

CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE GERMÂNIO SINTETIZADOS UTILIZANDO COBRE COMO CATALISADOR**Riama Coelho Gouveia^{a,b,*}, Hanay Kamimura^a, Rafael Munhoz^a, Ariano De Giovanni Rodrigues^a, Edson Roberto Leite^c e Adenilson José Chiquito^a**^aDepartamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil^bÁrea de Química e Ciências, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, 14169-263 Sertãozinho – SP, Brasil^cDepartamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 02/12/2014; aceito em 26/03/2015; publicado na web em 19/05/2015

CHARACTERIZATION OF GERMANIUM NANOWIRES SYNTHESIZED USING COPPER AS CATALYST METAL. This paper presents reliable synthesis of germanium nanowires by the vapor-liquid-solid method using copper as an alternative catalyst to gold, the most commonly used metal. The morphological study showed long range single-crystalline germanium nanowires with diamond structure and diameters ranging from 20 nm to 80 nm and lengths in tenths of a micrometer, which was much larger than the cross-section. In an investigation of electronic properties, devices built from a thin film of nanowires were studied and the semiconductor behavior of the samples confirmed, with variable range hopping identified as the main transport mechanism. Additionally, metal-nanowire contact behavior – ohmic or with Schottky barrier – was found to depend on the metal used in the device. Therefore, the possibility of controlling current-voltage behavior combined with the good crystalline quality of the nanowires renders these nanostructures an attractive option for future electronic and optoelectronic applications.

Keywords: semiconductor; nanowires; germanium.

INTRODUÇÃO

Os semicondutores estão presentes nos equipamentos eletrônicos que formam a base do cotidiano contemporâneo: celulares, computadores, monitores. O germânio faz parte dessa história desde o princípio, com a fabricação dos primeiros monocristais de alta pureza e transistores.¹ Em poucas décadas a tecnologia avançou bastante, principalmente em relação à miniaturização dos dispositivos, e atualmente bilhões de transistores compõem os circuitos integrados dos equipamentos.² Para que esse progresso continue são necessárias novas abordagens, como as estruturas de baixa dimensionalidade, em especial a síntese e aplicação de nanofios semicondutores.³

Por algumas de suas características elétricas, o elemento germânio continua despertando o interesse de pesquisadores. O pequeno valor de *gap* de energia direto (0,66 eV) ou indireto (0,8 eV), associado ao alto coeficiente de absorção, permitem boa resposta óptica nos comprimentos de onda da luz visível e infravermelha.^{1,4} A mobilidade de portadores é pelo menos duas vezes maior do que a do tradicional silício, o que o torna ideal para a construção de circuitos de alta velocidade.¹ Da mesma forma, o raio excitônico de Bohr (24,3 nm) é bem maior do que o do silício (4,9 nm), destacando efeitos de quantização.⁵

Nanofios de germânio podem ser sintetizados de várias maneiras. Uma das mais comuns e eficientes é o método vapor-líquido-sólido (VLS).⁵⁻⁷ Nesse processo, vapor de Ge é adsorvido por um metal catalisador em estado líquido e precipita-se compondo o nanofio cristalino. O ouro é o metal mais utilizado para esse tipo de síntese, porém ele pode se difundir através do nanofio criando níveis de energia que aprisionam portadores e afetam as propriedades elétricas.⁸ Recentes pesquisas têm buscado estudar o uso de outros metais catalisadores – Ag, Ni, Mg, etc – em diferentes processos de crescimento, como vapor-sólido-sólido (VSS) e solução-líquido-sólido (SLS).⁹⁻¹³ Geaney *et al.*¹⁴ e Kang *et al.*¹⁵ apresentaram estudos independentes sobre o crescimento de nanofios de germânio pelo método VSS utilizando

substratos ou partículas de cobre como semente, porém com o uso de gases prejudiciais à saúde como fonte de germânio.

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma alternativa para crescimento de nanofios de germânio pelo método VLS, utilizando cobre como catalisador metálico. Os nanofios produzidos são analisados em relação à sua composição, estrutura e cristalinidade. Algumas características elétricas também são investigadas por meio da construção de um dispositivo de filme de nanofios, tanto em relação ao mecanismo de transporte eletrônico quanto sobre o comportamento do contato metal-semicondutor.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Como uma preparação para o processo de crescimento, um filme fino (2 nm) de cobre foi depositado por evaporação térmica em alto vácuo (pressão inferior a 10⁻⁶ mbar) sobre substratos de silício (Silicon Sense, tipo n), Si/SiO₂ (camada de óxido de 500 nm de espessura) e quartzo. Os substratos recobertos pelo filme metálico foram submetidos a tratamento térmico em baixa pressão (inferior a 10⁻³ mbar), durante 30 min, em diferentes temperaturas – 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C – com a finalidade de gerar nanopartículas. As características das nanopartículas, como dimensões e distribuição nos substratos, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM, JEOL JSM 6510), sendo feito tratamento estatístico dos diâmetros com cem exemplares em cada temperatura.

A síntese dos nanofios foi realizada em um forno tubular (Lindberg/Mini Mite). Pó de germânio de alta pureza (Aldrich, maior que 99.999%) foi colocado no centro do forno, que foi aquecido à temperatura de 950 °C. Em cada teste experimental um substrato contendo as nanopartículas foi colocado em posições do forno convenientemente escolhidas com temperatura de 500 °C, 600 °C, 700 °C ou 800 °C. Argônio de alta pureza (White Martins, maior que 99.998 %) foi utilizado para transportar o vapor de germânio do centro do forno até os substratos. Após uma hora de síntese o forno foi desligado e resfriado naturalmente até a temperatura ambiente.

*e-mail: riama@ifsp.edu.br

Os nanofios produzidos tiveram suas dimensões, composição e estrutura cristalina analisados por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, Zeiss Supra 35), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, Tecnai F20G2, FEI), difração de raio-X (Shimadzu, XRD 6100, 40 kV, 30 mA, radiação Cu K α) e espectroscopia Raman. Os experimentos de espalhamento Raman foram realizados num espectrômetro de grade tripla Jobin Yvon T64000 equipado com microscópio, usando como detector uma CCD refrigerada por nitrogênio líquido. A linha de emissão com comprimento de onda de 514,5 nm de um laser de argônio foi usada como fonte de excitação, com sua potência ajustada para um valor inferior a 1 mW, a fim de evitar o aquecimento das amostras. As configurações utilizadas forneceram uma resolução espectral de 1.5 cm⁻¹.

Para as caracterizações elétricas foram construídos dispositivos de filme de nanofios, por meio da deposição de contatos metálicos de titânio (evaporação por feixe de elétrons) ou ouro (evaporação térmica), com 80 nm de espessura, nos substratos de Si/SiO₂ e quartzo nos quais os nanofios cresceram. As medidas de transporte foram realizadas em uma faixa de temperaturas entre 50 K e 300 K utilizando um eletrômetro (Keithley 6517) e um criostato com ciclo fechado de hélio (Janis CCS 400H) com funcionamento em pressão inferior a 10⁻⁶ mbar. Os valores calculados tiveram como base um tratamento estatístico dos dados coletados de, no mínimo, cinco dispositivos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciando pelo estudo das nanopartículas, pode-se afirmar que em todas as temperaturas de tratamento térmico estudadas houve formação das nanoestruturas, com uma distribuição bastante uniforme por todo o substrato, como se vê no exemplo da figura 1a. A análise estatística dos diâmetros das partículas mostrou que, apesar dos diâmetros mínimos medidos (por volta de 30 nm) serem semelhantes em todas as amostras, com o aumento da temperatura há maior variação de tamanho (máximo a 500 °C ~ 80 nm; máximo a 800 °C ~ 140nm), o que leva a um aumento no diâmetro médio e da dispersão, conforme se vê no gráfico da Figura 1b.

Outro fenômeno observado foi a coalescência de duas ou mais nanopartículas que começa a ocorrer no tratamento térmico a partir de 700 °C, como ilustra a imagem inserida na figura 1b. Este fato

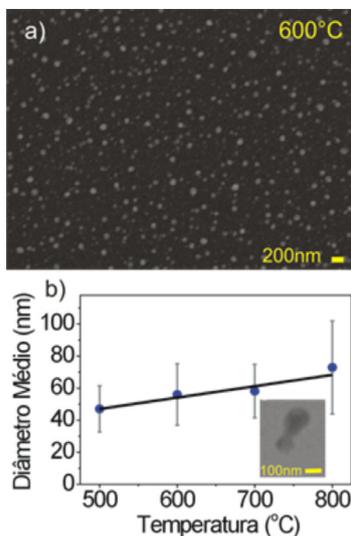


Figura 1. a) imagem por microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas de cobre geradas por tratamento térmico de filme fino (2 nm) de cobre à 600 °C. b) gráfico do diâmetro médio das nanopartículas em função da temperatura de tratamento térmico; a figura inserida ilustra a junção de nanopartículas em tratamento térmico a 800 °C

pode ser explicado pela maior proximidade das temperaturas altas com o ponto de fusão do cobre (1083 °C) reduzido pela baixa pressão do procedimento, o que facilita a movimentação do material sobre o substrato. Desta forma, verificou-se que o tratamento térmico à temperatura de 500 °C produz nanopartículas mais homogêneas e com menores dimensões, portanto, mais adequadas à síntese dos nanofios.

Passando à análise dos nanofios, as imagens obtidas por SEM apresentadas na figura 2 mostraram que apesar de haver alguns poucos nanofios sintetizados à 500 °C e 600 °C um bom resultado em termos da relação diâmetro/ comprimento ($\sim 10^{-3}$) e da densidade de nanofios só ocorre nas sínteses efetivadas em 700 °C e 800 °C. Uma justificativa para esta ocorrência está relacionada à temperatura eutética da liga cobre-germânio, que é de 650 °C.¹ Ainda que os objetos de estudo sejam nanoestruturas, cujo comportamento térmico pode ser alterado devido à relação volume-superfície, confirmou-se que o processo VLS não ocorreu de maneira adequada abaixo desta temperatura.

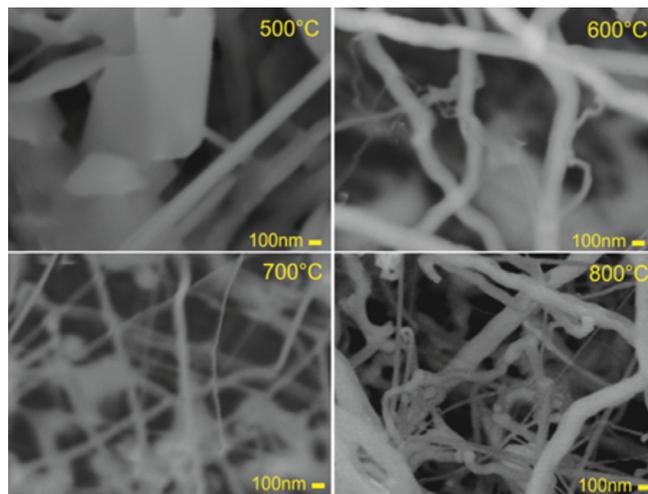


Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura de nanofios de germânio crescidos a partir do cobre, sintetizados em diferentes temperaturas

Em relação à estrutura e composição, a análise por raio-X e espectroscopia Raman dos substratos com nanofios sintetizados em diferentes temperaturas mostraram resultados bastante semelhantes, como pode ser visto nos gráficos da Figura 3. Em todos os casos o padrão de raio-X (Figura 3a) obtido destaca os picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante em concordância com o cartão de difração PDF 4-545.¹⁶ Também apresenta picos relativos ao óxido de germânio em estrutura hexagonal em concordância com o cartão de difração PDF 36-1463¹⁷ e não indica a presença de nenhuma impureza nas amostras. Em concordância com estes resultados, os espectros Raman (Figura 3b) apresentaram um pico intenso centrado em 300 cm⁻¹, atribuído aos fônons ópticos do germânio em estrutura diamante, e um pico de menor intensidade com centro em 443 cm⁻¹ relacionado à vibração A₁ da fase α -quartzo do GeO₂.¹⁸

Tendo em vista que o crescimento ocorreu de forma satisfatória em temperaturas entre 700 °C e 800 °C, produzindo nanofios de germânio cristalino, passou-se à reprodução e melhoria dos procedimentos para uma análise mais acurada das propriedades de nanofios individuais.

O estudo estatístico dos diâmetros dos nanofios, apresentado no histograma inserido na Figura 4a, realizado a partir de imagens geradas por FEGSEM como a da Figura 4a, permitiram verificar o fato de que os nanofios possuem diâmetros compatíveis com o diâmetro das nanoesferas catalisadoras, uma característica do processo de síntese por VLS. De forma mais precisa, os diâmetros dos nanofios variaram de 20 nm a 80 nm, com a grande maioria possuindo diâmetros entre 30 nm e 50 nm. Ainda que os substratos aparentem menor uniformidade

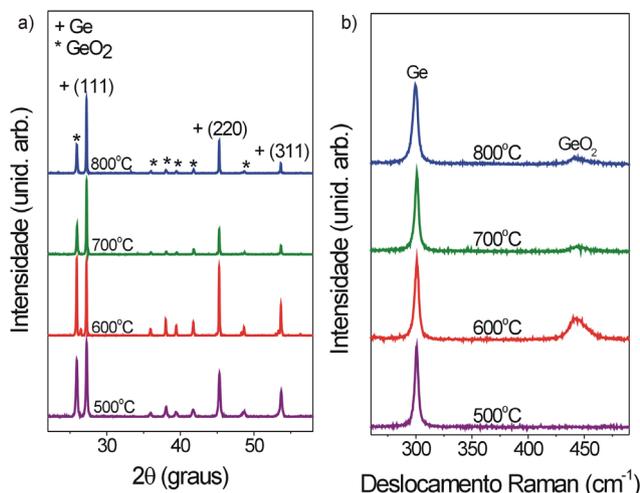


Figura 3. Análises dos substratos contendo nanofios sintetizados em diferentes temperaturas: a) padrões de raio-x apresentando boa concordância com os picos (111), (220) e (311) do germânio em estrutura diamante (cartão PDF 4-545) e GeO_2 em estrutura hexagonal (cartão PDF 36-1463); b) espectro Raman mostrando um pico intenso em 300 cm^{-1} relativo aos fônons ópticos do germânio e um pico menos intenso em 443 cm^{-1} relativo ao GeO_2

que sínteses similares realizadas utilizando ouro como catalisador,⁷ a variação nos diâmetros dos nanofios crescidos com cobre ou ouro é estatisticamente semelhante.

Nas imagens geradas por HRTEM, como a que está reproduzida na Figura 4b, foi possível observar que os nanofios sintetizados a partir do cobre são monocristalinos. A imagem inserida na parte superior da Figura 4b ressalta nanoesferas presentes na extremidade de dois nanofios, o que confirma que a síntese se deu pelo mecanismo VLS. O espaçamento entre os planos, que pode ser obtido a partir da transformada de Fourier (FFT) das imagens dos nanofios (figura inserida na parte inferior de 4b), é de aproximadamente $0,4 \text{ nm}$, sendo compatível com a distância entre os planos (110) do germânio em estrutura diamante com parâmetro de rede de $5,6 \text{ \AA}$.⁴

Um estudo dos espectros Raman tomados de cinco diferentes nanofios individuais, que foram transferidos para um substrato de quartzo para esta análise, forneceu informações mais detalhadas sobre a composição e cristalinidade dos nanofios.

Os espectros Raman dos cinco nanofios, que podem ser observados na Figura 4c, são bastante similares e, além dos picos relativos ao substrato de quartzo, apresentam apenas o pico relativo ao germânio em torno de 300 cm^{-1} . Não é possível notar nenhuma linha espectral que possa ser atribuída ao GeO_2 . Como os espectros foram tomados de cada nanofio individualmente, isso indica que o óxido de germânio detectado nas análises reportadas anteriormente não se encontra nos nanofios, mas em outras estruturas presentes no substrato de crescimento.

Além da análise visual do espectro, análises quantitativas de alterações de formato e posição dos picos Raman podem ser utilizadas como medidas da qualidade cristalina do material. Em materiais com baixa qualidade cristalográfica a ordem estrutural de longo alcance é perdida. Como os fônons propagam-se apenas em direções específicas definidas pelo arranjo dos átomos em uma estrutura cristalina, eles não poderão propagar-se através de regiões microscópicas adjacentes que não apresentarem a mesma periodicidade. Então, as trajetórias dos fônons serão restritas às dimensões das porções do material dentro das quais a invariância translacional é atendida, resultando na localização dos fônons no interior dessas regiões. Quanto mais imperfeições em um dado volume, mais localizados os fônons estarão. Essa redução na incerteza de suas posições corresponde a um aumento da incerteza de seus momentos. Assim, a presença de imperfeições implica

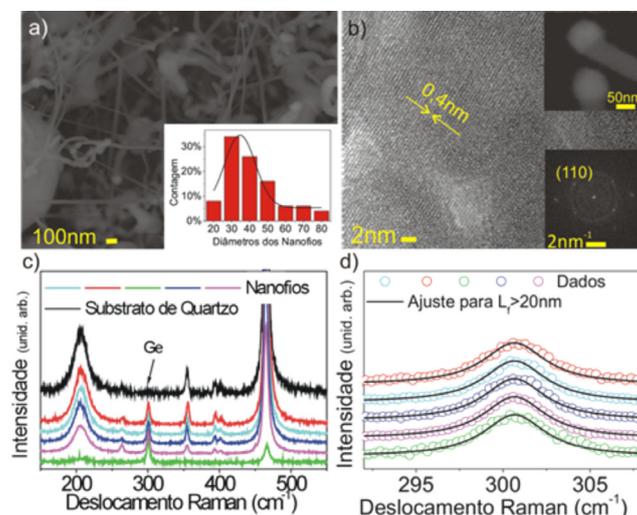


Figura 4. a) Imagem por FEG-SEM de nanofios de germânio sintetizados à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando cobre como catalisador e histograma da distribuição dos diâmetros com amostragem de 50 nanofios. b) Imagem por HRTEM de um nanofio destacando planos cristalinos com distância de $0,4 \text{ nm}$; figura inserida na parte superior mostra nanopartículas na ponta de dois nanofios e imagem inserida na parte inferior apresenta FFT do nanofio. c) espectro Raman de cinco nanofios individuais, juntamente com o espectro Raman do substrato. d) Ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) com o espectro Raman calculado com comprimento de localização de fônons acima de 20 nm (linha) para os cinco nanofios individuais

que fônons com momentos distintos (e distintos números de onda) participam do processo de espalhamento Raman e contribuem para a intensidade total do espectro, resultando em deslocamento do pico e assimetria em sua forma.

Para este estudo foram calculados espectros Raman teóricos na região das vibrações ópticas do germânio, utilizando o modelo de correlação espacial de fônons,¹⁹ considerando diferentes comprimentos de localização de fônons (L_p) e a dispersão de fônons do germânio obtidas por Giannozzi *et al.*²⁰ Para valores de comprimento de localização de fônons acima de 20 nm não foram observados deslocamentos ou assimetrias no pico, de forma que este comprimento pode ser considerado um limite superior para a localização de fônons no germânio que produza algum efeito significativo. Os melhores ajustes do pico em 300 cm^{-1} dos espectros experimentais dos cinco nanofios com as curvas teóricas foram obtidos para $L_p > 20 \text{ nm}$, como pode ser visto na Figura 4d. Isso significa que os nanofios de germânio sintetizados a partir do cobre não possuem localização significativa de fônons, o que corresponde a afirmar que apresentam boa qualidade cristalina.

Tratando da caracterização elétrica, efetivada em dispositivos como o esquematizado na Figura 5a, pode-se afirmar que os dados de resistência em função da temperatura obtidos de todos os dispositivos em teste apresentaram o comportamento semicondutor esperado, com a resistência reduzindo exponencialmente em função da temperatura. As curvas, porém, não se ajustaram ao modelo usual de excitação térmica, sendo necessário investigar qual o mecanismo que determina o transporte eletrônico dos nanofios.

Uma possibilidade para o transporte de cargas em semicondutores é o *Variable Range Hopping* (VRH) primeiramente proposto por Mott.²¹ Neste modelo, elétrons ou buracos de estados de energia localizados, gerados por alguma desordem presente na rede cristalina, “saltam” de um estado localizado para outro. A relação de dependência entre a resistência e o inverso da temperatura no mecanismo VRH é uma exponencial, como no processo de ativação térmica, porém o expoente (p) da temperatura pode assumir os valores $1/(1+d)$ com d

sendo a dimensionalidade do sistema.²² A distância do “salto” (R_{hopping}) varia com a temperatura e pode ser calculada com base na inclinação do ajuste da curva experimental ($R \times T^p$).

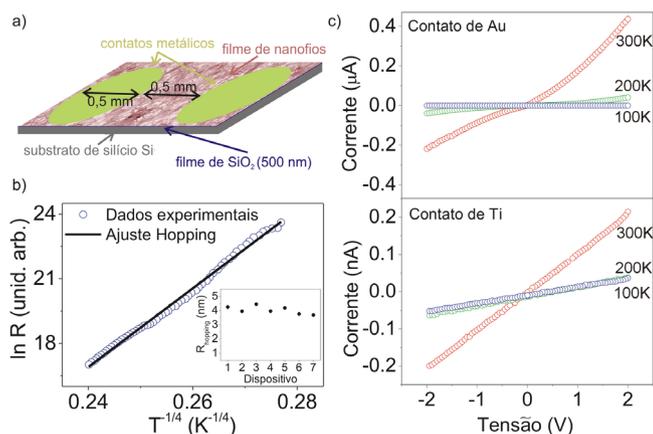


Figura 5. a) representação esquemática do dispositivo construído pela evaporação de contatos metálicos sobre filme de nanofios em substrato de SiO₂ b) exemplo de curva de resistência em função de temperatura com ajuste pelo modelo VRH para dispositivo de nanofios de germânio crescidos a partir do cobre; gráfico dos valores de R_{hopping} obtidos para sete diferentes dispositivos c) curvas de corrente em função de tensão para diferentes temperaturas: acima, dispositivo com contato de ouro; abaixo, dispositivo com contato de titânio

Em uma primeira etapa, verificou-se que os valores de p para todas as amostras aproximaram-se de 1/4, o que significa que os nanofios de germânio sintetizados a partir do cobre comportaram-se como sistemas tridimensionais. Refinando o tratamento dos dados, fixou-se p em 1/4, obtendo boa concordância entre as curvas experimentais e teóricas, como pode ser observado no gráfico da Figura 5b. Com base nas curvas ajustadas foram encontrados valores de R_{hopping} para a temperatura de 300 K em torno de 4 nm para todos os dispositivos, como se verifica no gráfico inserido na Figura 5b. Essa distância de “salto” obtida é, no mínimo, cinco vezes menor que o diâmetro dos nanofios, confirmando o comportamento tridimensional do sistema.

Em relação às curvas de corrente em função da tensão aplicada, dois comportamentos distintos foram observados, dependendo do metal de contato utilizado para construção do dispositivo. Para dispositivos com contato de titânio as curvas encontradas foram lineares, como se observa no gráfico inferior da Figura 5c, em todo o intervalo de temperatura estudado. Já para os dispositivos com contato de ouro as curvas obtidas indicaram a presença de barreiras de contato em todas as temperaturas analisadas, como se verifica no gráfico superior da Figura 5c. Tanto o comportamento ôhmico para o titânio quanto a existência de barreira Schottky para o ouro na interface com o germânio estão de acordo com os dados encontrados na literatura.⁴

Aprofundando o estudo dos dispositivos de nanofios de germânio com contatos de ouro os dados experimentais foram ajustados conforme o modelo Schottky *back-to-back* com base na teoria usual de emissão termiônica.²³ A partir desse ajuste foram obtidos valores de altura de barreira em torno de 0,45 eV para todos os dispositivos, em toda a faixa de temperatura medida. O controle no comportamento de corrente do dispositivo pela escolha do metal utilizado para contato abre a possibilidade para fabricação de diferentes dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos com os nanofios de germânio crescidos a partir do cobre.

CONCLUSÃO

Este artigo apresentou uma nova possibilidade para a síntese de nanofios de germânio pelo método VLS utilizando cobre como metal

catalisador, sem o uso de gases tóxicos ou prejudiciais à saúde. De maneira bastante satisfatória as análises morfológicas mostraram que os nanofios são compostos por germânio monocristalino, apresentando ordem estrutural de longo alcance e boa relação diâmetro/comprimento. O estudo das características eletrônicas confirmou o caráter semiconductor dos nanofios, indicou VRH como principal mecanismo de transporte de cargas elétricas e mostrou a possibilidade de diferentes comportamentos na relação entre tensão e corrente em dispositivos. Assim, os nanofios de germânio sintetizados com cobre podem servir como peças fundamentais na construção de diferentes circuitos eletrônicos.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer às agências de financiamento brasileiras FAPESP (Processo 2013/19692-0) e CNPQ (Processos 302640/2010-0 e 471086/2013-4) pelo apoio a este trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Claeys, C.; Simoen, E.; *Germanium-Based Technologies: from materials to devices*, Elsevier: Oxford, 2007.
2. Orton, J.; *The Story of Semiconductors*, University Press: Oxford, 2004.
3. Hobbs, R. G.; Petkov, N.; Holmes, J. D.; *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1975.
4. Sze, S. M.; *Physics of Semiconductor Devices*, 2th ed., Wiley: New Jersey, 1981.
5. Wu, Y.; Yang, P.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 605.
6. Gu, G.; Burghard, M.; Kim, G. T.; Dusberg, G. S.; Chiu, P. W.; Krstic, V.; Roth, S.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5747.
7. Kamimura, H.; Araujo, L. S.; Berengue, O. M.; Amorim, C. A.; Chiquito, A. J.; *Physica E* **2012**, *44*, 1776.
8. Kim, B. S.; Koo, T. W.; Lee, J. H.; Kim, D. S.; Jung, Y. C.; Hwang, S. W.; Choi, B. L.; Lee, E. K.; Kim, J. M.; Whang, D.; *Nano Lett.* **2009**, *9*, 864.
9. Barth, S.; Boland, J. J.; Holmes, J. D.; *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1550.
10. Biswas, S.; Singha, A.; Morris, M. A.; Holmes, J. D.; *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5654.
11. Lu, X.; Harris, J. T.; Villarreal, J. E.; Chockla, A. M.; Korgel, B. A.; *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2172.
12. Thombare, S. V.; Marshall, A. F.; McIntyre, P. C.; *APL Mater.* **2013**, *1*, 061101.
13. O'Regan, C.; Biswas, S.; Petkov, N.; Holmes, J. D.; *Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 14.
14. Geaney, H.; Dickinson, C.; Barrett, C. A.; Ryan, K. M.; *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4838.
15. Kang, K.; Kim, D. A.; Lee, H. S.; Kim, C. J.; Yang, J. E.; Jo, M. H.; *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4684.
16. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 4-545.
17. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 36-1463.
18. Mernagh, T. P.; Liu, L.; *Phys. Chem. Miner.* **1997**, *24*, 7.
19. Campbell, I. H.; Fauchet, P. M.; *Solid State Commun.* **1986**, *58*, 739.
20. Giannozzi, P.; Gironcoli, S.; Pavone, P.; Baroni, S.; *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 7231.
21. Mott, N. F.; *Conduction in Non-Crystalline materials*, 2th ed., Clarendon Press: Oxford, 1993.
22. Yu, D.; Wang, C.; Brian, L.; Wehrenberg, P. G.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 216802.
23. Chiquito A. J.; Amorim, C. A.; Berengue, O. M.; Araujo, L. S.; Bernardo, E. P.; Leite, E. R.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 7.