

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

Nanofios de Ge: síntese e dispositivos

Monografia apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Hanay Kamimura

Orientador:
Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos - SP, Brasil

Março de 2012

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

K15ng

Kamimura, Hanay.

Nanofios de Ge : síntese e dispositivos / Hanay
Kamimura. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
65 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Semicondutores. 2. Germânio. 3. Transporte
eletrônico.. I. Título.

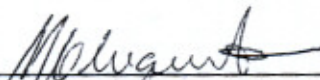
CDD: 537.622 (20^a)

Hanay Kamimura


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

Aprovada em 06/03/2012.

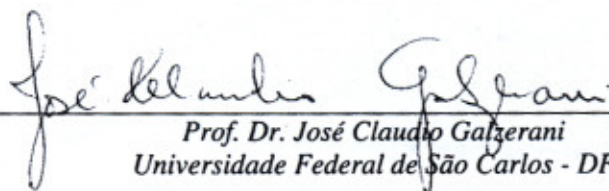
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - DQ



Prof. Dr. José Claudio Galzerani
Universidade Federal de São Carlos - DF

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos e estudados dispositivos baseados em nanofios de germânio e a influência da desordem natural sobre as propriedades eletrônicas destas estruturas foi investigada. Parâmetros relacionados aos mecanismos de transporte de corrente, tais como mobilidade eletrônica, comprimento de localização e altura de barreira Schottky nas interfaces metal/nanofio foram determinados. Para realizar tais investigações, inicialmente foram fabricados nanofios de germânio pelo método vapor-líquido-sólido, utilizando nanopartículas de ouro como catalisadores do processo de crescimento. Foram feitas caracterizações morfológicas e estruturais para obtenção de informações sobre o material, sendo as principais: a análise por difração de raios-X, cujos resultados mostraram uma grande concordância com a estrutura cúbica de germânio e sua rede tipo diamante, e as análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, por meio das quais foi possível observar o diâmetro (entre 20 e 150 nm) e comprimento (até dezenas de micrometros) das amostras. Além disso, estas técnicas permitiram observar a presença de uma camada de óxido na superfície dos nanofios, cuja interface desordenada origina estados localizados, os quais podem também ser responsáveis por alterações nas propriedades eletrônicas do sistema. Foram desenvolvidos diferentes tipos de dispositivos para permitir a exploração das propriedades eletrônicas de transporte nos nanofios de germânio. Os experimentos realizados em cada dispositivo, permitiram o estudo da influência da desordem nas propriedades mensuradas: o transporte eletrônico nas faixas de temperatura usadas para os experimentos foi dominado pelo mecanismo *hopping* de alcance variável, característico de sistemas desordenados ao invés da esperada excitação térmica típica de materiais semicondutores. Este resultado confirmou as observações realizadas pelas técnicas de caracterização estrutural indicando a presença de uma camada de óxido na superfície dos nanofios, uma vez que a interface óxido/nanofio tende a ser desordenada. Uma confirmação adicional destes dados foi obtida em dispositivos especiais (transistores) nos quais pôde-se determinar a mobilidade de portadores que forneceu valores bem abaixo do comumente observado para o germânio. Estes dados concordam com o fato de que sistemas desordenados apresentam baixos valores de mobilidade devido à presença de estados localizados. Finalmente, foi utilizado um dispositivo especialmente desenhado para o estudo das características das interfaces metal/nanofios. Para determinar a altura de barreira de potencial nas interfaces dos contatos elétricos e em diferentes temperaturas foi usado o modelo de duas barreiras Schottky. Os valores obtidos (entre 0,48 e 0,54 eV) foram diferentes do usual (0,58 eV para o contato de germânio com alumínio), fato que também evidencia e confirma a presença de estados localizados nas interfaces metal/nanofios seguindo o modelo de Bardeen para o mecanismo de formação da barreira de potencial. Para complementar esta análise, valores obtidos por simulação computacional para altura de barreira Schottky (~ 0.5 eV) foram calculados levando em consideração a contribuição de estados de superfície. Este valor corresponde à densidades entre 10^{12} e $10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$. Comparando os dados teóricos e experimentais das alturas de barreira Schottky, a presença de estados localizados, gerados por desordem, foi confirmada.

Abstract

In this work, germanium nanowires' based devices were studied and developed and the influence of natural disorder on the electronic properties of these structures was also investigated. Parameters related to the current transport mechanisms, such as electron mobility, localization length and Schottky barrier height were determined. Such investigations were carried out initially by the fabrication of germanium nanowires using the vapour-liquid-solid method with gold nanoparticles acting as catalysts for the growth process. Morphological and structural characterizations were performed to obtain information about the material: the X-ray diffraction analysis showed a good agreement with the cubic structure of germanium and its diamond-like structure; by scanning and transmission electron microscopy it was found samples with diameter from 20 to 150 nm and length up to tens of micrometers. Furthermore, these techniques allowed the observation of an oxide layer on the surface of the nanowires, whose disordered interface originates localized states, which can also be responsible for changes in electronic properties of the system. Different types of devices were developed for the investigation of the electronic transport in germanium nanowires. The experiment performed on each device allowed the analysis of the disorder's influence on the measured properties: electronic transport within the temperature ranges used for the experiments was dominated by the variable range hopping mechanism, characteristic of disordered systems instead of the expected thermal excitation, typical of semiconductor materials. Further confirmation of these data was obtained using transistor devices and the carrier mobility was found to be lower than the commonly observed values for germanium. These data also agree with the fact of disordered systems exhibits low mobility values due to the presence of localized states. Finally, it was used a device specially designed for the study of the metal/nanowires interface characteristics. In order to determine the Schottky barrier height a two barriers model was used (including temperature dependence). The obtained values (from 0.48 to 0.54 eV) were different from the usual (0.58 eV for germanium/aluminium contact), which also shows and confirms the presence of localized states at the metal/nanowire interface, following Bardeen's model for the Schottky barrier formation. To complement this analysis theoretical simulation values for Schottky barrier ($\sim 0.5 eV$) were calculated taking into account the contribution of surface states. This value corresponding to density of states of $10^{12} \sim 10^{13} cm^{-2} eV^{-1}$. Comparing both theoretical and experimental Schottky barrier heights, the presence of localized states generated by disorder was confirmed.

Publicações

A seguir estão listados os trabalhos desenvolvidos e publicados durante a execução desta Dissertação:

1. *Measuring the mobility of single crystalline wires and its dependence on temperature and carrier density*, Cleber A. Amorim, Olivia M. Berengue, Hanay Kamimura, Edson R. Leite e Adenilson J. Chiquito, Journal of Physics: Condensed Matter v. 23, p. 205803-1-205803-5(2011).

2. *Oxygen-induced metal-insulator-transition on single crystalline metal oxide wires*, Olivia M. Berengue, Cleber A. Amorim, Hanay Kamimura, Adenilson J. Chiquito e Edson R. Leite, Journal of Applied Physics v. 111, p. 013713 (2012).

3. *Growth and electrical characterization of semiconducting Ge nanowires*, Hanay Kamimura, Luana S. Araujo, Olivia M. Berengue, Cleber A. Amorim, Adenilson J. Chiquito, **aceito** no Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures (2011);

4. *Distribution of surface states and its influence on the properties of Ge nanowires*, Ricardo A. Simon, Hanay Kamimura, Adenilson J. Chiquito, Olivia M. Berengue e Edson R. Leite, a ser **submetido** ao Journal of Applied Physics (2012).

A meus pais.

Agradecimentos

Ao Prof. Adenilson José Chiquito pela confiança depositada em mim, pela paciência e pelo exemplo de competência e determinação.

À minha família, pelo incentivo.

Aos colegas de laboratório pela amizade e pelo apoio.

Ao André, ao Túlio e ao Jonas, por todas as experiências compartilhadas desde a graduação.

Aos demais professores, funcionários e colegas que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação.

Às agências governamentais, CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 15
2	Nanofios de Ge: crescimento e propriedades de transporte	p. 18
2.1	Fundamentos do processo de crescimento	p. 18
2.2	Método vapor-líquido-sólido (VLS)	p. 23
2.3	Mecanismos de condução	p. 24
2.4	Junção metal-semicondutor	p. 29
3	Métodos Experimentais	p. 34
3.1	Crescimento de nanofios de Ge pelo método VLS	p. 34
3.2	Difração de Raios-X (DRX)	p. 36
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	p. 38
3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)	p. 38
3.5	Fabricação de dispositivos	p. 40
3.6	Experimentos de Transporte	p. 45
4	Resultados e Discussões	p. 47
4.1	Caracterização dos nanofios	p. 47
4.2	Dispositivos e suas propriedades	p. 52

4.2.1	Dispositivo de um único fio (tipo A)	p. 52
4.2.2	Dispositivo auto-organizado (tipo B)	p. 55
4.2.3	Dispositivo de filme de nanofios (tipo C)	p. 55
5	Conclusões e Perspectivas	p. 61
	Referências	p. 63

Lista de Figuras

- 1 *(a) Variação das energias livres volumétrica, superficial e total como funções do raio do núcleo. (b) Efeito das temperaturas $T_E > T_1 > T_2 > T_3$ nos tamanhos críticos e nas energias livres críticas de três núcleos esféricos, onde T_E é a temperatura de equilíbrio. Adaptado da referência [20].* p. 19
- 2 *Na região I não há nucleação até a concentração do material atingir um mínimo C_{min} para superar a barreira de energia crítica para a formação de núcleos; na região II a taxa de nucleação aumenta até um ponto de máximo, a partir do qual a incorporação de material nos núcleos já formados reduz a concentração à C_{min} ; na região III a concentração não é suficiente para que ocorra nucleação, mas o crescimento continua até que seja atingida a concentração de equilíbrio C_s . Adaptado da referência [20].* p. 20
- 3 *Parâmetros que definem a energia crítica para formação do núcleo no caso da nucleação heterogênea: θ , o ângulo de contato entre o núcleo e a superfície; γ_{sv} , γ_{vf} , γ_{fs} , energias superficiais da superfície com o vapor, do vapor com a fase do núcleo e da fase com a superfície, respectivamente. Adaptado da referência [20].* p. 21
- 4 *Modelos de difusão nos mecanismos de crescimento dos nanofios: (a) mononuclear com gota totalmente líquida, (b) poli-nuclear, gota parcialmente líquida e (c) controlado por difusão com apenas a interface líquida. Adaptado da referência [22].* p. 22
- 5 *Modelos das bandas de energia (esquerda) e da desordem (direita) num material (a) cristalino, (b) desordenado e (c) amorfo. As regiões hachuradas correspondem aos estados localizados. E_c e E_v são as bordas de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da referência [26].* p. 25

6	<i>Mecanismos de condução ilustrados para um elétron, com processos similares para buracos.</i>	p. 26
7	<i>Diagramas $E \times z$ para um contato metal/semicondutor Schottky nos casos: (a) sem polarização, (b) com polarização direta e (c) com polarização reversa, mostrando a variação da largura da região de depleção (W, W_{direta} e $W_{reversa}$). E_F representa a posição do nível de Fermi no equilíbrio, ϕ_B a altura de barreira Schottky e V_{D0} o potencial de difusão. Nesta figura, a função trabalho do metal é maior que a eletroafinidade do semicondutor. As setas espessas na interface metal-semicondutor representam o sentido e a intensidade da corrente nos três casos.</i>	p. 30
8	<i>Aspectos essenciais do modelo. (a) Diagrama de energia de dispositivos metal/semicondutor/metal, mostrando apenas a banda de condução. $V_{1,2}$ e $\phi_{B1,B2}$ são, respectivamente, as quedas de potencial nas interfaces e as alturas de barreira Schottky. Eletricamente, as interfaces comportam-se como dois diodos conectados na direção de bloqueio, como visto em (b). (c) Diferenças na forma da curva $J-V$ para diferentes fatores de idealidade, n.</i>	p. 31
9	<i>Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro ϕ_0.</i>	p. 33
10	<i>Diagrama de fases binário para o sistema Au:Ge. Adaptado da referência [14].</i>	p. 34
11	<i>Imagem obtida por microscopia de varredura do substrato após o tratamento térmico para a formação de nanopartículas de Au.</i>	p. 35
12	<i>(a) Seção do forno utilizado para a síntese dos nanofios: o material precursor é colocado no centro do forno (0cm), região que atingirá $950^\circ C$ durante a síntese, enquanto que os substratos são colocados a uma distância de aproximadamente 17 cm do centro ($550-650^\circ C$). Ao iniciar o processo de síntese, a bomba de vácuo é desligada, permitindo que o vapor seja carregado por um fluxo de argônio de uma região à outra. (b) Diagrama mostrando a temperatura em função da distância em relação ao centro do forno.</i>	p. 36

13	<i>Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (hkl) de um cristal. (a) Para ângulos de incidência arbitrários, não há produção de feixe refletido. (b) Para o ângulo de Bragg θ, os raios são refletidos em fase e interferem construtivamente.</i>	p. 37
14	<i>Representação simplificada de um (a) microscópio eletrônico de varredura e (b) microscópio eletrônico de transmissão.</i>	p. 39
15	<i>Procedimento para litografia. (a) Definição do padrão da máscara, (b) revelação, (c) deposição metálica e (d) remoção do restante de fotorresiste e definição do padrão sobre as amostras.</i>	p. 41
16	<i>(a) Dispersão dos nanofios sobre o substrato, (b) máscara utilizada para a fotografação, com separação entre as linhas de $5\mu\text{m}$ e (c) padrão obtido após a evaporação do metal, normalmente ouro, cobre, alumínio ou titânio, e (d) diagrama esquemático do dispositivo tipo A finalizado.</i>	p. 42
17	<i>(a) Nanopartículas formadas após o tratamento térmico, a partir da camada de ouro sobre o padrão definido por fotolitografia. (b) Esquema do dispositivo B após o crescimento catalisado pelas nanopartículas em (a).</i>	p. 43
18	<i>(a) Máscara de sombra utilizada para a fabricação do dispositivo C. (b) Dispositivo pronto com contatos de dois metais diferentes (Au e Ag). (c) Esquema ilustrando a evaporação metálica sobre o substrato utilizado para o crescimento e o resultado obtido.</i>	p. 43
19	<i>Configuração de um transistor mostrando as situações com canal "aberto"(0) e "fechado"(1).</i>	p. 44
20	<i>Curvas $J_{DS} - I_{DS}$ mostrando a diferença causada por V_G.</i>	p. 45
21	<i>Sistema usado para realizar os experimentos de transporte.</i>	p. 46
22	<i>Esquema elétrico do sistema usado.</i>	p. 46
23	<i>(a) Imagem de uma amostra logo ao ser retirada do forno obtida em um microscópio óptico com aumento de quatro vezes. Pode-se ver duas regiões distintas, em ordem crescente de temperatura: uma avermelhada e uma escura. (b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura dos nanofios sobre o substrato.</i>	p. 47

24	<i>Difratograma de raios-X das primeiras amostras sintetizadas indicando a presença de Ge, pelos picos correspondentes aos planos (111), (220) e (311), e GeO₂, mais claramente pelo pico em (101), com intensidade bastante elevada.</i>	p. 48
25	<i>Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a espessa camada de óxido presente nos nanofios, em torno de 20 nm, enquanto que a do nanofio é de aproximadamente 30 nm.</i>	p. 49
26	<i>(a) Rota original de síntese: a remoção prévia de oxigênio é durante um tempo de 60 min, pelo uso de uma bomba de vácuo, e depois pelo fluxo de argônio juntamente com a bomba de vácuo, durante 15 min. (b) Rota de síntese modificada para evitar a presença de óxido no processo de crescimento: o tempo de uso da bomba de vácuo sem fluxo foi reduzido para 10 min e foi adicionado um patamar em 120° C, mantido por 120 min, no qual o fluxo de argônio mantém, com a bomba de vácuo, uma pressão de 10⁻¹ Torr.</i>	p. 50
27	<i>Difratograma de raios-X das amostras sintetizadas após alterações nos equipamentos e na rota de síntese. Observa-se claramente a redução da quantidade de GeO₂ nas amostras.</i>	p. 50
28	<i>(a) Imagem de alta resolução em nanofio da região escura, com camada de óxido de aproximadamente 1 nm. Em (b) a imagem foi feita num nanofio da região avermelhada, apresentando uma camada de óxido em torno de 10 nm, enquanto que o nanofio possui diâmetro de aproximadamente 50 nm.</i>	p. 51
29	<i>(a) Nanofios de Ge sintetizados após alterações e (b)EDS que confirma, adicionalmente ao resultado obtido por DRX, a redução do oxigênio presente nas amostras.</i>	p. 52
30	<i>(a) Curva da resistência medida num dispositivo do tipo A em função da temperatura (200 a 400 K). (b) Ajuste para o mecanismo VRH de acordo com a equação apresentada.</i>	p. 53
31	<i>(a) Curvas I_{DS} – V_{DS} a partir das quais foi calculada a mobilidade em função de diferentes temperaturas (b).</i>	p. 54
32	<i>(a) Curva da resistência medida num dispositivo do tipo B em função da temperatura (77 a 400 K). (b) Ajuste para o mecanismo VRH.</i>	p. 56

33	<i>Ajuste gaussiano para a medida de fotocorrente no dispositivo B, mostrando um pico em 592 nm (2,1 eV), distante tanto do gap do Ge (0,67 eV) quanto do GeO₂ (~6 eV).</i>	p. 57
34	<i>(a) Curva da resistência medida num dispositivo do tipo C em função da temperatura (77 a 400 K). (b) Ajuste para o mecanismo VRH.</i>	p. 57
35	<i>Medidas de corrente em função da voltagem aplicada num dispositivo do tipo C com contatos de alumínio, em diferentes temperaturas. No detalhe está o ajuste da curva em 400 K para o modelo de duas barreiras Schottky.</i>	p. 58
36	<i>Resultados das alturas de barreira Schottky obtidos por meio de simulação computacional comparados aos os resultados experimentais dados Φ_{B1} e Φ_{B2}, de acordo com o ilustrado no detalhe.</i>	p. 60

Lista de Tabelas

- 1 *Comparação entre os raios e energias críticos para cada tipo de nucleação.* p. 22
- 2 *Valores das alturas de barreira Schottky (ϕ_{B1} e ϕ_{B2}) de acordo com a temperatura.* p. 58

1 *Introdução*

Nas últimas décadas, as tentativas de miniaturização de dispositivos têm aumentado enormemente, proporcionando um grande progresso na pesquisa de materiais em nanoescala. O desenvolvimento de ferramentas de caracterização e a descoberta de novos métodos para manipulação da matéria e para a fabricação de estruturas em escala nanométrica têm permitido o estudo e a utilização de uma grande variedade de nanoestruturas. [1, 2]

Grandes avanços na nanotecnologia se deram a partir de uma abordagem *bottom-up*¹, tratando estruturas como elementos básicos (*building blocks*) para a construção de dispositivos menores, mais complexos, eficientes e baratos que os já existentes, explorando suas propriedades físicas, químicas, elétricas e ópticas. Dentre os diversos tipos de nanoestruturas conhecidas, os nanofios têm recebido destaque para o desenvolvimento de novos dispositivos, uma vez que o desenvolvimento de ferramentas adequadas para a sua caracterização superaram as limitações que impediam estudos mais aprofundados em décadas anteriores.

Um marco muito importante no estudo dos nanofios foi o trabalho pioneiro de Wagner e Ellis [3, 4], no qual propuseram um mecanismo simples para o crescimento de nanofios de silício, chamado mecanismo VLS (vapor-líquido-sólido). Neste trabalho, o silício em fase de vapor foi adsorvido num fino filme de ouro depositado sobre um substrato de silício para servir como catalisador do crescimento. O ouro mostrou-se um sítio preferencial de deposição, formando uma gota líquida da liga de Au:Si e adsorvendo o vapor até ser atingido um estágio de saturação, dando início à cristalização do silício excedente, formando um *whisker* unidimensional.

O crescimento pelo mecanismo VLS apresenta como parâmetros chaves: a temperatura, que precisa ser suficientemente alta para a formação da fase líquida (gota), a concentração do material a ser crescido, que deve ser alta o bastante para que ocorra a saturação e, assim, o crescimento do nanofio, e o tamanho das partículas catalisadoras,

¹Crescimento da nanoestrutura.

que definem o tamanho dos nanofios. Por ser relativamente simples e barato, o mecanismo VLS tem despertado muita atenção desde sua proposta, e atualmente serve como base para a grande maioria de métodos de síntese de nanofios [5].

Os nanofios podem ser utilizados para a construção de dispositivos visando aplicações tecnológicas, ou seja, dispositivos ópticos e eletrônicos, tais como células solares, fotodetectores [6], lasers [7], portas lógicas [8], dispositivos de memória [9], com potencial para integração em escala em grandes áreas usando uma combinação de processos auto-organizados e de microfabricação *top-down*² [10]. Podem ser usados para o desenvolvimento de sensores de gás [11] e de luz [12] uma vez que sua área superficial é muito grande, o que permite a transferência de elétrons entre as moléculas gasosas e sua superfície. Além disso, devido ao fato de poderem ser facilmente *funcionalizados* com moléculas biológicas ou químicas, os nanofios também são uma promessa para aplicações médicas e de sensoriamento.

Nanofios têm sido construídos a partir de uma grande variedade de materiais, incluindo semicondutores de um único elemento, como germânio ou silício; semicondutores compostos, como fosfeto de índio, arseneto de gálio ou nitreto de boro; óxidos, como óxido de estanho ou óxido de índio; e metais como ouro ou prata. O germânio é um semicondutor com um pequeno *gap* indireto (0,67 eV) que se destaca deste grupo de materiais, pois oferece propriedades superiores às do silício em aplicações em dispositivos. Devido à massa efetiva de elétrons e buracos ser menor, o germânio apresenta alta mobilidade de portadores podendo exibir um melhor desempenho em aplicações nas nanoeletrônica. Além disso, o raio de Bohr característico é maior que o do silício o que, conseqüentemente, deve levar a efeitos quânticos mais proeminentes. O germânio também oferece uma grande compatibilidade com a tecnologia de *chips* industriais, possibilitando uma integração mais fácil em dispositivos convencionais. [13, 14, 15, 16, 17]

O germânio passou a ser empregado industrialmente em dispositivos eletrônicos após a produção do primeiro transistor de germânio, em 1948 no Bell Labs [18], e atualmente tem sido empregado em dispositivos fotovoltaicos, como por exemplo, para substituir o arseneto de gálio como substrato para as células solares em satélites, sendo agora também encontrado em fibras ópticas e em detectores de infravermelho [19]. Porém, enquanto que o silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, o germânio tem problemas de disponibilidade, sendo o custo de sua produção mais caro que o do silício, além do problema da formação de um óxido nativo em sua estrutura. No entanto, apesar de ser improvável que a produção em massa de *wafers* de germânio supere a de silício

²Preparo de dispositivos a partir de estruturas macroscópicas.

em larga escala, seu uso em aplicações de alto desempenho ou em nanoescala, tende a continuar.

Neste trabalho, os principais objetivos foram: o desenvolvimento de uma rota segura para a obtenção de nanoestruturas de germânio de alta qualidade cristalina para a aplicação em diferentes tipos de dispositivos, possibilitando o estudo de propriedades básicas em Física do Estado Sólido, como a localização de portadores. Dessa forma, no Capítulo 2 serão abordados os fundamentos para o processo de crescimento de nanofios e os principais mecanismos de transporte eletrônico que podem ocorrer em estruturas cristalinas com desordem, como é o caso de nanofios auto-organizados e finalmente, as propriedades apresentadas pela interface metal/nanofios de germânio. No Capítulo 3 são descritas as técnicas e métodos experimentais utilizados no trabalho, como as técnicas de caracterização estrutural e morfológica (difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia). Serão também abordados tópicos como a fabricação dos dispositivos e o aparato experimental usado para as medidas de transporte eletrônico. No Capítulo 4 serão apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos em diferentes configurações experimentais, visando generalizar os resultados obtidos e finalmente as conclusões serão apresentadas no Capítulo 5.

2 *Nanofios de Ge: crescimento e propriedades de transporte*

A proposta deste trabalho engloba o crescimento de nanofios de germânio e o estudo de suas propriedades de transporte. Portanto, neste capítulo serão brevemente abordados os fundamentos para os processos de nucleação e crescimento de nanofios e a teoria que descreve os mecanismos de transporte possíveis de serem observados neste tipo de estrutura. Como para todos os experimentos de transporte são necessários contatos elétricos, serão discutidas também as propriedades apresentadas pela interface metal/nanofios.

2.1 Fundamentos do processo de crescimento

A síntese de nanofios é composta de duas etapas principais: a nucleação e o crescimento subsequente. A nucleação pode ser homogênea, se a probabilidade de nucleação é uniforme ao longo do sistema, ou heterogênea, se é muito maior em torno de corpos externos que no resto do sistema. [20, 21, 22]

Quando a concentração de um soluto num solvente excede sua concentração de equilíbrio ou a temperatura diminui abaixo do ponto de mudança de fase, uma nova fase aparece, devido à alta energia livre de Gibbs que será reduzida com a segregação do soluto. A redução na energia livre de Gibbs é a força motriz tanto para a nucleação quanto para o crescimento. A variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume da fase sólida, eq. (2.1), é dependente da concentração do soluto, ou seja,

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + \sigma), \quad (2.1)$$

onde C é a concentração do soluto, C_0 é a concentração ou solubilidade de equilíbrio, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, Ω é o volume atômico e σ é a saturação definida por $(C - C_0)/C_0$. Quando não há supersaturação, ΔG_v será nula e não ocorrerá supersaturação. Quando $C > C_0$, ΔG_v será negativa e a nucleação ocorrerá

espontaneamente. Assumindo um núcleo esférico de raio r , a variação da energia livre de Gibbs, ou energia volumétrica, $\Delta\mu_v$, pode ser escrita como

$$\Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \gamma \Delta G_v. \quad (2.2)$$

Entretanto, a redução de energia é contrabalanceada pela introdução da energia superficial da nova fase formada, resultando num aumento da energia superficial, $\Delta\mu_s$, do sistema, ou seja,

$$\Delta\mu_v = 4\pi r^2 \gamma, \quad (2.3)$$

onde γ é a energia superficial por unidade de área.

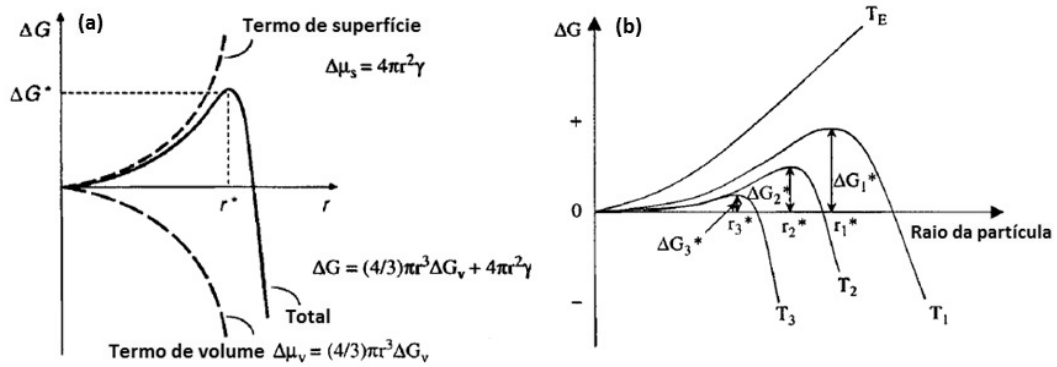


Figura 1: (a) Variação das energias livres volumétrica, superficial e total como funções do raio do núcleo. (b) Efeito das temperaturas $T_E > T_1 > T_2 > T_3$ nos tamanhos críticos e nas energias livres críticas de três núcleos esféricos, onde T_E é a temperatura de equilíbrio. Adaptado da referência [20].

Se a formação espontânea dos núcleos ocorrer, a variação das energias volumétrica, superficial e total, em função de seu raio, poderá ser ilustrada como na Fig. 1(a). Nesta Figura, pode-se ver que se o raio for menor que o raio crítico r^* , o núcleo dissolver-se-á dentro da solução para reduzir a energia livre total; se o raio for maior que r^* , o núcleo será estável e continuará a crescer.

Assim, para que ocorra o processo de nucleação, a barreira de energia crítica ΔG^* deve ser superada e o raio mínimo para que o núcleo esférico formado seja estável será r^* ; este tamanho crítico também representa o limite de quão pequenas as nanopartículas podem ser sintetizadas. Para reduzir o tamanho crítico e a energia livre, é preciso aumentar ΔG_v e reduzir a energia superficial da nova fase formada, γ . Na Fig. 1(b) está uma comparação entre os tamanhos críticos e as energias livres de três núcleos esféricos com

diferentes saturações, as quais aumentam com o decréscimo da temperatura.

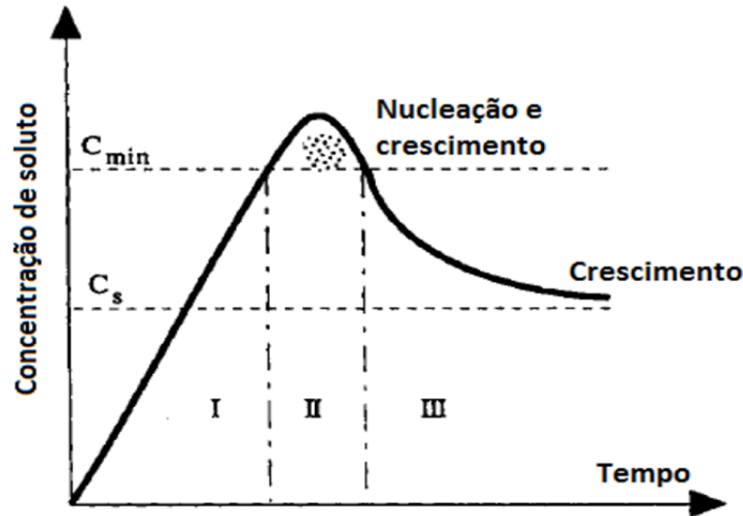


Figura 2: Na região I não há nucleação até a concentração do material atingir um mínimo C_{min} para superar a barreira de energia crítica para a formação de núcleos; na região II a taxa de nucleação aumenta até um ponto de máximo, a partir do qual a incorporação de material nos núcleos já formados reduz a concentração à C_{min} ; na região III a concentração não é suficiente para que ocorra nucleação, mas o crescimento continua até que seja atingida a concentração de equilíbrio C_s . Adaptado da referência [20].

A nucleação ocorre quando a concentração do material de crescimento atinge a saturação mínima para superar a barreira de energia crítica para a formação de núcleos, caso contrário a nucleação pára; porém, enquanto a concentração do material estiver acima da concentração de equilíbrio da solução, o crescimento continuará, a menos que não haja mais núcleos. Acima da concentração mínima, nucleação e crescimento são processos inseparáveis, mas que ocorrem em velocidades diferentes. Na Fig. 2 estão ilustrados os processos de nucleação e de crescimento: quando a concentração do soluto aumenta como uma função do tempo nenhuma nucleação ocorre, mesmo acima da solubilidade de equilíbrio.

O processo é chamado de nucleação heterogênea quando se forma uma nova fase numa superfície de outro material. Vamos considerar um processo de nucleação heterogênea num substrato sólido plano. Supondo que o material de crescimento na fase de vapor incida sobre a superfície do substrato, este se difunde e agrega-se para formar um núcleo conforme ilustrado na Fig. 3, onde θ é o ângulo de contato, que depende apenas das propriedades das interfaces envolvidas, definido pela equação de Young

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos \theta. \quad (2.4)$$

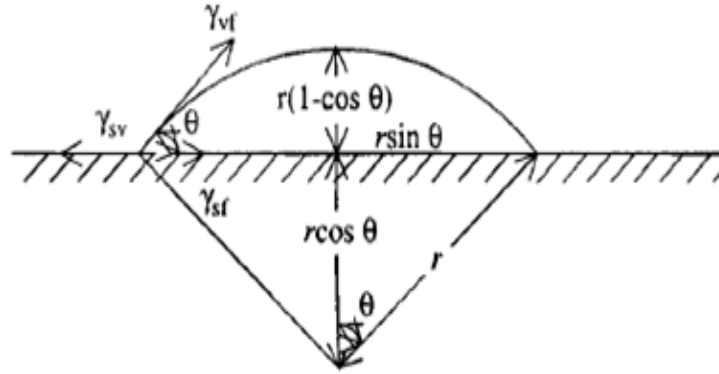


Figura 3: Parâmetros que definem a energia crítica para formação do núcleo no caso da nucleação heterogênea: θ , o ângulo de contato entre o núcleo e a superfície; γ_{sv} , γ_{vf} , γ_{fs} , energias superficiais da superfície com o vapor, do vapor com a fase do núcleo e da fase com a superfície, respectivamente. Adaptado da referência [20].

Similarmente à nucleação homogênea, há uma diminuição da energia livre de Gibbs e um aumento na energia de superfície ou interface.

A variação total da energia livre de Gibbs devida à formação do núcleo, ΔG , o raio crítico, r^* , e a energia crítica, ΔG^* para os processos de nucleação homogênea e heterogênea estão comparativamente representados na Tabela 1.

Na Tabela 1, pode-se ver que o primeiro termo da energia crítica da nucleação heterogênea é o valor da barreira de energia crítica para a nucleação homogênea, enquanto que o segundo termo é um fator de molhamento, igual a 1 quando o ângulo de contato é de 180° e a barreira de energia crítica é a mesma da nucleação homogênea. Com ângulo de contato inferior a 180° , a barreira de energia é sempre menor do que na nucleação homogênea, o que explica o fato da nucleação heterogênea ter maior probabilidade de ocorrer do que a homogênea na maioria dos casos. Quando o ângulo de contato é 0° , o fator de molhamento será também zero e não haverá barreira de energia para a formação da nova fase. [20, 21]

Na síntese de nanofios é importante ter uma distribuição uniforme de tamanhos, ou seja, os núcleos devem ser formados sob as mesmas condições. Na prática, para obter uma nucleação uniforme, a concentração do material deve ser aumentada abruptamente até supersaturação e então rapidamente trazida abaixo da concentração mínima para nucleação, e depois ser mantida acima da concentração de equilíbrio, para que o crescimento continue. A formação de nanofios com tamanhos uniformes pode ser alcançada se

Tabela 1: Comparação entre os raios e energias críticos para cada tipo de nucleação.

	Heterogênea	Homogênea
(ΔG)	$\Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$	$a_3 r^3 \Delta\mu_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}$
(r^*)	$-2 \frac{\gamma}{\Delta G_v}$	$\frac{2\pi\gamma_{vf}}{\Delta G_v} \left[\frac{\sin^2 \theta \cos \theta + 2 \cos \theta - 2}{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta} \right]$
ΔG^*	$\frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2}$	$\frac{16\pi\gamma_{vf}}{(3\Delta G_v)^2} \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right]$

o processo de crescimento também for apropriadamente controlado.

A distribuição em tamanho dos nanofios é dependente do processo de crescimento do núcleo, que envolve vários passos, sendo os mais importantes: geração, difusão e adsorção do material na superfície, e o crescimento desta por meio de incorporação irreversível do material. A formação do nanofio pode ocorrer por três mecanismos diferentes: crescimento por monocamada, poli-nuclear e controlado por difusão, que podem ocorrer simultaneamente, com a predominância do mais favorecido pelas condições da síntese. Alguns procedimentos podem ser aplicados para favorecer um ou outro mecanismo.

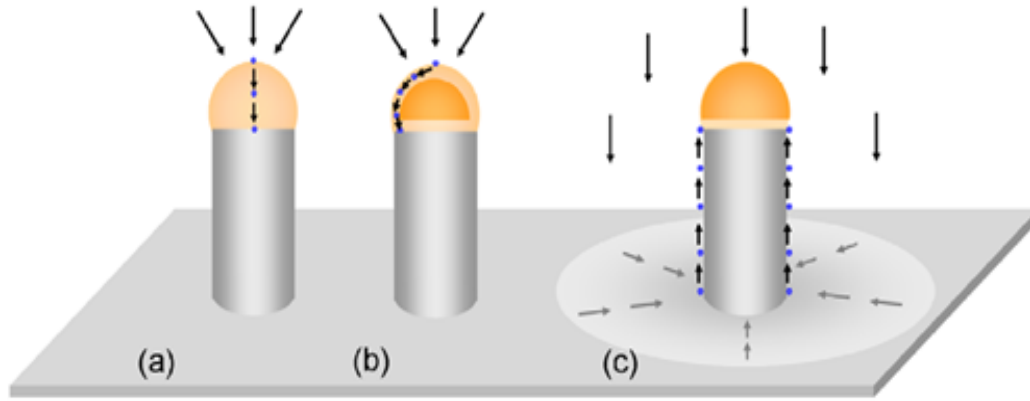


Figura 4: Modelos de difusão nos mecanismos de crescimento dos nanofios: (a) mononuclear com gota totalmente líquida, (b) poli-nuclear, gota parcialmente líquida e (c) controlado por difusão com apenas a interface líquida. Adaptado da referência [22].

Os dois primeiros mecanismos ocorrem quando a difusão da espécie de crescimento do *bulk* para a superfície é suficientemente rápida, ou seja, a concentração na superfície é a mesma que no *bulk*, e a formação de uma monocamada é favorecida quando a gota é totalmente líquida [Fig. 4(a)] e o material de crescimento é incorporado numa camada e prossegue para a próxima somente quando a formação da anterior estiver completa, ou seja, há tempo suficiente para a espécie de crescimento se difundir na superfície. Mas a

distribuição no tamanho do raio torna-se menos uniforme com o tempo de crescimento prolongado. Dessa forma, este mecanismo não favorece a formação de partículas com tamanhos similares.

O crescimento poli-nuclear é favorecido quando a gota fica parcialmente líquida [Fig. 4(b)] e ocorre quando a concentração da superfície é muito alta; dessa forma, a difusão na superfície é tão rápida que a segunda camada se forma antes que a primeira esteja completa. Conforme a partícula fica maior, a diferença nos raios dos nanofios diminui e a formação de partículas com tamanhos uniformes é favorecida. Já o último mecanismo [Fig. 4(c)] é bem mais lento, pois o material é incorporado na superfície próxima à gota, já solidificada e difunde-se até a interface, gerando o crescimento. [20, 22]

2.2 Método vapor-líquido-sólido (VLS)

O processo VLS pode ser descrito conforme ilustrado na Fig. 4. Primeiramente, os catalisadores ou impurezas, cujo papel como sítio preferencial para deposição de vapor já foi descrito na seção anterior, são depositados sobre o substrato. O vapor contendo o material precursor se deposita sobre o catalisador, formando uma gota líquida que continua adsorvendo os átomos do vapor levando a um estado supersaturado. Então, o material de crescimento difunde-se e precipita-se na interface entre o substrato e o líquido. Esta precipitação continuada irá separar o substrato e a gota líquida, resultando no crescimento unidimensional (nanofio). [3]

A pressão de vapor de equilíbrio do catalisador ou impureza sobre a gota líquida deve ser pequena. Evaporação do catalisador reduz o volume total da gota, embora não altere a composição do líquido saturado. A não ser que mais catalisador seja fornecido, o volume da gota diminui. Conseqüentemente, o diâmetro do nanofio reduzir-se-á e o crescimento eventualmente cessará quando todo o catalisador for evaporado. [20, 23]

Além disso, para um crescimento unidirecional controlado, a interface sólido-líquido deve ser bem definida cristalograficamente e um dos métodos mais simples é escolher um substrato monocristalino com a orientação desejada do cristal. Os nanofios podem ser monocristalinos (sem variação no tamanho da gota durante o crescimento), policristalinos (gota com tamanho variável) ou amorfos, dependendo dos substratos e das condições de crescimento. [3, 23]

O material de crescimento incidente difunde-se ao longo da superfície do substrato, podendo ser irreversivelmente incorporado no local de crescimento, mas se não encontrar

um local preferencial num determinado período de tempo, retornará à fase de vapor. Como a superfície da gota líquida é distinta de uma superfície cristalina, pode ser considerada como uma superfície "áspera", ou seja, cada sítio sobre toda a superfície é um ponto de nucleação. Conseqüentemente, a taxa de crescimento dos nanofios pelo método VLS é muito maior do que o crescimento sem o catalisador líquido. [23, 5] O tamanho dos nanofios crescidos pelo método VLS é determinado apenas pelo tamanho das gotas líquidas de catalisador. Para criar nanofios mais finos, pode-se simplesmente reduzir o tamanho das gotas. Entretanto, uma redução maior na espessura dos catalisadores não resultará numa nova diminuição do diâmetro dos nanofios, indicando que existe um tamanho mínimo atingível. [20]

2.3 Mecanismos de condução

Cristais perfeitos possuem átomos idealmente distribuídos numa estrutura tridimensional periódica, no entanto, em sistemas práticos sempre há alguma forma de desordem, ou seja, existem sempre defeitos estruturais como vacâncias, deslocamentos, etc. Estes defeitos podem ser descritos principalmente pelo espalhamento de elétrons de um estado a outro; porém, certos defeitos podem introduzir novos níveis eletrônicos no *gap* de energia, fazendo com que a perfeita periodicidade cristalina seja destruída, pois num sítio atômico particular, o potencial da rede cristalina não será mais regular. Estes níveis são chamados estados localizados. [24, 25]

Na discussão seguinte a densidade de defeitos será considerada pequena de forma que cada defeito possa ser tratado independentemente dos outros. As funções de onda associadas a estes defeitos pontuais possuem uma forma geral

$$\psi \propto e^{-\alpha r}, \quad (2.5)$$

representando estados localizados com extensão finita no espaço dada pelo comprimento de localização α^{-1} . Esta extensão aumenta de acordo com o grau de desordem presente no sistema, de acordo com a Fig. 5: quanto maior a desordem, maior será o número de estados localizados.

Num material com um grande número de defeitos, há muitos estados localizados nos quais um portador livre pode cair e, como estes estados não estão conectados no espaço real, os elétrons precisam "saltar" para passar de um estado a outro, assim, uma vez aprisionado num estado de defeito, o portador tem diversas possibilidades para continuar

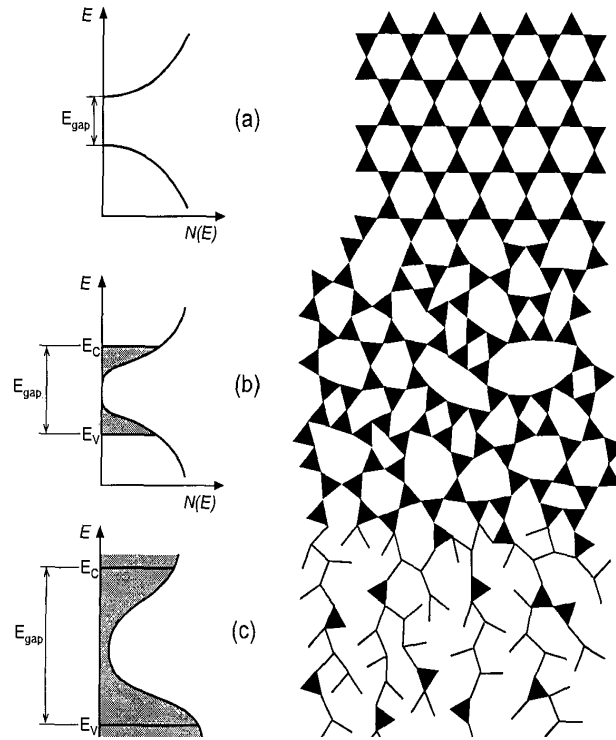


Figura 5: Modelos das bandas de energia (esquerda) e da desordem (direita) num material (a) cristalino, (b) desordenado e (c) amorfo. As regiões hachuradas correspondem aos estados localizados. E_c e E_v são as bordas de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente. Adaptado da referência [26].

o movimento. A Fig. 6 ilustra os três principais mecanismos de condução que podem ocorrer no sistema em questão.

No primeiro, a energia térmica do sistema pode ser suficiente para levar o portador até os estados não localizados, acima da borda de mobilidade, sendo a maior parte deles a partir de estados no nível de Fermi ou próximos a ele. Nestes estados o portador poderá mover-se livremente como num material cristalino, mas com uma taxa de espalhamento muito mais alta. No entanto, após um pequeno intervalo de tempo, este portador será aprisionado novamente e tornar-se-á efetivamente imóvel, não mais contribuindo para a condução no material. O número de portadores excitados acima da borda de mobilidade será, aproximadamente (considerando o caso dos elétrons como portadores) [25]

$$n = k_B T N(E_c) \exp\left(\frac{-(E_c - E_f)}{k_B T}\right), \quad (2.6)$$

onde E_c é a borda de mobilidade da banda de condução e $N(E_c)$ é a densidade de estados na banda de condução. Neste caso, a condutividade possui uma dependência exponencial

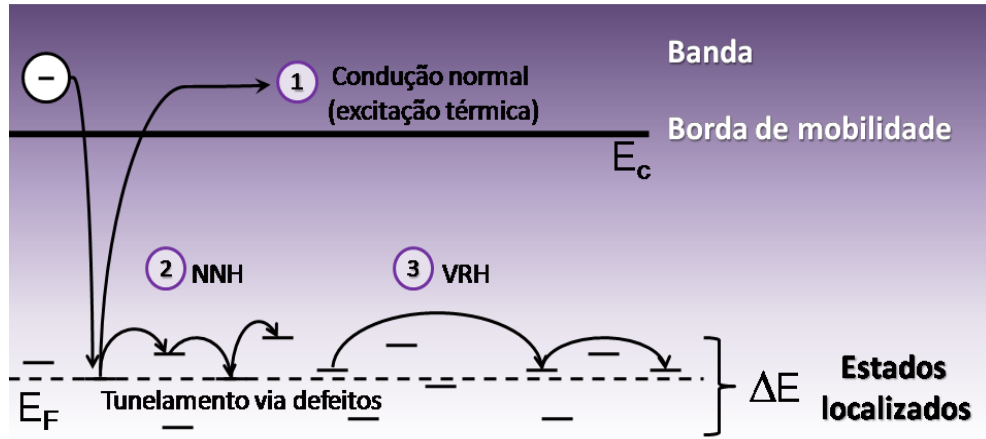


Figura 6: Mecanismos de condução ilustrados para um elétron, com processos similares para buracos.

simples com a temperatura, descrita pelo comportamento termicamente ativado [24]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-(E_c - E_f)}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

Este tipo de condução torna-se menos importante conforme a temperatura diminui, especialmente quando a energia de Fermi estiver distante da borda de mobilidade, o que comumente ocorre. A condução por bandas geralmente só é significativa em altas temperaturas (300 K para semicondutores como o germânio) ou quando o material contém uma densidade de estados relativamente pequena [25].

O segundo processo ocorre por ativação térmica de um estado localizado para o estado mais próximo no espaço, acima do nível de Fermi e é possível quando as extremidades das bandas têm uma densidade de estados suficientemente alta.

A probabilidade de um portador saltar de um estado ocupado para um não ocupado, separados por uma distância r , depende da sobreposição da função de onda dos dois estados e da dispersão ΔE da energia dos estados localizados. Esta probabilidade é dada por

$$P \propto \exp\left(-2\alpha r - \frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.8)$$

De acordo com esta equação, no caso em que $\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 2\alpha r$, a probabilidade P de salto será máxima para uma distância r mínima, ou seja, os portadores saltam de um estado para outro estado vizinho mais próximo, o que caracteriza o regime de *hopping*

entre vizinhos próximos (NNH - *nearest neighbor hopping*). A condutividade também é dada por saltos termicamente excitados, sendo caracterizada por uma energia de ativação constante

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

Neste caso, ΔE pode ser interpretada como a energia necessária para o portador superar o potencial de Coulomb que existe entre os estados [27]. O *hopping* entre vizinhos próximos é dominante quando quase todos os estados forem fortemente localizados e por isso tem sido usado para explicar a condução de impurezas em semicondutores dopados. Porém, na maioria dos semicondutores desordenados, nos quais o nível de desordem não é tão alto para levar à localização de todos os portadores, outro importante mecanismo de transporte aparece, o qual será tratado em seguida.

Quando $\frac{\Delta E}{k_B T}$ não for desprezível comparado a $2\alpha r$, o que ocorre em baixas temperaturas ou para grandes dispersões de energia, a probabilidade de *hopping* será máxima quando o termo $-2\alpha r - \frac{\Delta E}{k_B T}$ for mínimo, ou seja,

$$\frac{d}{dR} \left[2\alpha r + \frac{3}{4\pi r^3 N(E) k_B T} \right] = 0, \quad (2.10)$$

ou, de forma simples,

$$r_m = \left(\frac{9}{8\pi N(E) \alpha k_B T} \right)^{1/4}. \quad (2.11)$$

Levando em conta a densidade de estados para uma partícula num sistema tridimensional tem-se uma relação entre a distância de *hopping* r e ΔE :

$$\Delta E = \frac{3}{4\pi r^3 N(E_f)}. \quad (2.12)$$

Assim, usando as equações (2.12) e (2.11) na equação da condutividade, obtemos

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T}{T_{1/4}}\right)^{1/4}, \quad (2.13)$$

onde $T_{1/4} = \frac{5,7\alpha^3}{k_B N(E_f)}$ e $N(E_f)$ é a densidade de estados tomada no nível de Fermi.

Para finalizar e levar em conta as montagens experimentais, a resistividade pode ser

escrita como

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{1/4}}{T}\right)^{1/4}. \quad (2.14)$$

Este mecanismo é o conhecido *hopping* de alcance variável (VRH - *variable range hopping*) e foi introduzido por Mott [28], sendo o modo de transporte dominante em baixas temperaturas para sistemas com desordem, no qual o salto não ocorre entre os vizinhos mais próximos, pois segundo a eq. (2.8) é mais provável que o elétron vá a um estado mais afastado no espaço, mas que seja mais próximo em energia, de forma que a ativação por fônon não seja fundamental como nos casos anteriores [24]. Um ponto importante para a teoria do VRH é que a densidade de estados foi suposta constante ao redor do nível de Fermi. Isto se justifica pelo fato de que a temperatura na qual o processo VRH é observado é pequena e que os estados eletrônicos são uniformemente distribuídos. Para que a teoria de Mott seja válida, o elétron deve saltar uma distância média R_{hop} maior que a separação da impureza vizinha mais próxima e consideravelmente maior que o comprimento de localização α^{-1} [27]:

$$R_{hop} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{9}{8\pi}\beta\right)^{1/4} \left(\frac{T_{1/4}}{T}\right)^{1/4}. \quad (2.15)$$

Seguindo os mesmos passos, obtém-se para sistemas bidimensionais a dependência da resistividade em relação à temperatura que pode ser colocada na forma [36]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{1/3}}{T}\right)^{1/3}. \quad (2.16)$$

Analogamente para o caso unidimensional:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{1/2}}{T}\right)^{1/2}. \quad (2.17)$$

Assim, a forma geral pode ser escrita com um expoente $m = \frac{1}{1+d}$, onde d é a dimensionalidade.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_m}{T}\right)^m. \quad (2.18)$$

Pela eq. (2.18) vê-se que a forma da dependência da resistência/resistividade para um

sistema desordenado é bastante diferente da forma exponencial simples para o mecanismo de ativação térmica comumente observado em semicondutores. Este fato é um bom ponto de partida para a determinação do mecanismo de transporte num material.

2.4 Junção metal-semicondutor

Para todos os experimentos de transporte é fundamental a existência de um contato elétrico, geralmente metálico, com o sistema a ser medido (nanofios neste caso). A junção entre metal e semicondutor e suas propriedades são assuntos bem conhecidos e largamente estudados, além disso, este tipo de contato é versátil na investigação de propriedades eletrônicas de semicondutores.

Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor, inicia-se um processo de transferência de cargas de um lado para outro, buscando uma situação de equilíbrio entre os níveis de Fermi do metal e do semicondutor. O sentido do movimento dos portadores depende dos valores relativos da função trabalho do metal e da eletroafinidade do semicondutor. Os diagramas na Fig. 7 correspondem ao caso no qual a função trabalho do metal (ϕ_m) é maior que a eletroafinidade do semicondutor (χ_s). Na situação de equilíbrio, a região do semicondutor imediatamente adjacente à interface torna-se positivamente carregada devido à presença de impurezas ionizadas. O dispositivo assim construído é o chamado contato Schottky e a região de carga espacial é a região de depleção, apresentando propriedades diferentes daquelas encontradas no restante do semicondutor, como, por exemplo, a capacitância. O contato Schottky é caracterizado pela barreira de potencial (barreira Schottky) cuja altura (Φ_B) é independente da voltagem aplicada. O processo dominante de transporte de corrente através da barreira Schottky nas estruturas aqui estudadas é a emissão termiônica, pela qual a relação corrente-voltagem é escrita como [29]

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.19)$$

onde J_0 é a corrente de saturação por unidade de área, V a voltagem aplicada, n o fator de idealidade e os demais termos têm os significados usuais. Com polarização direta (semicondutor negativo em relação ao metal), a largura da região de depleção, juntamente com a barreira de potencial para elétrons vindo do semicondutor, diminui e a corrente J acentua-se. Com polarização reversa a largura da região de depleção aumenta e a corrente tende ao seu limite inferior dado por J_0 . Estas situações estão representadas na Fig. 7

pelas setas espessas na interface entre metal e semicondutor. Os contatos ôhmicos são conseguidos quando $\phi_m < \chi_s$ ou através da criação de uma região altamente dopada na superfície do semicondutor por difusão do contato metálico. Em bons contatos ôhmicos, a resistência de contato é bastante pequena em relação à resistência da amostra.

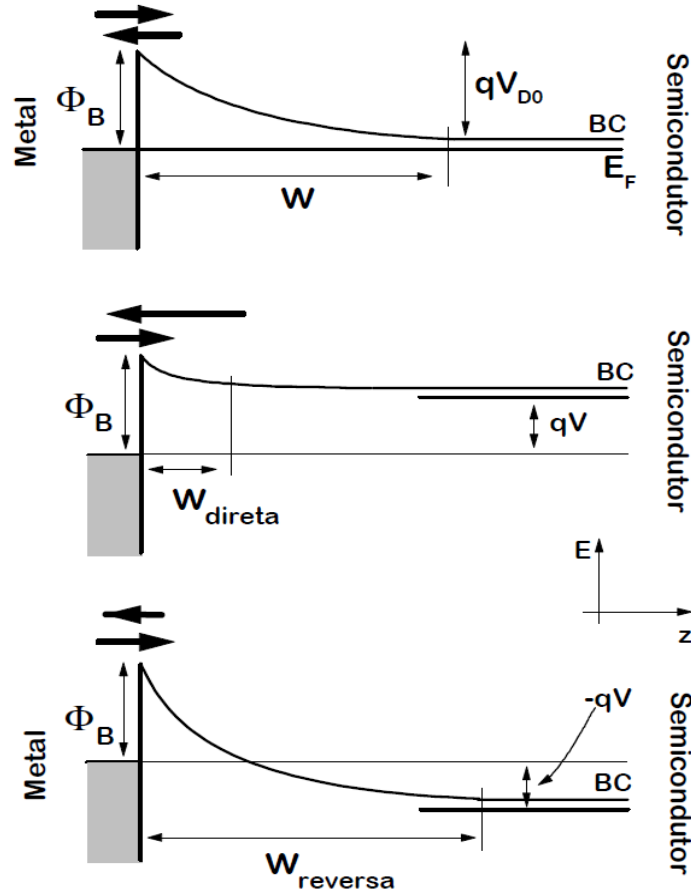


Figura 7: Diagramas $E \times z$ para um contato metal/semicondutor Schottky nos casos: (a) sem polarização, (b) com polarização direta e (c) com polarização reversa, mostrando a variação da largura da região de depleção (W , W_{direta} e $W_{reversa}$). E_F representa a posição do nível de Fermi no equilíbrio, ϕ_B a altura de barreira Schottky e V_{D0} o potencial de difusão. Nesta figura, a função trabalho do metal é maior que a eletroafinidade do semicondutor. As setas espessas na interface metal-semicondutor representam o sentido e a intensidade da corrente nos três casos.

Uma junção metal/semicondutor usual é descrita como um diodo no qual há duas junções elétricas: um contato ôhmico, apresentando uma característica corrente-voltagem (J-V) linear e um contato retificador, caracterizado por uma barreira de potencial. Adicionalmente, as propriedades de transporte deste tipo de contato metal/semicondutor são descritas pela emissão termiônica [eq. (2.19)] [29]. Entretanto, na maior parte dos casos experimentais são obtidos dois contatos retificadores e a análise convencional das curvas J-V levam a resultados errôneos. Considerações de duas barreiras para o movimento de

elétrons em dispositivos foi primeiramente investigado por Oldham e Milnes [30], que descreveram um modelo para estudar heterojunções n-n também baseada na teoria de emissão termiônica.

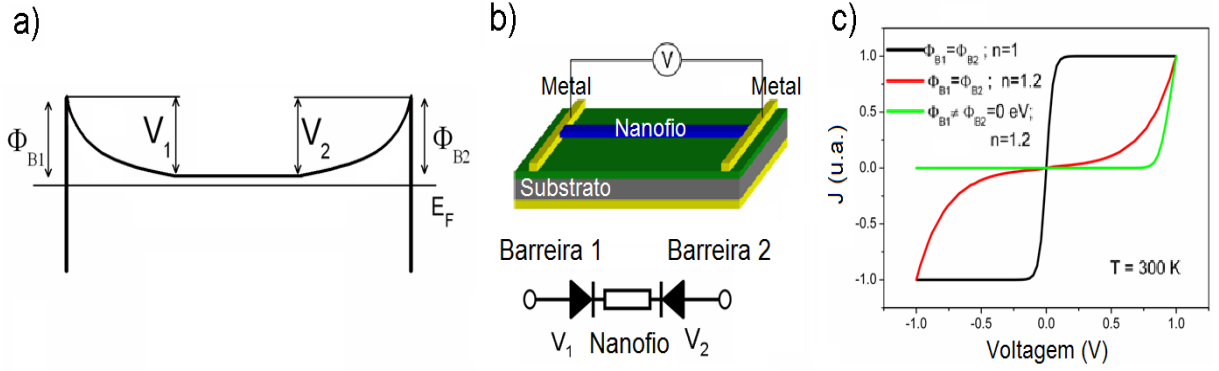


Figura 8: Aspectos essenciais do modelo. (a) Diagrama de energia de dispositivos metal/semicondutor/metal, mostrando apenas a banda de condução. $V_{1,2}$ e $\phi_{B1,B2}$ são, respectivamente, as quedas de potencial nas interfaces e as alturas de barreira Schottky. Eletricamente, as interfaces comportam-se como dois diodos conectados na direção de bloqueio, como visto em (b). (c) Diferenças na forma da curva J - V para diferentes fatores de idealidade, n .

Foi desenvolvida uma análise para um sistema metal/semicondutor/metal usando o modelo de barreira Schottky, mas considerando a possibilidade de duas alturas de barreira de potencial diferentes. O diagrama de bandas correspondente está esquematizado na Fig. 8(a) e a Fig. 8(b) mostra o circuito elétrico equivalente e a geometria do dispositivo. Pode-se notar que no caso de diodos ideais (fator de idealidade, $n = 1$), a corrente deve diminuir a um valor mínimo nesta configuração [Fig. 8(c)]. De forma a levar em conta a presença de duas barreiras, a voltagem aplicada no dispositivo é dividida em duas contribuições, como ilustrado na Fig. 8(a). O dispositivo equivalente é um acoplamento em série de cada elemento (barreira 1/nanofio/barreira 2) e, assim, a corrente em cada barreira ($J_1 = -J_2$, dada pela eq. (2.19), é também igual a corrente total (J), ou seja:

$$J_{1,2}(V) = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{B1,B2}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1\right] = J_{01,02} \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1\right] \quad (2.20)$$

onde A^* é a constante de Richardson, ϕ_{B1} e ϕ_{B2} são as alturas de barreira Schottky e os outros símbolos têm seus significados usuais.

A corrente total através do dispositivo (J) é prontamente obtida considerando $J_1 = -J_2 = J$ e estabelecendo $V = V_1 + V_2$. Dessa forma, num dispositivo metal/semicondutor/metal,

no qual ambas as interfaces apresentam caráter bloqueante, a corrente será escrita como

$$J(V, T) = \frac{2J_{01}J_{02} \sinh\left(\frac{qV}{2nk_B T}\right)}{J_{01} \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) + J_{02} \exp\left(\frac{-qV}{2k_B T}\right)}. \quad (2.21)$$

A eq. (2.21) pode ser considerada como uma generalização da dependência usual da corrente-voltagem-temperatura num dispositivo metal/semicondutor [eq. (2.19)]. Esta equação reflete dois diodos Schottky em série eletricamente separados pela resistência do nanofio. Quando uma voltagem externa é aplicada num dos terminais, com o outro contato aterrado, uma das junções Schottky é diretamente polarizada e a outra, reversamente. Como era esperado, a eq. (2.21) deve recuperar os resultados usuais para um dispositivo de apenas uma barreira Schottky: considerando uma configuração típica (barreira Schottky + contato ôhmico, $\phi_{B1} \neq \phi_{B2} = 0$) a conhecida característica corrente-voltagem de um diodo é obtida [Fig. 8(c)]. Como exposto acima, estabelecendo $n = 1$ (barreiras Schottky ideais) a eq. (2.21) fornece uma corrente mínima (valores de saturação) para polarizações reversa e direta. Permitindo um pequeno desvio da idealidade ($n = 1,01 - 1,2$ são valores comumente observados [29, 31, 32]), a eq. (2.21) prontamente reproduz o efeito de duas barreiras ($\phi_{B1} = \phi_{B2}$) para o fluxo de elétrons através do dispositivo. Todos esses casos particulares estão ilustrados na Fig. 8(c) em temperatura ambiente. Nota-se que a eq. (2.21) usada como um modelo de ajuste fornece independentemente ambas as barreiras como parâmetros.

Esta discussão é perfeitamente válida considerando-se um semicondutor ideal. Entretanto, em sistemas reais as interfaces metal/semicondutor não são abruptas como considerado até agora. Isto ocorre porque qualquer irregularidade, defeitos, desordem, podem causar a localização de cargas nas superfícies do semicondutor, alterando o equilíbrio de cargas na junção. Estas cargas normalmente estão associadas aos chamados estados de superfície [29] que por sua vez alteram a dependência da barreira de energia com a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor, tal como sugerido por Bardeen [31]. Supondo que exista uma pequena desordem na superfície do semicondutor (como aquela causada por uma pequena camada isolante, como por exemplo, um óxido), pode-se pensar numa distribuição de estados eletrônicos na interface entre o semicondutor e o metal. Esta distribuição é caracterizada por um nível neutro de potencial ϕ_0 (Fig. 9). Sem os estados de superfície, a quantidade de carga negativa na interface deve ser igual à carga gerada na superfície do semicondutor, pois a junção é eletricamente neutra. Na presença dos estados de superfície, será acrescentada uma carga adicional à equação da conservação de carga para que a neutralidade da junção seja mantida. A distribuição

dos estados determina o nível de Fermi, que deverá ser constante ao longo da região da barreira. Se ϕ_0 estiver acima do nível de Fermi (E_F), os estados terão uma carga total positiva e a carga da região de depleção deverá ser menor que no caso sem os estados.

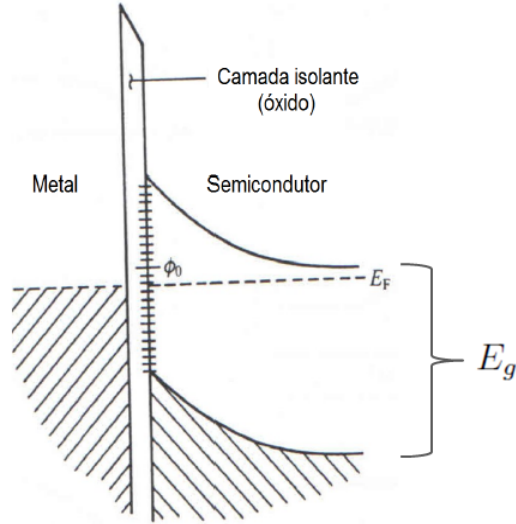


Figura 9: *Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro ϕ_0 .*

Isso significa que a largura da região de depleção e a altura de barreira serão correspondentemente alteradas, o que tende a aproximar ϕ_0 e E_F , diminuindo ou aumentando a quantidade de carga positiva induzida na interface, de acordo com a relação entre ϕ_0 e E_F . Assim, os estados de superfície geram um comportamento de *feedback* negativo entre ϕ_0 e E_F . O processo de aproximação entre ϕ_0 e E_F é determinado pela densidade de estados de superfície por unidade de energia. Medindo ϕ_0 a partir do topo da banda de valência, a altura de barreira será dada pela equação

$$\phi_B \approx E_g - \phi_0, \quad (2.22)$$

onde E_g é o *gap* de energia. Esta equação é conhecida como limite de Bardeen [31], pelo qual a altura de barreira é determinada pela presença de estados de superfície e não pela diferença entre função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor.

3 Métodos Experimentais

3.1 Crescimento de nanofios de Ge pelo método VLS

Os nanofios de germânio foram sintetizados utilizando o método de crescimento VLS (vapor-líquido-sólido) descrito no Capítulo 2 e usando como base o diagrama de fases binário do sistema Au:Ge apresentado na Fig. 10. Nessa abordagem, nanopartículas de ouro serão usadas como catalisadores, introduzidas com o propósito de propiciar o crescimento agindo como núcleos catalisadores.

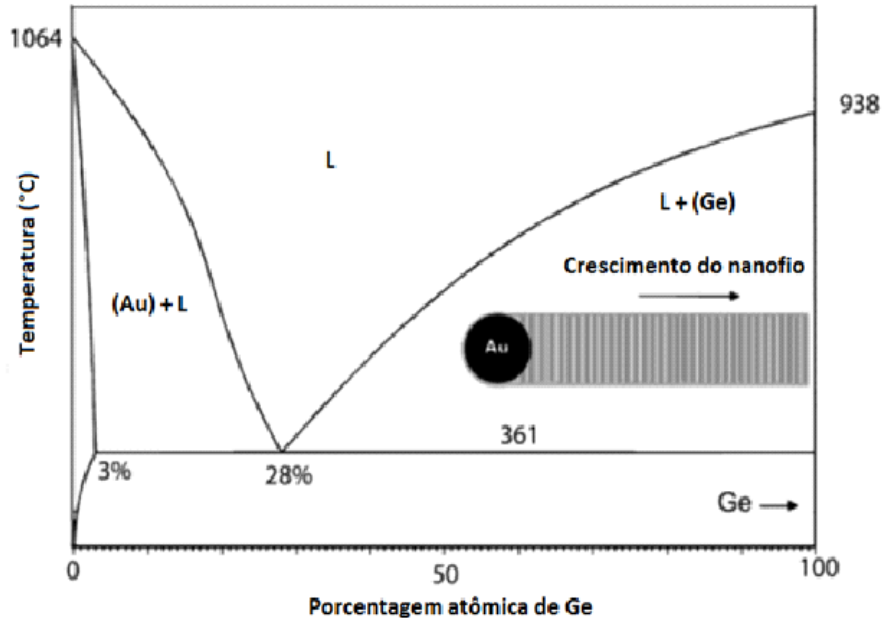


Figura 10: Diagrama de fases binário para o sistema Au:Ge. Adaptado da referência [14].

Os substratos de silício (*Silicon Sense*, tipo-n, 10^{+19}cm^{-3}) utilizados para o crescimento foram primeiramente limpos em solução de HF em água (1:20) para a remoção de

óxidos e então, foram cobertos com uma camada de ouro de 20 e tratados termicamente em vácuo para a obtenção de nanopartículas de ouro que serviram como catalisadoras durante crescimento dos nanofios. Os parâmetros que se mostraram mais adequados para o crescimento das amostras foram: espessura da camada de ouro de 2 nm, tratamento térmico a 600°C por 40 minutos em vácuo.



Figura 11: Imagem obtida por microscopia de varredura do substrato após o tratamento térmicos para a formação de nanopartículas de Au.

Após a obtenção das nanopartículas de ouro (Fig. 11), os substratos foram transferidos a outro tubo de alumina, previamente limpo e utilizado apenas para o crescimento (Fig. 12). O material precursor à síntese das amostras, germânio em pó (Aldrich, pureza > 99,99%), foi colocado num cadinho de quartzo e este posicionado na região central do forno tubular (Lindberg / Mini Mite) no qual a temperatura de síntese foi ajustada para atingir 950 °C em 30 minutos, fornecendo uma taxa de aquecimento de aproximadamente 23 °C/min, e mantendo este patamar por quarenta minutos. O tubo foi então evacuado (4×10^{-1} torr) e limpo usando um fluxo de 50 sccm de Argônio (Air Liquide, pureza > 99,998 %) para evitar a presença indesejável de oxigênio. Os substratos de silício com as nanopartículas catalisadoras foram posicionados numa região mais fria do forno (550 °C < T < 650 °C) favorecendo a precipitação do vapor quente de germânio direcionado pelo argônio, utilizado também como gás de arraste, com fluxo de 20 sccm. [3, 23]

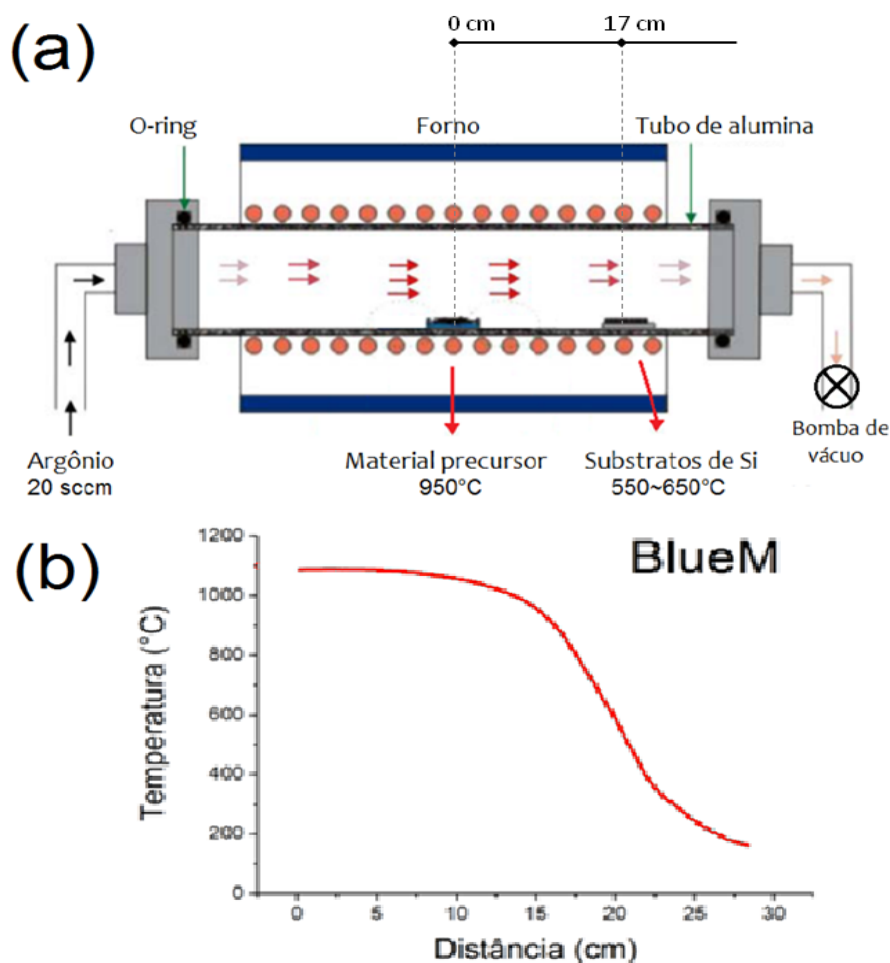


Figura 12: (a) Seção do forno utilizado para a síntese dos nanofios: o material precursor é colocado no centro do forno (0cm), região que atingirá 950°C durante a síntese, enquanto que os substratos são colocados a uma distância de aproximadamente 17 cm do centro (550-650°C). Ao iniciar o processo de síntese, a bomba de vácuo é desligada, permitindo que o vapor seja carregado por um fluxo de argônio de uma região à outra. (b) Diagrama mostrando a temperatura em função da distância em relação ao centro do forno.

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Em geral, podemos afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino se relacionam à sua estrutura cristalina e, sendo assim, a técnica mais comum usada para explorá-las é a difração de raios-X, na qual as ondas da radiação incidente interagem com o cristal e, após serem difratadas ou transmitidas, fornecem informações sobre a estrutura. A análise por esta técnica pode ser feita por meio de difração de fótons, nêutrons ou elétrons. A radiação deve possuir comprimento de onda da mesma ordem do espaçamento entre os átomos num cristal, satisfazendo assim a condição geral para que ocorra difração.

Ao expor um átomo à radiação eletromagnética, esta poderá ser parcial ou completamente espalhada pelos elétrons do átomo, na frequência da radiação incidente. Os ângulos dos raios difratados por cristais foi explicado por W. L. Bragg, em 1913, considerando espalhamentos elásticos, de forma que o comprimento de onda da radiação incidente não seja alterado na reflexão, e supondo que as ondas incidentes fossem refletidas especularmente por planos paralelos dos átomos do cristal, sendo que cada plano refletisse apenas uma fração muito pequena da radiação. Dessa forma, quando as reflexões de planos paralelos interferem construtivamente, pode-se observar raios difratados (Fig. 13). [33]

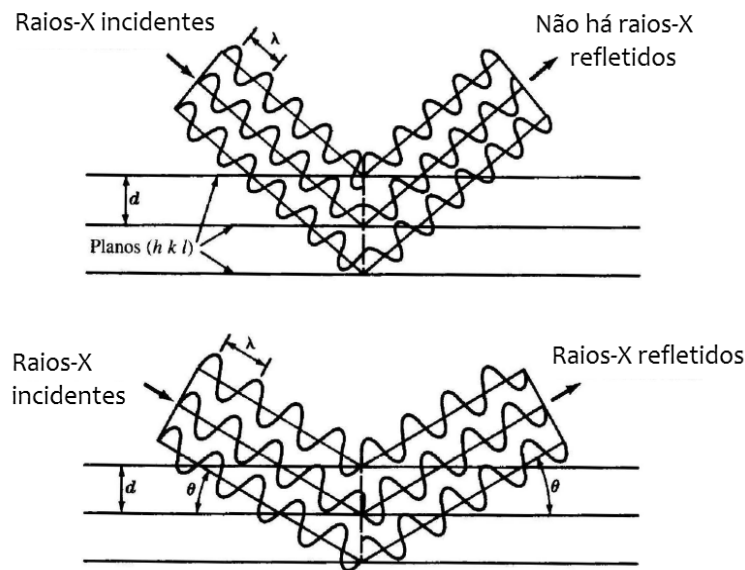


Figura 13: Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (hkl) de um cristal. (a) Para ângulos de incidência arbitrários, não há produção de feixe refletido. (b) Para o ângulo de Bragg θ , os raios são refletidos em fase e interferem construtivamente.

Considerando uma série de planos de paralelos igualmente espaçados por uma distância d e uma radiação incidindo perpendicularmente, a diferença de caminho dos raios refletidos em planos adjacentes será $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano. Sempre que a diferença de caminho for um número inteiro, n , do comprimento de onda λ , ocorrerá interferência construtiva das radiações refletidas por planos consecutivos. A condição para reflexão construtiva da radiação incidente é descrita pela chamada a Lei de Bragg

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

A Lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede espacial e não se refere

ao arranjo ou à base de átomos associados a cada ponto da rede. A composição da base determina a intensidade relativa das várias ordens n da difração de um dado conjunto de planos paralelos. Dessa forma, a Lei de Bragg exige uma correspondência entre θ e λ para que ocorra difração, sendo necessário verificar em comprimento de onda ou em ângulo. Experimentalmente isto é feito fornecendo-se um intervalo contínuo de valores de θ ou de λ , usualmente de θ .

Neste trabalho, as análises por difração de raios-X foram feitas utilizando um difratômetro Rigaku modelo DMAX 2500PC (40 kV, 150 mA) com uma radiação $K\alpha$ do cobre $\lambda = 1,54056$.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Esta técnica proporciona uma visão geral sobre a morfologia e a homogeneidade das amostras e sua superfície e pode ser usada para estimar comprimentos e diâmetros dos nanofios, densidade superficial, orientação de crescimento e ângulos em relação à superfície do substrato. Na Fig. 14(a) está ilustrado simplificadaamente um microscópio eletrônico de varredura. Para o seu funcionamento, um feixe é emitido por um filamento aquecido, sendo acelerado através de uma diferença de potencial (tipicamente entre 1 e 20 kV), colimado usando lentes condensadoras eletromagnéticas e focalizado na amostra pelas lentes objetivas. O ponto focalizado é varrido e detectores captam os sinais dos elétrons secundários emitidos pelos átomos próximos ao ponto de medida. A imagem é formada ponto a ponto pela combinação de informações sobre a posição de varredura com o sinal do detector. A resolução da microscopia SEM está em torno de poucos nanômetros.

Um microscópio JEOL JSM 6510 foi usado nas análises realizadas para este trabalho. Para imagens com maior resolução, foi utilizado também um FEG-SEM Zeiss Supra 35 com fonte de elétrons por emissão de campo, permitindo voltagens de aceleração menores e ainda maior resolução.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)

A microscopia eletrônica de transmissão torna possível a obtenção de detalhes sobre a estrutura de um único nanofio, sua estrutura e qualidades cristalinas. Com resoluções

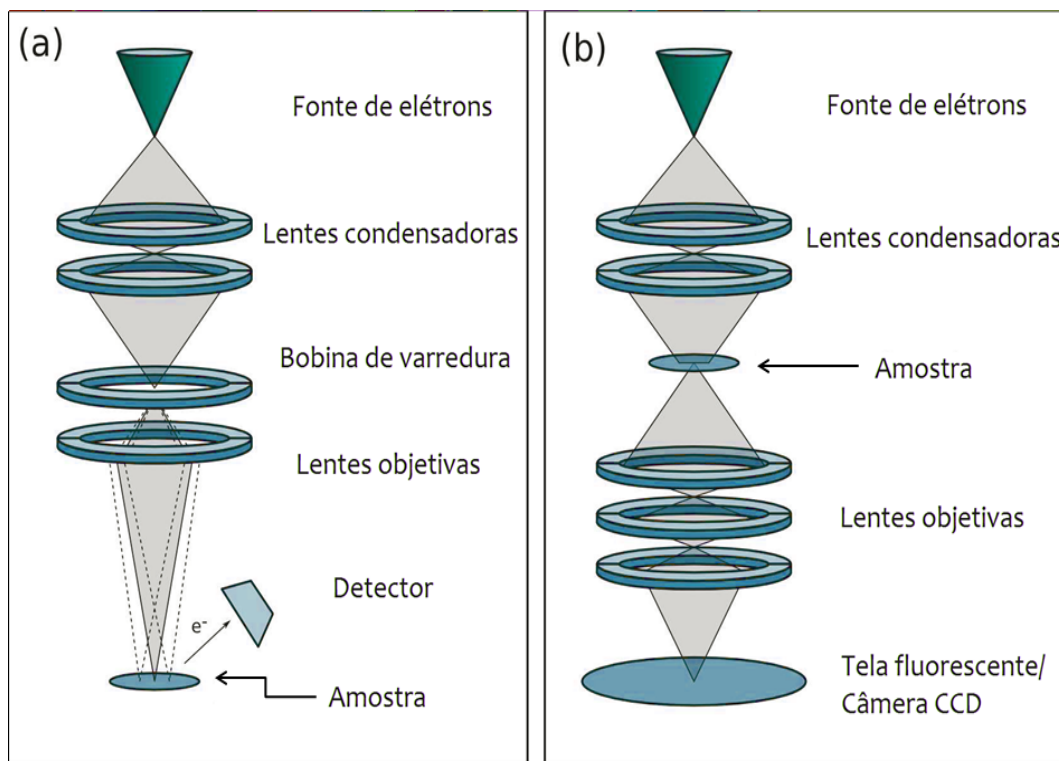


Figura 14: Representação simplificada de um (a) microscópio eletrônico de varredura e (b) microscópio eletrônico de transmissão.

atômicas disponíveis nas imagens de alta resolução, informações sobre a periodicidade cristalina podem ser obtidas calculando-se uma transformada de Fourier bidimensional da imagem.

Como mostrado na Fig. 14(b), a amostra é iluminada usando um feixe de elétrons altamente energéticos através de um conjunto de lentes eletromagnéticas condensadoras. Acelerações de elétrons típicas são da ordem de 200 a 400 kV, com resolução puntual em torno de 0,16 a 0,24 nm. Uma imagem da amostra é formada numa tela fluorescente e pode ser gravada com câmeras CCD. Diversas lentes são combinadas para obter maiores ampliações, alcançando até um milhão de vezes em equipamentos de alta resolução, permitindo imagens com resolução atômica. A análise requer o posicionamento da amostra preparada sobre um reticulado de cobre, ouro ou carbono, onde o feixe eletrônico deverá incidir e gerar a imagem na tela.

Além disso, usualmente este tipo de microscópio tem acoplado um sistema para análise por espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS), sendo possível determinar a composição química do material. Uma área da amostra é selecionada e varrida por um feixe de elétrons que, interagindo inelasticamente com a amostra, remove um elétron

de uma camada interna, fazendo com que um elétron de uma camada mais energética decaia para preencher o estado vazio. Este decaimento ocorre com emissão de energia na forma de um fóton de raios-X característico que permite identificar o elemento que emitiu a radiação, uma vez que as diferenças de energia são bem definidas e específicas de cada elemento. Assim um mapa de regiões representando a distribuição relativa do elemento é gerado. A partir do valor acumulado destas contagens é criado um espectro que representa a análise química da amostra.

Neste trabalho, foi feita uma solução contendo os nanofios para facilitar a deposição destes sobre grades comerciais de cobre cobertas por um filme de carbono (400 Mesh) usadas nas análises feitas usando-se um microscópio FEI Tecnai G2.

3.5 Fabricação de dispositivos

Foi escolhido o uso de três dispositivos diferentes tendo como objetivo a possibilidade de obtenção de resultados complementares tanto do ponto de vista da física básica como do relacionado à aplicação tecnológica. Dispositivos de um único fio são muito úteis para estudos básicos, mas difíceis de manipular, extremamente sensíveis e com baixos sinais de resposta. Por outro lado, dispositivos com muitos fios têm área ativa maior e, portanto, sinais resposta maiores, além de mais simples de serem construídos. Nota-se, entretanto, que todos são dispositivos baseados em nanofios, cujas propriedades devem ser as mesmas.

O dispositivo tipo A foi fabricado via litografia óptica, seguindo o procedimento ilustrado na Fig. 15: os nanofios obtidos foram dispersados por agitação ultra-sônica numa solução de etanol; gotas (1-2 μL) contendo as amostras foram depositadas [Fig. 16(a)] sobre substratos de silício (Silicon Sense, 500nm de SiO_2) e, após a evaporação do etanol, espalhou-se um filme de fotorresiste (Shipley 1805 ou AZ 5214) que foi sensibilizado utilizando uma lâmpada ultravioleta ($20\mu W/cm^2$), impressionando o padrão da máscara ilustrada na Fig. 16(b) para, em seguida, proceder-se à revelação do filme de fotorresiste, definindo o padrão [Fig. 16(c)]. Então foi evaporada uma camada metálica do material desejado, com o uso de uma evaporadora Edwards Auto 306, para fazer o contato elétrico com o nanofio e, após a remoção de todo o fotorresiste, o padrão desejado é obtido, como o mostrado na Fig. 16(c) e esquematizado na Fig. 16(d).

Os dispositivos B e C foram fabricados com objetivos específicos: construir um dispositivo prático. O dispositivo B foi fabricado seguindo-se uma rota alternativa de síntese: os eletrodos metálicos são definidos previamente usando as mesmas técnicas de litografia

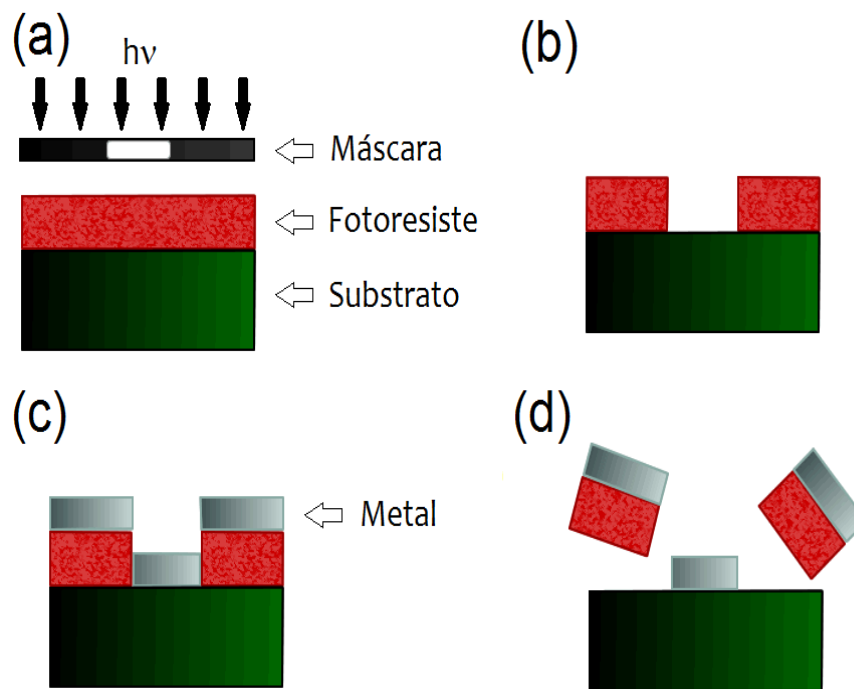


Figura 15: *Procedimento para litografia. (a) Definição do padrão da máscara, (b) revelação, (c) deposição metálica e (d) remoção do restante de fotorresiste e definição do padrão sobre as amostras.*

citadas acima, também sobre substratos de silício, sem nanofios antes da revelação final, os eletrodos são então cobertos por uma camada de ouro da mesma maneira descrita na seção 3.1 e então tratados termicamente em 600°C por 40 minutos, resultando na formação das nanopartículas catalisadoras apenas sobre os eletrodos metálicos. Em seguida, os mesmos passos do processo de crescimento são usados, alterando-se apenas os substratos utilizados, que agora apresentam um padrão para guiar (ou localizar) o processo de crescimento. Este processo resulta num dispositivo no qual os contatos se dão pelo entrelaçamento dos nanofios crescidos sobre os eletrodos metálicos, como mostrado na Fig. 17; nesta figura não foi apresentada uma imagem do dispositivo real pronto devido à dificuldade de diferenciar as regiões cobertas por nanofios e a região onde ocorre apenas o entrelaçamento deles. Esta forma de dispositivo permite seu uso diretamente no desenvolvimento de um sensor de luz, por exemplo.

O dispositivo C é uma variação mais simples do processo anterior, utilizado principalmente para estudo das características do contato metal/nanofio de Ge. Após a síntese, foi feita a evaporação direta de uma camada metálica com o uso de uma máscara de sombra mostrada na Fig. 18(a), definindo-se os contatos elétricos diretamente sobre a região coberta pelos nanofios durante a síntese, podendo-se usar até mais de um metal sobre

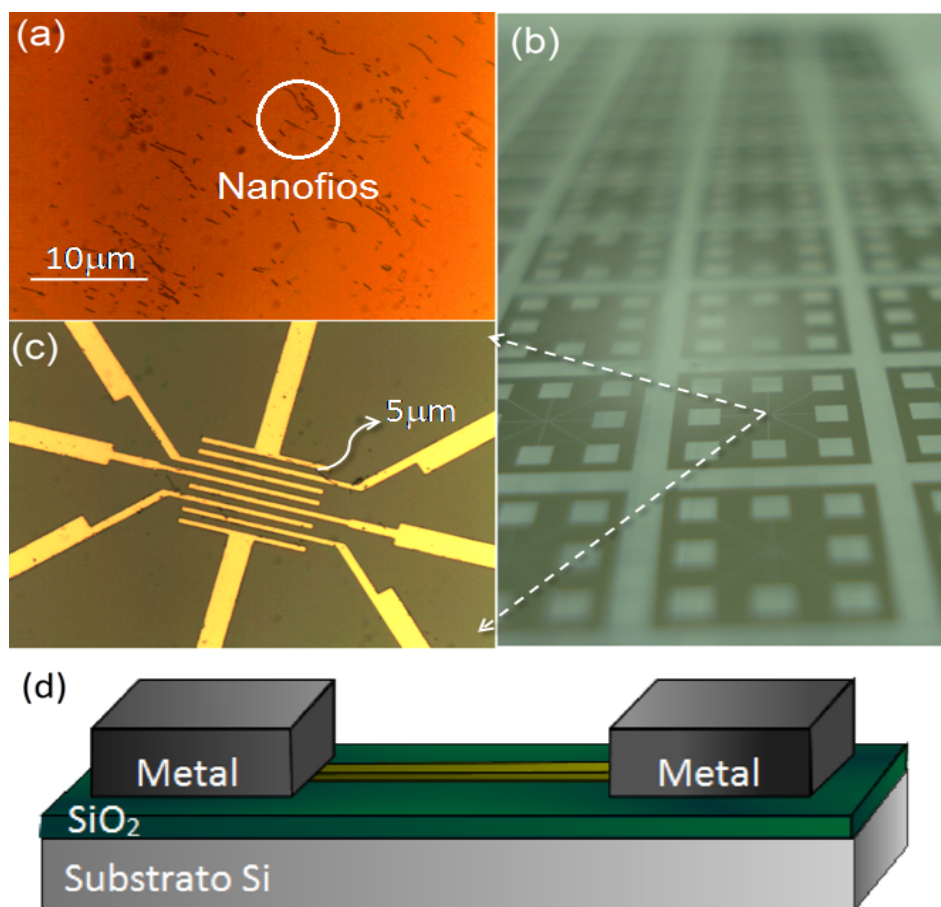


Figura 16: (a) Dispersão dos nanofios sobre o substrato, (b) máscara utilizada para a fotogração, com separação entre as linhas de $5\mu\text{m}$ e (c) padrão obtido após a evaporação do metal, normalmente ouro, cobre, alumínio ou titânio, e (d) diagrama esquemático do dispositivo tipo A finalizado.

a mesma amostra para definir contatos de metais diferentes como na Fig. 18(b). Dessa forma, foi obtido um dispositivo com muitos fios, muito simples e adequado ao estudo da interface metal/nanofio, como será descrito durante a discussão dos resultados.

Dadas as características dos dispositivos descritos até o momento, a definição de um contato elétrico adicional, colocado diretamente no substrato de silício, permite a utilização deste novo dispositivo de três contatos como um transistor de efeito de campo ou FET (do inglês, *Field Effect Transistor*). Apesar de ser possível um transistor com os dispositivos dos tipos A, B e C, somente o tipo A pode dar uma resposta quantitativa, pois nele pode-se medir corretamente as dimensões espaciais do canal ativo - a região onde o efeito de campo realmente se processa - que para estes dispositivos são os próprios nanofios. Os mecanismos de operação dos transistores de efeito de campo baseiam-se em controle do sinal de saída por uma tensão de entrada. Os portadores majoritários

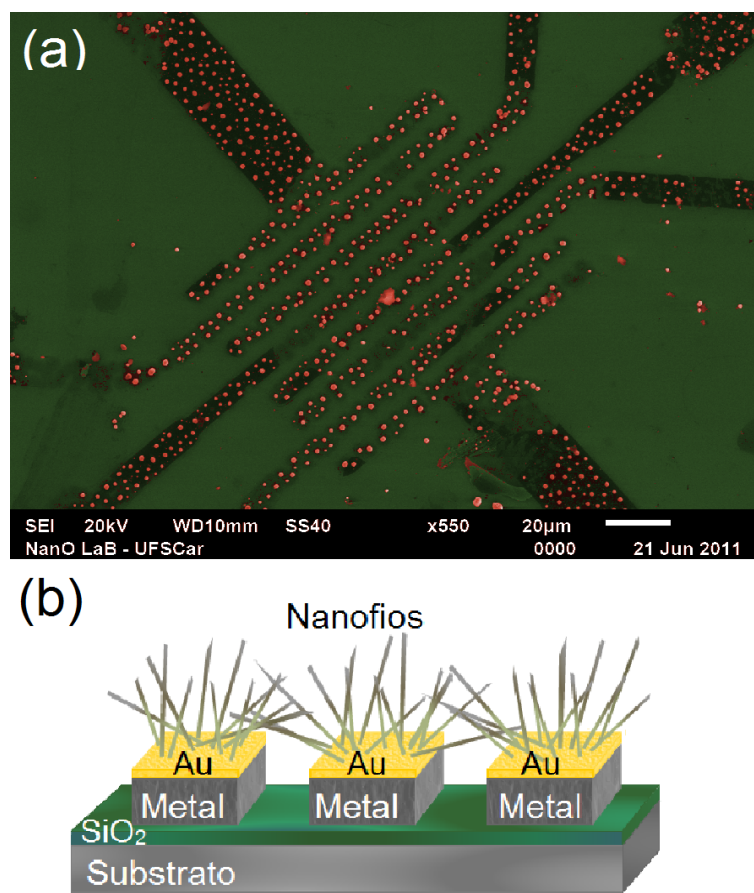


Figura 17: (a) Nanopartículas formadas após o tratamento térmico, a partir da camada de ouro sobre o padrão definido por fotolitografia. (b) Esquema do dispositivo B após o crescimento catalisado pelas nanopartículas em (a).

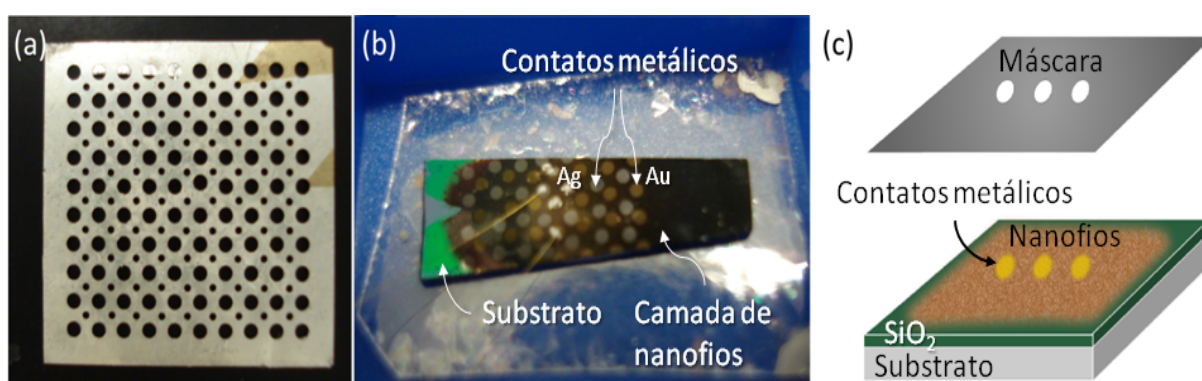


Figura 18: (a) Máscara de sombra utilizada para a fabricação do dispositivo C. (b) Dispositivo pronto com contatos de dois metais diferentes (Au e Ag). (c) Esquema ilustrando a evaporação metálica sobre o substrato utilizado para o crescimento e o resultado obtido.

movem-se graças a um campo elétrico aplicado de um terminal chamado *source* para

o outro chamado *drain* através de uma região uniforme de semiconductor, o canal. O controle do movimento dos portadores no canal é feito por um campo criado pela tensão aplicada entre um terceiro contato elétrico, chamado *gate*, e a fonte (Fig. 19): o potencial aplicado na porta em relação à fonte pode "abrir" o canal, aumentando a corrente ou pode "fechar" o canal levando a uma saturação na corrente máxima que atravessa o canal, independentemente da polarização entre *drain* e *source* (Fig. 20).

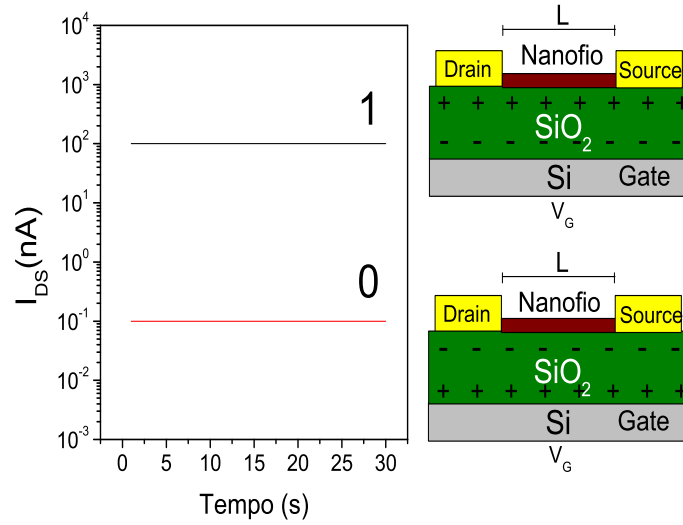


Figura 19: Configuração de um transistor mostrando as situações com canal "aberto"(0) e "fechado"(1).

Na configuração de transistor, os dispositivos tipo A fornecem dados adicionais sobre o processo de condução nos nanofios. Pela geometria apresentada na Fig. 19, a mobilidade dos elétrons no canal pode ser escrita como [34]

$$\mu = \frac{dI_{DS}}{dV_G} \frac{L^2}{C} \frac{1}{V_{DS}} \quad (3.2)$$

onde I_{DS} é a corrente no canal, V_G a tensão de controle ou gate, L o comprimento do canal, C a capacitância formada pelo sistema nanofio/óxido de silício/contato de controle e V_{DS} a tensão aplicada no canal. A capacitância pode ser escrita como

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}L}{\ln(4h/d)}. \quad (3.3)$$

onde L é o comprimento do canal, h é a espessura dielétrica, d o diâmetro do nanofio e ϵ_0 é a permissividade do vácuo e $\epsilon_{SiO_2} = 3,9$.

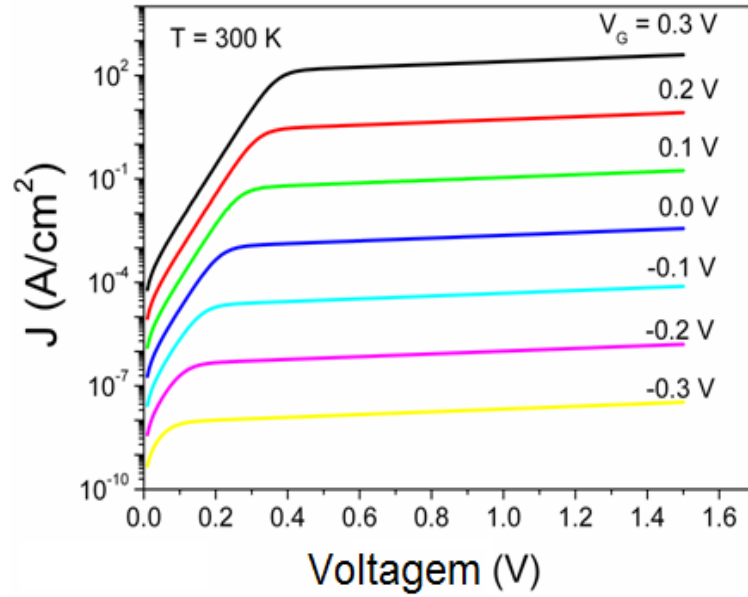


Figura 20: Curvas $J_{DS} - I_{DS}$ mostrando a diferença causada por V_G .

3.6 Experimentos de Transporte

Para observar se o material se comporta como um semicondutor e determinar qual é o mecanismo de condução eletrônica, um procedimento básico é analisar o comportamento de sua resistência/resistividade de acordo com uma variação de temperatura. Enquanto que para o estudo dos contatos, o procedimento básico é a análise das curvas obtidas a partir de medidas de corrente em função da tensão aplicada. Uma regra simples para realizar medidas de transporte é usar a técnica de duas pontas se a resistência da amostra for elevada ($> 100k\Omega$), caso contrário, a técnica de quatro pontas será necessária. As amostras estudadas neste trabalho apresentaram resistência da ordem de $G\Omega$, dessa forma, foi utilizada a técnica de duas pontas para todas as medidas.

O sistema usado está ilustrado na Fig. 21 e é composto por um eletrômetro Keithley 6517 (a maioria das medidas experimentais foram realizadas com $V = 1V$), um criostato de ciclo fechado de hélio Janis CCS 400H, trabalhando em pressões abaixo de 5×10^{-7} Torr e um controlador de temperatura LakeShore 331, seguindo o esquema representado na Fig. 22.



Figura 21: Sistema usado para realizar os experimentos de transporte.

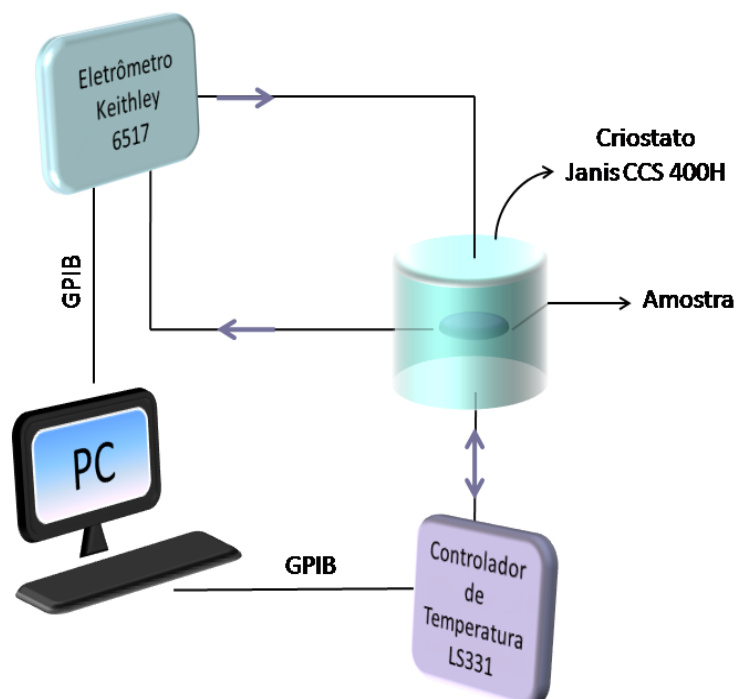


Figura 22: Esquema elétrico do sistema usado.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos nanofios

A síntese dos nanofios foi realizada conforme o procedimento descrito na seção 3.1 ao final do qual os substratos foram retirados do tubo de alumina e apresentaram uma camada sobre sua superfície: os nanofios. Uma análise preliminar pôde ser feita logo neste momento, pela observação da coloração desta camada [Fig. 23(a)]: para tamanhos macroscópicos o valor do *gap* dessas estruturas deve ser próximo de seu valor no *bulk* (sistemas tridimensionais), enquanto que em estruturas com tamanhos menores, o *gap* deve ser menor. Assim é possível diferenciar até mesmo com um microscópio óptico as regiões escura (fios "grandes") e avermelhada, indicando uma tendência à diminuição do tamanho do fio (nanofios).

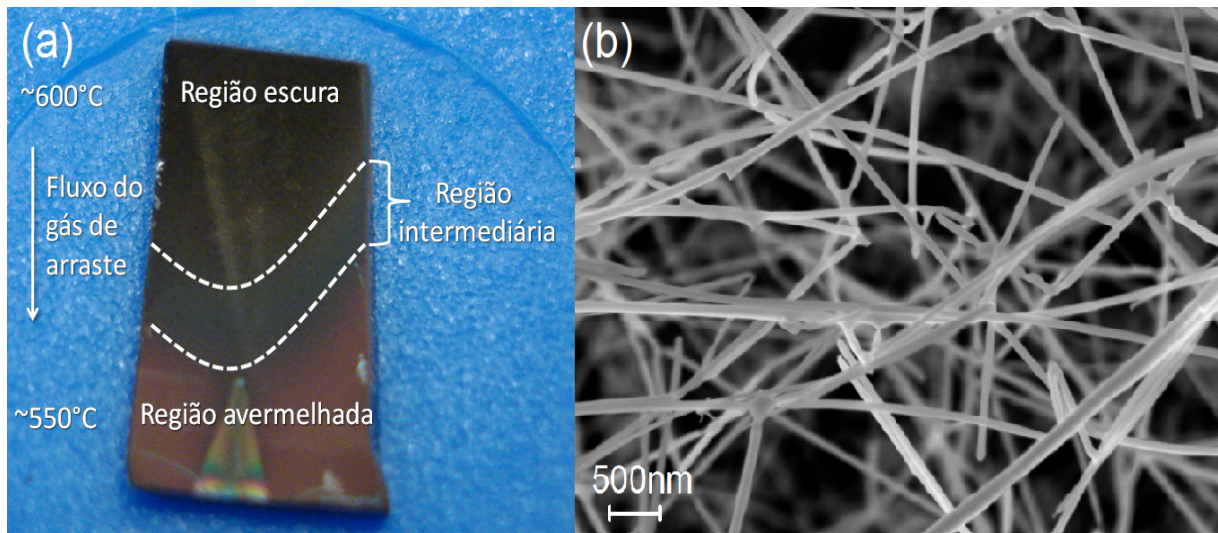


Figura 23: (a) Imagem de uma amostra logo ao ser retirada do forno obtida em um microscópio óptico com aumento de quatro vezes. Pode-se ver duas regiões distintas, em ordem crescente de temperatura: uma avermelhada e uma escura. (b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura dos nanofios sobre o substrato.

Para o estudo das nanoestruturas sintetizadas foi usada uma seqüência de técnicas

experimentais visando obter informações sobre propriedades estruturais e morfológicas. Para uma primeira investigação, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM), por meio da qual foi possível observar que diferentes espessuras da camada de ouro evaporada e diferentes temperaturas de tratamento térmico geram nanopartículas com tamanhos diferentes, que por sua vez, produzem alterações no tamanho dos nanofios, de acordo com a teoria apresentada no Capítulo 2. Estas análises mostraram também que os nanofios da região escura apresentam diâmetros em torno de 100 nm [Fig. 23(b)], aumentando conforme a região fica mais acinzentada, chegando a diâmetros em microescala. Já na região avermelhada, os diâmetros menores que 100 nm, o que concorda com a análise visual anterior.

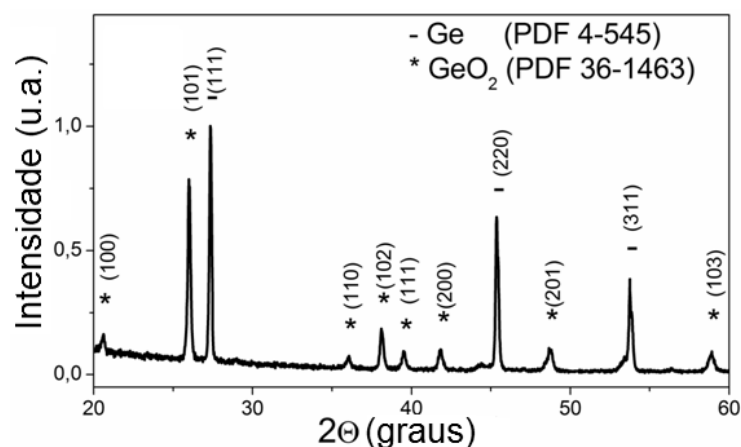


Figura 24: Difratograma de raios-X das primeiras amostras sintetizadas indicando a presença de Ge, pelos picos correspondentes aos planos (111), (220) e (311), e GeO₂, mais claramente pelo pico em (101), com intensidade bastante elevada.

Em seguida, as amostras foram analisadas por difração de raios-X para se obter informações sobre a composição e a estrutura cristalina. Na Fig. 24 está o difratograma de raios-X referentes às amostras das primeiras sínteses no qual é possível observar quatro picos bem definidos, correspondentes aos planos (111), (220), (311) e (101), sendo os três primeiros correspondentes à fase cúbica de germânio, de acordo com o PDF 4-545. Já o pico em (101) possui intensidade bastante elevada em relação aos outros e indica a presença de GeO₂ (PDF 36-1463). É natural que ocorra formação de óxido nos nanofios devido a impossibilidade de eliminar completamente o oxigênio presente na atmosfera de síntese e no próprio equipamento utilizado. No entanto, a quantidade desse óxido parece não ser pequena o suficiente para ser desprezada, como mostra a Fig. 24.

Na Fig. 25 está o resultado da análise por microscopia eletrônica de transmissão, feita para uma melhor investigação do óxido presente nas estruturas: observa-se uma espessa

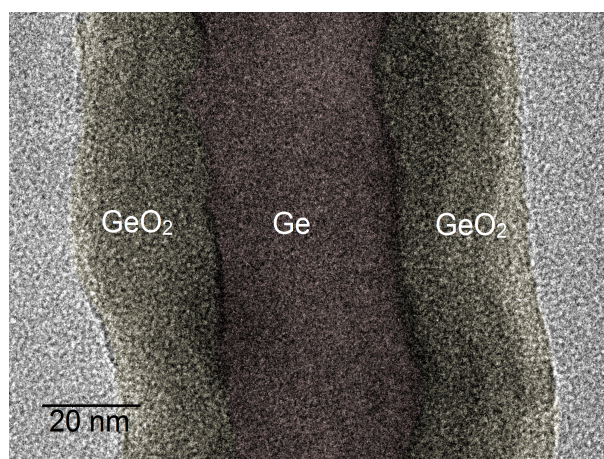


Figura 25: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a espessa camada de óxido presente nos nanofios, em torno de 20 nm, enquanto que a do nanofio é de aproximadamente 30 nm.

camada de óxido (em torno de 20 nm) sobre a superfície do nanofio. Este resultado mostra que a espessura do óxido é da mesma ordem da espessura do nanofio, não podendo realmente ser desprezado, como já observado no difratograma.

Dessa forma, para prosseguir com o estudo de nanofios de germânio, foi necessário alterar a rota de síntese para tentar reduzir ao máximo a presença de oxigênio durante o processo de síntese. Todo o sistema foi revisto, foram trocadas mangueiras, conexões e válvulas, de forma a evitar possíveis vazamentos; a bomba de vácuo utilizada para evacuar o tubo de alumina foi trocada por uma bomba mecânica com vácuo final de 2×10^{-2} Torr; além disso, foi feita uma alteração na rota síntese adicionando-se um patamar em 120°C por duas horas, a uma pressão de 10^{-1} Torr, mantida pelo equilíbrio entre a bomba de vácuo e o fluxo de argônio. Esta alteração tem o objetivo facilitar o desprendimento de moléculas de oxigênio e vapor d'água presentes no pó precursor, nos substratos e no tubo de alumina (Fig. 26).

Após as alterações, as novas amostras foram submetidas à análise por difração de raios-X, cujo resultado está mostrado na Fig. 27, na qual o espectro mantém uma grande concordância com o padrão de difração do germânio (PDF 4-545) correspondente a uma estrutura cúbica do tipo diamante; ainda mais, é possível observar que os picos que indicavam a presença do óxido praticamente desapareceram. Além disso, o difratograma mostra a provável direção preferencial de crescimento em (111). Desta primeira análise podemos garantir que as alterações realizadas no sistema parecem surtir o efeito desejado.

Para confirmar a pouca quantidade de oxigênio nas amostras, utilizou-se novamente

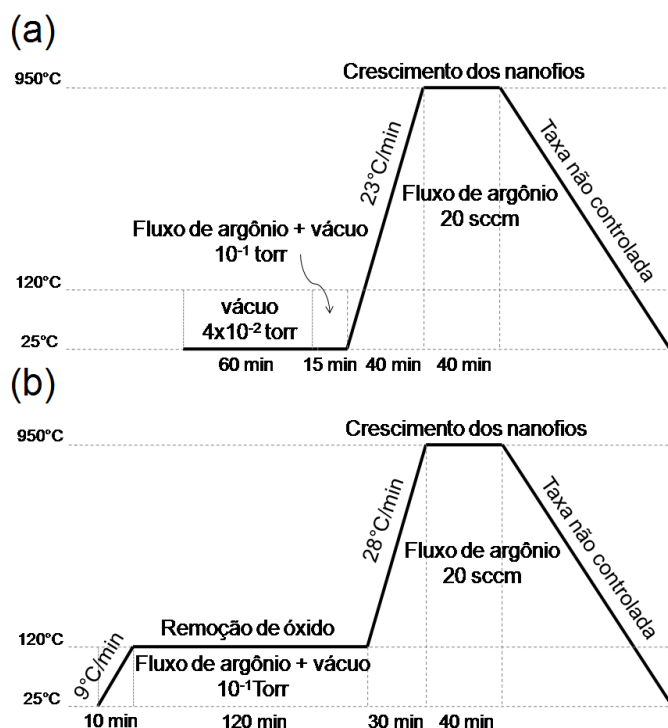


Figura 26: (a) Rota original de síntese: a remoção prévia de oxigênio é durante um tempo de 60 min, pelo uso de uma bomba de vácuo, e depois pelo fluxo de argônio juntamente com a bomba de vácuo, durante 15 min. (b) Rota de síntese modificada para evitar a presença de óxido no processo de crescimento: o tempo de uso da bomba de vácuo sem fluxo foi reduzido para 10 min e foi adicionado um patamar em 120°C, mantido por 120 min, no qual o fluxo de argônio mantém, com a bomba de vácuo, uma pressão de 10^{-1} Torr.

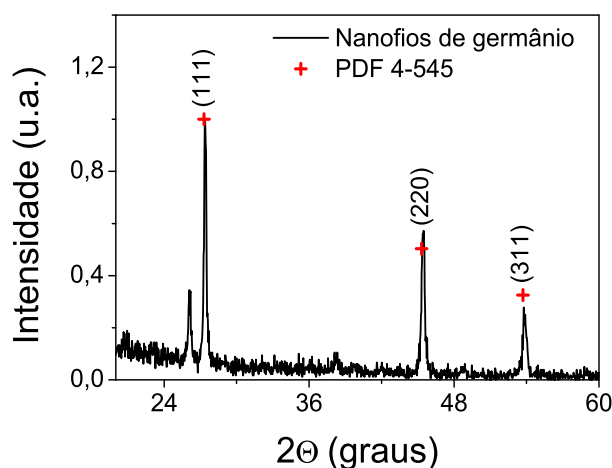


Figura 27: Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas após alterações nos equipamentos e na rota de síntese. Observa-se claramente a redução da quantidade de GeO_2 nas amostras.

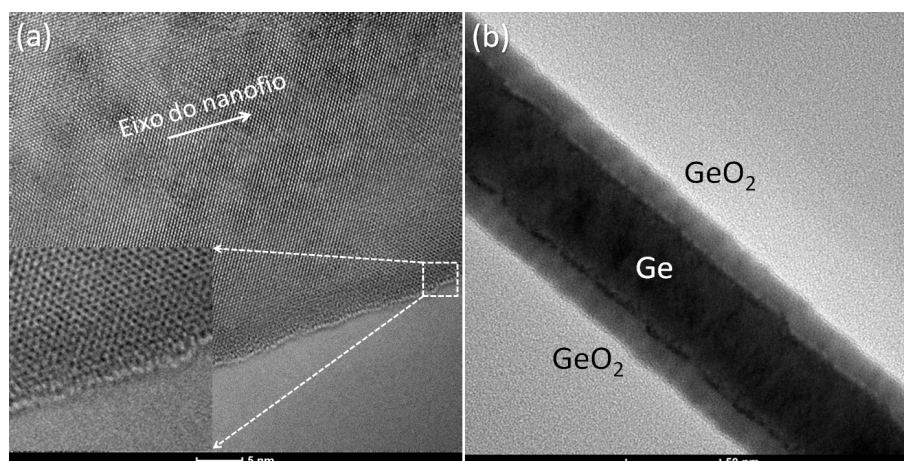


Figura 28: (a) Imagem de alta resolução em nanofio da região escura, com camada de óxido de aproximadamente 1 nm. Em (b) a imagem foi feita num nanofio da região avermelhada, apresentando uma camada de óxido em torno de 10 nm, enquanto que o nanofio possui diâmetro de aproximadamente 50 nm.

análises por microscopia eletrônica de transmissão, cujos resultados (Fig. 28) mostram uma grande melhora na qualidade das amostras. As camadas de óxido apresentaram espessuras de aproximadamente 5-10 nm nos nanofios da região avermelhada, que é formada por nanofios de diâmetros menores que 50 nm; já nos nanofios da região escura, com diâmetros médios entre 100 e 200 nm, as camadas de óxido mostraram-se menores que 5 nm. Ainda que a camada de óxido exista, sua espessura foi consideravelmente reduzida, consistindo num problema apenas para a fabricação de dispositivos de um único nanofio com diâmetros menores que 100 nm. Portanto, para a fabricação deste tipo de dispositivo, foram utilizados nanofios da região escura (80-150 nm), nos quais o óxido pode ser desprezado.

A análise por EDS realizada juntamente às análises de microscopia apresentadas na Fig. 29, na qual observa-se o pico de energia correspondente ao oxigênio consideravelmente pequeno em relação ao do germânio, confirma o resultado do difratograma de raios-X. O pico indicado pelo silício corresponde ao silício do substrato.

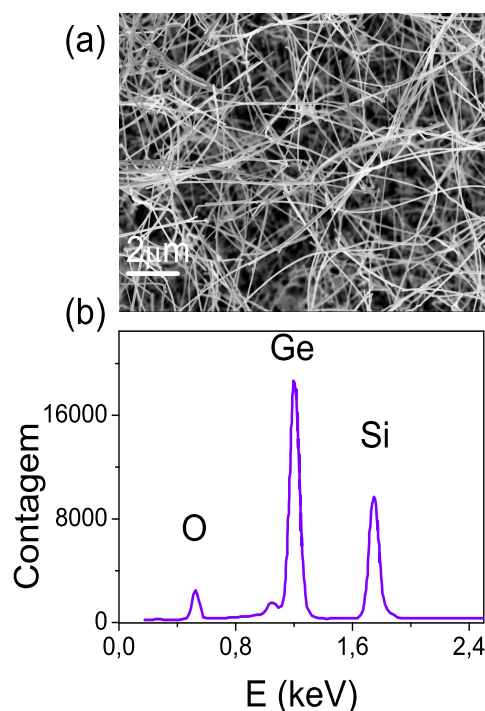


Figura 29: (a) Nanofios de Ge sintetizados após alterações e (b)EDS que confirma, adicionalmente ao resultado obtido por DRX, a redução do oxigênio presente nas amostras.

4.2 Dispositivos e suas propriedades

Como descrito anteriormente, foram fabricados três diferentes tipos de dispositivos para a determinação das propriedades de transporte em nanofios de germânio. Os resultados destes estudos revelaram tanto características intrínsecas dos nanofios (mecanismo de transporte) como também permitiram a análise das propriedades das interfaces entre os contatos elétricos e os nanofios fundamental para o desenvolvimento de dispositivos.

4.2.1 Dispositivo de um único fio (tipo A)

O primeiro a ser estudado foi um dispositivo do tipo A utilizando um único nanofio com contatos elétricos de titânio. A medida de resistência ¹ em função da temperatura foi feita de 77 a 400 K, mas os dados para temperaturas menores que 200 K não foram apresentados na Fig. 30(a) pois o sinal de corrente foi muito baixo, mesmo com o uso de um eletrômetro. A curva obtida mostra o caráter semiconductor da amostra, uma vez que

¹Apesar de na teoria usarmos a resistividade, do ponto de vista experimental a resistência é mais simples de ser usada, principalmente nos dispositivos B e C.

sua resistência diminui com o aumento da temperatura. Porém, a curva experimental não segue a esperada lei de excitação térmica simples para um semiconductor [35], na qual a temperatura excita os elétrons da banda de valência ou de estados localizados para a banda de condução. O comportamento observado ajustou-se bem ao mecanismo de transporte VRH devido a Mott [36]. Neste modelo, como descrito na seção 2.3, ocorre tunelamento assistido por fônons de um estado de energia a outro: quanto maior a densidade de fônons, em temperaturas mais altas, maior será a taxa de *hopping* e, assim, menor será a resistência.

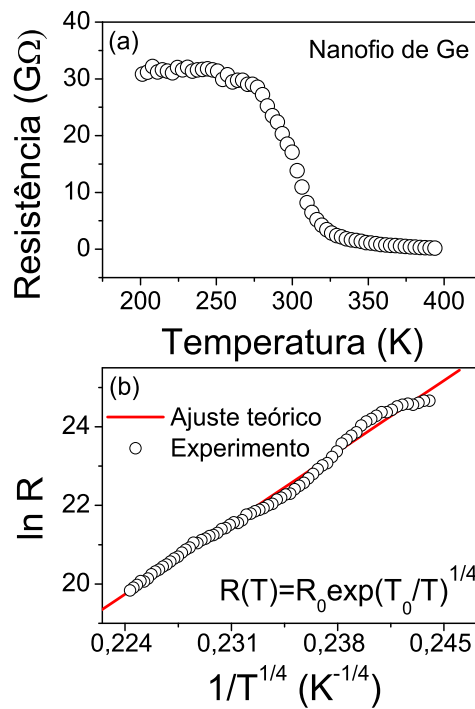


Figura 30: (a) Curva da resistência medida num dispositivo do tipo A em função da temperatura (200 a 400 K). (b) Ajuste para o mecanismo VRH de acordo com a equação apresentada.

A partir da eq. (2.14) foi possível determinar um comprimento de localização (α^{-1}) de $0,41nm$ e um comprimento médio de *hopping* [eq. 2.15] de $11,4nm$. Ambos os comprimentos estão em plena concordância com o raio de Bohr do germânio (24 nm) e são menores que a seção transversal do nanofio no dispositivo. Um valor maior do comprimento de localização poderia ser uma manifestação de uma alteração na natureza ou no tipo dos centros de localização (responsáveis pela desordem) [37].

A condução por *hopping* pode ser causada pela presença de estados localizados e estes, por sua vez, são gerados na interface Ge/GeO₂ desordenada, que pode afetar a

condução de elétrons dentro dos nanofios. De fato, uma pequena desordem na superfície pode dominar as propriedades de uma estrutura conforme seu tamanho é reduzido. Tal desordem produz estados de superfície que também podem agir como armadilhas para as cargas e podem até mesmo induzir níveis não esperados dentro do *gap* [38].

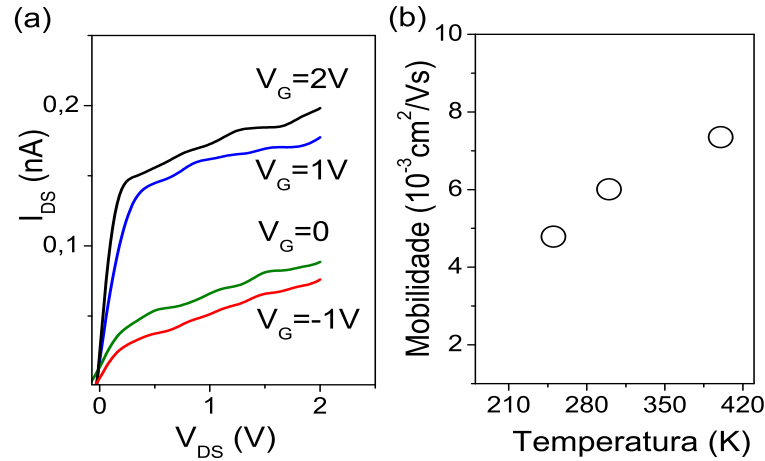


Figura 31: (a) Curvas $I_{DS} - V_{DS}$ a partir das quais foi calculada a mobilidade em função de diferentes temperaturas (b).

Para uma melhor investigação dos efeitos da desordem no transporte, foi utilizada a configuração de transistor na qual foram feitas medidas de corrente no canal (I_{DS}) em função da voltagem aplicada (V_{DS}), variando a voltagem no *gate* (V_G) [Fig. 3.2(a)] e, a partir desses dados, foi possível extrair um parâmetro importante na fabricação de dispositivos: a mobilidade de portadores [Fig. 3.2(b)], por meio do cálculo convencional de transcondutância, usando as eqs. (3.2) e (3.3), com parâmetros $h = 500\text{nm}$, $L = 5\mu$ e $d \sim 100\text{nm}$, fornecendo valores de mobilidade entre 0,01 e 0,003 cm^2/Vs para temperaturas na faixa onde o mecanismo VRH foi observado. Como apontado por outros autores, é surpreendente que nanofios de germânio exibam uma mobilidade tão baixa (também foi observado que a mobilidade aumenta com a temperatura) [39]. Os valores de mobilidade são muito menores que aqueles encontrados no *bulk* de germânio o que é certamente um sinal da condução por *hopping*. Deve ser mencionado que alguns autores [40, 41, 42] também atribuíram a baixa mobilidade a armadilhas de cargas na superfície, o que afeta o cálculo da transcondutância e, assim, a mobilidade.

4.2.2 Dispositivo auto-organizado (tipo B)

Para investigações adicionais, usou-se o dispositivo B. Este dispositivo, na forma que foi desenvolvido, é bastante interessante, pois tem uma grande "área ativa" exposta ao ambiente e, portanto, é mais sensível e possui maior resposta que um dispositivo de um único fio.

Como passo inicial para o estudo de qualquer dispositivo do qual se pretende saber qual é o mecanismo de transporte de corrente realiza-se experimentos para determinar a resistência como função da temperatura. Da mesma maneira que no caso anterior, o dispositivo B mostrou uma dependência da resistência com a temperatura típica de um semicondutor. Tal resultado já era esperado, levando-se em conta que a corrente é determinada pelas características dos nanofios e não do dispositivo empregado. Neste caso específico, a contribuição da geometria empregada na fabricação do dispositivo será, no máximo, de aumentar a resistência total do sistema. Com o ajuste da curva, foi obtido o mesmo resultado anterior no qual a concordância entre as curvas experimental e teórica [Fig. 32(b)] confirma que o processo VRH governa o transporte em toda a faixa de temperatura medida (77 a 400K). O valor determinado para o comprimento de localização foi de 0,61 nm novamente concordando com o resultado anterior.

Dada a maior quantidade de material neste dispositivo, e sabendo-se da presença de estados localizados, foram usados experimentos adicionais de fotocorrente para a investigação das propriedades dos nanofios de germânio. Estes experimentos consistem na medida da corrente fotoexcitada em função do comprimento de onda aplicado sobre a amostra. Como resultado, pode-se investigar a presença destes estados quando excitados pelos comprimentos de onda incidentes. Na Fig. 33 está o resultado que mostra um pico em $\lambda = 592$ nm, correspondente a uma energia de 2,1 eV. Esta energia está distante do valor usual para o *gap* do germânio (0,67 eV) e deve estar relacionada à presença de estados adicionais na banda de condução do germânio causados pela presença de desordem nas amostras, o que leva a uma alteração na distribuição dos níveis das bandas [43].

4.2.3 Dispositivo de filme de nanofios (tipo C)

O dispositivo C, o mais simples de todos, foi obtido diretamente pela deposição de contatos metálicos sobre a camada de nanofios de germânio sintetizada, escolhendo-se regiões dos substratos nas quais as quantidades de óxido foram muito pequenas (determinado por EDS). O objetivo foi investigar mais detalhadamente o efeito da presença de

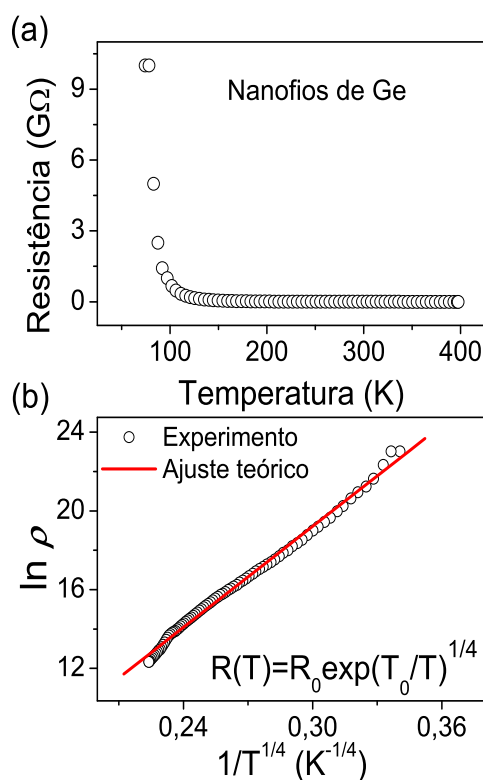


Figura 32: (a) Curva da resistência medida num dispositivo do tipo B em função da temperatura (77 a 400 K). (b) Ajuste para o mecanismo VRH.

desordem superficial que poderia induzir a formação de estados de superfície, que como descrito na seção 2.4, altera a altura de barreira, fator determinante para o funcionamento de um dispositivo.

Novamente, foram realizados experimentos para determinar a característica de transporte deste tipo de dispositivo. Uma curva de resistência em função da temperatura pode ser vista na Fig. 34: observa-se, como esperado, o mecanismo VRH reforçando o fato de que, independentemente do dispositivo, as características observadas são intrínsecas dos nanofios de germânio. Neste caso o comprimento de localização obtido foi de 0,42 nm. Adicionalmente, a observação do mesmo mecanismo em todas as medidas realizadas com comprimentos de localização da mesma ordem, indica que a espessura do óxido não tem grande influência do processo de transporte, ou seja, a interface desordenada $Ge - GeO_2$ origina estados localizados, independentemente da espessura da camada de óxido.

Em seguida, foram feitas medidas de corrente em função da voltagem aplicada em dispositivos com contatos de alumínio, em diferentes temperaturas, como mostrado na Fig. 35. A partir destas medidas, foi calculada a altura de barreira Schottky usando a

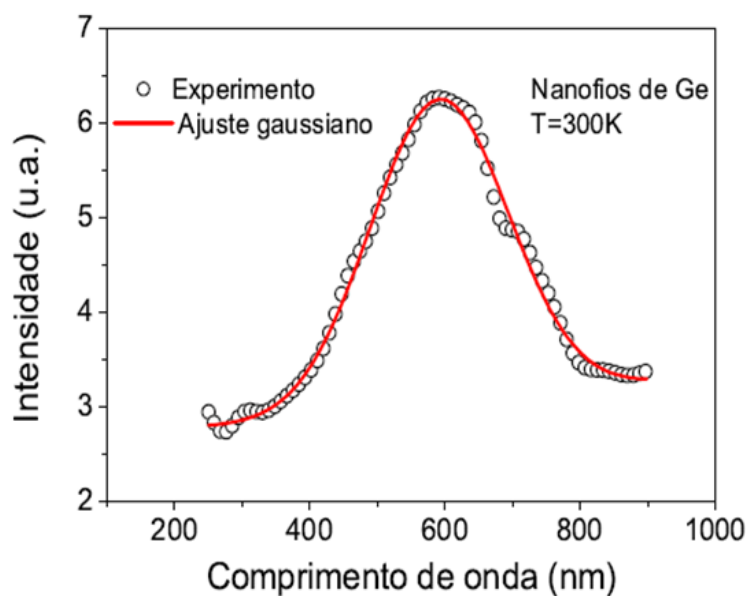


Figura 33: Ajuste gaussiano para a medida de fotocorrente no dispositivo B, mostrando um pico em 592 nm (2,1 eV), distante tanto do gap do Ge (0,67 eV) quanto do GeO₂ (~6 eV).

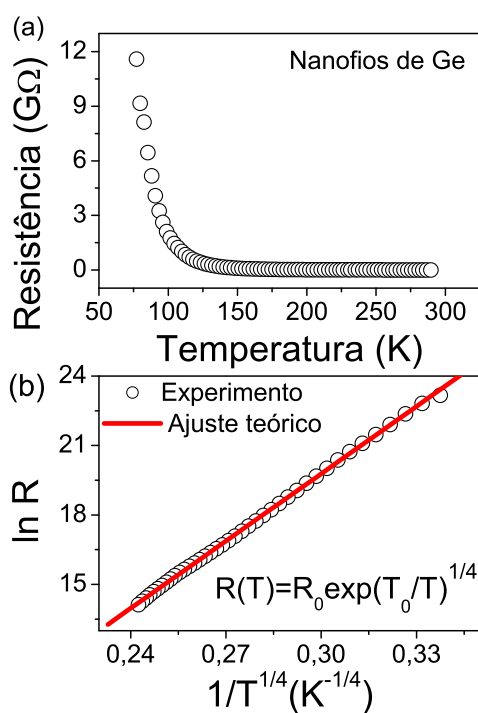


Figura 34: (a) Curva da resistência medida num dispositivo do tipo C em função da temperatura (77 a 400 K). (b) Ajuste para o mecanismo VRH.

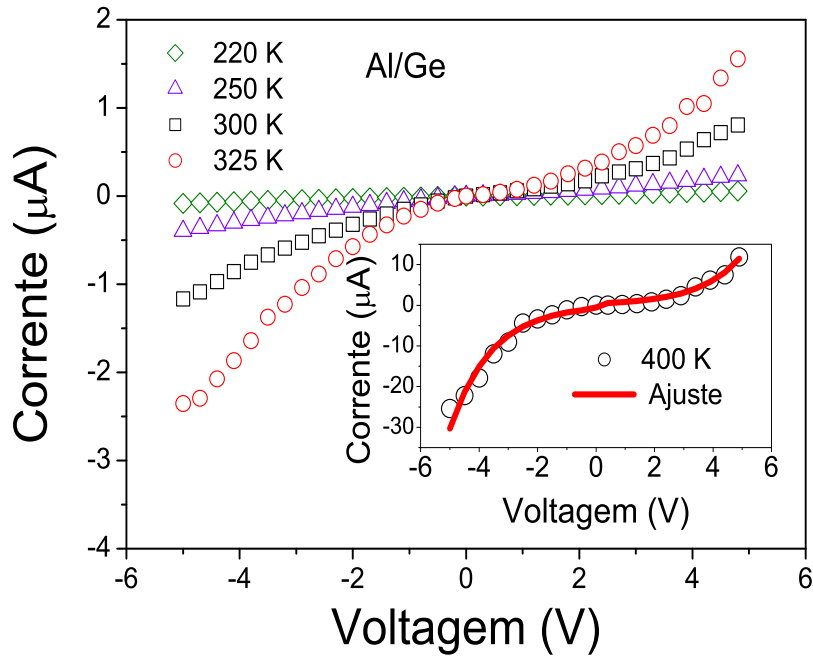


Figura 35: Medidas de corrente em função da voltagem aplicada num dispositivo do tipo C com contatos de alumínio, em diferentes temperaturas. No detalhe está o ajuste da curva em 400 K para o modelo de duas barreiras Schottky.

eq. (2.21) e os valores obtidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores das alturas de barreira Schottky (ϕ_{B1} e ϕ_{B2}) de acordo com a temperatura.

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

Mesmo usando o modelo de duas barreiras Schottky, os valores obtidos para a altura das barreiras estão bem diferentes do esperado na literatura (0,58 eV, em temperatura ambiente [44]). Como já apontado anteriormente, a presença de uma fina camada de óxido na superfície dos nanofios, levando a uma desordem eletrônica, pode ser apontada como uma fonte de localização de cargas. Neste caso, como a localização se processa na superfície do material, os estados localizados são chamados de estados de superfície, como já abordado na seção 2.4. Este tópico é de grande interesse e tem sido explorado por

diversos autores em diferentes tipos de estruturas [40, 45, 46, 47, 48]. Também em nosso laboratório, a formação e os efeitos causados pela presença de estados de superfície estão sendo estudados [49] por meio de simulação computacional tridimensional dos nanofios. Não serão discutidos as particularidades do cálculo envolvido pois este não é o objetivo deste trabalho, mas, de maneira simples, usando a solução da equação de Poisson

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\vec{r}) \nabla \phi] = \rho(\vec{r}) \quad (4.1)$$

onde $\varepsilon(\vec{r})$ é a permissividade elétrica do germânio, $\phi(\vec{r})$ é o potencial elétrico e $\rho(\vec{r})$ é a densidade de cargas na qual foi incluída uma distribuição de estados de superfície (N_{ss}) em todas as superfícies do nanofio (mesmo naquelas nas quais não foi realizado contato elétrico) na forma

$$\rho_{IS}(\vec{r}) = q \frac{N_{SS}}{L_D} \int_S \int d\vec{r}' \exp \left[\frac{-d(\vec{r}, \vec{r}')}{L_D} \right] \left[1 + \exp \left(\frac{E_f - E_D(\vec{r})}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (4.2)$$

sendo L_D é a profundidade de penetração da distribuição de estados de superfície, $-d(\vec{r}, \vec{r}')$ é a distância entre os pontos \vec{r} e \vec{r}' , E_f é o nível de Fermi, E_D é energia dos estados de superfície e a integral é realizada sobre uma superfície xy do nanofio, supondo que a direção de crescimento esteja em z . Assim, pôde-se chegar à alterações na altura de barreira que coincidem com os resultados experimentais aqui obtidos. Na realidade, os resultados computacionais foram usados como um ajuste aos dados experimentais, tendo no próprio valor da densidade de estados de superfície um parâmetro de ajuste. Na Fig. 36, vê-se uma comparação entre as alturas de barreira obtidas com diferentes densidades de estados de superfície na temperatura ambiente em comparação com os valores experimentais obtidos. Dessa comparação, fica claro que a densidade de estados, N_{ss} , está entre 10^{12} e $10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$.

Com este resultado adicional, certamente pode-se afirmar que a presença de uma desordem eletrônica na superfície dos nanofios é a responsável pelos mecanismos de transporte e de formação da barreira de potencial na interface metal semicondutor. Sua ação, entretanto, não pode ser evitada mas, com os dados aqui obtidos, há condições de saber qual a influência desta contribuição para os processos de condução nas amostras. De forma geral, podemos dizer que, mais importante que a presença da camada superficial de óxido, a desordem eletrônica nas interfaces é fundamental para a determinação das propriedades para a determinação das propriedades apresentadas pelos dispositivos com nanofios.

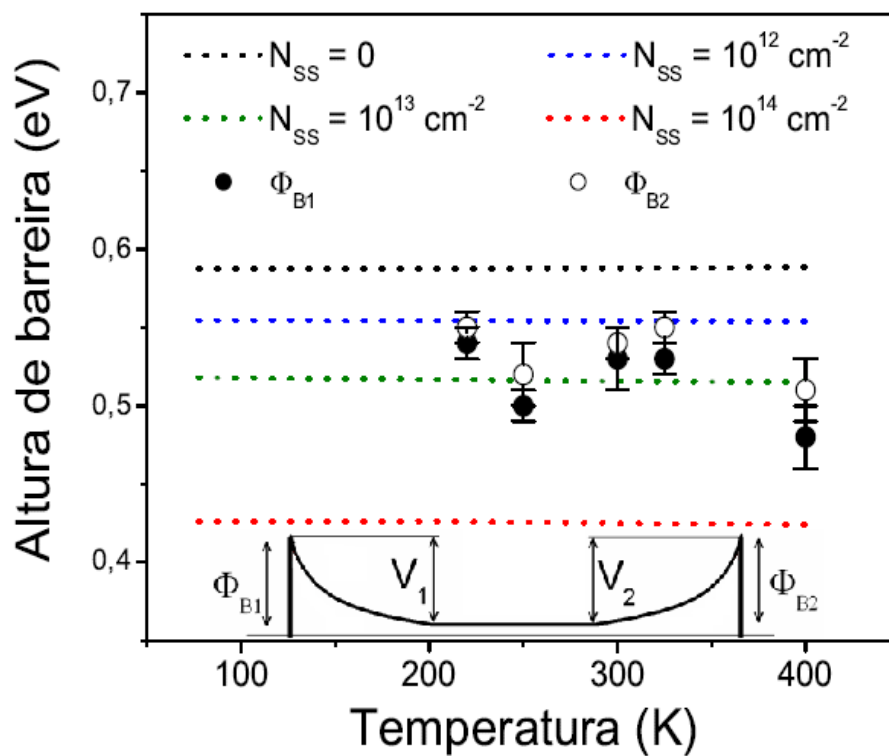


Figura 36: Resultados das alturas de barreira Schottky obtidos por meio de simulação computacional comparados aos os resultados experimentais dados Φ_{B1} e Φ_{B2} , de acordo com o ilustrado no detalhe.

5 *Conclusões e Perspectivas*

Neste trabalho, foram abordados o crescimento de nanofios de germânio pelo método VLS (vapor-líquido-sólido), a fabricação de dispositivos baseados nestes nanofios e o estudo de algumas de suas propriedades eletrônicas.

Para o crescimento dos nanofios de germânio foi utilizado o método VLS, usando como catalisadores do processo, nanopartículas de ouro formadas sobre substratos de silício. Foram obtidos nanofios com diâmetros variando de 20 a 150 nm e comprimentos de até dezenas de micrometros, dependentes do tamanhos das nanopartículas catalisadoras e do tempo de síntese. Entretanto, as análises por DRX e TEM indicaram a presença de óxido nas estruturas, em quantidade considerável, dessa forma, a rota de síntese foi alterada para tentar evitar ao máximo a presença de oxigênio no processo de crescimento. Após a alterações, as análises anteriores foram repetidas: o difratograma de raios-X mostrou uma grande concordância com a estrutura cúbica de germânio com direção preferencial de crescimento no plano (111) e redução significativa da presença de óxido; caracterizações por microscopia eletrônica confirmaram a redução na espessura da camada de óxido.

A partir do desenvolvimento da rota de síntese apresentada, que mostrou-se segura e reproduzível, os principais resultados deste trabalho foram:

a. a fabricação de três tipos diferentes de dispositivos baseados em nanofios de germânio que possibilitaram o estudo das propriedades eletrônicas;

b. dada a presença de desordem, o processo de condução observado foi o transporte via VRH, ou *hopping* de alcance variável, característico de sistemas nos quais a desordem não pode ser desprezada, como no caso de nanoestruturas crescidas a partir de processos auto-organizados, nos quais há presença de defeitos que levam à condução por *hopping*. A caracterização deste processo permitiu o cálculo do comprimento de localização nas amostras (0,4 - 0,6 nm), indicando o caráter tridimensional dos nanofios estudados;

c. dados adicionais obtidos via medidas em dispositivos com configuração de transistores também levaram à confirmação da presença de estados localizados, uma vez que os

valores obtidos da mobilidade são caracteristicamente pequenos e dependentes da temperatura (mais temperatura, mais excitação);

d. alturas de barreira de potencial, para diferentes temperaturas, foram determinadas utilizando o modelo de duas barreiras Schottky, fornecendo resultados diferentes do usual. Novamente, foi possível atribuir tal resultado à influência da desordem presente no sistema. Com o objetivo de complementar esta discussão, foi feita uma comparação entre os valores experimentais para altura de barreira de potencial e os valores obtidos por simulação computacional realizada em nosso grupo, na qual foi levada em conta a presença de estados de superfície.

De uma forma geral, os resultados mostraram que a presença de desordem tem uma influência significativa nas propriedades eletrônicas dos nanofios, determinando tanto o mecanismo de transporte dominante quanto a altura de barreira de potencial nos contatos metal/semicondutor.

Como perspectivas para continuar este trabalho, pode-se propor o crescimento dos nanofios de germânio usando outros catalisadores como, por exemplo, o cobre. Este estudo pode viabilizar o crescimento de nanofios em diferentes temperaturas de acordo com os diagramas de fase binários (catalisador + nanofio); o uso de um catalisador diferente pode também permitir alguma forma de dopagem ocasionada pela incorporação do material catalisador na estrutura do nanofio. Além disso, os nanofios estudados neste trabalho apresentaram uma característica de dopagem do tipo n (não intencional, devida a defeitos). Sendo um material semicondutor, o germânio pode ter suas características alteradas devido à dopagem e, dessa forma, adicionando um dopante no processo de síntese, obtém-se uma dopagem intencional dos nanofios. Outros pontos que merecem estudos mais pormenorizados são a formação da barreira Schottky e as reações na interface. Tais estudos podem ser desenvolvidos usando o modelo de duas barreiras Schottky, já abordado, em diferentes sistemas metal-nanofio.

Referências

- [1] Dayeh, S. A.; Picraux, S. T. *Nano Lett.* 2010, 10, 4032.
- [2] Hu, J.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 435-445.
- [3] Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Appl. Phys. Lett.* 1964, 4, 89-90.
- [4] Wagner, R. S.; Ellis, W. C.; Jackson, K. A.; Arnold, S. M. *J. Appl. Phys.* 1964, 35, 2993-2995.
- [5] Levitt, A. P. *Whisker Technology*. 1. ed. Nova York: Wiley-Interscience (1970).
- [6] Wang, J.; Gudixsen, M. S.; Duan, X.; Cui, Y.; Lieber, C. M. *Science* 2001, 293, 1455-1457.
- [7] Duan, X.; Huang, Y.; Agarwal, R.; Lieber, C. M. *Nature* 2003, 421, 241-245.
- [8] Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y.; Lauhon, L. J.; Kim, K. H.; Lieber, C. M. *Science* 2001, 294, 1313-1317.
- [9] Duan, X.; Huang, Y.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* 2002, 2, 487-490.
- [10] Jin, S.; Whang, D.; McAlpine, M. C.; Friedman, R. S.; Wu, Y.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* 2004, 4, 915-919.
- [11] Huang, J.; Wan, Q. *Sensors* 2009, 9, 9903-9924.
- [12] Zhang, D.; Li, C.; Han, S.; Liu, X.; Tang, T.; Jin, W.; Zhou, C. *Appl. Phys. A* 2003, 77, 163-166.
- [13] Liu, J.; Sun, X.; Camacho-Aguilera, R.; Kimerling, L. C.; Michel, J. *Opt. Lett.* 2010, 35, 679.
- [14] Morales, A. M.; Lieber, C. M. *Science* 1998, 279, 208-211.
- [15] Hayden O.; Greytak, A. B.; Bell, D. C.; *Adv. Mater.* 2005, 17, 701.
- [16] Greytak, A. B.; Lauhon, L. J.; Gudixsen, M. S.; Lieber, C. M. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 21.
- [17] Tutuc, E.; Appenzeller, J.; Reuter, M. C.; Guha, S. *Nano Lett.* 2006, 6, 2070.
- [18] Shockley, W., Bardeen, J.; Brattain, W.H., *Science* 1948, 17, 676-683.
- [19] Ahn, Y. H.; Park, J., *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 162102.
- [20] Cao, G. *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. 1. ed. Londres:Imperial College Press (2004);

-
- [21] Hienola, A. I.; Vehkamäki, H.; Riipinen, I.; Kilmala, M. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2009, 9, 1873-1881;
- [22] Barth, S.; Hernandez-Ramirez, F.; Holmes, J. D.; Romano-Rodriguez, A., *Progress in Materials* 2010, 55, 563-627;
- [23] Wang, D.; Dai, H. *Appl. Phys. A-Mater* 2006, 85, 217.
- [24] Singh, J. *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*. 1. ed. New York: McGraw-Hill (1993)
- [25] Rockett, A. *The Materials Science of Semiconductors*. 1. ed. New York: Springer (2008)
- [26] Bierderman, H. *Plasma Polymer Films*. 1. ed. London: Imperial College Press (2004).
- [27] Sato, T.; Ohashi, K.; Sugai, H.; Sumi, T.; Haruna, K.; Maeta, H.; Matsumoto, N.; Otsuka, H. *Phys. Rev. B* 2000, 61, 12970.
- [28] Mott, N. F. *J. Non-Cryst. Solids* 1968, 1, 1.
- [29] Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 3. ed. New Jersey: John Wiley and Sons (1981)
- [30] Oldham, W.G. ; Milnes, A.G. *Solid-State Electron*. 1964, 7, 153-160.
- [31] Rhoderick, E. H.; *Metal Semiconductor Contacts*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press (1988)
- [32] Nishimura, T.; Kita, K.; Toriumi, A.; *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 123123.
- [33] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7. ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons Inc.(1996)
- [34] Dinger, R.; *Thin Solid Films* 1977, 43, 311.
- [35] Yu, P.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors*. 1. ed. Springer, Berlin: 2010.
- [36] Mott, N. F. *Metal Insulator Transitions*, 2. ed. Taylor and Francis, London: 1990.
- [37] Massarani, B.; Bourgoïn, J. C.; Chrenko, R. M. *Phys. Rev. B* 17 1978, 4, 1758.
- [38] Trani, F.; Causà, M.; Ninno, D.; Cantele, G.; Barone, V. *Phys. Rev. B* 2008, 77, 245410.
- [39] Schricker, A. D.; Joshi, S. V.; Hanrath, T.; Banerjee, S. K.; Korgel, B. A. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 6816.
- [40] Kingston, R. H. *J. Appl. Phys.* 1956, 27, 101 .
- [41] Arnold, E.; Alok, D. *IEEE Trans. Electron Dev.* 2001, 48, 1870.
- [42] Kang, J. S.; Schroder, D. K.; Alvarez, A. R. *Solid-State Electron*. 1989, 32, 679.

-
- [43] Wu, X. C.; Song, W. H.; Zhao, B.; Sun, Y. P.; Du, J. J. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 349, 210.
- [44] Nishimura, T.; Kita, K.; Toriumi, A. *Appl. Phys. Letters* 2007, 91, 123123.
- [45] Zhang, S.; Hemesath, E. R.; Perea, D. E.; Wijaya, E.; Lensch-Falk, J. L.; Lauhon, L. J. *Nano Lett.* 2009, 9, 3268.
- [46] Hanrath, T.; Korgel, B. S. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 5518.
- [47] : Wang, D.; Chang, Y. L.; Wang, Q.; Cao, J. D. B. Farmer, R. G. Gordon e H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11602.
- [48] Leonard, F.; Talin, A. A.; Swartzentruber, B. S.; Picraux, S. T. *Phys. Rev Letts.* 2009, 102, 106805.
- [49] Ricardo de Almeida Simon, comunicação particular