagem do nanofio exibido em (c).

Com respeito à composição dos nanofios de germânio crescidos com o uso do índio como catalisador, o padrão de raios-x indicou a presença de uma única substância: germânio em estrutura diamante. Isso pode ser verificado pela observação dos picos (111), (220) e (311) da Figura 32(a), que concordam perfeitamente com o cartão de difração PDF 4-545 [54]. Vale notar que para estes nanofios não foi detectada quantidade significativa de óxido de germânio, nem nenhuma outra fase ou material.

O espectro de EDX, exibido na Figura 32(b), apresenta o pico intenso relativo ao germânio e pequenas quantidade de oxigênio e cobre, este último relacionado à grade que serve como suporte para os nanofios durante a análise. Não foi detectada quantidade significativa de índio ao longo do nanofio, o que indica que o metal não se difunde significativamente pela estrutura e fica virtualmente restrito à extremidade, como já havia sido mostrado na Figura 31(b).

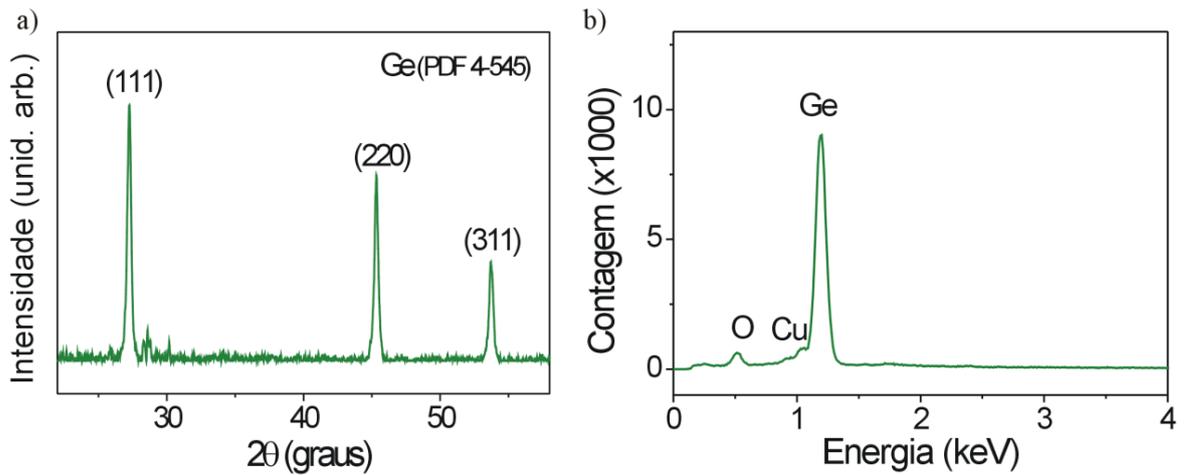


Figura 32. Composição dos nanofios de germânio sintetizados com uso do índio: (a) Padrão de raios-x apresentando boa concordância com os picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante (cartão PDF 4-545); (b) Espectro de raios-x por dispersão de energia do nanofio de germânio da Figura 29(c).

Complementando a análise estrutural, os estudos realizados por espectroscopia Raman forneceram mais informações sobre a composição e sobre a qualidade cristalina das amostras.

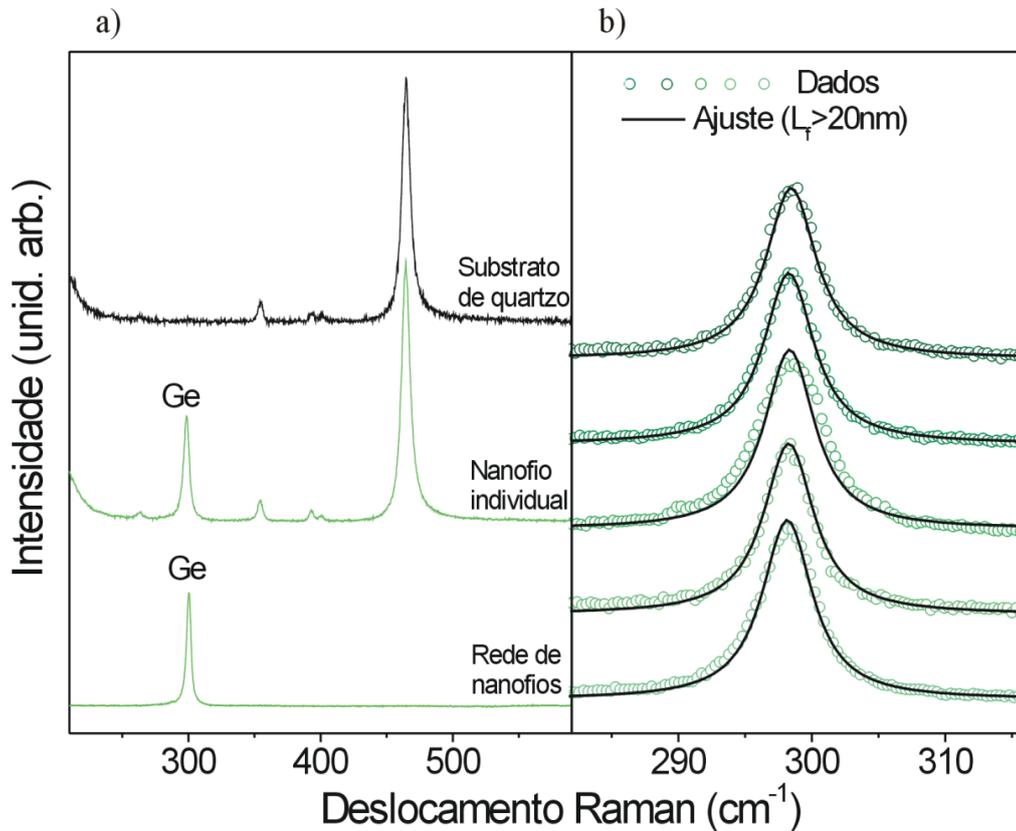


Figura 33. Espectroscopia Raman dos nanofios de germânio sintetizados com o índio: (a) Espectro Raman completo da rede de nanofios e de um nanofio individual depositado em substratos de quartzo, além do espectro Raman do substrato de quartzo; (b) Ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) com o espectro Raman calculado com comprimento de localização de fônons acima de 20nm (linha) para cinco nanofios individuais.

Como se pode observar pelos espectros que abrangem um vasto intervalo de valores de deslocamento Raman apresentados na Figura 33(a), tanto a rede de nanofios sobre substrato de crescimento quanto o nanofio individual possuem apenas o pico relativo aos fônons ópticos do germânio em estrutura diamante, centrado próximo a 300 cm^{-1} , sem a presença do pico relativo ao óxido de germânio (próximo a 443 cm^{-1}) e nenhuma outra substância. É oportuno mencionar que os demais picos presentes no espectro do nanofio individual se referem ao substrato de quartzo utilizado como suporte, cujo espectro é mostrado na mesma Figura 33(a).

A análise quantitativa do pico relativo aos fônons ópticos do germânio (centrado em 300 cm^{-1}) mostrou que os nanofios crescidos com o índio apresentaram ordem de longo alcance, já que o melhor ajuste dos dados experimentais obtidos de cinco diferentes nanofios se deu para valores de comprimento de correlação maiores que 20nm (equação 1), como se vê na Figura 33(b). Isso significa afirmar que os fônons não estão localizados nessas nanoestruturas e que, portanto, não há defeitos ou falhas que tornem a rede cristalina não uniforme.

Portanto, apesar das dificuldades iniciais da síntese devidas principalmente ao baixo ponto de fusão do índio, foi possível produzir nanofios de germânio a partir deste metal bastante cristalinos e sem impurezas. As propriedades elétricas, que poderiam indicar uma possível dopagem pelo índio, serão abordadas no próximo capítulo, junto ao estudo dos nanofios produzidos com os demais metais.

3.5 CATALISADOR NÍQUEL

O último metal escolhido para ser utilizado como catalisador na síntese dos nanofios de germânio foi o níquel. A escolha teve como motivação o fato de o níquel já ter sido utilizado como catalisador na síntese de nanofios de germânio por outros métodos, como vapor-sólido-sólido [30, 76] e fluido-supercrítico [29, 77], com alguns bons resultados em termos do diâmetro das nanoestruturas². Além disso, o diagrama de fases binário do sistema níquel-germânio é bastante complexo, como se pode ver na Figura 34(a), o que poderia levar a presença de alguns compostos Ni_xGe_y ao longo do nanofio que poderiam influenciar em suas propriedades.

² Pelo método VSS foram obtidos nanofios com uma grande variação de diâmetros, incluindo uma quantidade significativa de nanofios com diâmetros menores que 25nm; para o método SFSS, que utilizou como sementes catalisadoras nanopartículas de níquel com 3nm e 4nm, os nanofios obtidos apresentaram distribuições de diâmetros bastante estreitas, centradas em 10nm e 15nm, respectivamente.

Dando início aos trabalhos com este material e considerando o elevado ponto de fusão do níquel (1455 °C), foram escolhidas para testes de tratamento térmico objetivando a formação de nanopartículas as temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C. Os demais parâmetros do tratamento térmico foram semelhantes aos utilizados para o ouro, a prata e o cobre, inclusive a espessura de 2nm para o filme fino de níquel, que foi depositado por evaporação por feixe de elétrons em alta vácuo (pressão inferior a 10^{-6} mbar) sobre substratos de silício (Silicon Sense, tipo n) e Si/SiO₂ (camada de óxido com espessura de 500nm) previamente limpos (solução de HF em água, 1:20, 3 min).

Observações por microscópio eletrônico de varredura dos substratos após o tratamento térmico mostraram que apenas à temperatura de 800 °C há formação de nanopartículas em dimensões observáveis pelo MEV e que acima dessa temperatura, apesar da formação de algumas nanopartículas, o substrato fica danificado, provavelmente pela reação química do níquel com o silício ou com o óxido de silício. No tratamento térmico do filme fino de níquel a 800 °C, portanto, há formação de boa densidade de nanopartículas, que se distribuem de forma mais ou menos uniforme sobre o substrato, e possuem diâmetros inferiores a 40nm, como pode ser verificado na Figura 34(b).

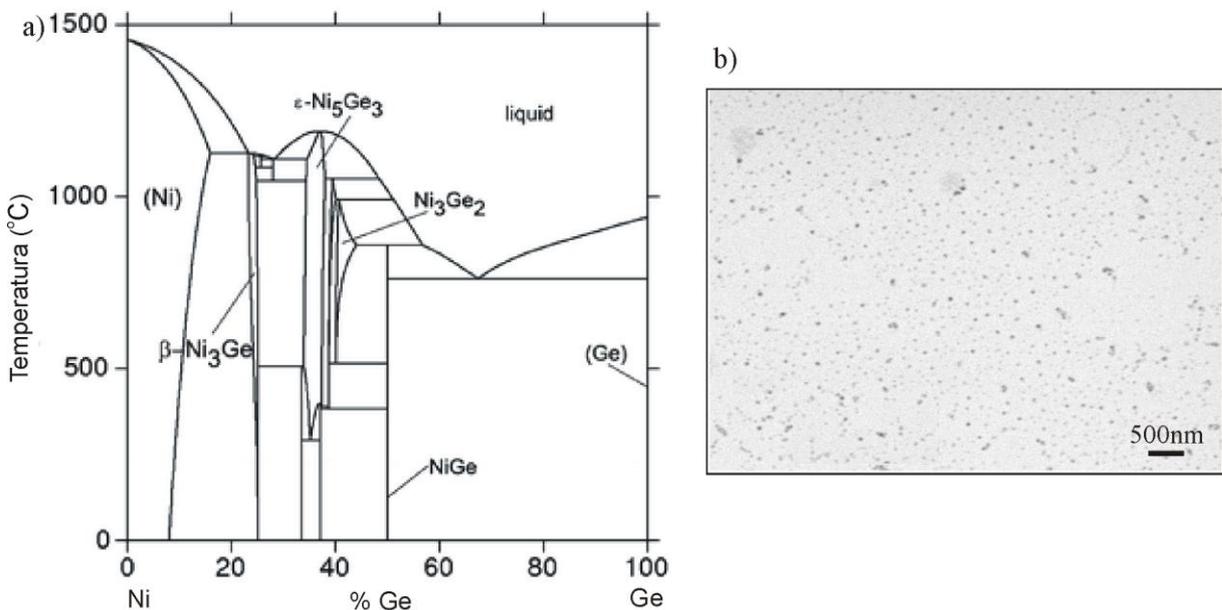


Figura 34. Preparação de síntese utilizando níquel como catalisador: (a) Diagrama de fases binário do sistema Ge-Ni [78]; (b) Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura das nanopartículas de níquel produzidas por tratamento térmico à temperatura de 800 °C do filme fino do metal.

Utilizando os substratos recobertos com as nanopartículas de níquel passou-se então ao crescimento dos nanofios de germânio. As configurações da síntese foram iguais às utilizadas para os demais metais e o substrato previamente preparado foi colocado em uma

posição com temperatura de 800 °C. Esta temperatura foi escolhida com base no diagrama de fases binário Ge-Ni (Figura 34a) que indica que a temperatura eutética da liga se encontra acima dos 750 °C. Para a escolha da temperatura também foi observado que temperaturas superiores poderiam provocar danos aos substratos, como encontrados durante os testes de tratamento térmico.

As Figuras 35(a e b), produzidas por microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM) em diferentes ampliações, mostram a rede de nanofios de germânio no substrato de crescimento. Todas as amostras analisadas apresentaram uma região coberta por densa camada de nanofios com comprimentos de dezenas de micrometros e diâmetros inferiores à 40nm, compatíveis com as dimensões das nanopartículas de níquel usadas como semente durante a síntese.

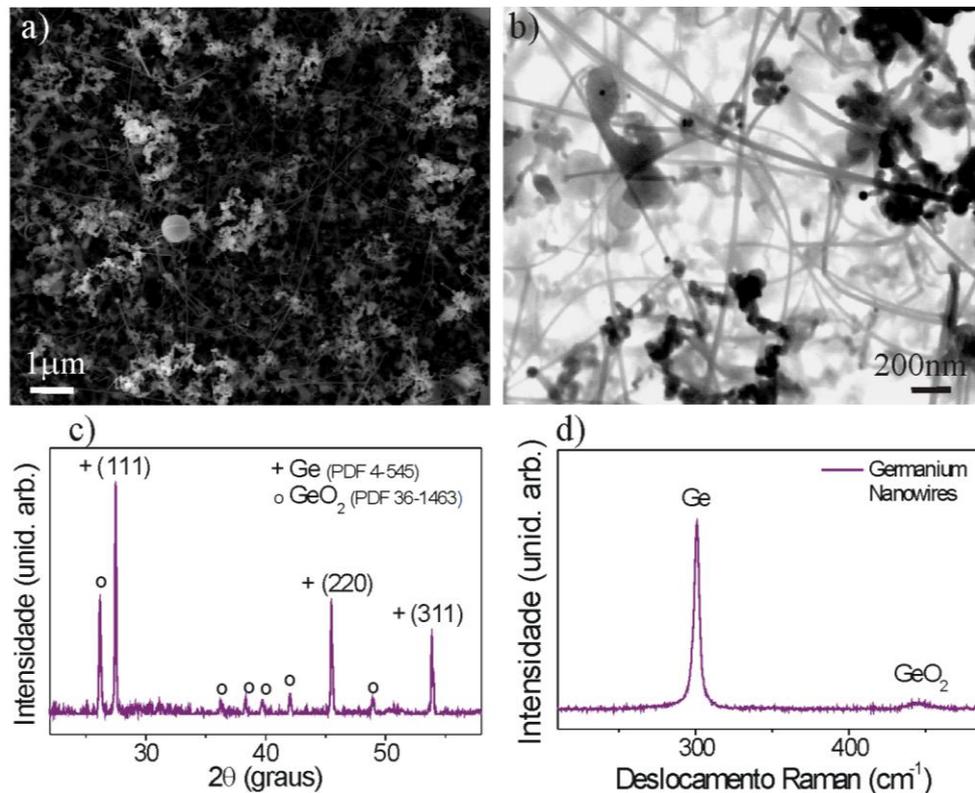


Figura 35. Rede de nanofios de germânio sintetizados a partir do níquel: (a e b) Imagens da rede de nanofios obtidas por microscópio eletrônico de varredura (FEG-MEV) com diferentes ampliações; (c) Padrão de raios-x da rede de nanofios de germânio mostrando os picos relativos ao germânio (PDF 4-545) e ao óxido de germânio (PDF 36-1463); (d) Espectro Raman da rede de nanofios mostrando um pico intenso relacionado aos fônons ópticos do germânio e um pequeno pico relacionado às vibrações A_1 da fase α -quartz do óxido de germânio.

Com respeito à composição dos nanofios, o padrão de difração de raios-x das amostras, apresentado na Figura 35(c), claramente mostra os picos (111), (220) e (311) do germânio com estrutura diamante, com ótima concordância com o cartão de difração PDF 4-545 [54]. Certa quantidade de óxido de germânio com estrutura hexagonal, em concordância

com o cartão de difração PDF 36-1463 [55], também foi detectada. É importante notar que não foram observados compostos Ni_xGe_y (fases secundárias) na análise por XRD da rede de nanofios, indicando que estes não foram produzidos em quantidades significativas durante a síntese.

Da mesma forma que os resultados obtidos pela difração de raios-x, o espectro Raman da Figura 35(d), também obtido da rede de nanofios em substrato de síntese, apresentou pico pronunciado centrado em 300 cm^{-1} , atribuído aos fônons ópticos do germânio em estrutura tipo diamante e um pequeno pico em 443 cm^{-1} relativo à vibração A_1 da fase α -quartz do GeO_2 .

Baseado nestas primeiras análises já se pode ver que é possível sintetizar nanofios de germânio pelo método VLS usando níquel como catalisador, obtendo nanoestruturas de tamanhos bastante reduzidos. Uma caracterização estrutural mais completa, com base no estudo de nanofios individuais, pode fornecer mais dados experimentais que permitam uma compreensão melhor sobre estas estruturas.

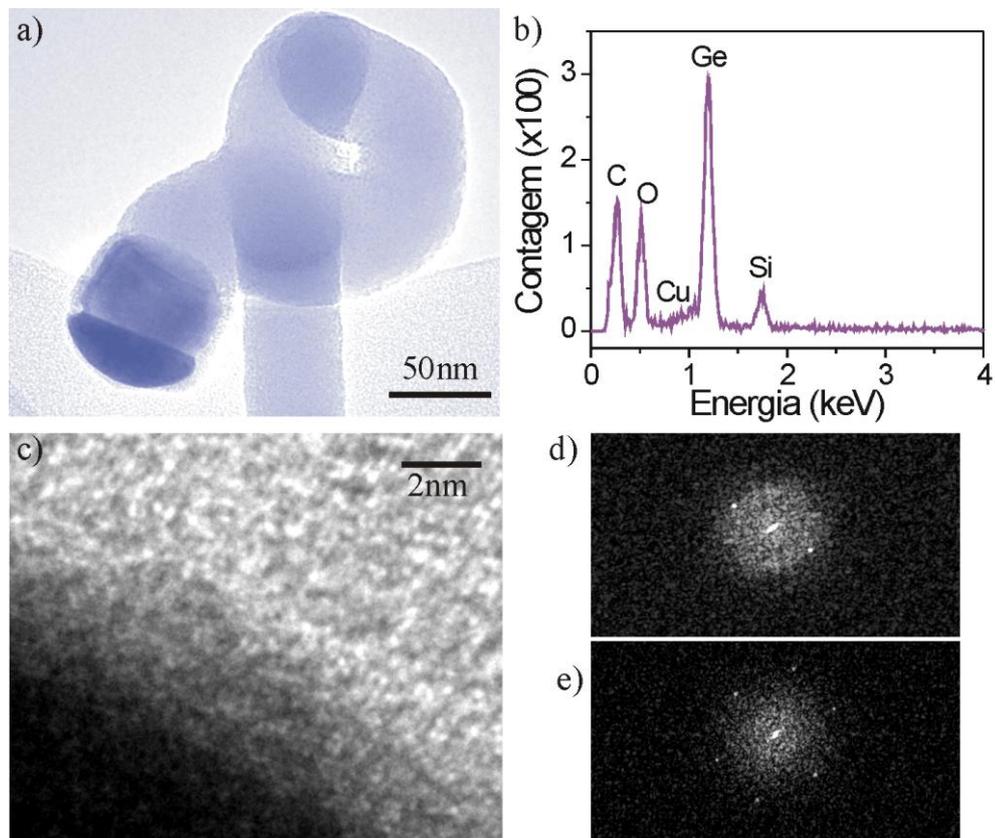


Figura 36. Nanofios de germânio individuais sintetizados a partir do níquel: (a) Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura destacando uma nanopartícula metálica na ponta de um nanofio; (b) Espectro de EDX do núcleo do nanofio de germânio em (a); (c) Imagem de alta resolução (TEM) destacando a região metal/nanofio e os planos cristalinos da nanoestrutura; (d) FFT da parte clara da imagem em (c) – nanofio; (e) FFT da parte escura da imagem em (c) – nanopartícula metálica.

Passando ao estudo dos nanofios individuais, uma nanopartícula metálica na ponta de um nanofio de germânio é claramente observada pela imagem da Figura 36(a), confirmando que o processo de síntese aconteceu pelo método VLS. O gráfico com o espectro de EDX do núcleo do nanofio, exibido na Figura 36(b), evidencia que o nanofio é realmente composto por germânio com uma pequena quantidade de oxigênio, já que não são detectados outros elementos ao longo da nanoestrutura; isso também significa que não há difusão de quantidade significativa do catalisador níquel ao longo do nanofio. Os picos relativos ao silício, carbono e cobre referem-se à resíduos do substrato de crescimento e da grade de suporte do microscópio eletrônico de transmissão.

A imagem da Figura 36(c) destaca a região de transição entre a nanopartícula metálica e o nanofio. É possível verificar a boa qualidade cristalina tanto do nanofio de germânio, que se confirma na Transformada de Fourier da parte mais clara da Figura 36(c), mostrada na Figura 36(d), quanto da nanopartícula metálica, evidenciada pela Transformada de Fourier da parte mais escura da Figura 36(c), apresentada na Figura 36(e).

Por meio da análise de cinco nanofios individuais pela técnica de micro-Raman confirmou-se novamente a composição das nanoestruturas e observou-se o efeito de localização de fônons. A Figura 37(a) apresenta o espectro Raman de um nanofio individual em uma larga faixa de valores de deslocamento; nele destaca-se apenas um pico bem intenso relativo aos fônons ópticos do germânio, além dos picos relativos ao substrato de quartzo utilizado como suporte.

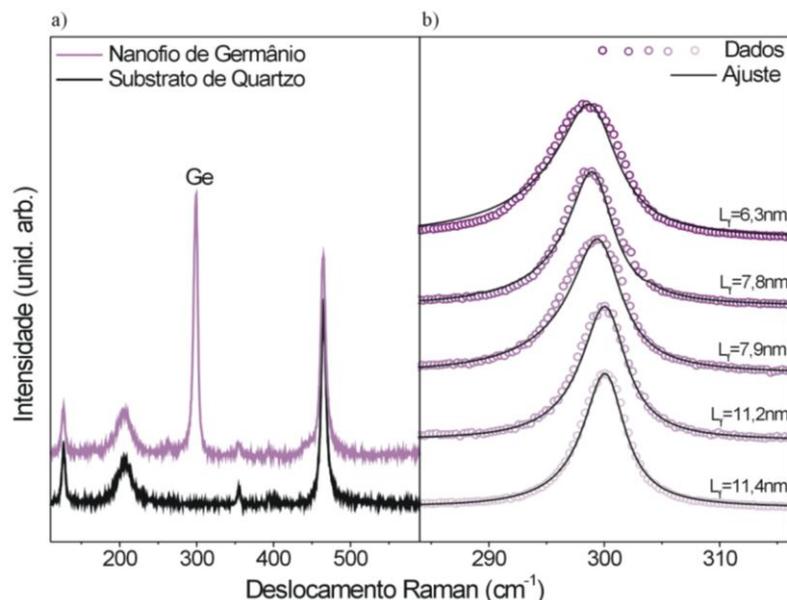


Figura 37. Espectroscopia Raman dos nanofios sintetizados com o níquel: (a) Espectro Raman completo de um nanofio individual depositado em substratos de quartzo, além do espectro Raman do substrato de quartzo; (b) Ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) com o espectro Raman calculado (linha sólida) para cinco nanofios individuais, indicando os respectivos comprimentos de localização de fônons.

Quando se observa mais de perto os picos centrados em 300 cm^{-1} dos espectros obtidos dos cinco nanofios individuais, mostrados na Figura 37(b), percebe-se claramente que todas as curvas apresentam certa assimetria e um desvio no valor da energia, que caracterizam a localização de fônons. Ajustando os dados experimentais de cada nanofio (círculos abertos) à espectros Raman teóricos (equação 1, linhas sólidas), foi possível determinar os valores de comprimento de localização de fônons (L_f) para cada nanofio, como indicado na mesma Figura 37(b). Os valores obtidos, por volta de 10nm, são compatíveis com os diâmetros dos nanofios, indicando que a localização de fônons é uma consequência do confinamento que se dá pelo reduzido tamanho das nanoestruturas.

Assim sendo, além de produzir nanofios de germânio com boa qualidade cristalina e sem quantidade significativa de impurezas, o níquel permitiu a observação do efeito físico de localização de fônons nos nanofios devido aos pequenos diâmetros das nanoestruturas. Possíveis impactos desse efeito em propriedades elétricas ou opto-eletrônicas serão verificados no Capítulo 4.

3.6 ESTUDO COMPARATIVO

Em cada um dos itens acima foram apresentados, separadamente, os processos de crescimento e as características dos nanofios de germânio sintetizados com o uso dos diferentes metais. Nesta parte serão destacadas as semelhanças e diferenças, tanto das condições de síntese quanto nas propriedades estruturais, dos nanofios crescidos a partir do ouro, da prata, do cobre, do índio e do níquel.

Na fase de preparação da síntese, ou seja, no tratamento térmico para a formação de nanopartículas, os metais se comportaram de maneira bastante distinta. Partindo de filmes finos com espessuras de 2nm, enquanto o ouro formou nanopartículas com tratamento térmico à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a prata e o níquel só geraram nanoestruturas aos $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, o cobre formou nanopartículas em diferentes temperaturas ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) com distribuições de tamanho diferentes e o índio não produziu as sementes para a síntese de nanofios. Como esta era apenas uma fase preparatória, não foram feitas investigações mais específicas para compreender estas diferenças, mas um dos fatores determinantes certamente é o ponto de fusão dos metais em teste.

Tratando do processo de síntese, também existem diferenças significativas em relação à temperatura, fato que se explica pelos diagramas de fase binários no sistema dos diferentes metais com o germânio (Figuras 18b, 20a, 24a, 30 e 34a). Da mesma forma que

com o uso do ouro, partindo do filme fino de índio a síntese produziu os melhores resultados à 600 °C; já para os demais metais investigados – prata, cobre e níquel – as melhores condições de síntese ocorreram em temperatura mais elevada, por volta dos 800 °C.

Em relação às dimensões das nanopartículas de cada metal e dos diâmetros dos nanofios de germânio produzidos, também foram encontrados resultados bastante significativos. A Figura 38 ilustra este fato de forma bastante completa, já que apresenta, além de imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (SEM e FEG-SEM) das nanopartículas e dos nanofios, um tratamento estatístico (mínimo 50 amostras) dos diâmetros das nanoestruturas.

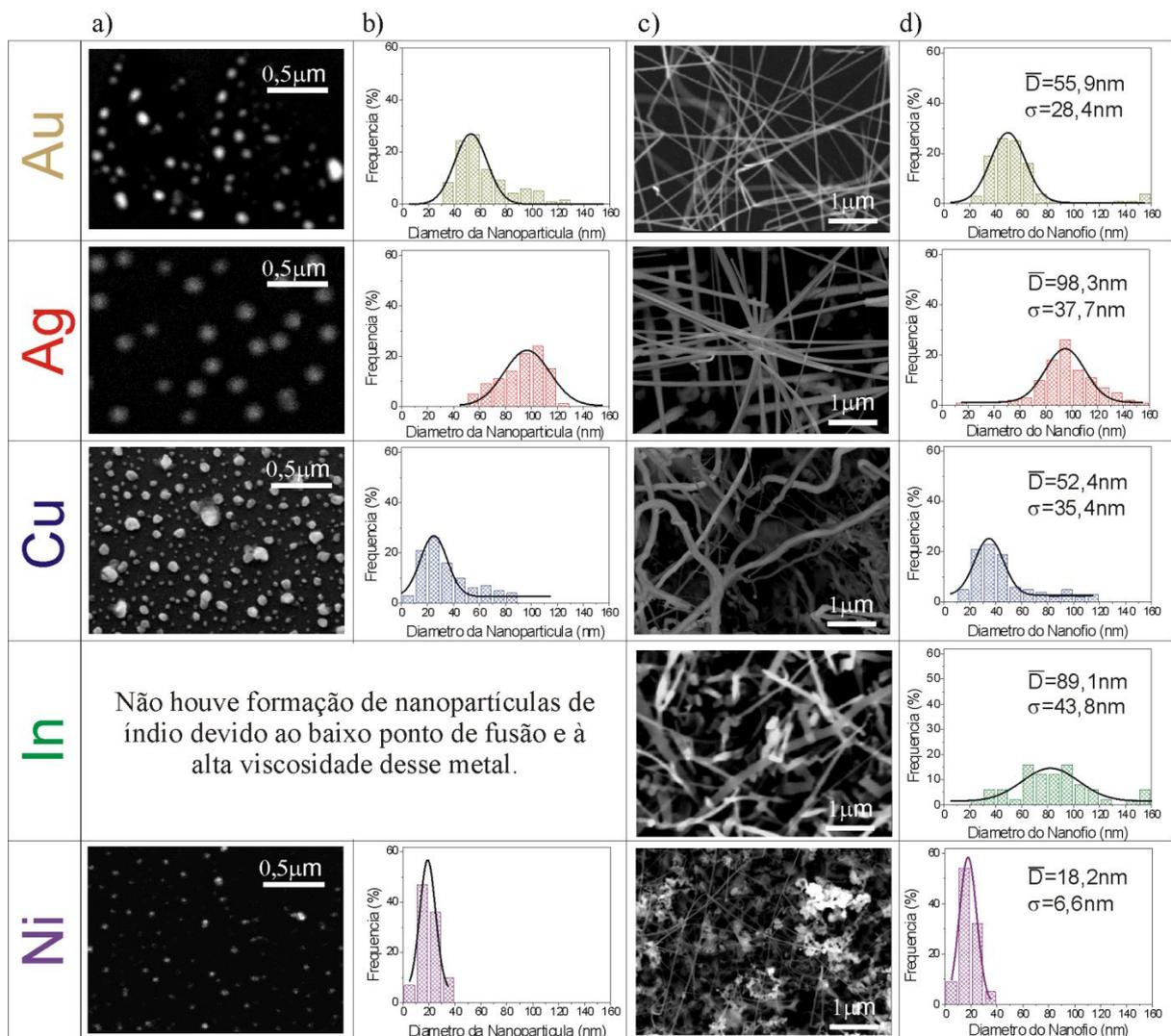


Figura 38. Comparativo de diâmetros dos nanofios crescidos com os diferentes metais: (a) Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (SEM) das nanopartículas de ouro, prata, cobre e níquel; (b) Análise estatística das nanopartículas realizada com base em, no mínimo, 50 nanopartículas presentes em imagens como as mostradas em (a); (c) Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (SEM e FEG-SEM) dos nanofios crescidos com ouro, prata, cobre, índio e níquel; (d) Análise estatística dos diâmetros dos nanofios realizada com base em, no mínimo, 50 nanofios presentes em imagens como as mostradas em (c).

É fácil notar que os histogramas relativos às dimensões dos nanofios (Figura 38d) são bem semelhantes aos dos tamanhos das nanopartículas (Figura 38b), reforçando o fato de que o diâmetro das nanopartículas controla o diâmetro dos nanofios no método de crescimento VLS e indicando que a escolha do metal a ser usado como catalisador pode ser feita com base nos tamanhos de nanofios desejados.

Uma análise mais detalhada dos histogramas da Figura 38(d) permite verificar que o diâmetro médio (\bar{D}) foi maior para o catalisador prata (98,3 nm) e menor para o catalisador níquel (18,2 nm), enquanto para os outros metais em estudo os valores médios encontrados foram 55,9 nm para o ouro, 52,4 nm para o cobre e 89,1 nm para o índio. Já sobre a distribuição nos diâmetros dos nanofios, o maior desvio padrão (σ) obtido foi o do índio (43,8 nm), o que se explica pelo fato de não haver formação prévia de nanopartículas com tamanhos definidos; enquanto o menor foi encontrado para o níquel (6,6 nm), que gerou os nanofios com diâmetros menores e mais uniformes. Vale notar que, para o catalisador cobre, foram obtidos alguns nanofios com diâmetros maiores que 160 nm, que não aparecem no histograma, mas elevam a média de diâmetros, em relação ao pico da distribuição.

A diferença nos diâmetros dos nanofios pode afetar diferentes propriedades, devido, por exemplo, a efeitos de quantização. As análises feitas por espectroscopia Raman de nanofios individuais ilustram essa afirmação, já que o reduzido tamanho dos nanofios crescidos usando o níquel como catalisador levou ao efeito de localização de fônons.

No que tange à composição dos nanofios, as análises feitas por XRD e espectroscopia Raman evidenciaram, para as redes de nanofios sintetizados com todos os metais de teste, picos intensos relativos ao germânio em estrutura diamante: na Figura 39a destacam-se nos padrões de raios-x os picos relativos aos planos (111), (220) e (311); e nos espectros Raman da Figura 39(b - esquerda) enfatizam-se os picos centrados em 300 cm^{-1} , relativos aos fônons ópticos.

Além de mostrar que os nanofios crescidos com todos os metais de teste são fundamentalmente compostos por germânio cristalino, estas duas técnicas permitiram notar uma diferença na composição, dependente da temperatura de síntese. Tanto nos padrões de raios-x (Figura 38a) quanto nos espectros Raman (Figura 38b – direita) percebe-se a presença de picos relativos aos planos cristalinos ou às vibrações A_1 da fase α -quartz do óxido de germânio, respectivamente, para os nanofios de germânio sintetizados à $800\text{ }^\circ\text{C}$ – prata, cobre e níquel, mas os mesmos não se fazem presentes nos padrões ou espectros dos nanofios cuja temperatura de síntese foi de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Essa diferença pode estar relacionada à forte

dependência dos complexos processos de formação de óxidos de germânio em relação à temperatura [14, 83].

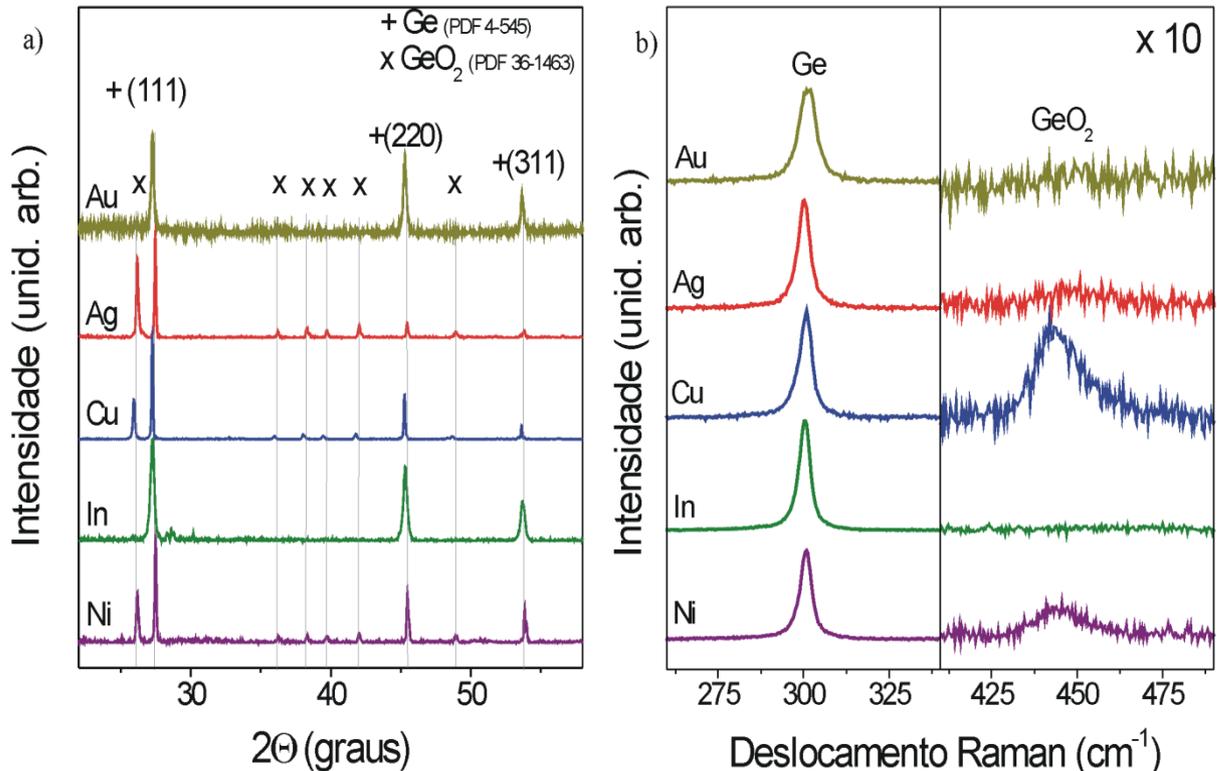


Figura 39. Comparativo da composição dos nanofios crescidos com os diferentes metais: (a) Padrões de XRD dos nanofios sintetizados usando Au, Ag, Cu, In e Ni como sementes mostrando os picos relativos ao Ge (PDF 4-545) e ao GeO₂ (PDF 36-1463); (b) Espectros Raman dos nanofios de germânio: à esquerda os picos relativos às vibrações ópticas do germânio e à direita o espectro na região das vibrações A₁ do GeO₂.

Ainda em relação à composição, os espectros de EDX dos nanofios sintetizados com os diferentes metais mostraram resultados bastante semelhantes entre si, já que são observados sempre os mesmos picos (Figura 40): o germânio, uma pequena quantidade de oxigênio, e resíduos do substrato de crescimento e/ou da grade de suporte do equipamento. Em nenhum caso foi detectada quantidade significativa do catalisador ao longo do nanofio, o que indica que não houve difusão considerável do metal no germânio durante o crescimento. Vale mencionar que esta última análise não pôde ser feita para o cobre, já que a grade de suporte do microscópio de transmissão é feita desse material, e que a análise para nanofios crescidos com ouro pelo mesmo processo consta da referência [20].

Em relação à qualidade da rede cristalina, tanto as análises por micro-Raman quanto as imagens de alta resolução (TEM) de nanofios individuais e as Transformadas de Fourier destas imagens mostraram que as nanoestruturas crescidas com todos os catalisadores são bastante uniformes até bem próximo à borda dos nanofios, e apresentam ordem de longo

alcance, sem a presença de defeitos aparentes, indicando que os nanofios são compostos por monocristais de alta qualidade.

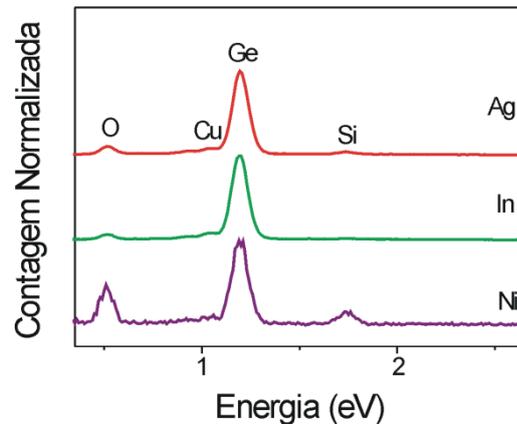


Figura 40. Comparativo dos espectros de EDX dos nanofios crescidos com sementes de prata, índio e níquel.

Assim, apesar de não se notar influência do catalisador na cristalinidade das nanoestruturas, a escolha de um metal diferente para a síntese pelo método VLS pode gerar diferenças na temperatura de síntese e conseqüentemente na camada de óxido de germânio nos nanofios, além de variações consideráveis nas dimensões e distribuição de tamanhos dos nanofios de germânio, o que pode, por sua vez, afetar propriedades mecânicas, ópticas e optoeletrônicas desses nanofios (como a já estudada localização de fônons nos nanofios crescidos a partir do níquel).

4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E APLICAÇÕES

Este capítulo é destinado a discutir algumas das propriedades elétricas dos nanofios de germânio sintetizados com o uso dos diferentes catalisadores e investigar algumas possíveis aplicações de dispositivos construídos com estes nanofios, particularmente na área de optoeletrônica.

Para tanto, inicia-se com a apresentação e a especificação dos dispositivos de nanofios de germânio construídos e com a caracterização do seu comportamento semicondutor. Em seguida, aborda algumas propriedades relacionadas aos contatos metal-semicondutor e ao mecanismo de transporte de corrente dominante nos dispositivos.

Finalizando o capítulo são apresentados os resultados obtidos, em termos de efeitos fotoeletrônicos – fotocorrente e fotovoltagem, em distintos dispositivos de rede de nanofios de germânio, confirmando a possibilidade de aplicação das nanoestruturas sintetizadas em sensores de luz visível e infravermelha.

4.1 DISPOSITIVOS

Utilizando os procedimentos experimentais apresentados no Capítulo 2 e o níquel como metal de contato, foram construídos vários dispositivos de um único fio, sendo que dezesseis deles (quatro de nanofios sintetizados com sementes de ouro e doze com nanopartículas de prata) permitiram a realização de medidas. A Figura 41 mostra uma imagem obtida por microscópio óptico (Figura 41a) e outra por microscópio eletrônico de varredura (Figura 41b) de exemplares desses dispositivos.

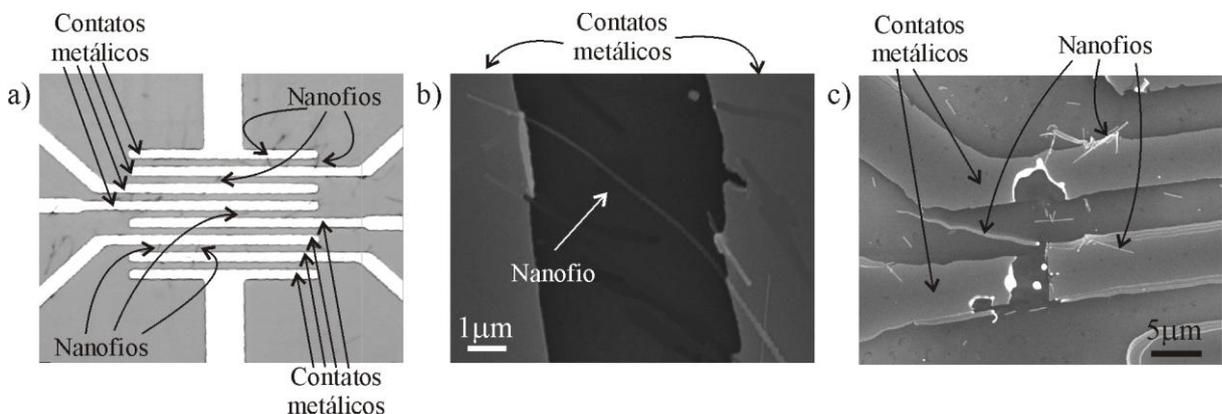


Figura 41. Dispositivos de um nanofio de germânio: (a) Imagem obtida por microscópio óptico; (b e c) Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (SEM).

Infelizmente não foi possível construir dispositivos de um nanofio com os nanofios crescidos usando o cobre, o índio e o níquel como catalisadores, mesmo após um grande número de tentativas. O tamanho reduzido dessas nanoestruturas e a presença de microcristais junto aos nanofios nos substratos de crescimento foram os principais motivos encontrados para que não se alcançasse esse objetivo. Além disso, mesmo nos dispositivos de um nanofio em que foram realizadas medidas, o número e a diversidade destas ficou restrito pela sensibilidade que estes dispositivos apresentam à descarga elétrica, danificando-se com facilidade, como mostra o exemplo da Figura 41(c).

Sendo assim, para complementar o estudo das propriedades elétricas e eletrônicas e, principalmente, para o uso dos nanofios de germânio em aplicações optoeletrônicas, foram fabricados dispositivos de rede de nanofios de germânio crescidos com os cinco diferentes catalisadores, seguindo os procedimentos experimentais também apresentados no Capítulo 2. A Figura 42 traz imagens obtidas por microscópio óptico desses dispositivos, um em substrato de Si/SiO₂ (Figura 42a) e outro em substrato de quartzo (Figura 42b). Na Figura 42(a) também se pode observar uma imagem ampliada de um único dispositivo, obtida por microscópio eletrônico de varredura.

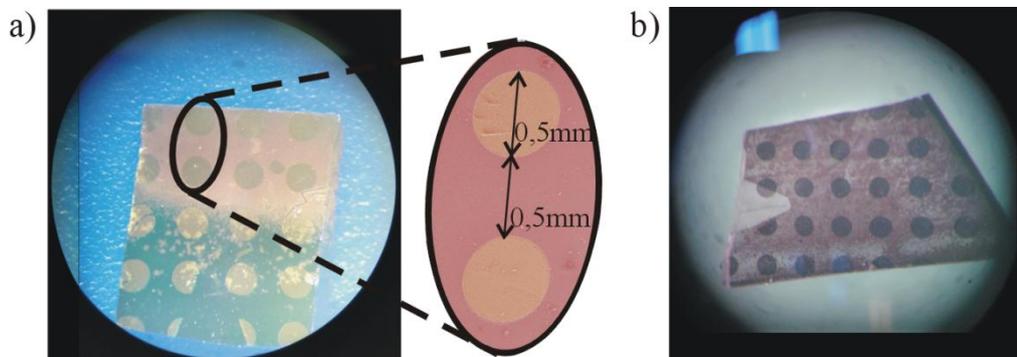


Figura 42. Dispositivos de rede de nanofios de germânio: (a) Em substrato de Si/SiO₂, com imagem ampliada do dispositivo obtida por microscópio eletrônico de varredura (SEM); (b) Em substrato de Quartzo.

Para permitir um estudo mais completo das propriedades elétricas, em especial do comportamento do contato metal-nanofio, além da variação no substrato que serviu como base para os dispositivos foram utilizados diferentes metais de contato nos dispositivos de rede de nanofios, sendo estes níquel, ouro, prata, titânio e uma superposição de ouro sobre índio.

A Tabela 1 traz um resumo da quantidade de dispositivos fabricados nas duas diferentes arquiteturas. Os dispositivos estão separados de acordo com o catalisador utilizado na síntese dos nanofios de germânio. A tabela destaca, além da arquitetura do dispositivo e do

metal usado como catalisador, os substratos que serviram como base e o metal utilizado para estabelecer o contato com os nanofios.

| Catalisador | Tipo | Substrato | Contato | Quantidade |
|-------------|------------------|---------------------|---------|------------|
| Au | Rede de Nanofios | Si/SiO ₂ | Ni | 3 |
| | Rede de Nanofios | Si/SiO ₂ | Ag | 6 |
| | Um Nanofio | Si/SiO ₂ | Ni | 4 |
| Ag | Rede de Nanofios | Si/SiO ₂ | Ti | 7 |
| | Um Nanofio | Si/SiO ₂ | Ni | 12 |
| Cu | Rede de Nanofios | Si/SiO ₂ | Au | 6 |
| | Rede de Nanofios | Si/SiO ₂ | In/Au | 7 |
| | Rede de Nanofios | Quartzo | Ti | 10 |
| In | Rede de Nanofios | Si/SiO ₂ | Ti | 15 |
| Ni | Rede de Nanofios | Si/SiO ₂ | Ti | 14 |

Tabela 1. Quadro resumo dos dispositivos de nanofios de germânio construídos

É importante mencionar que para a fabricação dos sete dispositivos de rede de nanofios que possuem contatos de In/Au foram utilizados nanofios crescidos a partir do cobre em sínteses de teste à temperatura de 600 °C, e não as sínteses já aprimoradas que ocorreram em temperaturas de 800 °C. Esta informação será fundamental na compreensão de propriedades dos dispositivos discutidas no item 3.3.

4.2 COMPORTAMENTO SEMICONDUTOR

Uma forma de investigar se um material se comporta como um semicondutor é verificar de que maneira a condutividade/ resistividade se altera com a variação de temperatura. Num metal, por exemplo, a condutividade é reduzida com o aumento da temperatura, devido à intensificação dos processos de espalhamento dos portadores de corrente - elétrons ou buracos [79].

Nos semicondutores, de maneira contrária, a condutividade aumenta com o aumento da temperatura e o coeficiente de temperatura da resistividade é negativo [79]. Isso ocorre porque o impacto do aumento do número de portadores excitados termicamente (fator de Boltzmann $-e^{-E/kT}$), que passam a contribuir na condução de corrente, supera os efeitos do aumento de espalhamento e domina o comportamento térmico da condutividade.

O germânio em estrutura diamante, assim como outros elementos do Grupo IV (Família 4A da tabela periódica) como o silício, apresenta comportamento tipicamente semicondutor, com aumento exponencial da condutividade com a temperatura. Assim, considerando a caracterização estrutural apresentada no Capítulo 3, que evidenciou a natureza monocristalina do germânio em estrutura diamante nos nanofios sintetizados com os diferentes catalisadores, bem como a ausência de quantidade significativa de impurezas, o comportamento esperado para os dispositivos construídos com todos os nanofios de germânio, nas diferentes arquiteturas e com os diferentes metais de contato, era de redução da resistividade com a temperatura.

A Figura 43 apresenta as curvas de resistência em função da temperatura para dois dispositivos de um nanofio de germânio, um crescido a partir do ouro e o outro a partir da prata, ambas confirmando o comportamento semicondutor. As demais medidas realizadas em dispositivos de um nanofio apresentaram resultados semelhantes.

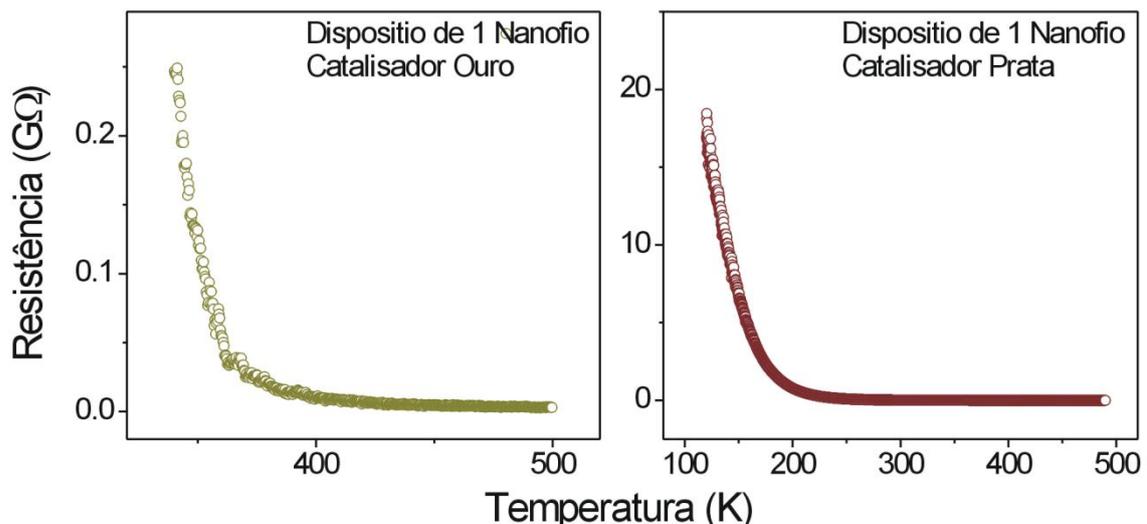


Figura 43. Curvas de resistência em função da temperatura para dispositivos de um nanofio de germânio.

Em alguns casos, como o dos dispositivos fabricados com os nanofios crescidos usando o catalisador de ouro (gráfico da esquerda), a resistência muito elevada impediu o estudo da variação de resistência em baixas temperaturas. Já nos dispositivos construídos com nanofios crescidos com a prata (gráfico da direita) foi possível realizar as medições e análises para uma larga faixa de temperatura – 100 K à 500 K, com resultados bastante satisfatórios. A diferença nos valores de resistência de um dispositivo para outro pode estar relacionada tanto a características do nanofio, como o diâmetro, quanto a propriedades do dispositivo, como a qualidade do contato metal-semicondutor.

Para todos os dispositivos de rede de nanofios com os quais foram realizadas medidas de resistência em função da temperatura também foi observado o comportamento típico dos semicondutores. A Figura 44 apresenta curvas de $R \times T$ de dispositivos construídos com os nanofios sintetizados com o uso dos cinco diferentes metais catalisadores que evidenciam a redução exponencial da resistividade com o aumento da temperatura.

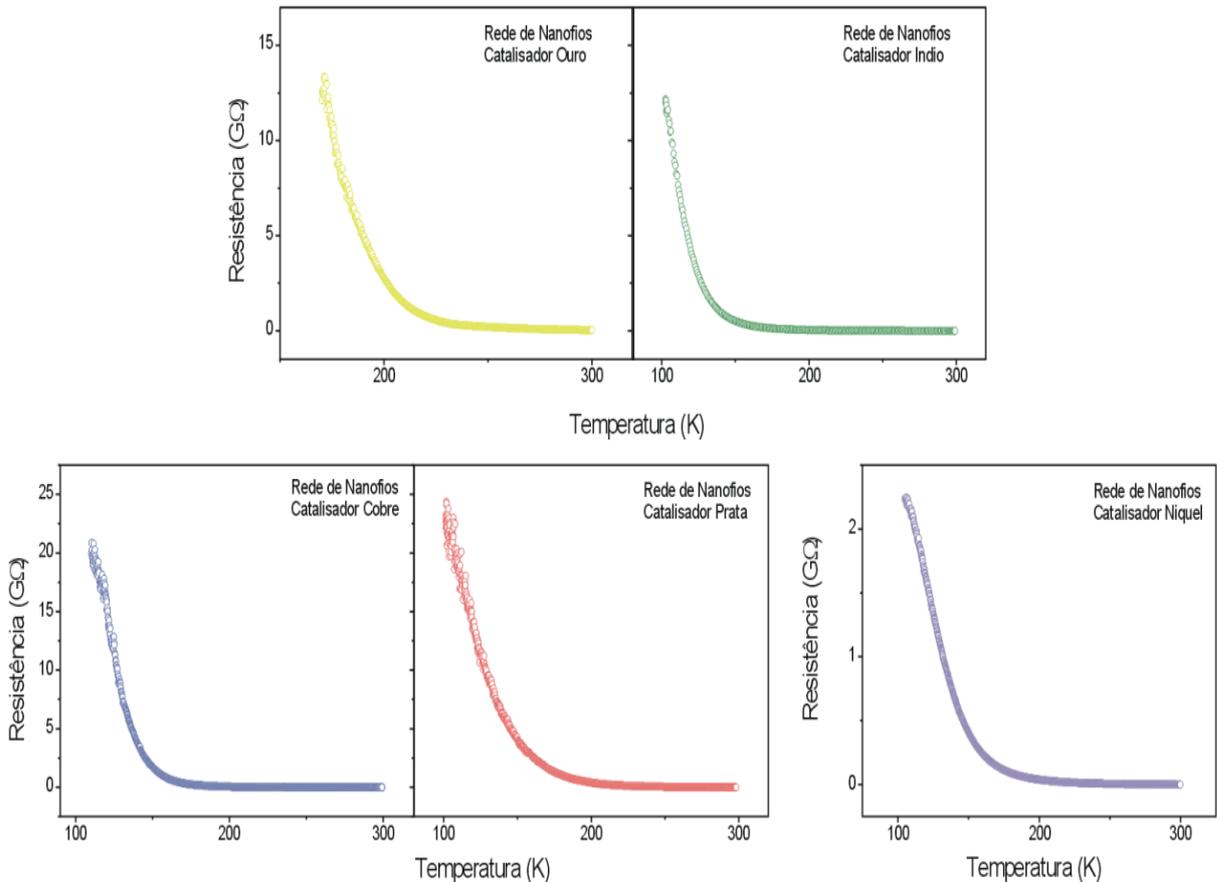


Figura 44. Curvas de resistência em função da temperatura para dispositivos de rede de nanofios de germânio.

Assim, apesar dos diferentes valores de resistência, associados a características do dispositivo como, por exemplo, a densidade de nanofios no substrato ou o metal utilizado para estabelecer o contato com os nanofios, os dados extraídos de todos os dispositivos deixam claro o comportamento semicondutor das nanoestruturas.

Outras informações qualitativas e quantitativas podem ser obtidas a partir da análise das curvas de resistência em função da temperatura, mas antes é necessário compreender de que forma os contatos metálicos estabelecidos na construção dos dispositivos podem influenciar nos dados fornecidos por estes experimentos.

4.3 CONTATOS METAL-SEMICONDUTOR

Dependendo de algumas propriedades do metal e do semicondutor envolvidos no contato elétrico, especialmente das características das superfícies desses materiais, o contato pode ter comportamento ôhmico ou retificador [60]. No caso do contato retificador, ou Schottky, a barreira de potencial no contato pode variar (ou não) com a temperatura, aumentando ou diminuindo, dependendo também de características da interface metal/semicondutor. Esses diferentes comportamentos interferem nas análises de resultados de outras medidas elétricas e no tipo de aplicação indicada para cada dispositivo. Portanto, antes de passar ao estudo de qualquer outra característica ou aplicação é fundamental compreender o comportamento do contato estabelecido entre o metal e os nanofios.

Mesmo com os nanofios crescidos com diferentes catalisadores tendo apresentado características estruturais bastante semelhantes entre si, como mostrou o estudo apresentado no Capítulo 2, os dispositivos construídos com esses nanofios apresentaram diferentes tipos de contato – ôhmico e retificador. Então, para facilitar a compreensão dos resultados encontrados serão apresentados, separadamente e em sequência, os dispositivos com contato ôhmico e aqueles com contatos Schottky, acompanhados das análises pertinentes a cada caso. Para finalizar o assunto, será feita uma discussão destacando as semelhanças e diferenças entre os dispositivos que apresentaram cada tipo de contato.

4.3.1 Contatos ôhmicos

São duas as principais características dos contatos ôhmicos [49]: a resistência do dispositivo não depende do sentido da corrente e a curva de corrente em função da tensão aplicada é uma reta. É fácil, portanto, identificar experimentalmente esse tipo de contato pela simples observação de curvas $I \times V$.

Na Figura 45, no gráfico à esquerda, pode-se observar curvas de corrente em função da tensão aplicada em diferentes temperaturas para um dispositivo de um único nanofio de germânio sintetizado a partir do ouro, todas apresentando comportamento ôhmico nos dois contatos metal-semicondutor. Vale destacar que os valores reduzidos de corrente não permitem a realização de estudos em baixas temperaturas. Os outros dispositivos de um nanofio feitos com nanofios crescidos usando o ouro como catalisador mostraram comportamentos semelhantes.

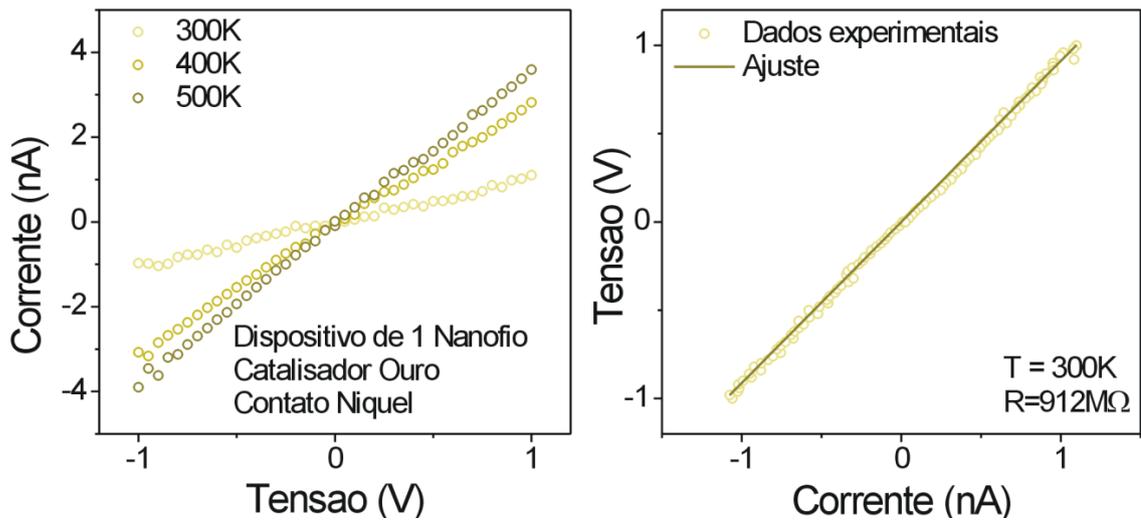


Figura 45. Tensão e corrente em dispositivos de um nanofio sintetizados a partir do ouro: (a) Curvas de corrente em função da tensão em diferentes temperaturas; (b) Curva de tensão em função da corrente com ajuste linear para obtenção do valor de resistência.

Tendo em vista que estes contatos ôhmicos foram obtidos em dispositivos de um nanofio de germânio, para os quais é possível estabelecer valores aproximados de área de secção transversal e comprimento, foi possível estimar valores para a resistividade ($\rho = R.A/l$). Para tanto, foi utilizado para o diâmetro o valor médio obtido para os nanofios crescidos com ouro (55,9 nm), para o comprimento a distância entre duas trilhas consecutivas do dispositivo (5 μm) e na resistência (R) o valor encontrado no ajuste de curvas de tensão em função da corrente como a que aparece no gráfico à direita na Figura 45. Os valores encontrados para dois diferentes dispositivos à temperatura de 300 K foram 0,47 Ωm e 0,45 Ωm , muito próximos à resistividade do germânio 'bulk', que é de 0,46 Ωm .

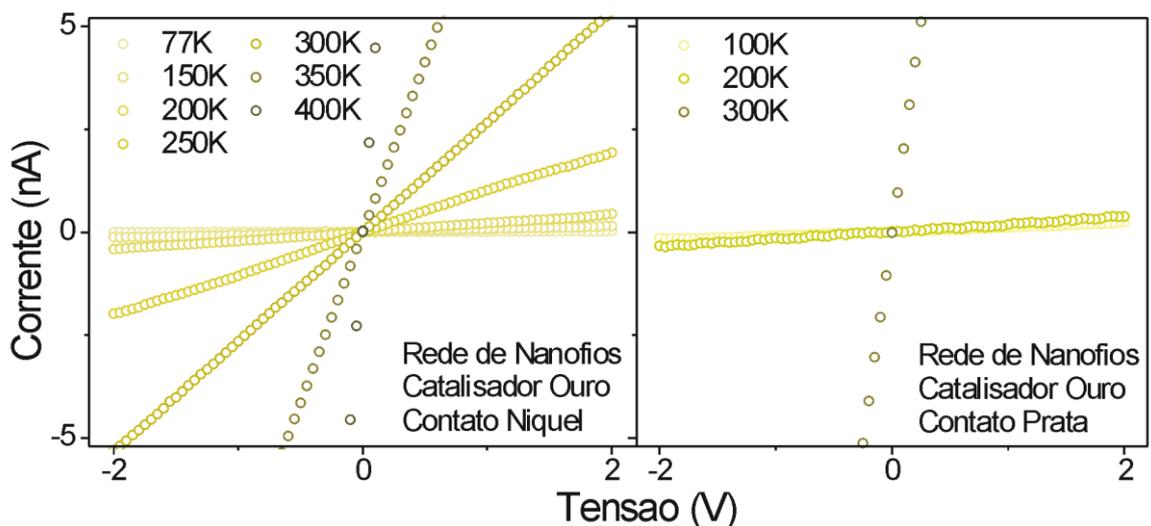


Figura 46. Curvas de corrente em função da tensão aplicada para várias temperaturas em dispositivos de rede de nanofios sintetizados com ouro com diferentes metais de contato.

Nos demais dispositivos construídos com nanofios de germânio crescidos de nanopartículas de ouro, com arquitetura de rede de nanofios, tanto com contatos de níquel quanto com contatos de prata, também foi observado o comportamento ôhmico. Os gráficos da Figura 46 mostram curvas $I \times V$ para dois diferentes dispositivos, um com contatos de níquel e outro com contatos de prata, em diferentes temperaturas, todas lineares.

De maneira semelhante aos dispositivos feitos com os nanofios sintetizados a partir de nanopartículas de ouro, foram observados comportamentos ôhmicos em dispositivos de rede de nanofios construídos com nanofios crescidos usando índio e cobre como catalisadores. Para o cobre, o comportamento linear das curvas de tensão em função da corrente foi encontrado em dispositivos com contatos de titânio, de rede de nanofios sintetizados em substrato de quartzo, e em dispositivos com contatos de ouro sobre índio, em rede de nanofios crescidos a temperatura de 600 °C. As curvas $I \times V$ para estes dispositivos, em diferentes temperaturas, estão apresentadas na Figura 47.

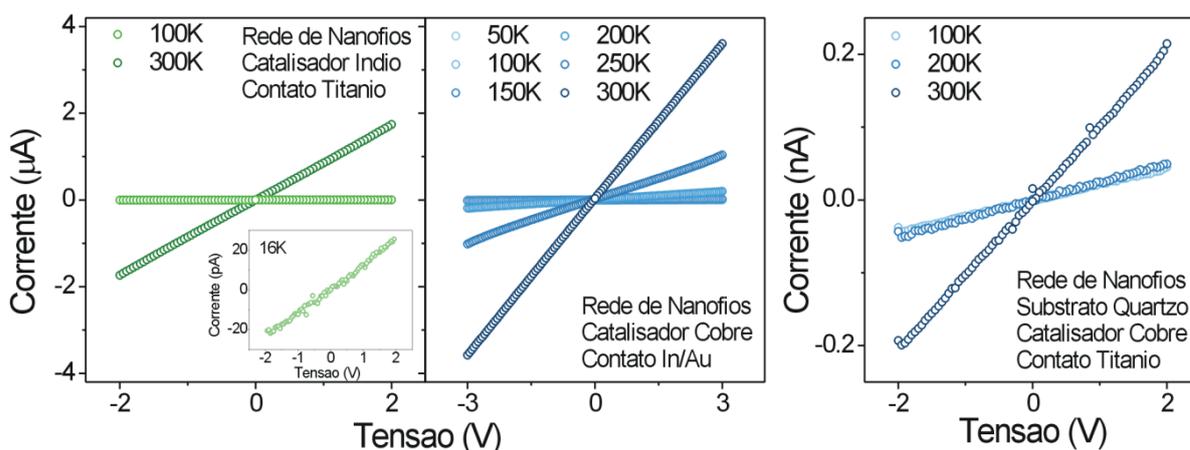


Figura 47. Curvas de corrente em função da tensão aplicada para várias temperaturas em dispositivos de rede de nanofios sintetizados com índio e cobre com diferentes metais de contato.

Alguns aspectos destes resultados merecem especial atenção: nos dispositivos feitos com os nanofios crescidos com índio, foi possível verificar que o comportamento ôhmico permanece até temperaturas bastante reduzidas, como mostra o gráfico inserido na Figura 45, obtido à 16K; para os dispositivos feitos com os nanofios sintetizados com cobre, há uma diferença significativa no valor da corrente de um tipo de dispositivo para outro (da ordem de microampères para o dispositivo com gráfico no centro da Figura 47 e da ordem de nanoampères para o dispositivo com gráfico à direita), que pode estar associada a diferenças na estrutura dos dispositivos, como a densidade de nanofios, o metal de contato ou o substrato que serve como base (o mesmo do crescimento dos nanofios).

4.3.2 Contatos Schottky

Foram observadas barreiras de potencial nos dois contatos metal-nanofios em quatro grupos diferentes de dispositivos: de um nanofio de germânio, sintetizado com prata, com contatos de níquel; de rede de nanofios de germânio, crescidos com prata, com contatos de titânio; de rede de nanofios de germânio, crescidos usando cobre, com contatos de ouro; e de rede de nanofios de germânio, crescidos a partir do níquel, com contatos de titânio. Assim, o contato Schottky pôde ser estudado nas duas arquiteturas de dispositivos, com nanofios sintetizados usando três diferentes metais catalisadores (prata, cobre e níquel) e com três diferentes metais de contato (níquel, ouro e titânio), o que forneceu um bom panorama sobre o assunto.

Iniciando pelos dispositivos de um nanofio sintetizados utilizando a prata como catalisador e com contatos de níquel, a Figura 48(a) mostra curvas de corrente em função da tensão aplicada em diferentes temperaturas, onde se nota claramente a não linearidade das curvas. Tratando-se de um dispositivo do tipo MSM, as curvas obtidas indicam a presença de barreiras de potencial nos dois contatos, o que permite a análise dos dados experimentais a partir do modelo de barreira Schottky *back-to-back* [65].

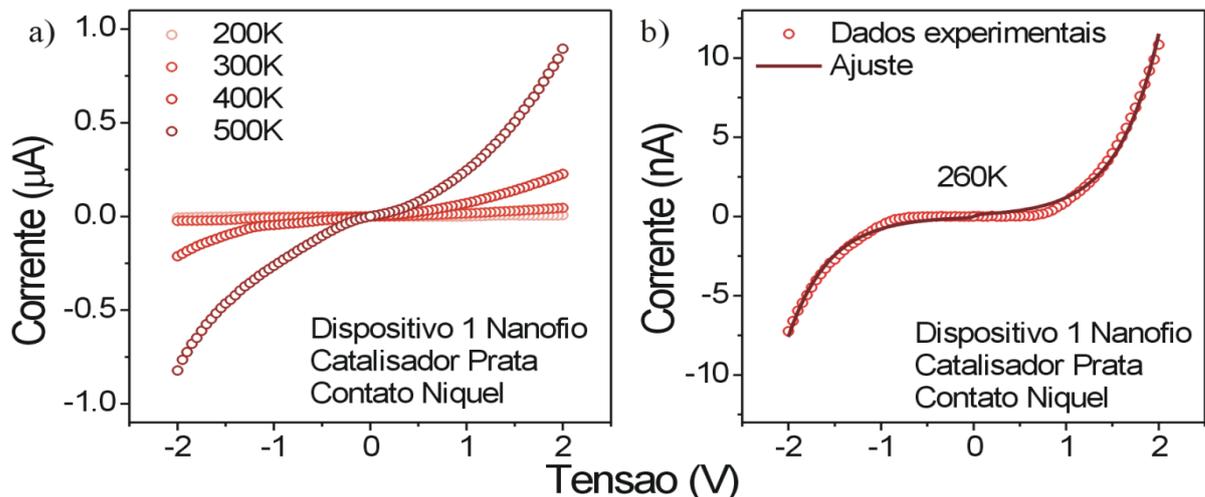


Figura 48. Tensão e corrente em dispositivos de um nanofio sintetizados a partir da prata com contatos de níquel: (a) Curvas de corrente em função da tensão aplicada para várias temperaturas; (b) Ajuste de dados experimentais obtidos à temperatura de 260K ao modelo *back-to-back*.

Para a análise, com base no diâmetro médio dos nanofios sintetizados a partir da prata (98,3 nm) e da largura das trilhas do dispositivo (5 μm), foi estabelecida uma área aproximada de contato de $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ (considerando metade da área superficial do nanofio e

parte do comprimento da trilha), utilizada para a determinação das alturas de barreira em todos os dispositivos de um nanofio. Na Figura 48(b) é possível verificar o ajuste satisfatório dos dados experimentais ao modelo *back-to-back* (equação 10) para um desses dispositivos, à temperatura de 260 K. As demais curvas analisadas, de diferentes dispositivos em diferentes temperaturas, apresentaram resultados semelhantes.

Apesar de terem sido analisados cinco dispositivos distintos, em diferentes temperaturas (de 200 K a 500 K), não foi possível estabelecer um padrão da variação da altura de barreira em função da temperatura. Pode-se afirmar, no entanto, que a média dos valores de barreira de potencial para os diferentes dispositivos nas diferentes temperaturas é de 0,20 eV, e que os valores mínimo e máximo encontrados foram 0,10 eV e 0,27 eV, respectivamente.

O fator de idealidade (n) obtido para todos os contatos em todas as temperaturas foi sempre maior que um, com valor geral médio de 1,11 ($\sigma = 0,08$). Fatores de idealidade maiores que a unidade têm sido atribuídos a vários efeitos, entre eles a presença de estados de interface distribuídos em uma fina camada de óxido entre o metal e o semicondutor na superfície de contato [80]. Neste caso, pode tratar-se do óxido de germânio encontrado na análise morfológica, que geralmente forma uma casca revestindo os nanofios [11, 22].

Passando aos dispositivos de rede de nanofios, a Figura 49(a) mostra curvas de corrente em função da tensão aplicada para três diferentes dispositivos, em diferentes temperaturas. Ainda que a forma das curvas não seja exatamente igual para os três dispositivos, é possível notar em todas elas a presença de barreiras Schottky nos dois contatos metal-semicondutor, permitindo um estudo quantitativo dos dados experimentais a partir do modelo Schottky *back-to-back*.

Neste tipo de dispositivo o cálculo da área de contato é mais preciso, já que corresponde à área dos círculos metálicos [$\pi \cdot (0,25 \cdot 10^{-3})^2$] depositados sobre a rede de nanofios. O valor obtido de $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ foi, então, empregado nas análises efetuadas em: cinco dispositivos de nanofios de germânio crescidos com prata, com contatos de titânio, em três diferentes temperaturas (100 K, 200 K e 300 K); seis dispositivos de nanofios de germânio sintetizados com cobre, com contatos de ouro, também em três diferentes temperaturas (100 K, 200 K e 300 K); e um dispositivo com nanofios crescidos com níquel, com contatos de titânio, em seis diferentes temperaturas. Exemplos dos ajustes obtidos para cada grupo desses dispositivos, em uma temperatura intermediária, estão apresentados na Figura 49(b).

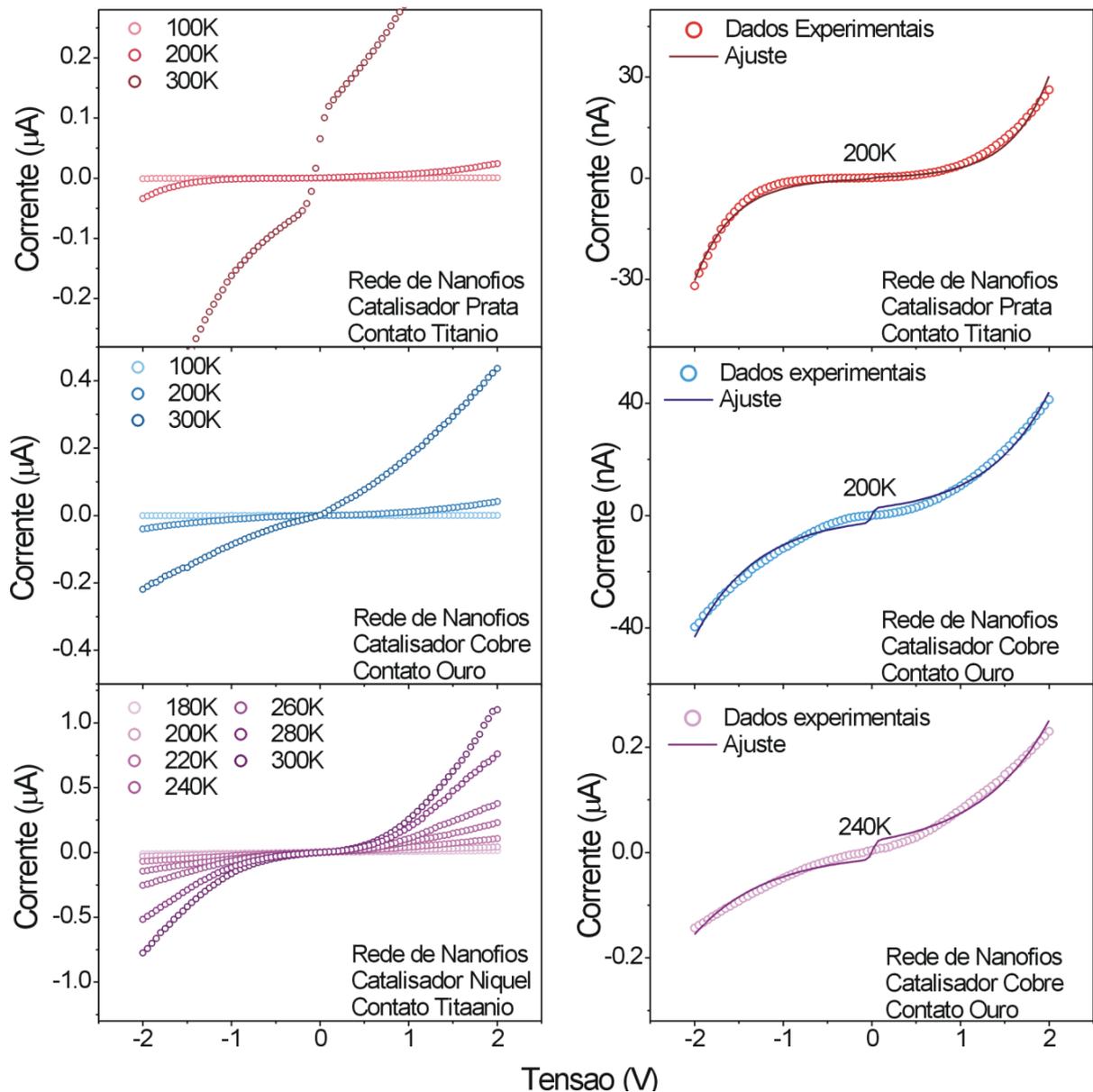


Figura 49. Tensão e corrente em dispositivos de rede de nanofios crescidos usando prata, cobre e níquel com contatos de titânio, ouro e titânio, respectivamente: (a) Curvas de corrente em função da tensão aplicada para várias temperaturas; (b) Ajuste de dados experimentais obtidos ao modelo *back-to-back*.

Por meio do ajuste dos dados experimentais ao modelo *back-to-back* (equação 10) foram, então, obtidos os fatores de idealidade (n) de cada dispositivo, cujos valores médios para cada grupo de dispositivos estão apresentados na Tabela 2. Verifica-se que os valores dos três diferentes tipos de dispositivos são muito próximos, independente dos metais catalisadores e dos metais de contato, e que todos estão acima da unidade. Então, assim como no caso dos dispositivos de um único nanofio sintetizados com a prata e com contatos de níquel, estes valores maiores que um podem ser atribuídos à presença do óxido de germânio observado na análise morfológica.

| Catalisador | Dispositivo | Contato | n | $\Phi_{0B}(eV)$ | βI |
|-------------|------------------|---------|------|-----------------|-----------|
| Ag | Rede de Nanofios | Ti | 1,06 | 0,12 | 13 |
| Cu | Rede de Nanofios | Au | 1,05 | 0,09 | 15 |
| Ni | Rede de Nanofios | Ti | 1,06 | 0,07 | 15 |

Tabela 2. Fatores de idealidade, alturas de barreira e constantes de tunelamento médios para dispositivos de rede de nanofios crescidos usando prata, cobre e níquel com contatos de titânio, ouro e titânio, respectivamente

Também foram obtidos os valores das alturas de barreira para cada contato (Φ_{B1} e Φ_{B2}) em cada temperatura. A partir a análise destes valores, especialmente no dispositivo feito com os nanofios crescidos com níquel onde foram realizadas medidas em várias temperaturas, foi possível identificar um padrão de comportamento da altura de barreira em função da temperatura.

Como se pode observar no gráfico da Figura 50(a), existe uma dependência linear crescente da altura de barreira com a temperatura. Ainda que se tenham apenas três temperaturas para análise nos outros dois tipos de dispositivos, os gráficos das Figuras 50(b e c) também indicam a mesma dependência linear.

Essa forma de dependência também pode ser atribuída à presença de um isolante na interface do contato metal-semicondutor, que contribui com o transporte de corrente através de processos de tunelamento dependentes da temperatura, causando a relação de dependência observada [81]. Da mesma forma que para o fator de idealidade, nos dispositivos em questão o isolante pode ser o óxido de germânio que recobre os nanofios.

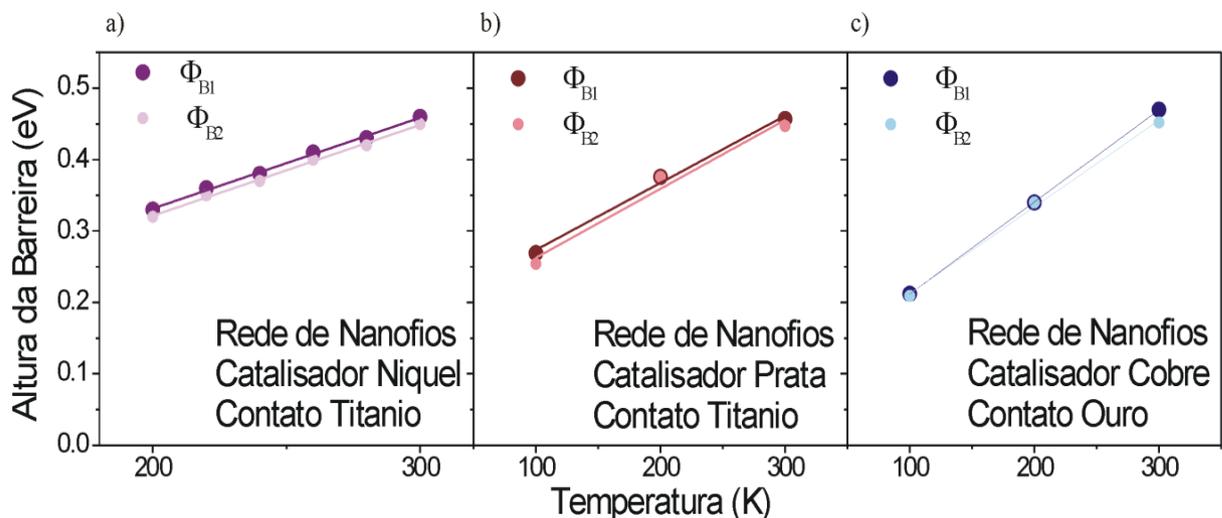


Figura 50. Comportamento da altura de barreira Schottky em função da temperatura para dispositivo de rede de nanofios de germânio.

Levando em conta a relação linear de dependência encontrada, pode-se entender a altura de barreira efetiva como sendo [81]:

$$\Phi_{B1,B2} = \Phi_{0B1,0B2} + \beta l k_B T \quad (20)$$

onde β e l são constantes de tunelamento que se referem à eficiência de tunelamento de elétrons através do isolante e à espessura do isolante, respectivamente.

O valor de $\Phi_{0B1,0B2}$ pode ser, então, estimado pela extrapolação das curvas da Figura 48 até 0K; a Tabela 2 apresenta os resultados encontrados. Os valores obtidos concordam com as alturas de barreira esperadas para contatos Ge/Au [60] e Ge/Ti [61], sem a camada isolante. Como são bastante reduzidos ($\sim 0,1$ eV), enfatizam a importância do isolante e dos processos de tunelamento na determinação da altura de barreira efetiva.

Em relação ao produto βl , que trata especificamente dos processos de tunelamento, os valores médios encontrados (inclinação das retas) também constam da Tabela 2. Estes valores são bastante próximos aos obtidos em monocamadas orgânicas usadas em dispositivos de silício e C_{60} [81], que são aplicadas justamente para melhorar as propriedades dos dispositivos. No caso dos nanofios de germânio deste trabalho, no entanto, a camada de óxido que leva a estes valores interessantes de βl cresce juntamente com os nanofios, sem necessidade de processos especiais, o que facilita a fabricação dos dispositivos.

4.3.3 Estudo Comparativo

As análises apresentadas nos itens anteriores trazem alguns resultados que merecem especial atenção.

- a) Dispositivos fabricados com um mesmo metal de contato, mas com nanofios crescidos com diferentes catalisadores, apresentaram diferentes tipos de contato \rightarrow é o caso do níquel como metal de contato, que resultou em contatos ôhmicos nos nanofios crescidos usando ouro e contatos Schottky nos nanofios sintetizados a partir da prata; também é o caso do titânio, que produziu contatos ôhmicos nos dispositivos feitos com nanofios crescidos com cobre (em substratos de quartzo) e índio, mas contatos Schottky nos dispositivos de nanofios sintetizados usando níquel.
- b) Em nanofios crescidos com o mesmo catalisador os contatos apresentaram comportamentos semelhantes, mesmo com metais diferentes \rightarrow é o caso das nanopartículas de ouro, cujos nanofios geraram contatos ôhmicos com

o níquel e com a prata; também é o caso das nanopartículas de prata, cujos nanofios deram origem a contatos Schottky com o níquel e com o titânio.

Ambos os resultados são fortes indícios de que não é o metal utilizado no contato que está determinando o comportamento do contato metal-semicondutor. Observações semelhantes já foram feitas em outros experimentos que envolveram nanofios de germânio e contatos de Pt, Hf, Ta, La Gd, Ce e Al [61 e 82]. Em todos os casos foi verificado que os estados localizados de energia presentes na superfície dos nanofios (e, portanto, na interface dos nanofios com o metal) levam a um encurvamento das bandas de energia nessa região e, conseqüentemente, são determinantes no comportamento do contato metal-nanofio e na formação, ou não, da barreira de potencial.

Os resultados deste trabalho, no entanto, trazem uma contribuição adicional. Quando se insere, na análise do comportamento do contato metal-semicondutor em dispositivos feitos em um mesmo substrato (Si/SiO_2), a temperatura de síntese dos nanofios utilizados na fabricação dos dispositivos, verifica-se o surgimento de um padrão que relaciona diretamente a temperatura de síntese com o tipo de contato, como mostra a Tabela 3.

| Temperatura de Síntese | Tipo de Contato | Metal Catalisador | Tipo de Dispositivo | Metal de Contato |
|------------------------|-----------------|-------------------|--|------------------|
| 600°C | Ôhmico | Au | Rede de Nanofios Rede de Nanofios Um Nanofio | Ni Ag Ni |
| | | Cu | Rede de Nanofios | In/Au |
| | | In | Rede de Nanofios | Ti |
| 800°C | Schottky | Ag | Rede de Nanofios Um Nanofio | Ti Ni |
| | | Cu | Rede de Nanofios | Au |
| | | Ni | Rede de Nanofios | Ti |

Tabela 3. Relações entre a temperatura de síntese dos nanofios de germânio e o comportamento do contato metal-semicondutor em dispositivos fabricados em substratos de Si/SiO_2 .

Independente da arquitetura do dispositivo, nas sínteses que ocorreram à temperatura de 600 °C, com diferentes metais catalisadores, foram originados nanofios que produziram contatos ôhmicos, para todos os metais de contato testados. Por outro lado, mas também de maneira independente à arquitetura do dispositivo, nas sínteses realizadas à

temperatura de 800°C, com diferentes metais catalisadores, foram gerados nanofios que produziram contatos Schottky, para todos os metais de contato testados.

Esses resultados significam que a alteração na temperatura de síntese dos nanofios está levando à formação de diferentes interfaces dos nanofios com o metal, que geram os diferentes comportamentos de contato. Quem forma a interface metal-semicondutor são os átomos superficiais, tanto do metal quanto do nanofio; como o comportamento não esteve diretamente relacionado com o metal de contato, a diferença deve fazer parte da superfície do nanofio.

Desta forma, para investigar se existem realmente diferenças nas superfícies dos nanofios crescidos em diferentes temperaturas, foram realizadas medidas de corrente em função da tensão aplicada com as superfícies dos nanofios submetidas a diferentes atmosferas: ambiente e vácuo (pressão inferior a 10^{-5} mbar). Os dados obtidos nestas medidas estão apresentados nas curvas da Figura 51.

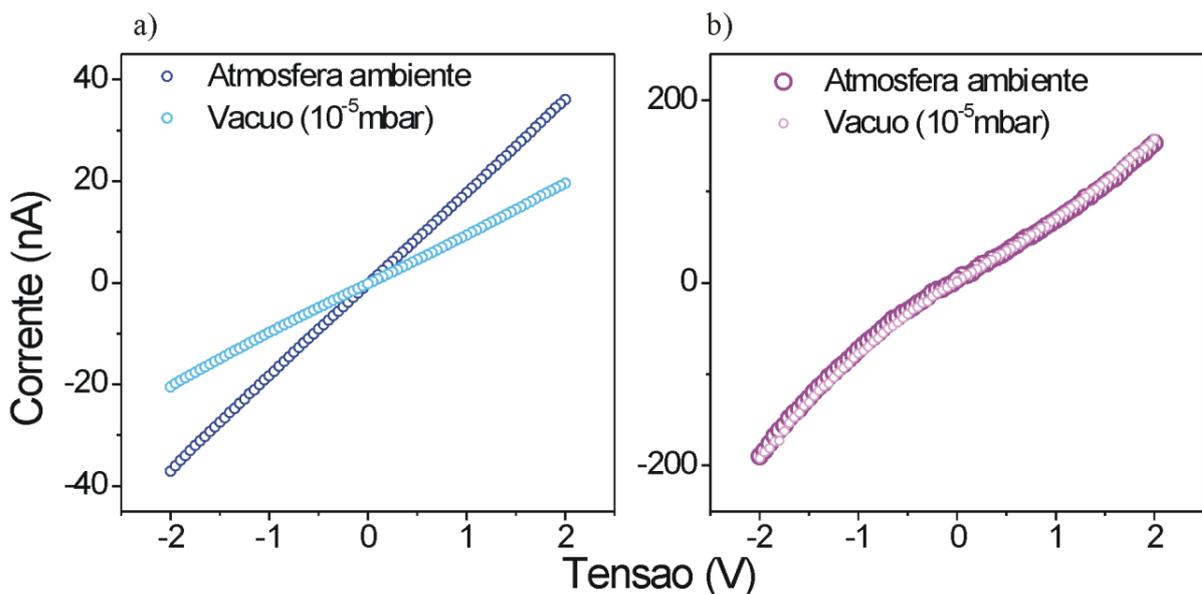


Figura 51. Corrente em função da tensão aplicada para diferentes atmosferas, à temperatura de 300K: (a) Dispositivo com contato ôhmico; (b) Dispositivo com contato Schottky.

Para os dispositivos com contatos ôhmicos a atmosfera ambiente aumenta significativamente a corrente, como mostra o gráfico na Figura 51(a); já para os dispositivos com contatos Schottky não há alteração significativa de corrente com a mudança na atmosfera, como se vê na Figura 51(b). Essa constatação reforça o fato de que a temperatura de síntese altera a superfície do nanofio e, conseqüentemente, a interface deste com o metal, podendo ser o fator responsável pelos diferentes comportamentos de contato. Uma explicação

para a alteração da superfície com a mudança na temperatura de síntese é a de que o impacto dessa variação de temperatura está associado aos complexos processos de formação de compostos GeO_x durante a síntese [14, 83].

Em relação ao grupo de dispositivos construídos em substrato de quartzo, cujos nanofios foram sintetizados no próprio substrato de quartzo, os mesmos não se enquadraram no padrão identificado para os dispositivos feitos em Si/SiO_2 , já que a síntese foi realizada à 800°C e os dispositivos apresentaram contatos ôhmicos. Isto pode ser explicado pelo fato de que o substrato usado na síntese também influencia na morfologia do nanofio, principalmente em relação à direção de crescimento e à orientação do cristal [11, 12], o que também gera consequências para a formação dos estados de energia na interface metal-semicondutor.

4.4 MECANISMO DE TRANSPORTE

A investigação do mecanismo responsável pelo transporte de portadores em semicondutores pode ser realizada através de medidas de corrente, tensão ou resistência em função da temperatura em dispositivos do tipo metal-semicondutor-metal (MSM), como os construídos neste trabalho. Ainda que qualquer dispositivo MSM possa ser usado para este tipo de estudo, a análise dos resultados fica bastante simplificada quando os contatos possuem comportamento não dependente da temperatura. Assim, tendo em vista que os grupos de dispositivos caracterizados por contatos Schottky apresentaram uma dependência na barreira de potencial de contato com a temperatura, como abordado no item anterior, foram selecionados para esta parte da pesquisa apenas os seis grupos de dispositivos com contatos ôhmicos, incluindo o que foi sintetizado e construído em substrato de quartzo.

Em relação aos processos de medida, alguns cuidados foram tomados para evitar equívocos na interpretação dos dados experimentais. Levando em consideração a dificuldade de efetuar medidas de quatro pontas (duas para alimentação e duas para medidas) nos dispositivos de um único nanofio, e mesmo nos dispositivos de rede de nanofios, foram realizados testes experimentais que mostraram a similaridade entre as medidas de resistência em função da temperatura nessa configuração e nas medidas de duas pontas (os mesmos terminais para alimentação e medição).

Os gráficos da Figura 52 evidenciam a semelhança de comportamento da resistência em função da temperatura em diferentes tipos de medidas. No gráfico da esquerda temos a comparação entre uma medida de resistência em função da temperatura feita com duas pontas (tensão aplicada de 3 V) e outra de tensão em função da temperatura, com

corrente aplicada de 10 nA (já convertida para resistência), na configuração de quatro pontas, fornecendo os mesmos resultados. O gráfico da direita também mostra o comportamento similar de duas medidas de tensão em função da temperatura com corrente aplicada de 10 nA, uma realizada na configuração de duas pontas e outra na de quatro pontas.

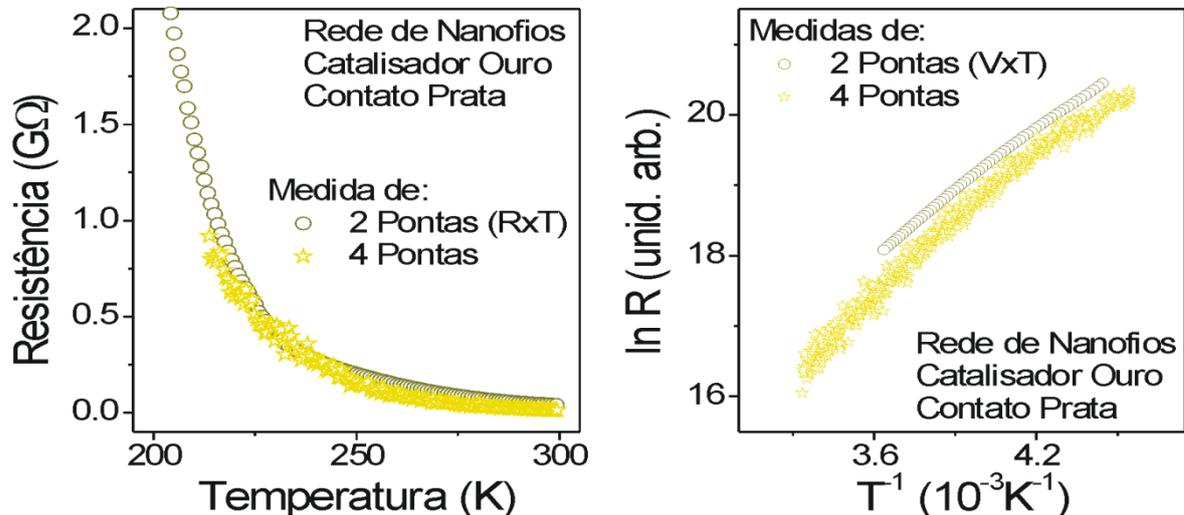


Figura 52. Comparativo entre medidas de resistência em função da temperatura na configuração 4 pontas (duas de alimentação e duas para medidas) e 2 pontas (mesmos terminais para alimentação e medida).

Com base nesses resultados, os demais experimentos para análise do mecanismo de transporte nos dispositivos de nanofios de germânio foram efetuados com apenas dois terminais de contato (duas pontas). Para as análises, da mesma forma, foram empregados os dados obtidos na medida da grandeza (V , I ou R) que cobriu uma faixa maior de temperaturas, com maior precisão.

Iniciando, então, pelas medidas realizadas em dispositivos de um nanofio crescidos com o catalisador ouro e com contatos de níquel, foram efetuados os ajustes à equação já apresentada no Capítulo 2, com o expoente p variável:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T^p}\right). \quad (21)$$

Os resultados obtidos para dois dispositivos podem ser visualizados nos gráficos da Figura 53. A simples observação das curvas permite notar a diferença de comportamento entre os dispositivos em (a) e (b). O melhor ajuste para o dispositivo em (a) ocorreu com p valendo 1, o que corresponde ao processo de ativação térmica, com energia de ativação 0,07 eV. Valor similar de energia de ativação foi encontrado em estudo anterior [84], onde os autores mostraram a existência de uma relação fundamental da condutividade em nanofios de germânio com uma camada superficial de acumulação de buracos, devida ao preenchimento dos estados de energia localizados na superfície das nanoestruturas.

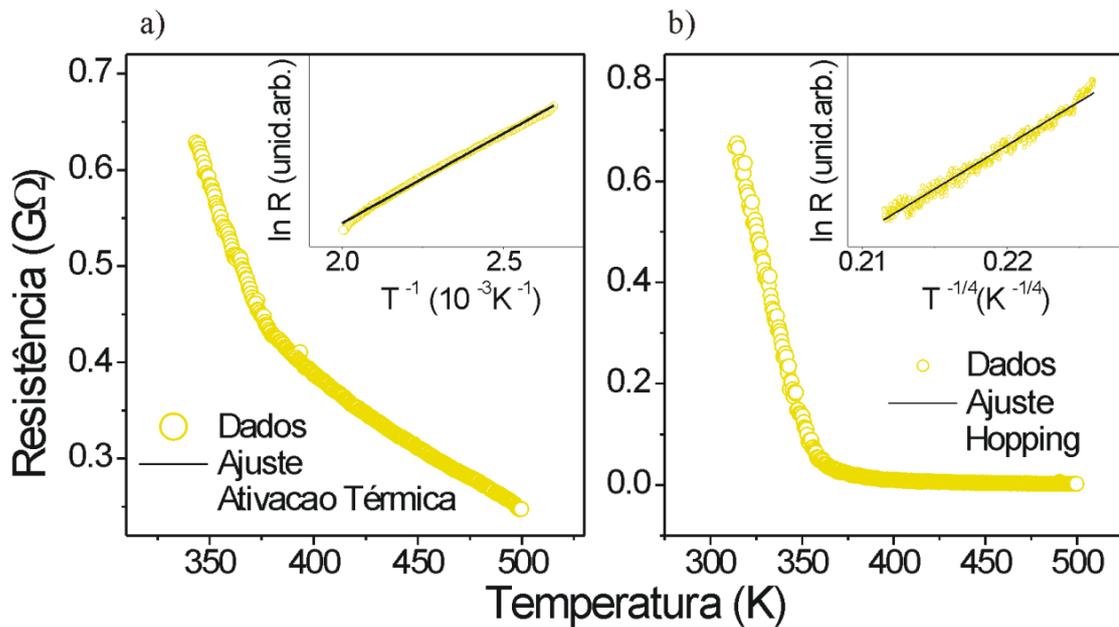


Figura 53. Resistência em função da temperatura para dispositivos de um nanofio de germânio crescidos com ouro com contatos de níquel: (a) O gráfico inserido mostra o ajuste para processo de ativação térmica; (b) O gráfico inserido mostra o ajuste para o mecanismo de *hopping* tridimensional.

Para o dispositivo em (b), o valor encontrado para p foi de 0,281, muito próximo ao do transporte por *hopping* de alcance variável tridimensional, em que p é igual a $1/4$. O ajuste dos dados experimentais ao modelo VRH forneceu uma distância R_{hopping} de 4,8 nm à temperatura de 300 K, valor que é bem inferior ao diâmetro médio desses nanofios (55,9 nm), confirmando o caráter tridimensional do processo.

Uma explicação para os diferentes mecanismos de transporte encontrados nos dispositivos de um nanofio de germânio deve levar em consideração que o reduzido diâmetro dessas nanoestruturas, que produz uma relação entre área superficial e volume bem diferente da que ocorre em estruturas maiores, modifica a relação de importância entre a contribuição do núcleo do nanofio (estrutura monocristalina de germânio) e dos estados de superfície para a condutividade, como já apontado por Zhang et. all [84]. Assim, as diferenças de diâmetro entre os nanofios crescidos com o mesmo catalisador, ou pequenas variações nas superfícies de cada nanoestrutura, podem resultar em diferentes processos dominantes de transporte.

Passando aos dispositivos de rede de nanofios, os ajustes de todos os dispositivos em teste à equação (21) levaram aos seguintes valores de p :

- 0,132 para o dispositivo de nanofios de germânio crescidos com ouro, com contatos de níquel;
- 0,177 para o dispositivo de nanofios de germânio crescidos com ouro, com contatos de prata;

- 0,090 para o dispositivo de nanofios de germânio crescidos a partir do cobre, com contatos de ouro sobre índio;
- 0,193 (média) para três dispositivos de nanofios de germânio crescidos a partir do cobre, em substrato de quartzo, com contatos de titânio;
- 0,178 (média) para cinco dispositivos de nanofios de germânio sintetizados com índio, com contatos de titânio.

Percebe-se que os valores são consideravelmente inferiores a 1/4, sendo este o menor valor de expoente dentre os que pertencem aos modelos de condutividade tradicionalmente aplicados ao estudo de nanofios semicondutores (Ativação térmica = 1; *Hopping* = 1/2, 1/3 ou 1/4). Para um ajuste satisfatório, portanto, foi necessário estabelecer uma abordagem alternativa.

O desenvolvimento dessa nova abordagem levou em consideração dois fatores principais: (1) que os dispositivos em estudo são constituídos por uma rede de nanofios, composta por sua vez por nanofios de diferentes diâmetros e, possivelmente, com superfícies diferenciadas; (2) que, conforme observado nos dispositivos de um único nanofio, tanto o mecanismo de ativação térmica quanto o de VRH, com expoente 1/4, podem dominar o transporte em cada nanofio individual. Assim, no lugar de realizar o ajuste para um único mecanismo, o mesmo foi feito pela associação, em paralelo, dos dois mecanismos – ativação térmica e *hopping*.

Segundo essas considerações, a equação utilizada para análise dos dados experimentais foi:

$$R = \frac{R_A R_H}{R_A + R_H} \quad (22)$$

onde

$$R_A = R_{0A} \exp\left(\frac{T_A}{T}\right) \quad (23)$$

$$R_H = R_{0H} \exp\left(\frac{T_H}{T^{1/4}}\right). \quad (24)$$

com constantes e variáveis assumindo seus significados usuais.

Apesar das variações nos valores de resistência de um dispositivo para outro, que devem estar associadas a características dos dispositivos como, por exemplo, a densidade de nanofios no substrato, e das diferentes faixas de temperatura estudadas devido, principalmente, aos altos valores de resistência que impediram medidas em baixas temperaturas, os gráficos da Figura 54 mostram o ajuste satisfatório dos dados experimentais

obtidos de cinco diferentes dispositivos, um de cada grupo, com a equação (22). Esse ajuste está identificado como “Misto” e traçado em linha contínua preta.

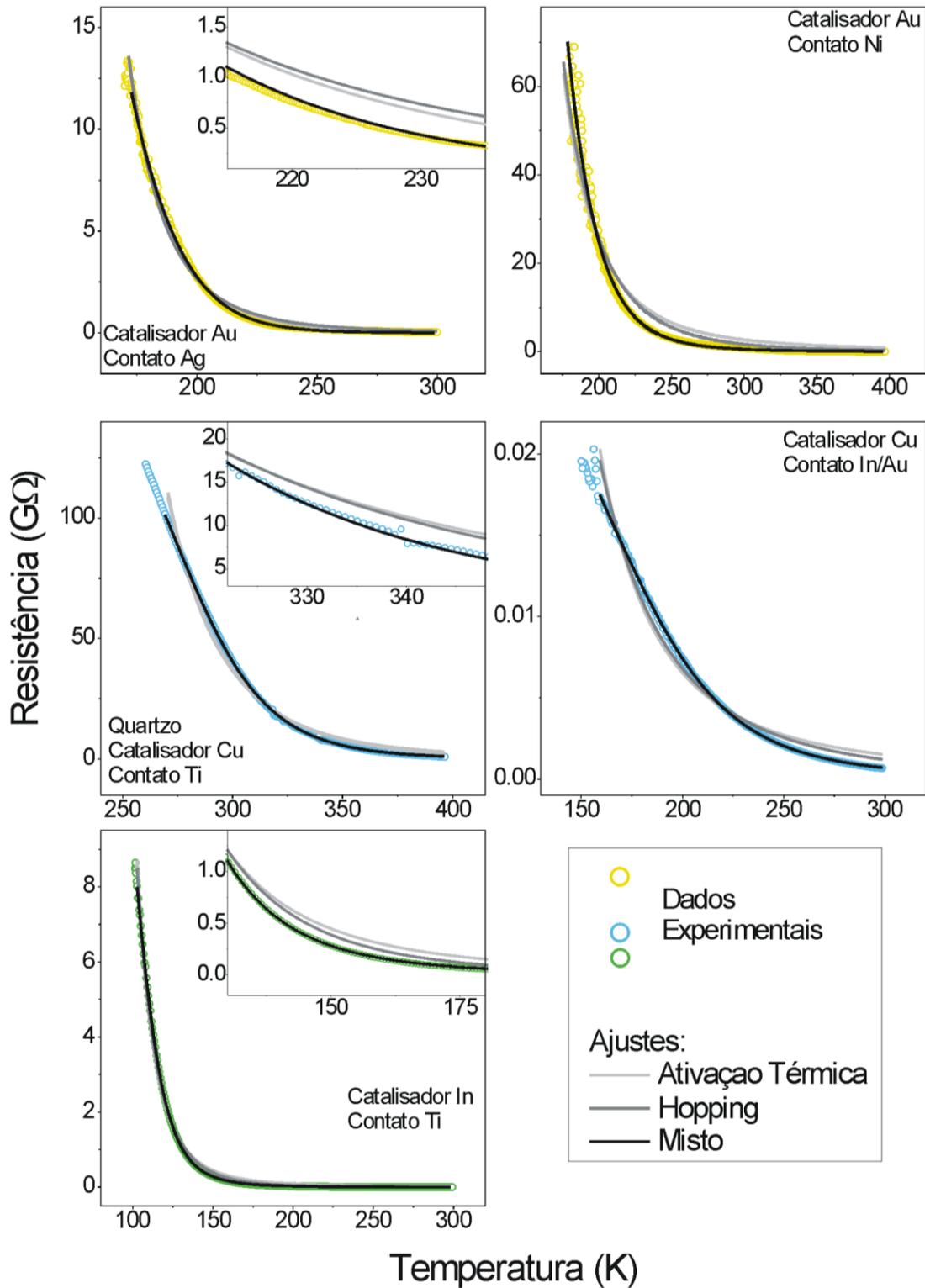


Figura 54. Resistência em função da temperatura para cinco dispositivos de rede de nanofios de germânio – Além dos dados experimentais são apresentados os ajustes de condutividade conforme modelo de ativação térmica, hopping e um ajuste misto, considerando os dois processos de condutividade em paralelo.

Nos gráfico também constam curvas de ajuste relativas a cada um dos mecanismos de transporte separadamente: cinza claro para ativação térmica (expoente 1) e cinza escuro para VRH (expoente 1/4). Para alguns dispositivos foram inseridas ampliações, para destacar algumas faixas de temperatura específicas onde se identificam as maiores diferenças nos ajustes dos distintos mecanismos. Fica evidente, nos gráficos de todos os dispositivos, que o melhor ajuste se dá para a associação paralela dos dois mecanismos. Esse fato se repetiu para os demais dispositivos analisados a partir dos três modelos, sempre com o melhor ajuste ocorrendo para a associação dos mecanismos de transporte.

Assim, com base no ajuste misto foram obtidos os valores de T_A e T_H que permitiram o cálculo das distâncias de *hopping* (R_{hopping}) e das energias de ativação (ΔE), ambos constando da Tabela 4.

| Catalisador | Contato | R_{hopping} (nm) | ΔE (eV) |
|-------------|---------|---------------------------|-----------------|
| Au | Ag | 5,3 | 0,33 |
| Au | Ni | 5,8 | 0,22 |
| Cu | In/Au | 9,0 | 0,16 |
| Cu-Quartz | Ti | 6,9 | 0,43 |
| In | Ti | 7,7 | 0,13 |

Tabela 4. Distâncias de *hopping* (R_{hopping}) e energias de ativação (ΔE) para dispositivos de rede de nanofios de germânio – ajuste realizado através de modelo que inclui a associação paralela dos dois mecanismos de transporte, VRH e ativação térmica.

Como se pode verificar, os valores possuem a mesma ordem de grandeza dos encontrados para os dispositivos de nanofios individuais, sendo relativamente próximos uns dos outros. No caso da distância de *hopping*, todos os valores encontrados são significativamente menores que os diâmetros médios dos respectivos nanofios, confirmando a característica tridimensional do processo e o expoente 1/4. Em relação às energias de ativação, estão todas localizadas dentro do *gap* de energia do germânio, o que é compatível com os fundamentos do processo de ativação térmica para semicondutores. Como estes valores representam uma média para os nanofios que compõe o dispositivo, uma análise mais detalhada requer uma modelagem também mais detalhada sobre o dispositivo, o que está sendo desenvolvido simultaneamente a esta pesquisa como outro trabalho de doutoramento no próprio NanOLab.

4.5 APLICAÇÕES OPTOELETRÔNICAS

Após a verificação do caráter semicondutor dos nanofios e da exploração de algumas propriedades elétricas, como os contatos metal-semicondutor e os mecanismos de transporte, uma forma satisfatória de complementar o trabalho de pesquisa consistiu em estudar os dispositivos de nanofios de germânio em alguma forma de aplicação mais direta. Dentre as opções usuais para nanofios de germânio – transistores de efeito de campo [8, 32], transistores de um único elétron [33], memórias [34], circuitos programáveis [35], sensores [38, 39] e células solares [40, 41] - as que apresentavam maior compatibilidade com os dispositivos de rede construídos eram as aplicações optoeletrônicas.

O início deste estudo consistiu na observação da forma pela qual as redes de nanofios de germânio comportam-se em relação à transmissão/ absorção de radiação eletromagnética. As curvas da Figura 55 mostram dois espectros, um de transmissão (a) e outro de absorção (b), para uma amostra crescida com o catalisador cobre. As demais amostras medidas apresentaram resultados semelhantes.

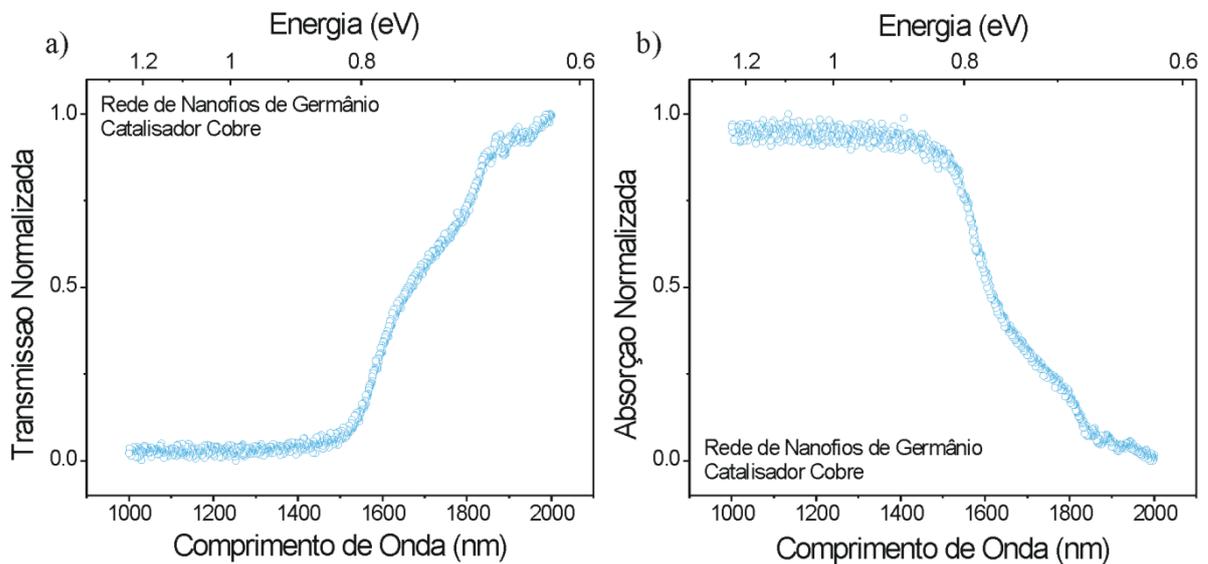


Figura 55. Transmissão e Absorção de radiação eletromagnética em rede de nanofios de germânio: (a) espectro de transmissão (b) espectro de absorção.

A visualização dos gráficos permite destacar algumas questões de interesse: (1) uma parcela da radiação é absorvida desde grandes comprimentos de onda; (2) existem dois momentos em que a quantidade de radiação transmitida diminui e a absorção cresce consideravelmente, em valores de energia próximos aos do *gap* indireto (0,66 eV) e do *gap* direto (0,8 eV) do germânio; (3) acima desses valores de energia e, portanto, abaixo de

comprimentos de onda da ordem de 1500 nm, boa parcela da radiação é absorvida. Esses resultados indicam a possibilidade de uma boa foto-resposta para os dispositivos de rede de nanofios de germânio tanto na região do infravermelho quanto da luz visível.

Assim, e levando em consideração que os dispositivos apresentaram dois diferentes tipos de contato – ôhmico e Schottky, foram realizadas medidas de foto-corrente e/ou foto-voltagem em dois diferentes componentes: fotocondutores e fotodiodos.

4.5.1 Fotocondutores

Um fotocondutor (ou foto-resistor) é um material que varia sua condutividade (ou resistência) conforme a intensidade da luz que incide sobre ele e é constituído, em sua estrutura mais simples, de um semiconductor com contatos ôhmicos nas duas extremidades [49, 60]. Quando o fotocondutor é construído com semicondutores de alta resistividade, como é o caso dos nanofios de germânio apresentados neste trabalho, pode ser utilizado como detector de radiação, em comprimentos de onda da luz visível até infravermelha [72].

Para investigar as propriedades dos nanofios de germânio como fotocondutores, foram realizadas diversas medidas em um dispositivo de rede de nanofios de germânio crescidos com cobre, com contatos de ouro sobre índio (ôhmicos), iluminado com luz visível (488 nm e 660 nm) e infravermelha (980 nm).

A Figura 56 mostra algumas curvas de corrente em função da tensão aplicada, em temperatura e atmosfera ambiente, para o dispositivo “no escuro” e iluminado com diferentes intensidades de luz (laser de 660 nm). O aumento da intensidade de corrente com o aumento da potência da luz incidente é notório, assim como o fato de que os contatos permanecem com comportamento ôhmico desde as potências de iluminação mais baixas até as mais elevadas.

Na Figura 56(b), que traz uma análise da foto-corrente resolvida no tempo para diferentes tensões de alimentação, com iluminação em 660 nm e potencia de 1 mW, vale destacar a existência de foto-resposta mesmo para um valor reduzido de diferença de potencial aplicado, o que também ocorre para os comprimentos de onda de 488 nm e 980 nm e para potências entre 5 μ W e 10 mW. Ainda neste gráfico percebe-se que a foto-resposta aumenta com o aumento da tensão de alimentação, que em baixas tensões de alimentação (0,1 V e 1 V) a foto-corrente é representada por um patamar praticamente horizontal, e que com o aumento da tensão (3 V e 5 V) aumenta o ruído e há um encurvamento da foto-resposta, indicando que uma tensão de operação satisfatória se encontra por volta de 1 V.

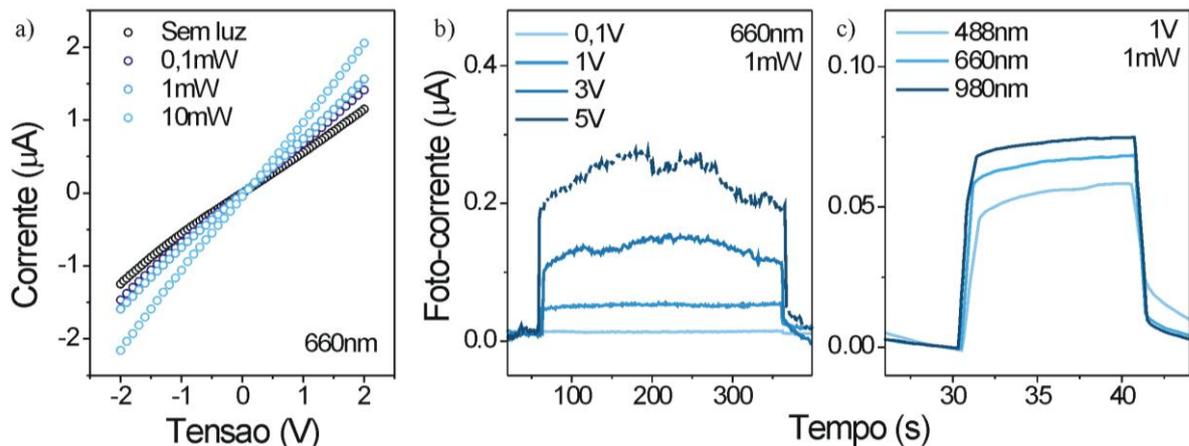


Figura 56. Fotocondutor de rede de nanofios de germânio crescidos com cobre com contatos de In/Au: (a) Curvas $I \times V$, em atmosfera e temperatura ambiente, com diferentes potências de iluminação (laser de 660 nm); (b) Foto-corrente resolvida no tempo para diferentes valores de tensão de alimentação, com potência de iluminação de 1 mW e laser de 660 nm; (c) Foto-corrente resolvida no tempo para diferentes comprimentos de onda do laser, com tensão de alimentação de 1 V e potência de iluminação de 1 mW.

Um primeiro comparativo entre a foto-resposta para diferentes comprimentos de onda de luz incidente, especificamente sobre as formas de subida da foto-corrente no acionamento da iluminação e decaimento da foto-corrente no desligamento da luz incidente, pode ser empreendido a partir da Figura 56(c). Percebe-se que as formas de subida e decaimento são muito parecidas para os comprimentos de onda de 660 nm e 980 nm, com a predominância de uma resposta mais rápida (tempo em décimos de segundos). Já para o laser de 488 nm, mesmo no processo de subida, mas principalmente no de descida, além de uma componente de foto-resposta similar a dos outros comprimentos de onda (tempo em décimos de segundo), evidencia-se outra componente de foto-corrente com resposta mais lenta (tempo em dezenas de segundos). Essa componente com longo tempo de relaxação tem sido atribuída à lenta dinâmica de estados de superfície [37].

Para investigar melhor a influência dos estados de superfície na foto-resposta dos diferentes comprimentos de onda de iluminação, foram executadas medidas de foto-corrente no vácuo, com parâmetros semelhantes às realizadas em atmosfera ambiente.

A Figura 57 apresenta os gráficos da foto-corrente resolvida no tempo para dois comprimentos de onda (488 nm e 660 nm) em duas diferentes potências de iluminação (10 μW e 100 μW), em atmosfera ambiente e no vácuo. Nota-se que a mudança de atmosfera afeta significativamente a foto-resposta para o laser de 488 nm, nas duas potências de iluminação, mas não altera a foto-resposta quando a iluminação é feita em 660 nm (ou 980 nm), em ambas as potências. Este resultado confirma a hipótese de que, para o laser de 488 nm, enfatizam-se os processos relacionados à estados de superfície, o que pode estar

ocorrendo devido à menor penetração desse comprimento de onda nos nanofios (maior coeficiente de atenuação).

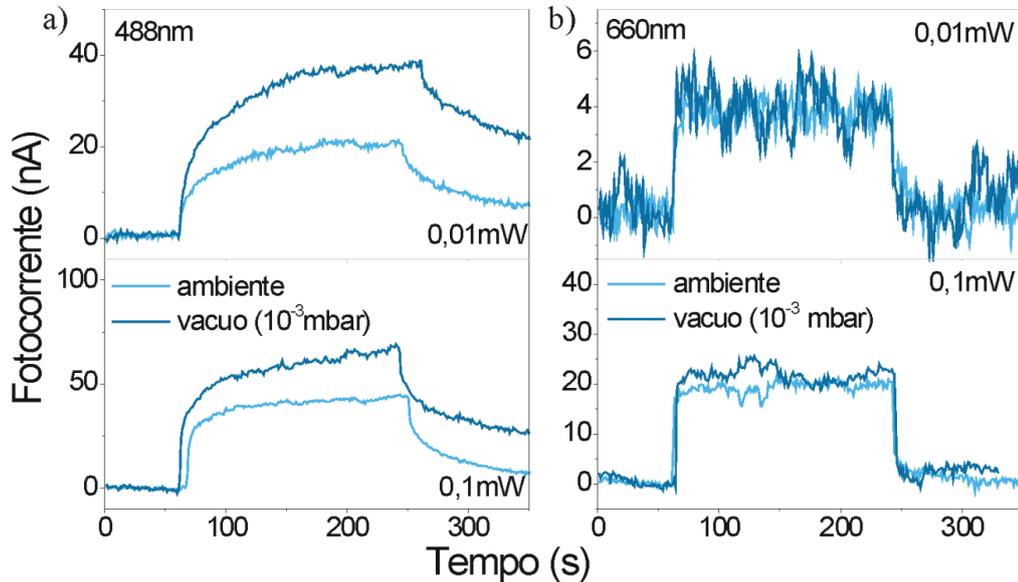


Figura 57. Dependência da foto-corrente com o ambiente para o fotocondutor de nanofios de germânio: (a) Para iluminação com laser de 488nm, com potências de 0,01mW e 0,1mW; (b) Para iluminação com laser de 660nm, também com potências de 0,01mW e 0,1mW.

Aprofundando a comparação dos efeitos da iluminação em diferentes comprimentos de onda, tratando agora da dependência da foto-corrente com a potência do laser incidente, pode-se observar na Figura 58(a) que os três comprimentos de onda fornecem resultado razoavelmente parecidos.

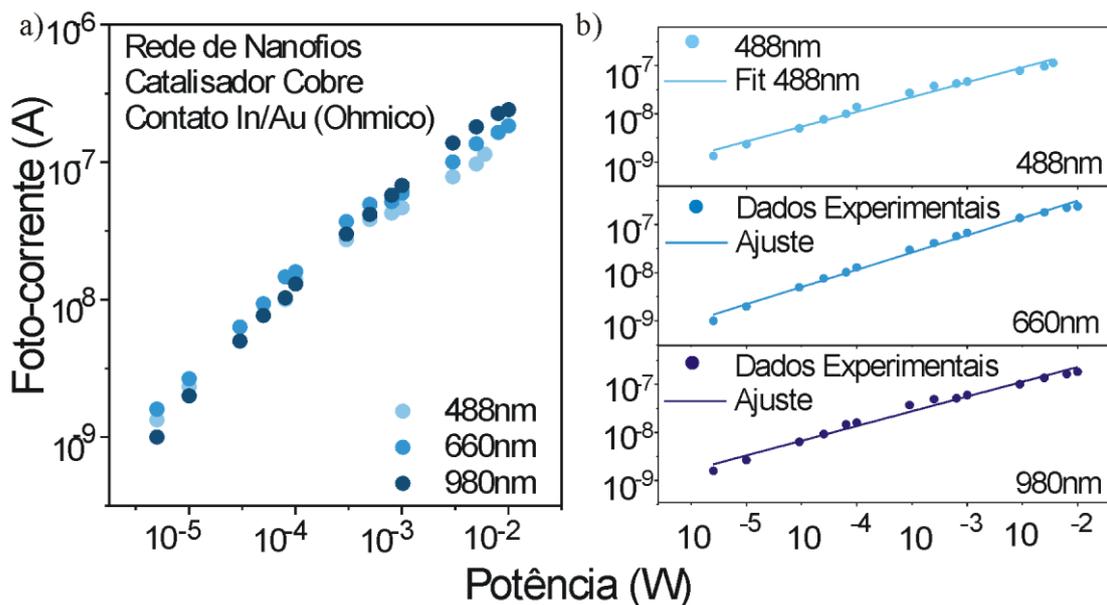


Figura 58. Dependência da foto-corrente com a potência da luz incidente para o fotocondutor de nanofios de germânio: (a) Foto-corrente em função da potência incidente para três comprimentos de onda – 488nm, 660nm e 980nm; (b) Ajustes da foto-corrente em função da potência da luz, para os três comprimentos de onda.

Para a elaboração dos gráficos foram obtidas médias da resposta rápida da foto-corrente (Fotocorrente = $I_{\text{com luz}} - I_{\text{sem luz}}$) em medidas similares às da Figura 56(c), para uma faixa de mais de quatro ordens de grandeza na intensidade do laser (5 μW a 10 mW). Em relação aos resultados obtidos é importante destacar que: os três comprimentos de onda provocaram um aumento da corrente no dispositivo, mesmo para baixas intensidades de laser incidente (5 μW); para potências baixas e intermediárias a intensidade da foto-corrente é bem similar para os três lasers, mas em potências mais elevadas começa a haver uma diferenciação, com maior intensidade para o laser de 980 nm e menor para o laser de 488 nm, possivelmente devido aos diferentes coeficientes de atenuação do germânio para cada comprimento de onda da luz.

Passando a uma análise quantitativa da dependência da foto-corrente com a potência do laser incidente, o ajuste mostrado na Figura 58(b) forneceu valores de expoente menores que a unidade para os três diferentes comprimentos de onda, sendo 0,61 para os lasers de 488 nm e 660 nm e 0,72 para o laser de 980 nm. Essa dependência sublinear da foto-corrente está relacionada à participação de níveis de energia localizados (armadilhas) na foto-corrente [66], cuja disponibilidade se reduz com o aumento da potência incidente [73], levando à saturação da foto-resposta para maiores intensidades de iluminação [37]. Isso significa que mesmo para a foto-resposta mais rápida do fotocondutor de rede de nanofios de germânio, os estados localizados de energia estão desempenhando um importante papel.

Uma compreensão melhor desse processo pode ser obtida pela análise do ganho na fotocondutividade (equação 19). Para tanto, a Figura 59 mostra os gráficos de ganho em função da potência de luz incidente para os três comprimentos de onda em estudo. A considerável redução no ganho com o aumento da potência, que pode ser verificada diretamente pela observação dos três gráficos, reflete o processo de saturação da foto-corrente.

Os valores de potência de saturação encontrados através do ajuste dos dados experimentais à equação

$$G = \frac{1}{1 + \left(\frac{P}{P_{\text{sat}}}\right)^n} \quad (25)$$

com G sendo o ganho de foto-corrente, P a potência da luz incidente, P_{sat} a potência de saturação e n um parâmetro fenomenológico de ajuste [37, 73], foram 20 μW para o comprimento de onda de 488 nm, 41 μW para 660 nm e 121 μW para 980 nm. Esses reduzidos valores são coerentes com os expoentes menores que a unidade para a faixa de potência estudada e com a melhor foto-resposta do laser de 980 nm em potências mais altas.

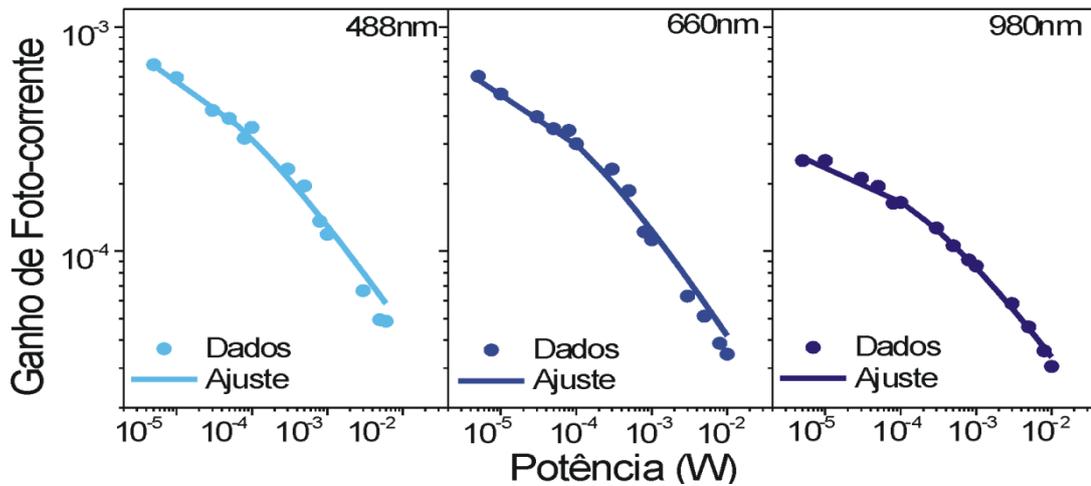


Figura 59 Ganho da foto-corrente em função da potência de luz incidente no fotocondutor - ajuste de ganho para os três comprimentos de onda da luz.

Com base no conjunto das análises realizadas com o fotocondutor de rede de nanofios de germânio pode-se, então, afirmar que o dispositivo apresenta foto-resposta numa larga faixa de potências de iluminação, tanto para comprimentos de onda da luz visível quanto infra-vermelha, e que os estados de energia localizados são parte fundamental desse processo.

4.5.2 Fotodiodos

Um fotodiodo é caracterizado por possuir uma região de depleção semicondutora que separa, por ação do campo elétrico, os pares elétron-buraco gerados pela absorção de radiação eletromagnética [49, 60]. A família dos fotodiodos inclui diodos de junção p-n, diodos de junção p-i-n, diodos de heterojunção e diodos Schottky [60], este último sendo o caso dos fotodiodos de rede de nanofios de germânio construídos neste trabalho. Para esta etapa da pesquisa, especificamente, foram realizadas medidas em dois fotodiodos de rede de nanofios de germânio crescidos com níquel, com contatos de titânio (Schottky).

Diferente do acontece com os fotocondutores, que possuem apenas um modo de funcionamento, os fotodiodos possuem dois regimes distintos de operação: o modo fotocondutivo, no qual o dispositivo recebe uma alimentação externa e funciona como fotodetector; e o modo fotovoltaico, em que o dispositivo opera em circuito aberto, gerando uma tensão quando iluminado e sendo, portanto, capaz de converter energia luminosa em elétrica [49]. Para facilitar a análise dos dois comportamentos, serão apresentadas em

primeiro lugar as análises do fotodiodo de rede nanofios de germânio no modo fotocondutivo e, em seguida, os resultados obtidos no modo fotovoltaico.

Começando pelas curvas de corrente em função da tensão aplicada, a Figura 60(a) mostra as curvas obtidas em temperatura e atmosfera ambiente, com o dispositivo “no escuro” e sob iluminação em comprimento de onda de 660 nm, com diferentes potências do laser. Assim como ocorreu com o fotocondutor, e desta vez de forma ainda mais intensa, o aumento da corrente com o aumento da potência da luz incidente é notório, bem como o fato de que continuam existindo barreiras de potencial nos dois contatos metal-semicondutor para toda a faixa de potencia de teste. O mesmo ocorreu para os lasers de 488 nm e 980 nm.

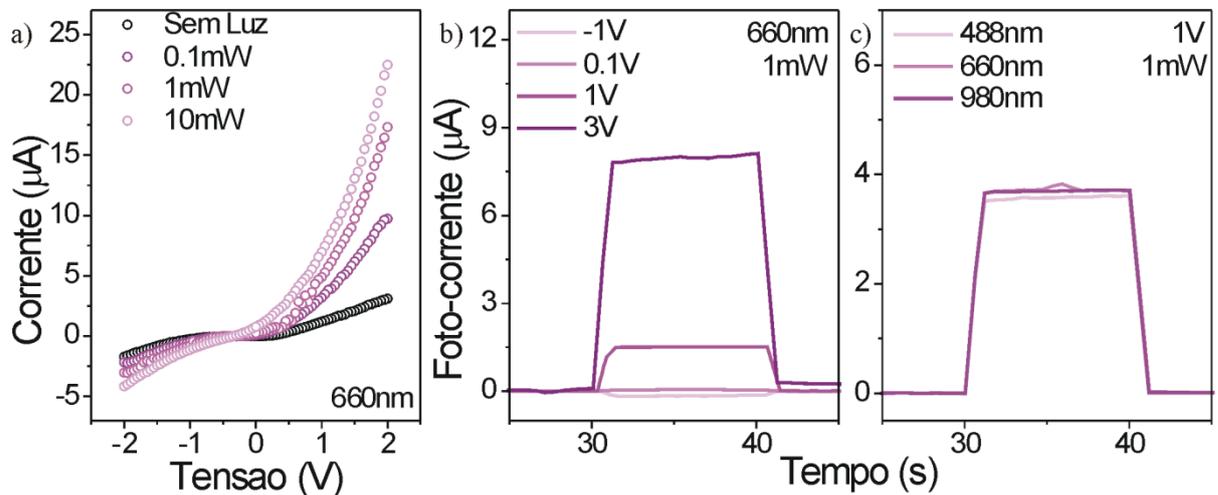


Figura 60. Fotodiodo de rede de nanofios de germânio crescidos com níquel com contatos de titânio: (a) Curvas IxV, em atmosfera e temperatura ambiente, com diferentes potências de iluminação (laser de 660nm); (b) Foto-corrente resolvida no tempo para diferentes valores de tensão de alimentação, com potência de iluminação de 1mW e laser de 660nm; (c) Foto-corrente resolvida no tempo para diferentes comprimentos de onda do laser, com tensão de alimentação de 1V e potência de iluminação de 1mW.

Em relação à variação da tensão de alimentação, a Figura 60(b) mostra as curvas de foto-corrente resolvida no tempo para quatro valores de diferenças de potencial aplicado, em atmosfera ambiente, para o fotodiodo de rede de nanofios de germânio iluminado com o laser de 660 nm com potencia de 1 mW. Sobre estes resultados, três aspectos merecem especial atenção: o fato de que há foto-resposta (da ordem de 50 nA) até para o menor valor de tensão aplicada (0,1 V); a diferença de foto-resposta para as tensões de -1 V e 1 V, como já indicavam as curvas I x V da Figura 60(a), que deve estar relacionada à diferenças nas barreiras Schottky dos dois contatos; e o alto valor de foto-resposta para a tensão de 3 V onde, por outro lado, nota-se um pequeno efeito de carregamento. Os mesmos aspectos foram observados para os comprimentos de onda de 488 nm e 980 nm e para

diferentes valores de potência de iluminação, o que indica novamente um valor favorável para alimentação do dispositivo em torno de 1 V.

Sobre as formas de subida e decaimento da foto-corrente, cujo comparativo para diferentes comprimentos de onda está apresentado na Figura 60(c), destaca-se o fato de que a foto-corrente, para todos os lasers em teste, reflete a presença de uma única componente, com tempo de resposta de aproximadamente 1s tanto no acionamento quanto no desligamento da luz. Verifica-se também a grande semelhança das curvas obtidas com o uso dos três lasers, de forma diferente do que ocorreu com o fotocondutor.

Mesmo sem a percepção de uma diferença na foto-resposta dos diferentes lasers, foi feito um estudo sobre a influência da atmosfera na foto-corrente nos diferentes comprimentos de onda (488 nm e 660 nm), através da realização de medidas com parâmetros semelhantes, em atmosfera ambiente e no vácuo; a Figura 61 apresenta os resultados dessas medidas.

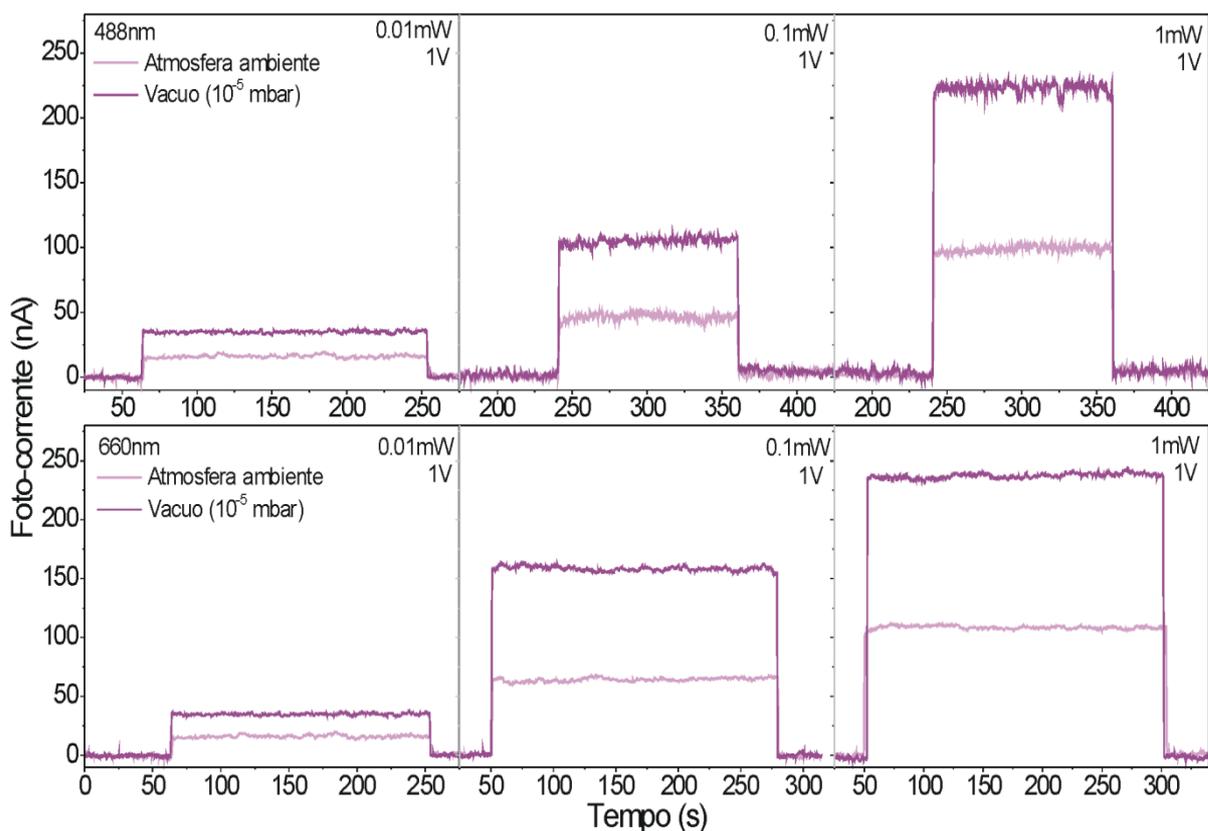


Figura 61. Dependência da foto-corrente com o ambiente para o fotodiodo de nanofios de germânio – acima, iluminação com laser de 488nm, com potências de 0,01 mW, 0,1 mW e 1 mW; abaixo, iluminação com laser de 660 nm, também com potências de 0,01 mW, 0,1 mW e 1 mW.

A simples observação da Figura 61 permite notar que a mudança de atmosfera altera a intensidade na resposta do fotodiodo para os dois comprimentos de onda mostrados

(488 nm e 660 nm), ocorrendo o mesmo para o laser de 980 nm. Essa dependência da foto-resposta com o ambiente indica a participação significativa de estados de energia da superfície na fotocondutividade do fotodiodo de rede de nanofios de germânio. Ao mesmo tempo, observa-se na Figura 61 que a forma da foto-resposta se mantém a mesma, independente da mudança no comprimento de onda de excitação e da alteração na potência da luz incidente, com uma única componente de foto-corrente com tempo de resposta em torno de 1 s (rápida). Isso significa que, para o fotodiodo, os estados de superfície estão associados à resposta rápida, diferente do que ocorre com o fotocondutor. Uma explicação para a diferença na dinâmica dos estados de superfície dos dois dispositivos deve levar em consideração as possíveis diferenças entre a superfície dos nanofios utilizados na fabricação do fotodiodo (sintetizados à temperatura de 800 °C) e a superfície dos nanofios utilizados para a construção do fotocondutor (sintetizados a 600 °C), conforme discutido no sub-item 3.3.3.

Tratando da dependência da foto-corrente com a potência da luz incidente, o gráfico da Figura 62(a) mostra que, para potências mais altas as intensidades da foto-corrente nos três comprimentos de onda são semelhantes, enquanto para potências menores o laser de 980nm apresenta uma foto-resposta razoavelmente menor.

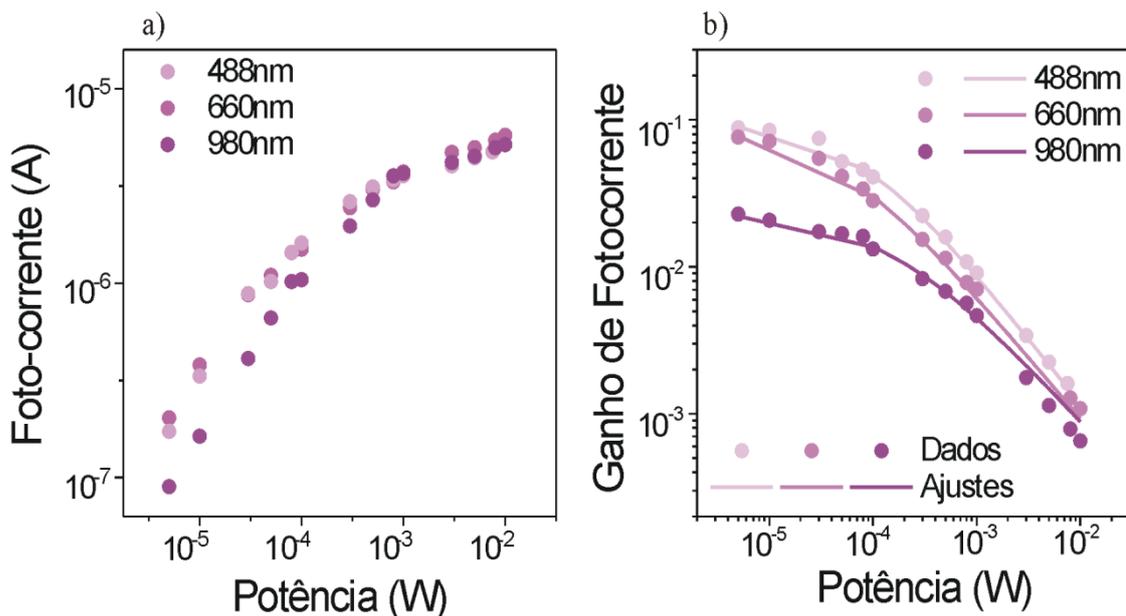


Figura 62. Dependência da foto-corrente com a potência da luz incidente e ganho para o fotodiodo de nanofios de germânio: (a) Foto-corrente em função da potência incidente para três comprimentos de onda – 488nm, 660nm e 980nm; (b) Ganho da foto-corrente em função da potência de luz incidente - ajuste de ganho para os três comprimentos de onda da luz.

De maneira diferente do que ocorreu para o fotocondutor, um ajuste satisfatório da foto-corrente em função da potência nos gráficos da Figura 62(a) requer a inserção de duas

retas. A primeira delas, para as potências mais baixas, fornece valores de expoente bem parecidos com os encontrados para o fotocondutor, a saber, 0,67 para os lasers de 488 nm e 660 nm e 0,72 para o comprimento de onda de 980 nm. A segunda curva, que ajusta as potências mais altas, fornece valores de expoente bastante reduzido, na faixa de 0,14 a 0,23, o que reflete uma forte saturação da foto-corrente.

Os ajustes do ganho (equações 19 e 25), apresentados na Figura 62(b), forneceram valores de potência de saturação um pouco superiores aos do fotocondutor, mas ainda com a mesma ordem de grandeza. São eles: 72 μW para 488 nm; 44 μW para 660 nm e 152 μW para 980 nm. O comportamento das curvas de ganho em função da potência de luz incidente também é bem semelhante ao que ocorre com o fotocondutor, porém com a intensidade do ganho sendo duas ordens de grandeza maior.

Percebe-se então, com os resultados obtidos com o fotodiodo no modo fotocondutivo, que este possui uma resposta mais uniforme, em termos de forma de onda, para toda a faixa de luz visível e infravermelha e um ganho superior ao do fotocondutor, contando, igualmente, com a participação de estados de energia localizados na fotocondutividade.

Passando à análise do fotodiodo no modo fotovoltaico, a Figura 63 mostra os valores de foto-voltagem resolvida no tempo para o dispositivo de rede de nanofios de germânio iluminado com lasers de três comprimentos de onda (488 nm, 660 nm e 980 nm) e com quatro diferentes potências de luz incidente (1 μW , 10 μW , 100 μW e 1 mW).

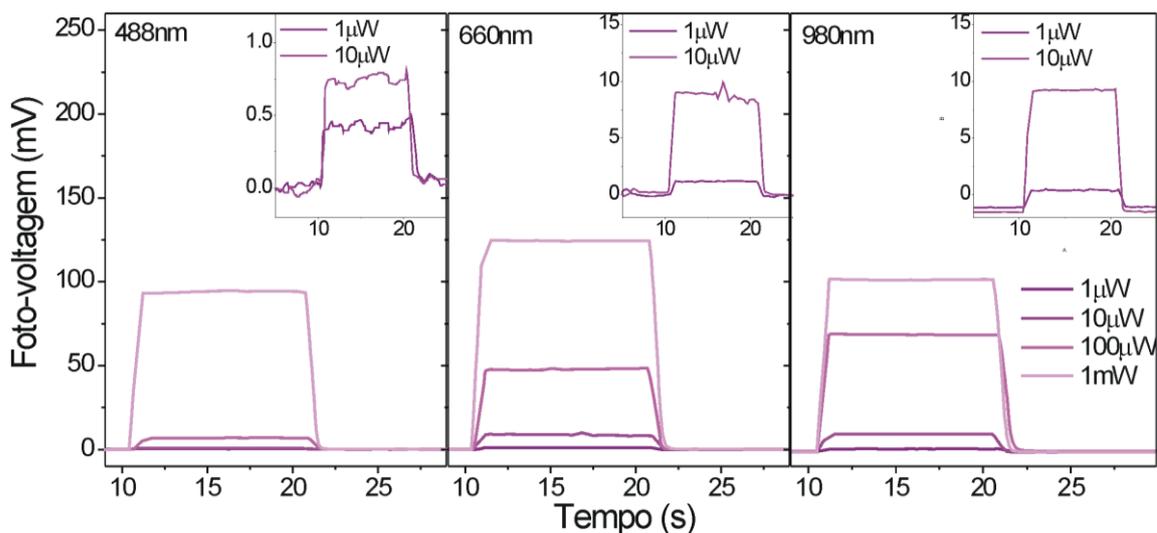


Figura 63. Foto-voltagem resolvida no tempo no fotodiodo de rede de nanofios de germânio – iluminação com comprimentos de onda de 480 nm, 660 nm e 980 nm e diferentes potências de luz incidente.

A similaridade entre as formas de subida (no acionamento da luz) e decaimento (no desligamento da luz) da foto-voltagem é bastante evidente, independente do comprimento de onda ou da potência da luz incidente, da mesma forma como ocorreu no modo fotocondutor deste dispositivo. Os tempos médios de resposta encontrados foram: 0,8 s para o laser de 488 nm e 0,7 s para os lasers de 660 nm e de 980 nm, na subida; 0,9 s para o laser de 488 nm e 1,1s para os lasers de 660 nm e 980 nm, no decaimento.

Pela visualização dos gráficos inseridos na Figura 63 também se pode notar que há resposta de foto-voltagem inclusive para a menor potência de teste, com valor de apenas 1 μ W. Os mesmos gráficos permitem ainda observar que, para as baixas potências, a relação ruído/ sinal na foto-resposta diminui com o aumento do comprimento de onda da luz incidente.

No que diz respeito à dependência da foto-voltagem com a potência do laser de iluminação, o comportamento dos três comprimentos de onda é bastante distinto, como se pode ver na Figura 64.

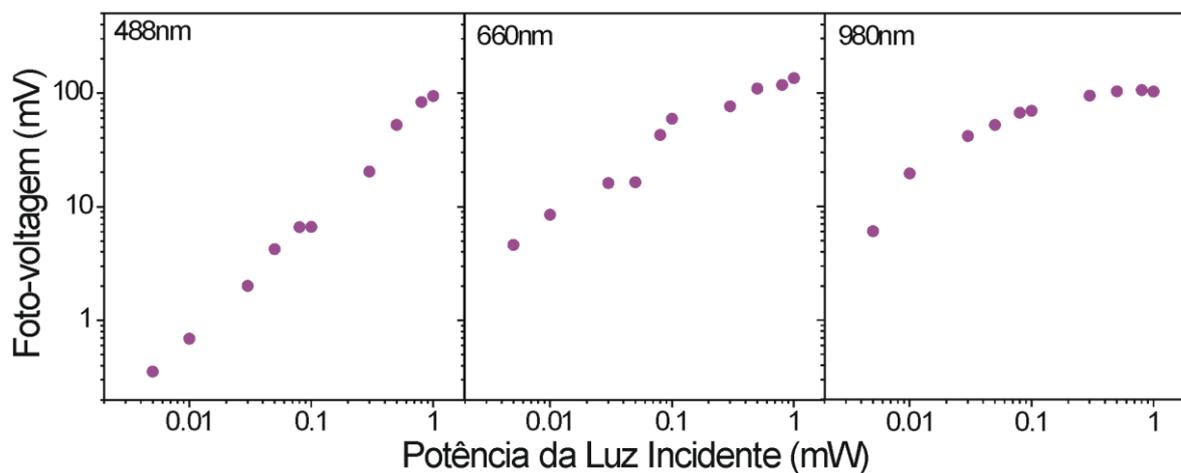


Figura 64. Dependência da foto-voltagem com a potência de iluminação no fotodiodo – resultados para três comprimentos de onda de laser (488 nm, 660 nm e 980 nm).

Para o comprimento de onda de 488 nm a foto-voltagem cresce de forma bastante uniforme com o aumento da potência, dentro de toda a faixa de medida, com uma relação praticamente linear. Quando a luz incidente possui comprimento de onda de 660 nm o crescimento também é razoavelmente uniforme na faixa de potências medida, mas o fator de crescimento é bem inferior ao do laser de 488 nm. Já para o laser de 980 nm o comportamento da foto-resposta varia com a potência de iluminação: há um crescimento intenso nas baixas potências, um crescimento menor nas potências intermediárias e um leve decréscimo nas potências mais elevadas. Apesar disso, e das diferentes tensões produzidas para as potências

de iluminação menos intensas, como se pode observar na Tabela 5, os valores de foto-voltagem para as maiores potências de iluminação são bem parecidos, com valores da ordem de 100 mV, como também destaca a Tabela 5.

| Laser (nm) | Foto-resposta para Potências Incidentes de | | | |
|---------------|--|------------|---------|---------|
| | 5 μ W | 10 μ W | 1mW | 3mW |
| 488 | 0,354 mV | 0,690 mV | 93,8 mV | 121 mV |
| 660 | 4,61 mV | 8,48 mV | 135 mV | 102 mV |
| 980 | 6,07 mV | 19,5 mV | 157 mV | 94,7 mV |

Tabela 5. Valores de foto-voltagem para as menores e maiores potências de luz incidente, para os três comprimentos de onda de laser analisados.

Com relação aos valores de corrente de curto-circuito obtidos com a iluminação nos diferentes comprimentos de onda, apresentados na Figura 65, verifica-se que possuem a mesma magnitude para os três lasers, na ordem de nanoampères. Assim como ocorre com o foto-voltagem, a dependência da corrente de curto-circuito com a potência do laser é diferente para cada comprimento de onda, destacando-se uma forte saturação para o laser de 980 nm.

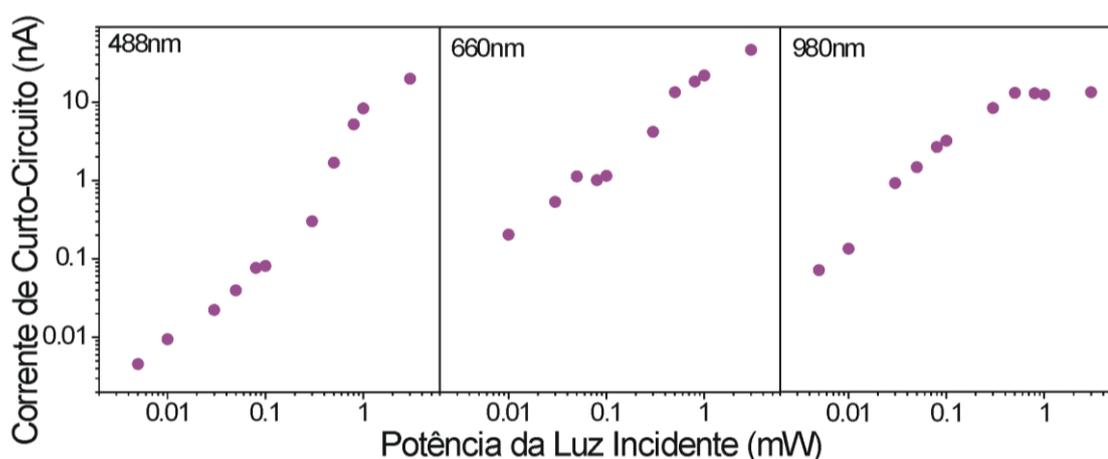


Figura 65. Dependência da corrente de curto-circuito com a potência de iluminação no fotodiodo – resultados para três comprimentos de onda de laser (488 nm, 660 nm e 980 nm).

Os resultados do fotodiodo no modo fotovoltaico, com destaque para a existência de foto-resposta tanto na luz visível quanto infravermelha mesmo para pequenas potências de iluminação e para os valores de foto-voltagem na faixa de 100 mV para as maiores potências de iluminação, indicam que os dispositivos de rede de nanofios realmente possuem potencial para aplicação em conversores de energia.

5. RESULTADOS COMPLEMENTARES: DIFUSÃO DA CIÊNCIA

Além das atividades de pesquisa na área de Física, que produziram os resultados apresentados nos capítulos 3 e 4, desde o ingresso no programa de doutorado, no ano de 2012, e aproveitando a atuação como professora no Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) *campus* Sertãozinho, foram realizadas atividades de orientação e coorientação de estudantes do ensino médio e do curso de Licenciatura em Química do IFSP, em pesquisas na área de Semicondutores e Nanotecnologia.

O desenvolvimento destas atividades, em paralelo aos trabalhos específicos da pesquisa de doutorado, teve três objetivos principais. O primeiro deles foi o de iniciar atividades de pesquisa científica na área de Física no *campus* Sertãozinho do IFSP, dando os primeiros passos para a criação de uma estrutura física e laboratorial adequada. O segundo objetivo foi o de ampliar a compreensão dos conteúdos que estavam sendo estudados e pesquisados no doutorado, uma vez que orientar estudantes no desenvolvimento de um trabalho, ou na preparação de atividades didático-pedagógicas sobre um tema, exige um esforço extra de estudo e análise do assunto. O terceiro, mas não menos importante, foi o de compartilhar o conhecimento que estava sendo adquirido, iniciando os estudantes da licenciatura na pesquisa em nanociência e motivando-os a dar continuidade em sua formação acadêmica com pesquisas de pós-graduação.

Além das orientações e coorientações, que envolveram uma iniciação científica de ensino médio (júnior), três iniciações científicas de graduação e dois trabalhos de conclusão de curso de graduação, foram feitas adaptações em equipamentos e na estrutura do laboratório de física, para permitir o desenvolvimento destas atividades. Assim, serão apresentados, em sequência: a estrutura do laboratório e os equipamentos adaptados para as pesquisas, os trabalhos de iniciação científica desenvolvidos e seus resultados, e os trabalhos de conclusão de curso desenvolvidos e seus resultados.

5.1 ESTRUTURA E EQUIPAMENTOS NO IFSP, CAMPUS SERTÃOZINHO

O espaço destinado ao laboratório de Física no IFSP, *campus* Sertãozinho, é uma sala de 7,9m de comprimento por 5,9m de largura, totalizando uma área de 46,61 m², onde foram instaladas bancadas em granito e armários, conforme mostra o esquema da Figura 66(a). Este laboratório é o único local disponível para o trabalho experimental dos professores de Física da instituição (três, atualmente), incluindo atividades didáticas e de pesquisa, além

da alocação dos materiais. Como as atividades didáticas incluem o desenvolvimento de práticas experimentais de Física tanto no ensino médio (cursos técnicos em automação industrial, química e mecânica, integrados) quanto nos cursos superior (Licenciatura em Química, Tecnólogo em Automação Industrial e Engenharia Mecânica), com turmas de 20 a 40 estudantes, apenas um pequeno espaço da sala pôde ser reservado para as atividades de pesquisa, como destacada o esquema da Figura 66(b).

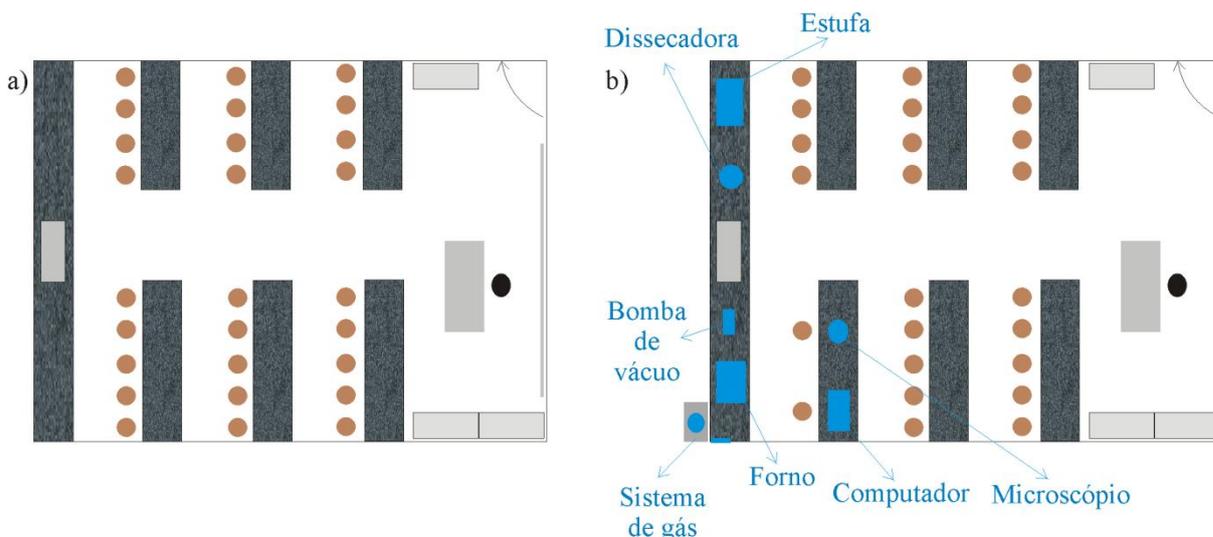


Figura 66. Laboratório de Física do IFSP, *campus* Sertãozinho: (a) organização do espaço físico antes do início das atividades de pesquisa; (b) localização dos equipamentos destinados à pesquisa.

Para iniciar o processo de instalação do “laboratório de pesquisa”, foi feito um levantamento dos equipamentos presentes no *campus* e que poderiam ser adaptados ao trabalho de síntese de nanofios. Foi encontrado um forno mufla (Magnu's, 1200 °C) em desuso, mas em bom estado de funcionamento, que foi adaptado para funcionar como forno tubular. O forno foi perfurado, de lado a lado, para permitir a passagem dos tubos de alumina utilizados nos tratamentos térmicos e na síntese de nanofios; em seguida a abertura do forno foi vedada com um bloco isolante, permitindo boa estabilidade de temperatura. Uma imagem do forno adaptado pode ser observada na Figura 67(a) e os perfis de temperatura obtidos no interior do forno, quando o mesmo foi programado para as temperaturas de 600 °C, 800 °C e 950 °C, são exibido no gráfico da Figura 67(b).

Para completar os equipamentos necessários ao processo de síntese foram adquiridas bombas de vácuo (Continental, B-72 de vácuo final 5 Pa) e um sistema para circulação de gás, com cilindro e os registros adequados. Não havendo um controlador de fluxo a vazão de argônio foi analisada através de um borbulhador, com a contagem de “bolhas” por segundo.

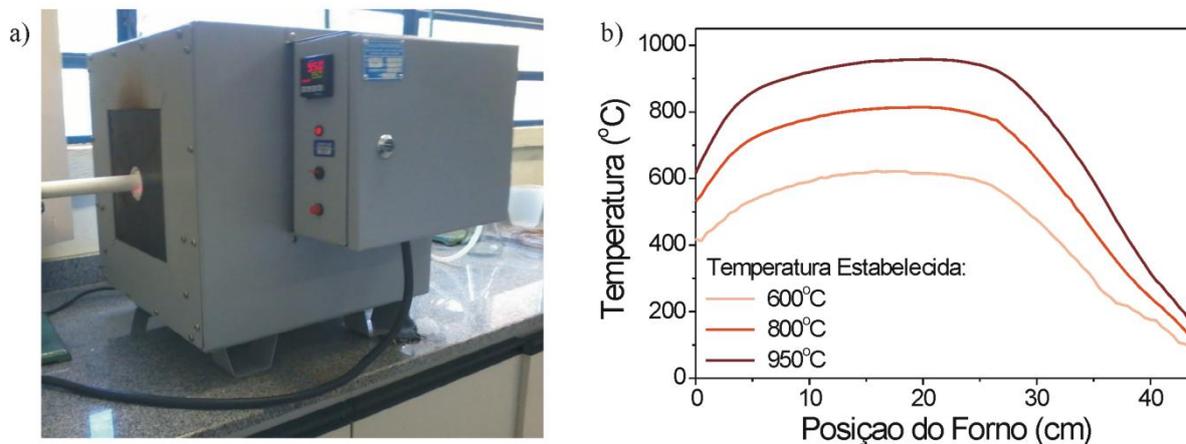


Figura 67. Forno mufla adaptado para forno tubular: (a) representação fotográfica; (b) perfil de temperatura.

A estrutura do laboratório foi complementada com um microscópio óptico, uma estufa e uma dissecadora. Os dois primeiros sendo equipamentos que já se encontravam no *campus*, mas estavam em desuso, e o terceiro sendo adquirido especificamente para o laboratório de Física.

5.2 TRABALHOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

O IFSP a cada ano tem ampliado as atividades de iniciação científica (IC), com o aumento do número de bolsas e o incentivo à participação dos estudantes, mesmo em atividades de IC voluntárias. Para o trabalho com estudantes de ensino médio, nas atividades de IC Junior, são aceitos como orientadores professores com o título de mestre. Já para projetos desenvolvidos com estudantes de graduação, dependendo da agência financiadora, é necessário ao orientador o título de doutor; assim, para os trabalhos desenvolvidos com as estudantes de graduação foi necessário contar com a colaboração do professor Dr. Rubens Ventrici, quem assumiu oficialmente a orientação das estudantes.

Sendo a estrutura e os equipamentos do IFSP *campus* Sertãozinho ainda bastante incipientes, os trabalhos de iniciação científica orientados (ensino médio) e coorientados (ensino superior) foram desenvolvidos em parceria com o NanOLaB, do departamento de Física da UFSCar. Tendo em vista os trabalhos que são rotineiramente desenvolvidos no NanOLaB, bem como o tema de pesquisa deste doutorado, todos os projetos de IC tiveram como tema processos relacionados à síntese ou à dispositivos de nanofios semicondutores.

Antes de iniciar as atividades de pesquisa de seus projetos específicos, as três estudantes que desenvolveram suas pesquisas nos anos de 2013 e 2014, em conjunto, realizaram a síntese de nanofios de óxido de cobre em distintas temperaturas. Esta síntese foi realizada no forno tubular, com um substrato de cobre de alta pureza colocado em um suporte cerâmico no centro do forno, dentro de um tubo de alumina cujas extremidades ficaram abertas, expostas à atmosfera ambiente. Os nanofios sintetizados foram levados ao NanOLaB para a obtenção de imagens, em microscópio óptico e eletrônico (Figura 68). As estudantes analisaram estas imagens, avaliando os diâmetros dos nanofios e a densidade e distribuição dos mesmos nos substratos, para cada temperatura de síntese, e prepararam um trabalho científico que foi apresentado 4º Congresso de Iniciação Tecnológica e Científica (CINTEC) do Instituto Federal de São Paulo, em Birigui.

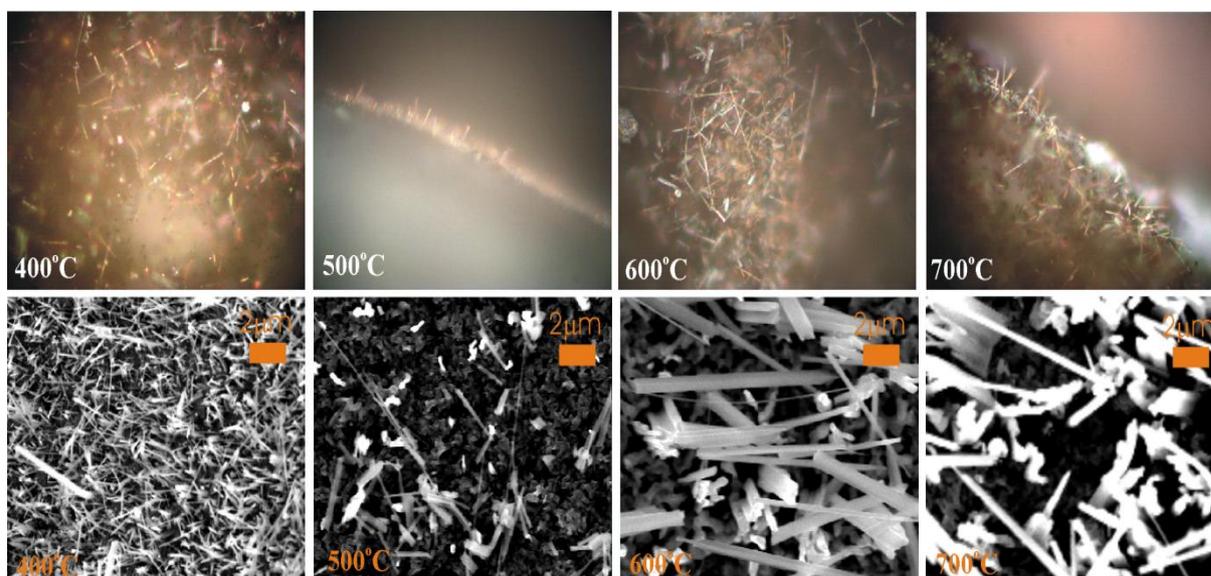


Figura 68. Nanofios de óxido de cobre crescidos no IFSP *campus* Sertãozinho: acima - imagens obtidas por microscópio óptico; abaixo – imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura.

Ainda em conjunto, as estudantes realizaram a síntese de nanofios de germânio usando o ouro como catalisador, com o objetivo de estabelecer parâmetros para o desenvolvimento dos trabalhos subsequentes. Para tanto, foram utilizados substratos com nanopartículas de ouro previamente preparados no NanOLaB. Os procedimentos de síntese adotados foram semelhantes aos apresentados nos Capítulos 2 e 3, sendo feitos ajustes da posição do substrato conforme perfil do forno e redução do fluxo de argônio para 10 bolhas a cada 8 s, para melhor distribuição dos nanofios no substrato. Nanofios de germânio obtidos em duas sínteses distintas estão apresentados na Figura 69.

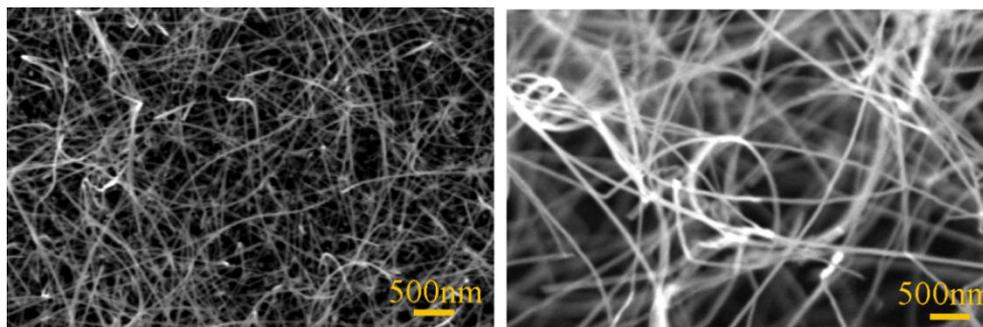


Figura 69. Nanofios de germânio crescidos no IFSP *campus* Sertãozinho usando ouro como catalisador.

Passando ao projeto de IC Junior, o objetivo foi verificar a influência de diferentes atmosferas na formação de nanopartículas de prata pelo tratamento térmico de um filme fino do metal. Como já discutido no Capítulo 3, as nanopartículas metálicas podem ser utilizadas como catalisadores na síntese de nanofios semicondutores pelo método vapor-líquido-sólido e, portanto, suas dimensões e a distribuição/ densidade no substrato podem interferir nas características dos nanofios resultantes.

Iniciando o processo, um filme fino de prata, com espessura de 20 Å, foi depositado sobre substrato de silício por evaporação térmica, no NanOLab. Foram, então, efetuados tratamentos térmicos desses filmes metálicos no forno mufla adaptado para forno tubular em atmosfera ambiente, com pressão reduzida e sob fluxo de argônio, em diversas temperaturas (entre 400 °C e 800 °C). Para os tratamentos térmicos, o substrato foi colocado no centro do forno, em um cadinho dentro do tubo de alumina, e o forno foi programado para a temperatura desejada. No tratamento em atmosfera ambiente, as extremidades do tubo de alumina permaneceram abertas durante todo o processo. No tratamento em pressão reduzida, uma extremidade do tubo foi vedada e a outra foi ligada à bomba de vácuo (pressão de 10^{-2} mbar). Já para o tratamento com fluxo de argônio, uma extremidade do tubo foi ligada ao sistema de gás e a outra extremidade ao borbulhador, sendo ajustado o fluxo para 10 bolhas em 6 s, o que corresponde a 100 sccm.

De maneira semelhante ao que havia ocorrido no NanOLab, conforme resultados já discutidos no Capítulo 3, a formação de nanopartículas de prata ocorreu de forma satisfatória apenas à temperatura de 800 °C, independente da atmosfera. Os resultados obtidos nesta temperatura para tratamento em atmosfera ambiente e sob fluxo argônio estão apresentados na Figura 70. Esses resultados foram analisados e apresentados, na forma de comunicação oral no 4º Congresso Científico da Semana Nacional de Ciência e Tecnologia do IFSP, em Bragança Paulista, e também constam de um artigo que está submetido à revista científica Sinergia, do IFSP.

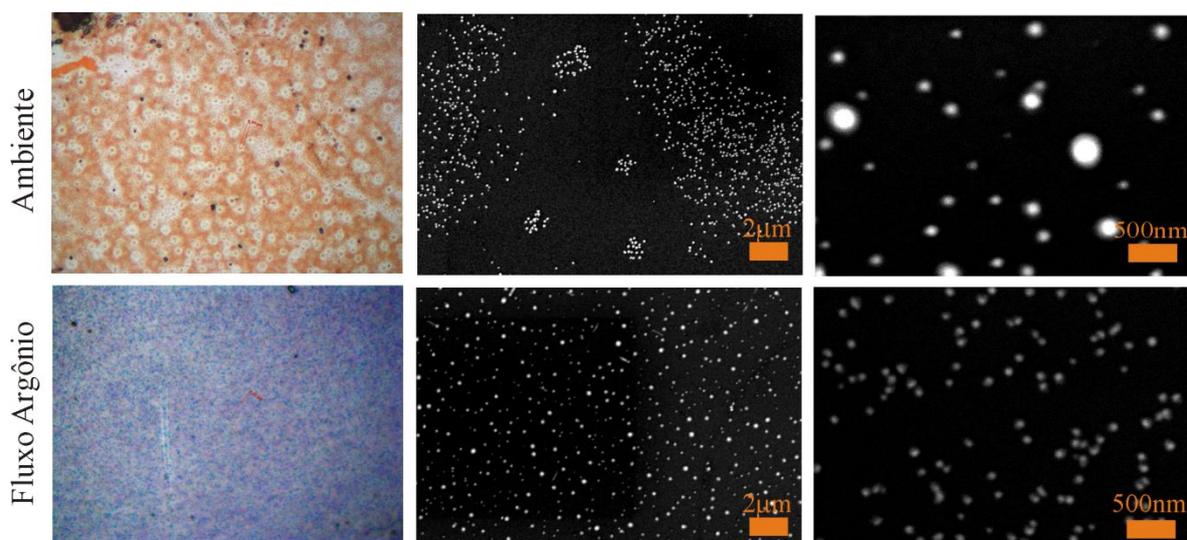


Figura 70. Nanopartículas de prata obtidas por tratamento térmico de filme fino do metal à temperatura de 800°C: acima – em atmosfera ambiente; abaixo – sob fluxo de argônio (100sccm).

O envolvimento da estudante de Ensino Médio em todas as etapas do trabalho foi marcante, desde a preparação do laboratório até a análise dos resultados das pesquisas. Foi possível notar um desenvolvimento significativo em relação à organização dos experimentos, à coleta e registro dos dados experimentais e à interpretação dos resultados obtidos. Também merece destaque a produção do trabalho científico para o congresso e o relatório final das atividades de iniciação, que não se diferenciaram, em qualidade, aos produzidos por estudantes de graduação.

Tratando dos trabalhos de iniciação científica das estudantes da Licenciatura em Química, dois deles foram desenvolvidos durante os anos de 2013 e 2014 e são bastante parecidos entre si, com o objetivo de estudar a síntese de nanofios de germânio utilizando o índio (projeto 1) e o níquel (projeto 2) como catalisadores, temas bastante explorados durante o trabalho de doutorado.

Em relação ao estudo do índio como catalisador, os primeiros testes foram relacionados à formação de nanopartículas pelo tratamento térmico do filme fino do metal, em diferentes atmosferas e temperaturas, porém o baixo ponto de fusão deste metal associado à sua alta viscosidade não permitiram a obtenção dos resultados desejados, da mesma forma como relatado no Capítulo 2. Foi, então, utilizado como catalisador um filme fino de Índio (10 Å) depositado por evaporação térmica em substrato de silício (no NanOLaB).

Para a síntese foram adotadas as mesmas configurações utilizadas no NanOLaB, apenas com os ajustes da posição do substrato conforme perfil do forno e do fluxo

de argônio de acordo com os testes previamente realizados para o ouro. Imagens dos nanofios obtidos neste processo estão apresentadas na Figura 71 (a e b). Nota-se, especialmente na Figura 71(b) a presença de nanopartículas na ponta dos nanofios, provavelmente constituídas de uma mistura índio-ouro, confirmando que o crescimento dos nanofios ocorreu pelo método VLS.

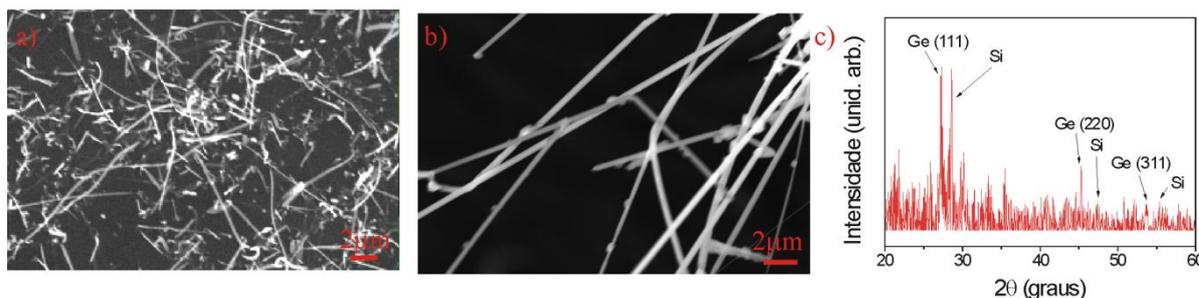


Figura 71. Nanofios de germânio crescidos no IFSP Sertãozinho, usando índio como catalisador: (a e b) imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura, com diferentes ampliações; (c) padrão de raios-x onde se notam os picos do Ge em estrutura diamante (PDF 4-545) e do silício referente ao substrato (PDF 27-1402).

Na Figura 71(c) pode-se observar o padrão de difração de raios-x (XRD) obtido dos nanofios no substrato de crescimento. Devido à pequena quantidade de nanofios no substrato, o padrão aparece com bastante ruído, mas permite verificar a presença dos picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante, conforme PDF 4-545 [54]. Também pela pequena quantidade de nanofios o sinal do próprio substrato aparece com bastante destaque, sendo possível identificar os picos relativos ao silício conforme PDF 27-1402 [56]. Vale destacar que, nesta análise por difração de raios-x, os picos relativos ao GeO_2 não se fazem notar, assim como nos resultados apresentados no Capítulo 3, ainda que o sistema de síntese do IFSP, *campus* Sertãozinho, conte uma bomba de vácuo de capacidade bastante inferior à do NanOLab.

Sobre o estudo do níquel como catalisador, os testes envolvendo a formação de nanopartículas alcançaram resultados semelhantes aos do NanOLab, a saber: foram obtidas nanopartículas apenas em tratamentos térmicos na temperatura de 800°C , com diâmetros inferiores a 40nm. Utilizando estas nanopartículas foram realizados experimentos de síntese, com os mesmos parâmetros usados no NanOLab, apenas com ajuste da posição do substrato no forno e do fluxo de argônio, como mencionado anteriormente. Uma imagem dos nanofios obtidos está apresentada na Figura 72(a) e a Figura 72(b) traz a imagem de um nanofio com a partícula metálica (provavelmente composta por níquel) na extremidade, confirmando o processo VLS.

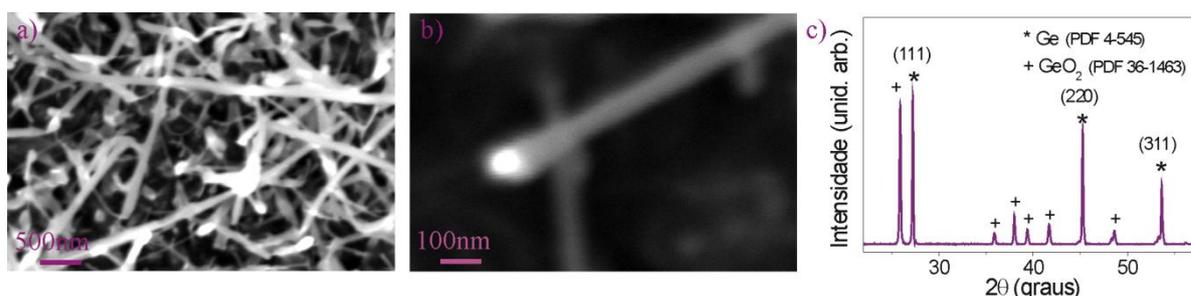


Figura 72. Nanofios de germânio crescidos no IFSP Sertãozinho, usando níquel como catalisador: (a e b) imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura, com diferentes ampliações; (c) padrão de raios-x onde se notam os picos do Ge em estrutura diamante (PDF 4-545) e do GeO₂ em estrutura hexagonal (PDF 36-1463).

Percebe-se, pela simples observação da Figura 72(a), que existem vários nanofios com diâmetros maiores do que 40nm, ou seja, maiores do que as nanopartículas e que os nanofios mostrados no Capítulo 3, obtidos no NanOLab. Uma explicação para esse fato pode ser encontrada no padrão de XRD desses nanofios, mostrado na Figura 72(c): verifica-se no padrão de raios-x a presença dos picos (111), (220) e (311) relativos ao germânio em estrutura diamante [54], mas também a presença de picos intensos relativos ao GeO₂ em estrutura hexagonal em acordo com o PDF 16-1463 [55], que deve estar formando uma camada mais espessa ao redor dos nanofios, aumentando seu diâmetro.

Os dados obtidos nestes dois projetos foram analisados pelas estudantes e apresentados, de forma parcial no 4º Congresso Científico da Semana Nacional de Ciência e Tecnologia do IFSP, em Bragança Paulista e em sua versão completa, na forma de comunicação oral, no 6º CINTEC, em Itapetininga.

Mesmo com as diferenças entre os resultados obtidos em Sertãozinho e os encontrados no NanOLab, os experimentos realizados nestes dois trabalhos de IC mostram claramente a possibilidade de realização de pesquisas científicas na área de síntese de nanofios semicondutores no laboratório do IFSP, *campus* Sertãozinho.

Complementando a verificação da viabilidade das pesquisas científica no IFSP em parceria com o NanOLab, um último trabalho de iniciação científica, conduzido durante o ano de 2015, teve como objetivo estudar o comportamento de contatos metal-semicondutor submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas.

O trabalho iniciou com o tratamento térmico de filmes finos de ouro para geração de nanopartículas e com a síntese de nanofios de germânio, utilizando as nanopartículas de ouro como catalisadoras, em substratos de Si/SiO₂ e quartzo. Os resultados obtidos nesta etapa não trouxeram novidades, mas serviram para que a estudante se familiarizasse com as atividades de pesquisa e preparasse material para as etapas seguintes.

Com os nanofios crescidos no laboratório de Sertãozinho, foram construídos dispositivos de rede de nanofios, com os procedimentos já descritos no Capítulo 2, utilizando três diferentes metais de contato: índio (coberto com ouro), prata (coberta com ouro) e antimônio. Os metais foram depositados nos substratos, usando a máscara de sombra, por evaporação térmica, no NanOLaB.

Após a preparação dos dispositivos foram realizadas medidas de corrente em função da tensão aplicada em pelo menos três exemplares de cada metal de contato, em atmosfera ambiente. Em seguida, os dispositivos foram submetidos a tratamento térmico à temperatura de 100 °C por 10 min, com fluxo de argônio para evitar oxidação e foram, então, repetidas as medidas de corrente em função da tensão aplicada; o mesmo processo ocorreu para o tratamento térmico à temperatura de 200 °C. Todos estes procedimentos foram realizados pela estudante do IFSP no NanOLaB.

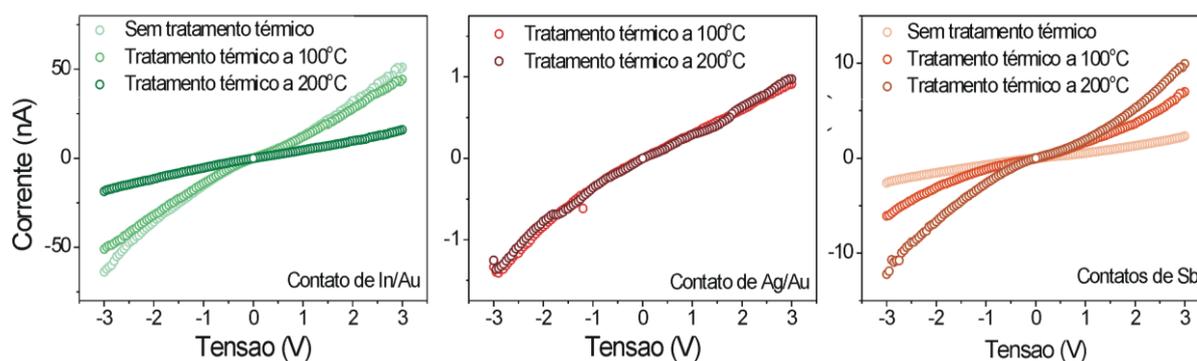


Figura 73. Curvas de corrente em função da tensão aplicada para dispositivos de rede de nanofios de germânio com contatos de In/Au, Ag/Au e Sb, antes e depois de tratamentos térmicos às temperaturas de 100°C e 200°C.

A Figura 73 traz, como exemplos, os gráficos I x V obtidos a partir de um dispositivo de cada tipo de contato. A análise das curvas mostrou que: para os contatos de índio, os dois tratamentos térmicos reduziram o nível de corrente, provavelmente pela coalescência da camada metálica que recobria os nanofios [85], devido ao baixo ponto de fusão do índio (157 °C); para os contatos com prata, não houve alteração do nível de corrente após os tratamentos térmicos, em ambas as temperaturas, o que provavelmente se deve ao alto ponto de fusão da prata (962 °C), em relação ao qual as temperaturas de 100 °C e 200 °C são muito pequenas; para os contatos de antimônio, o nível de corrente aumentou a cada tratamento térmico, o que deve ter sido provocado por uma reorganização dos átomos do metal na interface com o semicondutor, permitida pelo ponto de fusão intermediário deste metal (631 °C).

Estes resultados foram organizados e apresentados pela estudante da Licenciatura no 6º CINTEC, em Itapetininga, e estão sendo melhor detalhados para a elaboração de um artigo, a ser submetido para publicação em revista científica.

Da mesma forma como a estudante de Ensino Médio, todas as estudantes de graduação envolvidas nos trabalhos de iniciação científica tiveram uma participação efetiva durante todas as etapas da pesquisa, neste caso desde a elaboração dos projetos até a escrita dos artigos, e demonstraram um desenvolvimento significativo quanto ao trabalho científico experimental. A visita ao NanOLab, particularmente, que foi empreendida pelas estudantes para a produção de imagens e/ ou a realização de medidas, também merece destaque, já que permitiu o contato com um laboratório de pesquisa bem estruturado, o que serviu de motivação para a continuidade dos estudos em nível de pós-graduação.

5.3 TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

Durante os anos de 2012 e 2013 foram orientados dois trabalhos de conclusão de curso na área de Ensino de Ciência – Física, com os seguintes títulos: “Potencialidades do tema NANOTECNOLOGIA para o desenvolvimento de atividades didático-pedagógicas interdisciplinares” e “Perspectiva contextualizadora e interdisciplinar do tema SEMICONDUTORES em atividades didático-pedagógicas de Física no ensino médio”. Ambos os trabalhos incluíram, além de uma fundamentação teórica sobre o tema, a realização de atividades práticas com os estudantes do ensino médio.

Para o TCC sobre nanotecnologia foram preparadas três atividades práticas. Antes disso foi aplicado um questionário para verificar o interesse e os conhecimentos prévios dos estudantes sobre nanotecnologia, o que confirmou a hipótese inicial de que é um assunto que desperta a atenção dos jovens e forneceu informações para a formulação das aulas. A primeira atividade prática foi, então, uma aula experimental, cujo objetivo foi medir objetos de diversos tamanhos (sala de aula, folha de papel, espessura da régua, fio de cabelo, espessura do traço de grafite), com os instrumentos e técnicas apropriados, para permitir a compreensão da dimensão do nanômetro. Nesta atividade os estudantes receberam um roteiro com instruções sobre os experimentos e cálculos e com algumas questões para reflexão. A maioria dos grupos realizou os experimentos e cálculos de forma satisfatória, participando ativamente do processo, e mesmo os que cometeram alguns equívocos nas contas conseguiram atingir o objetivo principal da atividade que era a compreensão sobre a ordem de grandeza do nanômetro.

A segunda atividade organizada foi uma visita técnica ao museu catavento, na cidade de São Paulo. A turma participou de toda a exposição interativa oferecida por este museu científico, mas o foco de investigação do TCC foi a sala de nanotecnologia, onde os estudantes assistiram a uma palestra e participaram ativamente nos jogos e simuladores, conhecendo um pouco mais sobre as aplicações da nanotecnologia.

Como última atividade deste trabalho os estudantes realizaram uma pesquisa sobre aplicações da nanotecnologia e produziram cartazes, que foram expostos à comunidade escolar na Semana de Ciência e Tecnologia do IFSP *campus* Sertãozinho. Alguns dos cartazes elaborados pelos estudantes estão exibidos na Figura 74.



Figura 74. Cartazes sobre Nanotecnologia produzidos pelos estudantes do ensino médio.

Os resultados alcançados com este trabalho foram satisfatórios, principalmente em termos da motivação dos estudantes. Durante a realização das atividades houve participação efetiva e os cartazes produzidos mostraram compreensão dos conteúdos, além de muita criatividade. Estes resultados foram apresentados, na forma de comunicação oral, a professores e administradores do IFSP, inclusive ao então reitor, em evento científico realizado no próprio *campus* Sertãozinho.

Passando ao TCC sobre semicondutores, para o desenvolvimento deste trabalho foram elaboradas e aplicadas quatro atividades didático-pedagógicas sobre o tema:

- pesquisa, por parte dos estudantes de ensino médio, para responder algumas questões sobre semicondutores, entre elas “Onde são utilizados os materiais semicondutores?” e “Como é a estrutura atômica/ cristalina dos semicondutores mais comuns?”;
- montagem, com esferas de isopor e hastes de madeira, da estrutura cristalina tipo diamante, com algumas fotos dos resultados apresentadas na Figura 75;

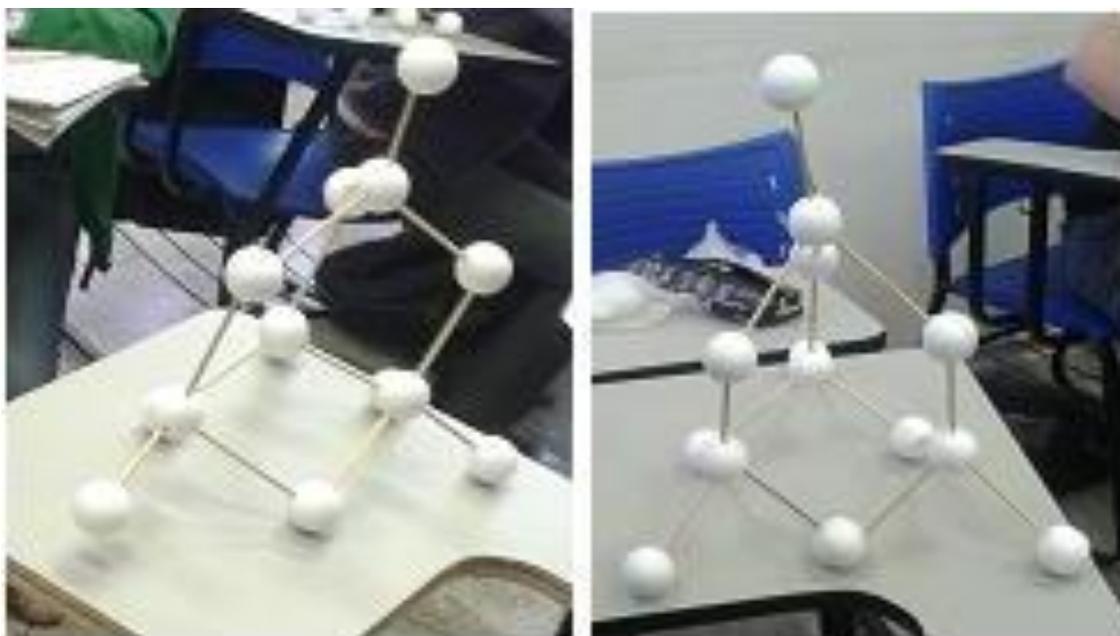


Figura 75. Representação de estruturas cristalinas tipo diamante montadas por estudantes do ensino médio

- obtenção experimental de curvas de corrente em função da tensão aplicada para um resistor, uma lâmpada incandescente e um diodo emissor de luz (LED, do inglês light emitting diode), como exemplo exibido na Figura 76;

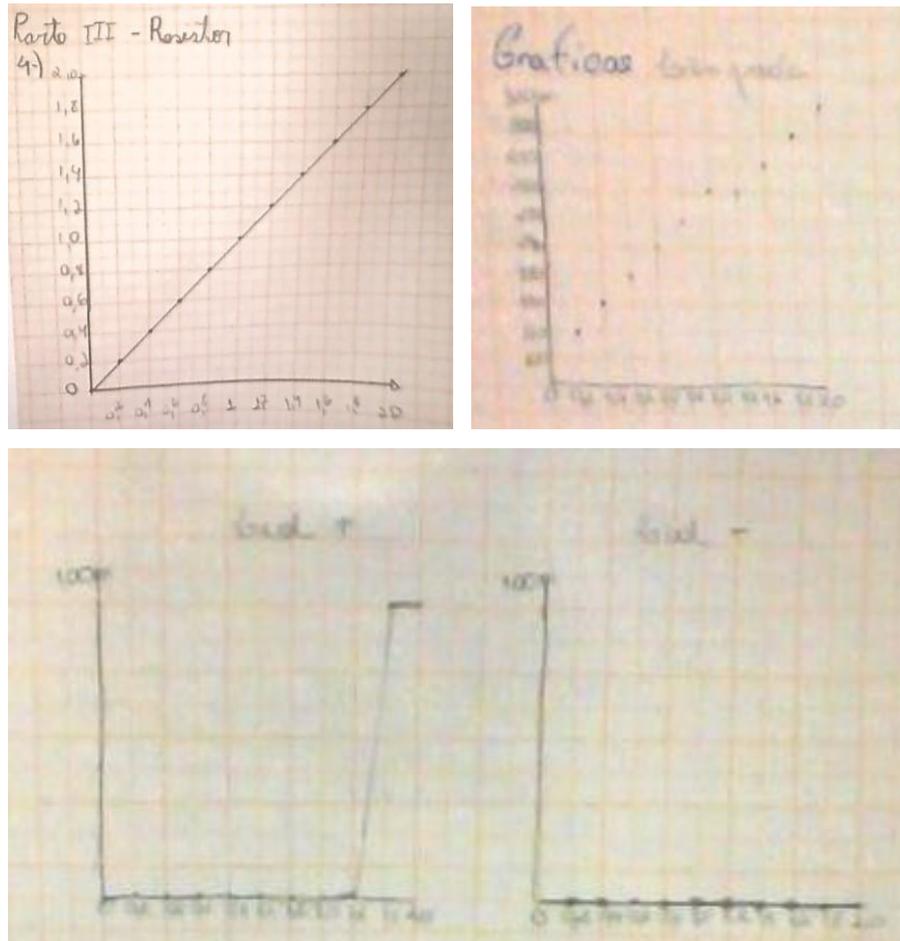


Figura 76. Curvas IxV obtidas por estudantes do ensino médio para: resistor, lâmpada e LED (nas duas polarizações)

- obtenção experimental de curvas de resistência em função da temperatura para um metal e um semicondutor, com resultado de um dos grupos apresentado na Figura 77.

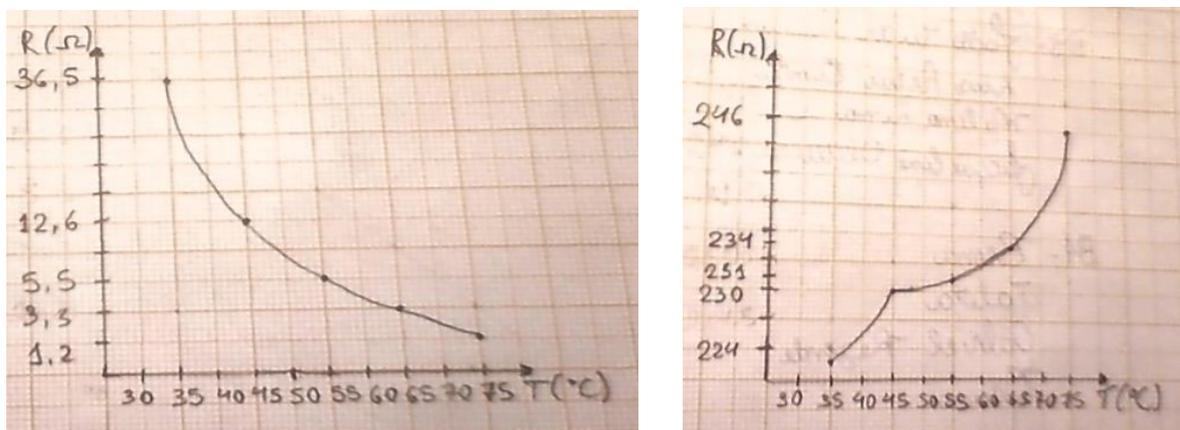


Figura 77. Curvas RxT obtidas por estudantes do ensino médio para: semicondutor, metal.

Em relação aos resultados, destacam-se os seguintes aspectos: a pesquisa permitiu que respondessem de forma correta e, em alguns casos, bastante completa sobre os semicondutores, incluindo discussão sobre os tipos de ligação química, a estrutura de bandas de energia, a definição de semicondutores intrínsecos e extrínsecos, o germânio e o silício como principais semicondutores e relação dos semicondutores com o cotidiano e com o curso de automação industrial; a montagem das estruturas foi uma atividade bastante dinâmica, que ofereceu certo grau de dificuldade no processo manual de construção da célula cristalina e, permitiu uma compreensão mais profunda sobre as ligações químicas e sobre a forma de organização dos átomos que compõe o cristal semiconductor; em relação às curvas $I \times V$, os estudantes identificaram de forma correta o comportamento ôhmico (resistor e lâmpada) e retificador (LED), e demonstraram nas respostas às questões propostas, uma boa compreensão sobre o efeito que uma barreira de potencial provoca na relação entre tensão e corrente em um dispositivo eletrônico; finalmente, sobre as curvas de resistência em função da temperatura, apesar dos equívocos em relação às escalas e traçado da curva na construção dos gráficos, os estudantes participaram ativamente da atividade e demonstraram compreender a diferença de comportamento entre os dois tipos de material – metal e semiconductor.

Ao final do conjunto de atividades foi aplicado um questionário para verificar a impressão dos estudantes sobre sua aprendizagem. Nas respostas a este questionário os estudantes indicaram ter gostado mais da atividade de montagem da estrutura cristalina, pela possibilidade de visualização da teoria e consideraram ter aprendido sobre física, química e eletrônica durante o desenvolvimento dos trabalhos.

Em concordância com a opinião dos estudantes do Ensino Médio, considerou-se que as atividades didático-pedagógicas atingiram seus objetivos, despertando o interesse dos estudantes, motivando a participação efetiva no desenvolvimento das atividades e levando à compreensão dos conceitos científicos envolvidos.

Além de serem apresentados na forma de monografia de TCC, os resultados desta pesquisa foram apresentados, na forma de pôster, no XXI Simpósio Nacional de Ensino de Física, que aconteceu em janeiro de 2015, na cidade de Uberlândia. O trabalho completo foi publicado e está disponível nos anais do congresso. Em relação a esta apresentação vale mencionar que muitos estudantes de Licenciatura em Física e mesmo professores de Física consideraram o tema muito interessante e questionaram o fato de o mesmo não ser discutido em profundidade nos cursos de formação de professores.

6. CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento de cada etapa do trabalho de pesquisa, desde a síntese dos nanofios de germânio com o uso do ouro até a realização de medidas para estudo das propriedades fotoeletrônicas dos dispositivos fabricados com os nanofios sintetizados com outros catalisadores, podem ser destacados resultados relevantes, que contribuem para melhorar a compreensão tanto sobre a influência do catalisador no crescimento de nanofios semicondutores pelo método vapor-líquido-sólido quanto a respeito das propriedades estruturais e características elétricas e optoeletrônicas que podem ser obtidas em nanofios de germânio produzidos por esse método.

Primeiramente, pode-se afirmar que esta pesquisa mostrou a viabilidade de síntese de nanofios de germânio pelo método VLS com o uso de quatro diferentes catalisadores metálicos – prata, cobre, índio e níquel – além do tradicional ouro, sem o uso de precursores tóxicos. Nesse processo verificou-se a relevância de propriedades como ponto de fusão e viscosidade dos metais na formação das nanopartículas do metal, usadas como semente de crescimento. Confirmou-se, também, a importância das temperaturas eutéticas dos sistemas binários metal-germânio, abaixo das quais o crescimento dos nanofios não ocorre de forma satisfatória.

Desta forma, logo de início registrou-se a influência do metal catalisador no processo de síntese dos nanofios, nos seguintes aspectos:

- na produção ou não de nanopartículas pelo tratamento térmico do filme fino metálico, já que as mesmas foram obtidas para o ouro, prata, cobre e níquel, mas não para o índio;
- na temperatura de tratamento térmico adequada à formação de nanopartículas com tamanhos e distribuição desejada, que se deu à 500 °C para o cobre, 600 °C para o ouro e 800 °C para a prata e o níquel;
- na temperatura de síntese dos nanofios de germânio, que ocorreu de forma satisfatória para o ouro e para o índio à 600 °C, e para a prata, o cobre e o níquel à 800 °C.

Sobre as propriedades estruturais, podem ser apontadas algumas semelhanças bastante importantes nos nanofios de germânio crescidos a partir dos diferentes catalisadores. Conforme análises por difração de raios-x, espectroscopia por dispersão de energia e espectroscopia Raman, todos os nanofios se mostraram constituídos principalmente por germânio monocristalino em estrutura tipo diamante, sem a presença de quantidade

significativa do metal ao longo do nanofio. As imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão com suas respectivas Transformadas de Fourier, juntamente com estudos quantitativos do pico relativo ao germânio nos espectros Raman, também mostraram que os nanofios crescidos com os diferentes metais não apresentaram defeitos aparentes, possuíam boa uniformidade até bem próximo à borda e ordem de longo alcance. Ainda, as imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (SEM e FEG-SEM) indicaram que todos os nanofios de germânio sintetizados possuíam comprimentos da ordem de dezenas de micrometros, independente do metal catalisador, e identificaram pequenas esferas (provavelmente constituídas do metal catalisador) na ponta dos nanofios, confirmando que o crescimento ocorreu pelo método VLS e que o catalisador ficou concentrado na extremidade do nanofio. Conclui-se, com isso, que o catalisador não exerceu influência significativa na composição, qualidade cristalina e no comprimento dos nanofios de germânio.

Em contrapartida, o metal catalisador foi determinante em dois outros aspectos estruturais dos nanofios de germânio – diâmetros e camada de óxido de germânio – que podem influenciar, e de fato influenciaram, propriedades e características da nanoestrutura e de dispositivos fabricados com ele.

No mecanismo de crescimento VLS, o diâmetro dos nanofios depende do diâmetro das nanopartículas. Como as nanopartículas geradas pelos tratamentos térmicos apresentaram diâmetros e distribuição de diâmetros bem distintos para cada metal de teste, em função de propriedades físicas e químicas do metal, os diâmetros e a distribuição de diâmetros dos nanofios também foram bem específicas para cada catalisador, a saber: $(55,9 \pm 28,4)$ nm para o ouro, $(98,3 \pm 37,7)$ nm para a prata, $(52,4 \pm 35,4)$ nm para o cobre, $(89,1 \pm 43,8)$ nm para o índio e $(18,2 \pm 6,6)$ nm para o níquel. Os reduzidos diâmetros dos nanofios crescidos com o níquel, por sua vez, levaram ao efeito de confinamento de fônons, identificado pela análise quantitativa do pico relativo ao germânio obtido com a técnica de espectroscopia Raman.

Quanto à camada de óxido de germânio, os nanofios para os quais a temperatura de síntese foi de 600 °C (ouro e índio) não apresentaram nenhum pico adicional (além do germânio) em seus padrões de DRX e espectros Raman, enquanto os nanofios crescidos à 800°C (prata, cobre e níquel) mostraram picos de GeO₂ em estrutura hexagonal nos padrões de DRX e picos relativos às vibrações A₁ da fase α-quartz do óxido de germânio nos espectros Raman. Essa diferença se justifica pelo fato de que o complexo processo de formação de óxido de germânio é fortemente dependente da temperatura, conforme discutido na literatura.

Antes de abordar as propriedades elétricas vale mencionar que a rede de nanofios de germânio que foi gerada no processo de síntese, por sua forma e densidade, foi adequada à fabricação de dispositivos de rede de nanofios, bastando para isso efetuar a sobreposição de contatos metálicos, por evaporação com máscara de sombra. Através desse procedimento, bastante simplificado, foram construídos, no total, 68 dispositivos com os nanofios de germânio crescidos com os diferentes catalisadores, com o uso de Ag, Au, Ni, In e Ti como metais de contato, que foram utilizados para a realização das caracterizações elétricas e optoeletrônicas. Também foram fabricados dispositivos de um único nanofio, mas pela dificuldade de construção e sensibilidade desses dispositivos, o número foi reduzido (16 no total, apenas dos nanofios crescidos com ouro e prata, com contatos de níquel) e a quantidade e diversidade de medidas foram pequenas.

Passando às propriedades elétricas, o primeiro resultado relevante foi a confirmação, pela observação do decréscimo exponencial da resistência com o aumento da temperatura, de que todos os dispositivos, nas diferentes arquiteturas, construídos com os nanofios crescidos com todos os metais catalisadores, apresentaram o comportamento semicondutor esperado para o germânio monocristalino.

No estudo dos contatos metal-semicondutor, necessário à continuidade das caracterizações elétricas, foram observados nas curvas de corrente em função da tensão aplicada, de forma qualitativa, dois distintos comportamentos – ôhmico e retificador ou Schottky. Nos dispositivos com contatos ôhmicos, esse comportamento permaneceu até temperaturas bastante reduzidas (16 K), indicando que a resistência de contato não deve influenciar outras análises elétricas, mesmo as que envolvam baixas temperaturas.

A análise quantitativa dos contatos Schottky através do modelo *back-to-back*, por outro lado, além de fornecer os dados de altura de barreira para uma grande diversidade de dispositivos, indicou a presença de uma camada isolante (provavelmente de óxido de germânio) na interface metal-nanofio, tanto pelos valores maiores que a unidade obtidos para os fatores de idealidade quanto pela dependência linear crescente da altura de barreira com a temperatura. Essa camada isolante serve como um novo canal para transferência de portadores (elétrons ou buracos) por tunelamento e contribui com a condução de corrente; as constantes de tunelamento obtidas são compatíveis com as encontradas na literatura com a inserção de monocamadas orgânicas em dispositivos de Silício e C₆₀, com a vantagem de que o óxido de germânio cresce naturalmente nos dispositivos de nanofios de germânio estudados.

Um comparativo entre os dispositivos com contatos ôhmicos e Schottky permitiu ainda concluir que a alteração na temperatura de síntese, que altera os processos de

formação do óxido de germânio ao redor dos nanofios, como observado na caracterização estrutural, também afeta as interfaces dos nanofios com o metal na fabricação de dispositivos eletrônicos, determinando o comportamento do contato. Assim, os nanofios de germânio crescidos à 600 °C deram origem a dispositivos com contatos ôhmicos enquanto os nanofios de germânio sintetizados à 800 °C geraram dispositivos com contatos Schottky, independente da arquitetura do dispositivo, do metal usado como catalisador ou do metal de contato.

Em relação ao transporte de portadores, cada um dos dispositivos de um nanofio que teve sua curva de resistência em função da temperatura analisada apresentou um mecanismo de transporte dominante – ativação térmica e *hopping* de alcance variável (VRH). Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que em nanoestruturas a razão entre área superficial e volume é muito maior, modificando a relação de importância entre as contribuições do interior e do exterior (superfície) do nanofio para a condução de corrente, de forma que pequenas alterações de diâmetro ou na superfície podem resultar no domínio de diferentes mecanismos.

Para os dispositivos de rede de nanofios, a presença dos dois mecanismos de transporte também foi observada. As curvas de resistência em função da temperatura não apresentaram um ajuste satisfatório nem para o mecanismo de ativação térmica, nem para o mecanismo VRH, quanto tratados separadamente. Tendo em vista que a rede é constituída por um conjunto de nanofios, cada um podendo ter um mecanismo dominante, utilizou-se a associação paralela dos dois mecanismos, obtendo-se um resultado de ajuste bastante satisfatório, valores de distância de *hopping* (entre 5,3 nm e 9,0 nm) que confirmam os nanofios como sistemas tridimensionais e energias de ativação menores que o *gap* do germânio (entre 0,13 eV e 0,43 eV), compatíveis com o processo de ativação térmica para semicondutores.

Tratando das propriedades optoeletrônicas, as medidas de transmissão e absorção de radiação eletromagnética efetuadas na rede de nanofios identificaram os *gaps* direto e indireto do material e indicaram a possibilidade de construção de dispositivos fotoeletrônicos para trabalhar na região da luz visível e infravermelha.

Utilizando um dispositivo com contatos ôhmicos foram, então, realizadas diversas medidas de fotocondutividade, com lasers de três distintos comprimentos de onda (488 nm, 660 nm e 980 nm) e potências entre 10 μ W e 10 mW. Os resultados obtidos com o fotocondutor permitiram destacar duas conclusões: em relação à estrutura dos nanofios, que os estados localizados de energia foram parte fundamental do processo de fotocondutividade, e no tocante à eficiência do dispositivo, que o fotocondutor de rede de nanofios de germânio

apresentou foto-resposta para uma larga faixa de potências de iluminação, tanto em comprimentos de onda da luz visível quanto infravermelha.

Com um dispositivo com contatos Schottky foram, também, realizadas medidas de foto-corrente e foto-voltagem, com os três lasers e na mesma faixa de potências. O fotodiodo, no modo fotocondutivo, apresentou um ganho significativamente maior (duas ordens de grandeza) que o fotocondutor, para todos os comprimentos de onda estudados, e indicou, igualmente, a participação dos estados de energia localizados na fotocondutividade. No modo fotovoltaico, o fotodiodo apresentou foto-resposta mesmo para pequenas potências de iluminação, tanto na luz visível quanto infravermelha, chegando a valores de foto-voltagem da ordem de 100 mV, indicando a possibilidade de uso para conversão de energia.

Finalmente, sobre a difusão da ciência obtida com o desenvolvimento das atividades no IFSP *campus* Sertãozinho, merecem menção os seguintes resultados: a instituição deu os primeiros passos para o desenvolvimento de atividades de pesquisa experimental na área de física, com seus primeiros resultados sendo apresentados em congressos e publicados em periódicos; os estudantes envolvidos nos projetos de iniciação científica puderam estabelecer contato com a pesquisa científica e estão seguindo sua formação acadêmica em curso de graduação, no caso da estudante do ensino médio, e na pós-graduação, no caso de duas das estudantes da licenciatura; os trabalhos de conclusão de curso mostraram a possibilidade de discutir temas como semicondutores e nanotecnologia em sala de aula no ensino médio, servindo como motivação e levando à participação efetiva dos estudantes no processo de aprendizagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Claeys, Cor; Simoen, Eddy, **Germanium-Based Technologies: from materials to devices**. Oxford: Elsevier, 2007.
- [2] Orton, John, **The Story of Semiconductors**. Oxford: University Press, 2004.
- [3] Chiquito, A. J. ; Lanciotti Jr, F., O Transistor, 50 Anos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 20, n. 4, p. 309-314, 1998.
- [4] Cao, Guozhong, **Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. London, UK: Imperial College Press, 2004.
- [5] Lamberti, C. (ed.), **Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2008.
- [6] Hobbs, Richard G. et. al., Semiconductor Nanowire Fabrication by Bottom-Up and Top-Down Paradigms. **Chemistry of Materials**. v. 24, p. 1975-1991, 2012.
- [7] Wang, Dunwei, Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, p. 11602-11611, 2004.
- [8] Wang, Dunwei et. al., Germanium nanowire field-effect transistors with SiO₂ and high-k HfO₂ gate dielectrics. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 12, 2003.
- [9] Gu, G. et al. Growth and electrical transport of germanium nanowires, **Journal of Applied Physics**, v. 90, n.11, 5747-5751, 2001.
- [10] Artoni, P. et al., Heteroepitaxial Growth of Ge Nanowires on Si Substrates, **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 782835, 2012.
- [11] O'Regan, C. et. al. Recent advances in the growth of germanium nanowires: synthesis, growth dynamics and morphology control, **Journal of Material Chemistry C**, v.2, p. 14-33, 2014.
- [12] Kamins, T. I.; Li, X.; Williams, R. Stanley, Growth and Structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Substrates, **Nano Letters**, v. 4, n. 3, 2004.
- [13] Dayeh, Shadi A; Picraux, S. T., Direct Observation of Nanoscale Size Effects in Ge Semiconductor Nanowire Growth, **Nano Letters**, v.10, n.10, p. 4032-4039, 2010.
- [14] Wang, D.; Dai, H., Germanium nanowires: from synthesis, surface chemistry, and assembly to devices. **Applied Physics A**, v.85, p. 217-225, 2006.
- [15] Connel, J. G. et. al., Identification of an Intrinsic Source of Doping Inhomogeneity in Vapor-Liquid-Solid-Grown Nanowires, **Nano Letters**, v. 13, p. 199-206, 2013.
- [16] Wang, Dunwei, Synthesis and properties of germanium nanowires, **Pure and Applied Chemistry**, v.79, n.1, p. 55-65, 2007.

- [17] Matheson Tri-Gás, Material Safety Data Sheet: GeH₄, disponível em <https://www.mathesongas.com/pdfs/msds/MAT10400.pdf>, consulta em 02/06/2016.
- [18] Matheson Tri-Gás, Material Safety Data Sheet: GeCl₄, disponível em <https://www.mathesongas.com/pdfs/msds/MAT10390.pdf>, consulta em 02/06/2016.
- [19] Voltaix, Material Safety Data Sheet for: Ge₂H₆, disponível em http://voltaix.com/images/doc/Msge010_Digermane.pdf, consulta em 02/06/2016.
- [20] Kamimura, Hanay, **Nanofios de Ge: síntese e dispositivos**. São Carlos, 2012. 67f. Dissertação de Mestrado – UFSCar.
- [21] Kamimura, Hanay. et. al., Growth and electrical characterization of semiconducting Ge nanowires, **Physica E**, v. 44, p. 1776-1779, 2012.
- [22] Sun, X H et. al., Germanium nanowires: synthesis, morphology and local structure studies, **Nanotechnology**, v. 17, p. 2925–2930, 2006.
- [23] Hanrath, Tobias; Korgel, Brian A., Nucleation and Growth of Germanium Nanowires Seeded by Organic Monolayer-Coated Gold Nanocrystals, **Journal of American Chemical Society**, v. 124, n.7, p. 1424-1429, 2002.
- [24] Wu, Yiyang; Yang, Peidong Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth, **Journal of American Chemical Society**, v. 123, p. 3165-3166, 2001.
- [25] Barth, S.; Boland, J. J.; Holmes, J. D., Defect Transfer from Nanoparticles to Nanowires, **Nano Letters**, v. 11, p. 1550-1055, 2011.
- [26] Biswas, S. et. al., Inherent Control of Growth, Morphology, and Defect Formation in Germanium Nanowires, **Nano Letters**, v. 12, p. 5654-5663, 2012.
- [27] Kang, K. et. al., Low-Temperature Deterministic Growth of Ge Nanowires Using Cu Solid Catalyst, **Advanced Materials**, v. 20, p. 4684-4690, 2008.
- [28] Geaney, H. et. al., High Density Germanium Nanowire Growth Directly from Copper Foil by Self-Induced Solid Seeding, **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 4838-4843, 2008.
- [29] Lu, X. et. al., Enhanced Nickel-Seeded Synthesis of Germanium Nanowires, **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 2172-2177, 2013.
- [30] Thombare, S. V.; Marshall, A. F.; McIntyre, P. C., Kinetics of germanium nanowire growth by de the vapor-solid-solid mechanism with Ni-based catalyst, **Applied Physics Letters Materials**, v.1, p. 061101, 2013.
- [31] Xiang, Y. et. al., Single Crystalline and core-shell indium-catalyzed germanium nanowires-a systematic thermal CVD growth study, **Nanotechnology**, v. 20, p. 245608, 2009.

- [32] Greytak, Andrew B. et. al., Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors, **Applied Physics Letters**, v.84, n. 21, p. 4176-4178, 2004.
- [33] Huang, Shaoyun et. al., A single-electron transistor and an even-odd effect in chemically synthesized Ge nanowires, **Journal Of Applied Physics**, v. 109, p. 036101, 2011.
- [34] Chen, Wen-Hua et. al., Intrinsic Ge nanowire nonvolatile memory based on a simple core-shell structure, **Nanotechnology**, v.25, p. 075201, 2014.
- [35] Yan, Hao et. al., Programmable nanowire circuits for nanoprocessors, **Nature**, v.470, n.10, p. 140-244, 2011.
- [36] Shim, Wooyoung; Yao, Jun; Lieber, Charles M., Programmable Resistive-Switch Nanowire Transistor Logic Circuits, **Nano Letters**, v.14, n.9, p. 5430-5436, 2014.
- [37] Ahn Y. H.; Park, J., Efficient visible light detection using individual germanium nanowire field effect transistor, **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 162102, 2007.
- [38] Yan, Chaoyi et. al., Network-Enhanced Photoresponse Time of Ge Nanowire Photodetectors, **Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n.7, p. 1794-1797, 2010.
- [39] Aksoy, Burcu et. al., Transparent, highly flexible, all nanowire network germanium photodetectors, **Nanotechnology**, v. 23, p. 325202, 2012.
- [40] Garnett, Erik C. et. al., Nanowire Solar Cells, **Materials Research**, v. 41, p. 269-295, 2011.
- [41] Yun, Ju-Hyung et. al., Solution-processed germanium nanowire-positioned Schottky solar cells, **Nanoscale Research Letters**, v.6, n.1, p.287, 2011.
- [42] Rao, C.N.R.; Govindaraj, A., **Nanotubes and Nanowires**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011.
- [43] Wagner, R. S.; Ellis, W. C., Vapor-Liquid-Solid Mechanism Of Single Crystal Growth, **Applied Physics Letters**, v. 4, n. 5, p. 89-90, 1964.
- [44] Yi, G.-C. (ed.), **Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications**, NanoScience and Technology, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [45] Campbell, F.C., **Phase Diagrams: understanding the basics**, Ohio, USA: ASM Internacional, 2012.
- [46] Schroder, D. K., **Semiconductor Material and Device Characterization**, New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2006.
- [47] Reimer, L., **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.

- [48] Padilha, A. F., **Microscopia Eletrônica de transmissão**. Disponível em http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf. Acesso em 04/03/2016.
- [49] Rezende, S. M., **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2.ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [50] Giannozzi, P. et. al., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, **Physical Review B**, v.43, n.9, p. 7231-7242, 1986.
- [51] Wanga, Xi et. al., Study of phonon modes in germanium nanowires, **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 014304, 2007.
- [52] Campbell, I. H.; Fauchet, P. M., The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, **Solid State Communications**, v. 58, p. 739-741, 1986.
- [53] Kittel, C., **Introduction to Solid State Physics**, New York: John Wiley & Sons Inc., 1953.
- [54] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 4-545.
- [55] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 36-1463
- [56] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 27-1402.
- [57] Zhou, X.T. et. al., Silicon nanowires as chemical sensors, **Chemical Physics Letters**, v. 369, p. 220–224, 2003.
- [58] Bao, Haifeng et. al. Single-crystalline Bi₂S₃ nanowire network film and its optical switches, **Nanotechnology**, v.19, p. 335302, 2008.
- [59] Rhoderick, E.H.; Williams, R. H. **Metal-Semiconductor Contacts**. Oxford: Clarendon Press, 1988.
- [60] Sze, S.M., **Physics of Semiconductor Devices**. 2ed. New Jersey: Wiley, 1981.
- [61] Dimoulas, A., Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium, **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 252110, 2006.
- [62] Schottky, W., W. Halbleitertheorie der sperrschicht, **Die Naturwissenschaften**, v. 26, n. 52, p. 843-843, 1938.
- [63] Mott, N., Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor, **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 34, n. 4, p. 568-572, 1938.
- [64] Ramirez, F. H. et. al., Fabrication and electrical characterization of circuits based on individual tin oxide nanowires, **Nanotechnology**, v. 17, p. 5577-5583, 2006.

- [65] 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*, v. 24, p. 225303, 2012.
- [66] Bube, Richard M., **Electronic Properties of Crystalline Solids: an introduction to fundamentals**. New York, USA: Academic Press, 1974.
- [67] Singh, Jasprit, **Smart Electronic Materials: Fundamentals and Applications**, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005.
- [68] Singh, Jasprit, **Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures**, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2003.
- [69] Gantmakher, V. F., **Electrons and Disorder in Solids**, Oxford: Clarendon Press, 2005.
- [70] Mott, Nf. F.; Davis, E. A., **Electronic Process In Non-Crystalline Materials**, 2.ed., Oxford: Clarendon Press, 1979.
- [71] Sato, T., Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime, **Physical Review B**, v. 61, n. 19, p. 12970 – 12976, 2000.
- [72] Li, Sheng S., **Semiconductor Physical Electronics**. 2.ed. New York, USA: Springer, 2006.
- [73] Soci, C. et. al., ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain, **Nano Letters**, v. 7, n. 4, 2007.
- [74] Wang, Xi, et. al. Study of phonon modes in germanium nanowires, **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 014304, 2007.
- [75] Mernagh, T. P.; Liu, L.-G. Temperature dependence of Raman spectra of the quartz and rutile types of GeO₂, **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24, p. 7-16, 1997.
- [76] Thombare, S. V.; Marshall, A. F.; McIntyre, P. C., Size effects in vapor-solid-solid Ge nanowire growth with a Ni-based Catalyst, **Journal of Applied Physics**, v. 112, p. 054325, 2012.
- [77] Barth, S. et. al., Diameter-Controlled Solid-Phase Seeding of Germanium Nanowires: Structural Characterization and Electrical Transport Properties, **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 3335-3340, 2011.
- [78] Rettig, Ralf; Steuer, Susanne; Singer, Robert F., Diffusion of Germanium in Binary and Multicomponent Nickel Alloys, **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, n.3, p. 198-205, 2011.
- [79] Nussenzveig, H. M., **Curso de Física Básica 3: Eletromagnetismo**, São Paulo: Editora Blücher, 1997.
- [80] Werner, J. H.; Gijttler, H. H., Barrier inhomogeneities at Schottky contacts, *Journal of Applied Physics*, v. 69 n. 3, p. 1522-1533, 1991.

[81] Nagano, T. et. al. , Output Properties of C60 Field-Effect Transistors with Au Electrodes Modified by 1-Alkanethiols, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7211-7217, 2007.

[82] Simon, R. A. et. al., Disorder induced interface states and their influence on the Al/Ge nanowires Schottky devices, **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 243705, 2013.

[83] Collins, G.; Holmes, J. D., Chemical functionalisation of silicon and germanium nanowires, **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 11052, 2011.

[84] Zhang, Shixiong et. al., Relative Influence of Surface States and Bulk Impurities on the Electrical Properties of Ge Nanowires, **Nano Letters**, v. 9, n. 9, 2009.

[85] Kamimura, Hanay, **Um Estudo sobre Crescimento de Nanofios de Fosfeto de Índio e algumas de suas Propriedades**. São Carlos, 2016. Tese de Doutorado – UFSCar.