



---

**MECANISMOS DE CRESCIMENTO E  
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOFIOS  
DE InGaAs E GaAs.**

---

Nestor Cifuentes Taborda



13 DE SETEMBRO DE 2016  
UFMG

NESTOR CIFUENTES TABORDA

MECANISMOS DE CRESCIMENTO E PROPRIEDADES ELETRICAS DE  
NANOFIOS DE InGaAs e GaAs

Tese de doutoramento apresentada ao programa de pós-graduação do departamento de física do instituto de ciências exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de doutor em física.

**Orientador:** Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez

**Coorientador:** Prof. Dr. Marcus Vinicius Baeta Moreira

**Área de concentração:** Física.

**BELO HORIZONTE**

**2016**

# AGRADECIMENTOS

À orientação do Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez e co-orientação do Prof. Dr. Marcus Vinícius Baeta Moreira pela dedicação e apoio no desenvolvimento deste trabalho sem os quais sua realização seria impossível.

Ao prof. Dr. Geraldo Mathias Ribeiro pela sua paciência, amplas discussões e aportes significativos ao longo das longas sessões no laboratório de transporte elétrico.

Ao prof. Dr. Franklin Massami Matinaga pela sua ampla disposição e paciência ao longo das diferentes etapas da construção deste projeto.

Ao Prof. Dr. Emilson R. Viana Jr. pelo acompanhamento e assessoria na análise e aquisição das diferentes medidas apresentadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Leandro Malard Moreira pelo acompanhamento e assessoria ao longo das diferentes medidas no laboratório de espectroscopia Raman.

À Prof. Dra Maria Ivone da Silva pelo significativo esforço na correção gramatical do português.

Ao técnico de laboratório Fernando Pádua pelo constante apoio no processo de metalização dos nossos dispositivos na sala limpa.

Ao grupo de trabalho do MBE e aos constantes seminários que influíram significativamente no amadurecimento dos conceitos.

À minha esposa, Ana Paula Lage Silva, e filha, Luna Lage Cifuentes, que foram um suporte afetivo e emocional nestes 4 anos da construção deste projeto.

À Shirley e todas as bibliotecárias pelo excelente trabalho à frente da Biblioteca Prof. Manoel Lopes de Siqueira.

Às secretárias da Pós-graduação de física da UFMG.

Ao Centro de Microscopia da UFMG.

Ao Depto. de Física-UFMG, FAPEMIG, CAPES e CNPq.

# SUMÁRIO

INDICE DE FIGURAS .....	5
INDICE DE TABELAS .....	8
ABSTRACT .....	8
RESUMO .....	9
CAPITULO 1 .....	10
PROPRIEDADES DE NANOFIOS DE GaAs.....	10
1.1 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GaAs BULK E NANOFIOS.....	10
1.2 MECANISMOS DE DOPAGEM TIPO-n E TIPO-p EM GaAs BULK. ....	17
1.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE EM GaAs BULK .....	23
1.4 MODELO DE CRESCIMENTO .....	33
1.5 MECANISMOS DE DOPAGEM DE NANOFIOS DE GaAs .....	37
1.6 ESTRUTURA CRISTALINA E POLITIPISMOS NOS NANOFIOS DE GaAs.....	39
1.7 PROPRIEDADES OTICAS DO GaAs BULK: EFEITO RAMAN .....	41
CAPITULO 2 .....	46
TECNICAS EXPERIMENTAIS.....	46
2.1 CRESCIMENTO DOS NANOFIOS DE <i>InGaAs</i> e <i>GaAs</i> POR MBE.....	46
2.2 PREPARAÇÃO DE FET's POR LITOGRAFIA OTICA .....	48
2.3 MEDIÇÃO DO TRANSPORTE ELETRICO COM NANOFIOS .....	50
2.4 MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DOS NANOFIOS COM ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	53
CAPITULO 3 .....	55
ESTUDO MORFOLOGICO E ESTRUTURAL DE NANOFIOS DE <i>InGaAs</i> .....	55
3.1 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE <i>InGaAs</i> POR MBE .....	55
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	62
CAPITULO 4 .....	68
ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Mg .....	68
4.1 ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Mg .....	68
4.1.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE FET's DE NANOFIOS DOPADOS COM Mg .....	68
4.1.2 ANÁLISE DAS CURVAS DE RESISTIVIDADE DOS NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Mg. ....	70
CAPITULO 5 .....	75
ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Si .....	75

5.2 ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Si. ....	75
5.2.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE FET's DE NANOFIOS DOPADOS COM Si.....	75
5.2.2 ANÁLISE DAS CURVAS DE RESISTIVIDADE DE NANOFIOS DOPADOS COM Si .....	83
CAPITULO 6 .....	87
ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Si USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	87
6.1 ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DOPADOS COM Si.....	87
CONCLUSÕES.....	91
ANEXO .....	94
PRODUÇÃO CIENTIFICA .....	94
BIBLIOGRAFIA.....	95

# INDICE DE FIGURAS

Figura 2: Estrutura de Bandas de um cristal unidimensional no esquema de zona (a) estendido, (b) reduzido, (c) repetido e (d) densidade de estados em função da energia. A linha grossa mostra $E(k)$ de elétrons em um potencial periódico, por enquanto a linha fina corresponde a $E(k)$ de elétrons livres. (Davies 1998).....	12
Figura 3: Gap de energia de ligas binarias semicondutoras em função da constante de rede. (Sze e Kwong 2007).....	13
Figura 4: Esquema da rede (a) FCC de GaAs com o conjunto de vetores primitivos ao longo das direções (b) (110), (d) (111) e (c) a primeira zona de Brillouin da rede recíproca. (Y. Yu e Cardona 2010).....	14
Figura 5: Estrutura eletrônica de bandas de GaAs calculadas através da técnica do pseudopotencial (Y. Yu e Cardona 2010).....	15
Figura 6: Defeitos pontuais no GaAs. (a) Vacâncias de Gálio (VGa), defeitos intersticiais (As <sub>i</sub> ), anti-sítios (AsGa) e substitucionais (CAs). (b) Impureza substitutiva de Si no GaAs. (MacCluskey e Haller 2012) .....	18
Figura 7: Níveis de energias de impurezas tipo-p e tipo-n no GaAs. (Sze e Kwong 2007).....	18
Figura 8: Descrição gráfica da concentração de portadores das bandas em função da distribuição de probabilidade de ocupação de Fermi-Dirac no interior do gap de um material semicondutor. Adaptado de (Kim e Jeong 2014).....	20
Figura 9: (a) Concentração de portadores em GaAs(311)A e GaAs(100) em função dos fluxos V/III. A linha pontilhada representa a concentração de impurezas de Si. (b) Diagrama de fases do perfil de dopagem de GaAs (311)A em função da razão V/III e a temperatura de crescimento. (Sakamoto, Hirakawa e Ikoma 1995).....	22
Figura 10: Geometria de ligações das superficiais (a) GaAs(111)A, GaAs(100) e (b) GaAs(111)B. (Lee, et al. 1989).....	22
Figura 11: Nível de Fermi em função da temperatura para várias concentrações de dopagem no GaAs. (Sze e Kwong 2007).....	24
Figura 12: Gráfico de Arrhenius do $\ln(n)$ vs. $1/T$ , para um semicondutor tipo-n.....	25
Figura 13: Gráfico da velocidade de portadores $v$ vs. a intensidade do campo elétrico $E$ para GaAs e Si puros.....	27
Figura 14: Mobilidade de varios semicondutores com perfil de dopagem (a) tipo-n e (b) tipo-p em função da temperatura. (Adachi 2005).....	28
Figura 15: Esquema da condução por saltos (a) no espaço real e no espaço de energias para semicondutores com (b) compensação baixa e (c) compensação alta. Adaptada de (MacCluskey e Haller 2012) .....	30
Figura 16: Esquema do modelo de crescimento VLS: O material na fase vapor que colide e é adsorvido, difunde ao longo do substrato, da superfície lateral, a superfície da nanopartícula, ou evapora, atravessa a interface vapor-líquida aumentando a concentração de soluto no interior da nano-gota. Adaptado de (Ribeiro de Andrade 2010).....	35
Figura 17: Potencial químico das fases envolvidas no crescimento de nanofios e filmes finos em função da temperatura. (Dubrovskii, Sibirev e Harmand, et al. 2008). .....	36
Figura 18: Esquema dos dois mecanismos de dopagem em nanofios através das (a) faces laterais e (b) a superfície da nano gota. (B. Ketterer 2011).....	38
Figura 19: Sequência de empilhamento atômico na estrutura cristalina (a) Blenda de zinco e (b) wurtzita. (c) Esquema da sequência de camadas atômicas (gêmeas) na presença de um defeito (falha de empilhamento) estabelecido pelo plano A. É mostrado nos insertos um	

<i>esquema dos comprimentos das ligações na estrutura Blenda de zinco e Wurtzita. (V. G. Dubrovskii 2014)</i> .....	40
<i>Figura 20:(a) Esquema atômico da heteroestrutura WZ/BZ/WZ ao longo do nanofio de GaAs e (b) da estrutura de alinhamento de bandas, ilustrando possíveis transições entre dois estados fundamentais. (V. G. Dubrovskii 2014)</i> .....	41
<i>Figura 21: Modos normais <math>L-, L+</math> de plasmons no caso de portadores de carga com mobilidade alta (linha contínua preta) e modos normais do acoplamento fonon-plasmon no caso de portadores de carga com mobilidade baixa (linha descontínua vermelha). (J., et al. 2014)</i> .....	45
<i>Figura 22: Esquema do interior da câmara de crescimento. (Yu e Cardona 2010).</i> .....	46
<i>Figura 23: Processo de fabricação de um NWFET na geometria Back-gate: (a) deposição do fotoresiste, (b) Desenho litográfico (c) Metalização, (d) Estágio final do dispositivo</i> .....	49
<i>Figura 24: Infraestrutura do laboratório de medidas elétricas do Departamento de Física da UFMG e configuração das medidas elétricas em Nano FET's.</i> .....	50
<i>Figura 25: Esquema de um nano-FET baseado em nanofios de GaAs, na geometria back-gate.</i> .....	51
<i>Figura 26: (a) Esquema das interfaces, (b) diagramas de bandas de energia de um MOS (Metal-óxido-semicondutor) e (c) modos de condução de um canal tipo-p. (Sze e Kwong 2007)</i> .....	52
<i>Figura 27: (a) Curva <math>ISD - VSD</math> ideal de um NWFET e (b) Curva de transferência correspondente ao canal de condução tipo-n</i> .....	53
<i>Figura 28: Esquema da montagem experimental, convencional, para espectroscopia Raman de transmissão.</i> .....	54
<i>Figura 29: (a) Deposição de nano partículas de ouro usando a técnica drop coating. Aparência do substrato depois do crescimento dos (b) nanofios e do (c) filme fino de referência crescido em um substrato não ativado. (Ribeiro de Andrade 2010).</i> .....	55
<i>Figura 30: Nanofios de <math>In_{0,2}Ga_{0,8}As</math> (BH0911) crescidos sobre <math>GaAs(111)B</math>. No detalhe, vemos uma imagem, mostrando a seção transversal hexagonal dos nanofios.</i> .....	57
<i>Figura 31: Fotos SEM de nanofios de <math>In_xGa_{1-x}As</math> sobre substratos de <math>GaAs(111)B</math> com fração molar de In de (a) <math>x=0,2</math> (b) <math>x=0,15</math> (c) <math>x=0,1</math> (d) <math>x=0,05</math>.</i> .....	58
<i>Figura 32: Fotos SEM de nanofios de <math>In_xGa_{1-x}As</math> sobre substratos de <math>InAs(111)B</math> com fração molar de In de (a) <math>x=0,2</math> (b) <math>x=0,15</math> (c) <math>x=0,1</math> (d) <math>x=0,05</math>.</i> .....	58
<i>Figura 33: Valores médios do (a) Diâmetro e (b) comprimento dos nanofios de <math>InGaAs</math> em função da fração molar de InAs, crescidos sobre substratos de <math>GaAs(111)B</math> e <math>InAs(111)B</math>.</i> .....	59
<i>Figura 34: Ajuste dos dados experimentais da dependência do comprimento com o raio usando o modelo de Dubrovskii (Dubrovskii, Cirlin e Ustinov 2009)</i> .....	60
<i>Figura 35: Ajuste dos dados experimentais da dependência do comprimento com o raio usando o modelo de Dubrovskii (Dubrovskii, Cirlin e Ustinov 2009)</i> .....	61
<i>Figura 36: Interferência construtiva de dois feixes de luz sobre uma superfície plana de acordo com a lei de Bragg.</i> .....	62
<i>Figura 37: Padrões de difração das amostras de nanofios (Linha vermelha) e filmes finos de referência (Linha preta) de <math>InGaAs</math> crescidos sobre substrato de InAs.</i> .....	63
<i>Figura 38: Padrões de difração das amostras de nanofios (Linha vermelha) e de filmes finos de referência (Linha preta) de <math>InGaAs</math> crescidos sobre substrato de <math>GaAs(111)B</math>.</i> .....	65
<i>Figura 40: a) Curvas <math>IDS - VDS</math> de um nanofio de GaAs a temperaturas de 5 K, 300 K and 400 K. O inserto da figura mostra a mudança na resistência a uma temperatura de 5 K conforme a distância entre os contatos aumenta de <math>2 \mu m</math> a <math>6 \mu m</math>. b) Curvas <math>IDS - VDS</math> a uma temperatura de 305 K.</i> .....	69
<i>Figura 41: Imagem de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de (a) um nanofio de GaAs dopado com Mg.(b) Padrão de difração de área selecionada (SAED) mostrando a</i>	

superposição de três segmentos cristalinos com orientação específica: um segmento blenda de zinco GaAs[0-11], segmento Wurtzita GaAs[1-210] e um segmento blenda de zinco GaAs[01-1]. A direção de crescimento corresponde a <111> no caso de GaAs blenda de zinco e a <0001> no caso de GaAs wurtzita. (c) Imagem microscópica por transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) das três regiões cristalográficas. No inserto é mostrado a transformada rápida de Fourier (FFT) associada às três regiões. ....	70
Figura 42: Resistividade do nanofio (cor vermelha) e filme fino (cor azul) de GaAs tipo-p dopado com magnésio em função da temperatura. ....	71
Figura 43: Gráfico de Arrhenius de $\rho T - 1/2$ vs. $T - 1/4$ ilustrando a região onde o mecanismo VRH-Mott é dominante. No inserto é mostrado um gráfico de Arrhenius de $\rho$ vs. $1/T$ com uma energia de ativação de $EA = 9$ meV. ....	72
Figura 44: Gráfico de Arrhenius de $\rho T - 1$ vs. $T - 1/2$ mostrando a região onde o mecanismo VRH-ES é dominante. ....	73
Figura 45: Foto de TEM do crescimento BH1109-2 correspondente a um nanofio de GaAs dopado com Silício. ....	75
Figura 46: Curva de corrente versus voltagem entre fonte e dreno em função da voltagem gate a temperatura ambiente, na amostra BH11093. No inserto é mostrado uma imagem do dispositivo nanoFET com um nanofio de raio $R = 229$ nm. ....	76
Figura 47: Medidas $I_{ds}(V_{ds})$ para $V_g = 0$ V em função da temperatura. No inserto é mostrado uma foto ótica do dispositivo nanoFET estudado. ....	77
Figura 48: Curva de Corrente IDS em função da voltagem VG a uma temperatura $T=300$ K e voltagem fonte-dreno $V_{DS} = 500$ mV, na amostra N4_BH1109-2. O nanofio possui um raio de 210 nm e o canal de condução correspondente do Nano FET é 1,25 $\mu$ m de comprimento. No inserto é mostrado uma imagem SEM dos contatos (LM) usados ao longo das medidas. ....	77
Figura 49: Curvas de transferência IDS – VGS da amostra N7-BH11092 em função da temperatura. No inserto é mostrado uma foto SEM do Nano FET com raio e comprimento do canal de condução de 102nm e 950nm, respectivamente. ....	79
Figura 50: Gráfico da mobilidade de buracos em função da temperatura na amostra N7_BH11092. No eixo da direita é mostrado um gráfico da concentração de buracos em função da temperatura. ....	79
Figura 51: Curvas de corrente vs voltagem fonte-dreno em função da temperatura da amostra N6_BH111223. ....	81
Figura 52: Curva de transferência IDS – VGS da amostra N6_BH11123 a uma temperatura de $T = 295$ K. No inserto é mostrado uma foto SEM do canal de condução e dos contatos metálicos do dispositivo NWFET cujo raio e comprimento do canal é de aproximadamente $R = 65$ nm e $L \approx 1,35$ $\mu$ m, respectivamente. ....	82
Figura 53: Curvas de resistividade dos dois conjuntos de nanofios (BH11109 e BH1112) de GaAs dopados com Silício estudados neste trabalho. ....	84
Figura 54: Ajuste das curvas de resistividade em função da temperatura usando o modelo de condução de quatro bandas. ....	85
Figura 55: Diagrama de vetores da conservação de momento, no interior do nanofio, na geometria de transmissão e retro espalhamento. $\mathbf{k}_i$ e $\mathbf{k}_S$ correspondem ao vetor de onda incidente e espalhado, representado ao longo da seção da transversal do nanofio. ....	87
Figura 56: Resultados experimentais das medidas Raman feitas sobre nanofios de GaAs dopados com Silício pertencentes aos crescimentos (a) BH1112 com uma concentração de dopagem teórica de $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ e (b) BH1109 com uma concentração de dopagem menor de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , a temperatura ambiente, usando um laser de 632nm de comprimento de onda. (c) Resultados dos ajustes feitos sobre os dois conjuntos de crescimentos. A polarização da luz laser incidente foi escolhido perpendicular ao eixo do nanofio e a polarização da luz laser espalhada não foi analisada. ....	88

# INDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Massas efetivas de elétrons e buracos da estrutura cristalina BZ e massas efetivas de buracos da estrutura Wurtzita. (Adachi 2005) .....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 2: Parâmetros de estrutura de Bandas de GaAs. (Vurgaftman e Meyer 2001) .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3: Parâmetros de crescimento das amostras estudadas .....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 4: Resultados experimentais obtidos do ajuste usado no estudo do crescimento de nanofios de InGaAs sobre substratos de GaAs(111)B e InAs. ....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 5: Resultados experimentais dos valores correspondes do parâmetro de rede e composição química de nanofios e filmes finos de InGaAs crescidos sobre substrato de InAs. ....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 6: Resultados experimentais dos valores correspondes do parâmetro de rede e composição química de nanofios e filme fino de InGaAs crescidos sobre substrato de GaAs. ....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 7: Resultados da composição química dos nanofios e filmes finos de InGaAs crescidos sobre substratos de GaAs(111)B e InAs111B. ....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 8: Resultados experimentais das medidas de propriedades elétricas e transporte obtidas das curvas de transferência "gate" em nanofios de GaAs dopados com Mg. ....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 9: Resultados experimentais dos diferentes parâmetros obtidos através da análise da resistividade em função da temperatura. ....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 10: Resultados experimentais da mobilidade e concentração de buracos em função da temperatura da amostra N4_BH1109-2. ....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 11: Resultados experimentais da mobilidade e concentração de portadores em função da temperatura, na amostra N6_BH11123. ....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 12: Resultados experimentais dos principais parâmetros associados as propriedades elétricas das amostras analisadas neste trabalho. ....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 13: Resultados experimentais das propriedades elétricas de nanofios de GaAs dopados com silício através da espectroscopia Raman. ....</i>	<i>90</i>

## ABSTRACT

This work presents the experimental and theoretical results obtained from the analysis of the growth of nanowires ternary alloy *InGaAs*, with mole fractions of 5, 10, 15 and 20 % of *InAs* and characterization of properties electrical nanowires p-type GaAs doped with magnesium and silicon.

The work is divided into six chapters. In chapter 1 we will do a little review of the electronic properties, mechanisms of doping p-type and n-type, Raman scattering and growth mechanisms of the nanowires used in this work. Chapter 2 will discuss also briefly the experimental techniques used for the growth and characterization of nanowires. The Chapter 3 deals with the morphological characterization and structural properties of nanowires *InGaAs*. The chapter 4 is dedicated to electrical characterization of nanowires of GaAs doped with Mg. Chapter 4 will show the main results of the electrical characterization of nanowires of GaAs doped with Si. The Chapter 6 is devoted to the study of doping with Si nanowires via the Raman spectroscopy in transmission geometry.

The nanowires were grown by molecular beam epitaxy technique (MBE) on GaAs (111) B, *InAs* (111)B and Si(111) substrates using nano-colloidal particles of gold (Au) as catalysts. All morphological data, chemical composition, crystal structure and electrical properties of the nanowires were obtained using the scanning electron microscopy techniques (SEM), Raman spectroscopy, diffraction X-ray, resistivity measurements, and temperature dependence of current-voltage curves. Through SEM it was possible to establish the radius dependence of the nanowire growth rate, and thus, understanding the growth mechanisms of the nanowires. Measurements of X-ray allowed to analyze the chemical composition of each sample. The analysis of the dependence of the electrical properties with temperature shows that the high temperature region (above room temperature), the electron transport is limited to the driving of free holes in the valence band, however in the region of low temperature driving is determined by hops between impurities in the energy region of the semiconductor forbidden. Three driving mechanisms heels have been identified and studied.

With the purpose of comparing and understanding the amphoteric nature of silicon in the doped GaAs nanowires were made measurements of the concentration and mobility using the technique Raman spectroscopic transmission, and the results of analysis are shown in the end section of work.

## RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados experimentais e teóricos obtidos da análise do crescimento de nanofios de ligas ternárias de  $In_xGa_{1-x}As$ , com frações molares de 5, 10, 15 e 20 % de  $InAs$  e da caracterização das propriedades elétricas de nanofios tipo-p de  $GaAs$  dopados com magnésio e Silício.

O trabalho é dividido em 6 capítulos. No capítulo 1 faremos uma pequena revisão das propriedades eletrônicas, os mecanismos de dopagem tipo-p e tipo-n, espalhamento Raman e os mecanismos de crescimento dos nanofios utilizados neste trabalho. No capítulo 2 abordaremos, também, brevemente as técnicas experimentais utilizadas para o crescimento e caracterização dos nanofios. O capítulo 3 trata da caracterização morfológicas e propriedades estruturais dos nanofios de  $InGaAs$ . O capítulo 4 está dedicado a caracterização elétrica de nanofios de  $GaAs$  dopados com  $Mg$ . No capítulo 4 será mostrado os principais resultados da caracterização elétrica de nanofios de  $GaAs$  dopados com  $Si$ . O capítulo 6 está dedicado ao estudo da dopagem com  $Si$  dos nanofios via espectroscopia Raman na geometria de transmissão.

Os nanofios foram crescidos através da técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE) sobre substratos de  $GaAs(111)B$ ,  $InAs(111)B$  e  $Si(111)$  usando nano partículas coloidais de ouro ( $Au$ ) como catalisadores. Todos os dados da morfologia, composição química, estrutura cristalina e propriedades elétricas dos nanofios foram obtidos usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura ( $SEM$ ), espectroscopia Raman, difração de raios-X, medidas de resistividade e curvas de corrente-voltagem em função da temperatura. Através de  $SEM$  foi possível estabelecer a dependência da taxa de crescimento dos nanofios com as variações do seu diâmetro, e com isso, compreender os mecanismos de crescimento dos nanofios. As medidas de raios-X permitiram analisar a composição química de cada uma das amostras. A análise da dependência das propriedades elétricas com a temperatura mostra que na região de altas temperaturas (acima da temperatura ambiente) o transporte eletrônico está limitado à condução de buracos livres na banda de valência, porém na região de temperaturas baixas a condução está determinada por saltos entre impurezas na região de energia proibida do semiconductor. Três mecanismos de condução por saltos foram identificados e estudados.

Com o intuito de comparar e entender a natureza anfóteras da dopagem com silício nos nanofios de  $GaAs$  foram feitas medições da concentração e mobilidade usando a técnica espectroscopia Raman de transmissão, cujos resultados e análise são mostrados no capítulo final do trabalho.

# CAPITULO 1

## PROPRIEDADES DE NANOFIOS DE GaAs

### 1.1 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GaAs BULK E NANOFIOS.

Nesta seção vamos descrever o comportamento de um elétron em um cristal. Será mostrado que a energia de um elétron em uma rede periódica só pode ser escrita em termos de valores discretos e, a partir deste conceito, será introduzido o conceito de bandas, fundamental no estudo das propriedades elétricas e de transporte de materiais semicondutores como é o caso de GaAs dopado com Mg e Si.

O conhecimento da estrutura de bandas do semicondutor nos leva ao entendimento das diferentes propriedades do material em resposta a ação de um campo externo, abrindo um amplo leque de possibilidades na construção de diferentes dispositivos ótico-eletrônicos cujo objetivo é atender o aumento gradativo da demanda de soluções práticas no nosso mercado de tecnologias.

Em geral, um sólido possui faixas de energia ou *gap*, no espectro de excitação eletrônica, que excluem a existência de estados discretos. Metais ou semi metais possuem um *gap* com um valor próximo de 0 eV (Kittel 2005), isolantes possuem um *gap* superior a 4 eV (Ashcroft e Mermin 1976) e os semicondutores possuem um *gap* na faixa de 0 – 4 eV (Y. Yu e Cardona 2010).

O valor limítrofe da resistividade entre os diferentes materiais não está exatamente definido, porém existem faixas de valores que certamente distinguem um material do outro; os semicondutores têm uma resistividade na faixa de valores  $10^9 - 10^{-3}$  ohm·cm (Cohen 1989), materiais isolantes possuem resistividade acima de  $10^9$  ohm·cm (Seeger 2004), semicondutores dopados e semi metais possuem um valor inferior a  $10^{-3}$  ohm·cm (Cohen 1989).

O estudo das propriedades dos elétrons, em um sólido que contém  $10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>, é inicialmente um problema de alta complexidade que precisa ser abordado a partir de um conjunto de simplificações ou aproximações.

A primeira aproximação (método do pseudo potencial) consiste na classificação dos elétrons em dois grupos: elétrons de valência e elétrons de caroço. Os elétrons de valência possuem uma energia maior, estão localizados em orbitais semipreenchidos e atuam ativamente nas ligações atômicas. Elétrons de caroço, com energia menor, ficam profundos nos orbitais mais internos e, portanto, são pouco afetados por ligações químicas

e outras formas de perturbação; o seu efeito é basicamente criar um potencial eletrostático que termina amortecendo ou blindando o potencial iônico sobre os elétrons de valência.

Na aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática (Yu e Cardona 2010), considera-se os íons em repouso em relação aos elétrons por terem uma variação na posição a uma frequência de excitação,  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , várias ordens de grandeza menor que a frequência dos elétrons,  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ , assim pode-se considerar o termo de energia cinética nuclear desprezível em comparação com o termo de energia cinética eletrônica e os termos de interação coulombiana no hamiltoniano do sistema.

Na aproximação de campo médio todos os elétrons estão submetidos a ação do mesmo potencial  $W(r)$ .

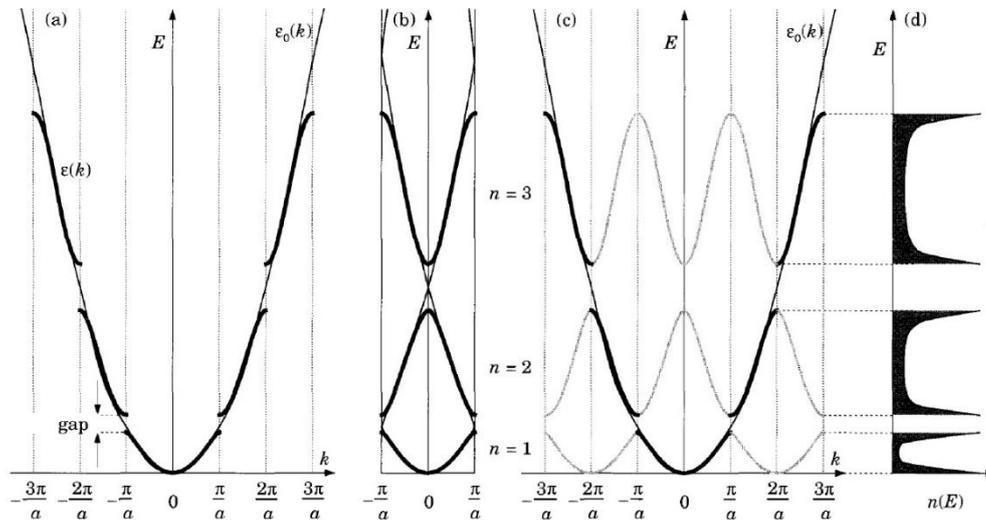
Desta maneira o hamiltoniano de interação de muitos corpos pode ser escrito como a soma de três termos  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ions} + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{e-ion}$  (Yu e Cardona 2010), onde  $\mathcal{H}_{ions}$  descreve o movimento iônico (fônons) sob a influência do potencial eletrônico adiabático e dos íons restantes,  $\mathcal{H}_e$  o hamiltoniano de interação entre elétrons considerando os íons em repouso e, finalmente, o hamiltoniano  $\mathcal{H}_{e-ion}$  de interação elétron-íon descreve mudanças na energia eletrônica como resultado dos deslocamentos dos íons das suas posições de equilíbrio, comumente conhecido como hamiltoniano de interação fônon-elétron.

Nesta primeira parte estaremos principalmente interessados em estudar o espectro de energia e estrutura de estados que envolvem somente o hamiltoniano eletrônico,  $\mathcal{H}_e$ .

Tendo sempre presente que uma rede cristalina está constituída pelo arranjo periódico de átomos, podemos considerar cada átomo, em uma primeira aproximação, como um poço de potencial. Se consideramos um arranjo de átomos simetricamente posicionados afastados um do outro, ou seja, uma rede de poços de potencial independentes, cada um deles terá uma série de níveis discretos de energia; conforme a distância interatômica diminui os poços acoplam-se e trazem como resultado a criação de regiões energéticas de níveis discretos muito próximos ou bandas de energia, separadas pelo *gap* eletrônico.

Em uma dimensão, a existência de um potencial periódico implica  $V(x) = V(x + a)$ , onde  $a$  é o valor da constante de rede, o tamanho de cada célula unitária do cristal. Sabemos que no caso de um sistema infinito de um gás de partículas não interagentes (livres) a densidade da probabilidade de encontrar uma partícula em uma posição qualquer é constante  $|\psi_k|^2 = 1$ , não existe uma posição privilegiada a ser ocupada pelo portador de carga em uma região de potencial constante. Quando existe um potencial periódico em uma região limitada do espaço as condições mudam significativamente; certamente a densidade de probabilidade herda dita periodicidade  $|\psi_{nk}(x + a)|^2 = |\psi_{nk}(x)|^2$ . A raiz disto a função de onda assume a forma  $\psi_{nk}(x) = u_{nk}(x)\exp(ikx)$ , onde  $u_k(x) = u_k(x + a)$  possui a periodicidade da rede, com  $n, k$  sendo o índice da banda e momento cristalino, respectivamente; este resultado é bem conhecido como o teorema de Bloch (Kittel 2005). A simetria translacional que possui o cristal também impõe a sua periodicidade no espectro de energias  $E_n(k + G_n) = E_n(k)$ , onde  $k$  pertence ao conjunto de valores na faixa  $|k| < \pi/a$  conhecida como primeira zona de Brillouin e

$G_n = 2\pi n/a$ . A abordagem no esquema de zona reduzida reduz o estudo das bandas de energia à primeira zona de Brillouin  $-\pi/a < k < \pi/a$ , como pode ser visto da **FIGURA 1 (b)**.

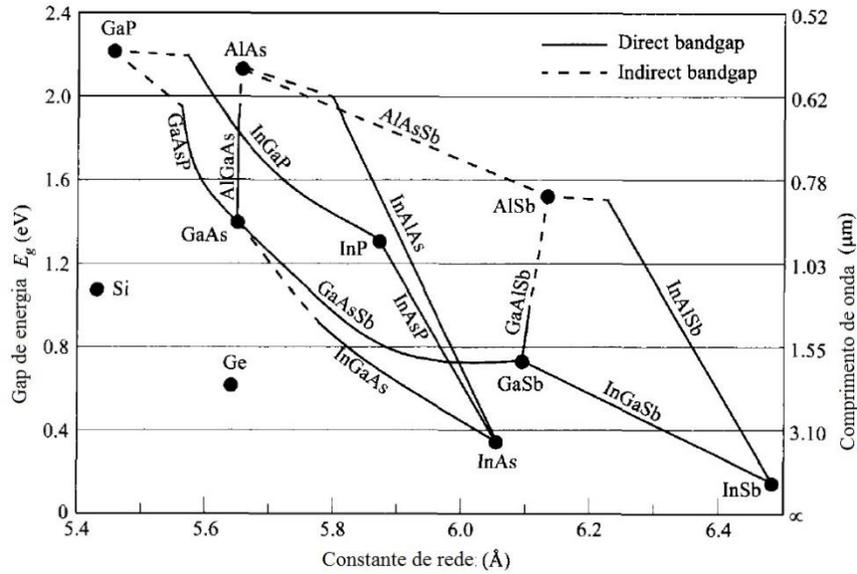


**FIGURA 1:** Estrutura de Bandas de um cristal unidimensional no esquema de zona (a) estendido, (b) reduzido, (c) repetido e (d) densidade de estados em função da energia. A linha grossa mostra  $E(k)$  de elétrons em um potencial periódico, por enquanto a linha fina corresponde a  $E(k)$  de elétrons livres. (Davies 1998)

Na região próxima ao centro da primeira zona de Brillouin a banda representa o espectro de energias de elétrons livres (com massa efetiva  $m^*$ ), por enquanto na região limite,  $k = \frac{1}{2}G_n$ , a forma analítica da energia  $E(k)$  das duas bandas (topo e fundo) é aproximadamente uma função quase constante. A região entre as duas bandas corresponde ao *gap* de energia. O *gap* de alguns materiais semicondutores em função da constante de rede é mostrado na **FIGURA 2**. Dita característica é uma propriedade intrínseca dos sistemas periódicos.

Os resultados obtidos em uma dimensão podem ser facilmente levados ao estudo de sistemas em três dimensões. As simetrias do cristal são estudadas em termos de um conjunto de vetores primitivos de rede  $a_1, a_2, a_3$ . Podemos imaginar que o cristal está formado pela disposição de átomos em posições bem determinadas por estes vetores primitivos e pelas suas combinações lineares.

Materiais semicondutores elementares como o Si e Germânio (Ge) tem uma estrutura cristalina de diamante. Um cristal de diamante possui átomos nos cantos e faces de um cubo, cuja disposição geométrica é bem conhecida como cubica de faces centralizada (FCC), onde cada átomo tem associado um segundo átomo deslocado uma distância  $(a/4, a/4, a/4)$  ao longo das diagonais principais (MacCluskey e Haller 2012).



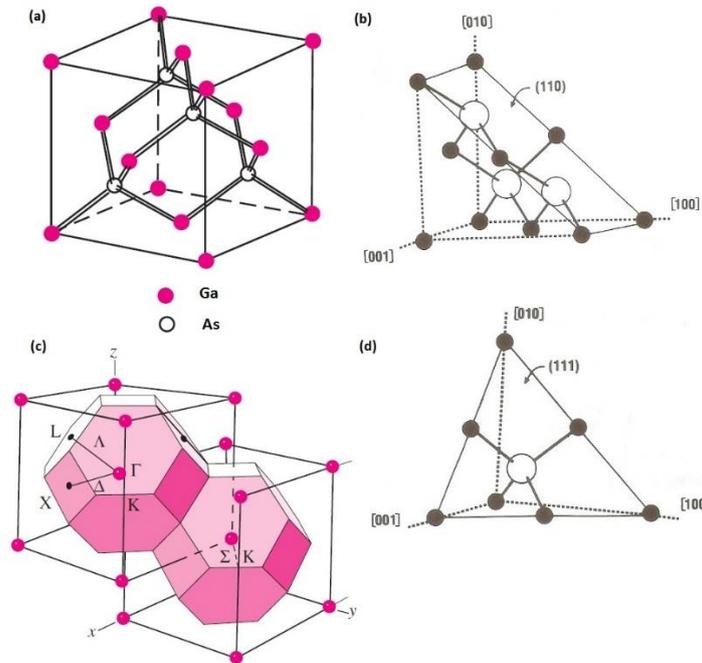
**FIGURA 2:** Gap de energia de ligas binárias semicondutoras em função da constante de rede. (Sze e Kwong 2007).

Arseneto de gálio (GaAs) tem uma estrutura Blenda de zinco (BZ) cuja distribuição atômica é a mesma da estrutura do diamante, porém com dois átomos diferentes em cada ponto de rede (MacCluskey e Haller 2012). Os dois átomos estão simetricamente localizados nas posições  $Ga: (0,0,0); (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0); (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}); (0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$   $As: (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}); (\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4}); (\frac{3a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{3a}{4}); (\frac{a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4})$ . O comprimento da célula unitária a temperatura ambiente é de  $a = 0,565 \text{ nm}$ . A densidade atômica (átomos por unidade de volume) é  $8/a^3$ . O comprimento das ligações químicas corresponde ao valor  $a\sqrt{3}/4 \approx 0,24 \text{ nm}$ .

A primeira zona de Brillouin em três dimensões pode ser definida como o menor poliedro construído por planos bissetores e perpendiculares aos vetores da rede recíproca. A primeira zona de Brillouin de GaAs fica definida como um octaedro truncado, com oito planos que contornam o octaedro e seis planos que truncam os cantos, estabelecendo um total de 14 planos. Todos os pontos- $k$  dentro do octaedro fazem parte da primeira zona de Brillouin. Como pode ser vista da **FIGURA 3** a primeira zona de Brillouin de GaAs possui pontos  $\Gamma, X, L, K$  e direções  $\Delta, \Lambda, \Sigma$  de alta simetria propriamente identificados. Às três direções de alta simetria podem ser mapeadas no espaço de rede direta e escritas da seguinte maneira

$$\begin{aligned}
 [100] &\rightarrow \Gamma \overline{\Delta} X \\
 [111] &\rightarrow \Gamma \overline{\Lambda} L \\
 [110] &\rightarrow \Gamma \overline{\Sigma} X
 \end{aligned} \tag{1}$$

Pontos e eixos no espaço recíproco que transformam um no outro sob operações de simetria são equivalentes, portanto o espectro de energias ao longo destes vetores é idêntico. De acordo com a **FIGURA 3** existem oito faces hexagonais que contém o ponto  $\Gamma$  no seu centro e podem ser transformadas uma na outra através de rotações de  $90^\circ$  e, portanto, ditas faces são equivalentes. É suficiente calcular as energias somente ao longo de uma das oito faces equivalentes para determinar o espectro de energias no ponto  $\Gamma$ .



**FIGURA 3:** Esquema da rede (a) FCC de GaAs com o conjunto de vetores primitivos ao longo das direções (b) (110), (d) (111) e (c) a primeira zona de Brillouin da rede recíproca. (Y. Yu e Cardona 2010)

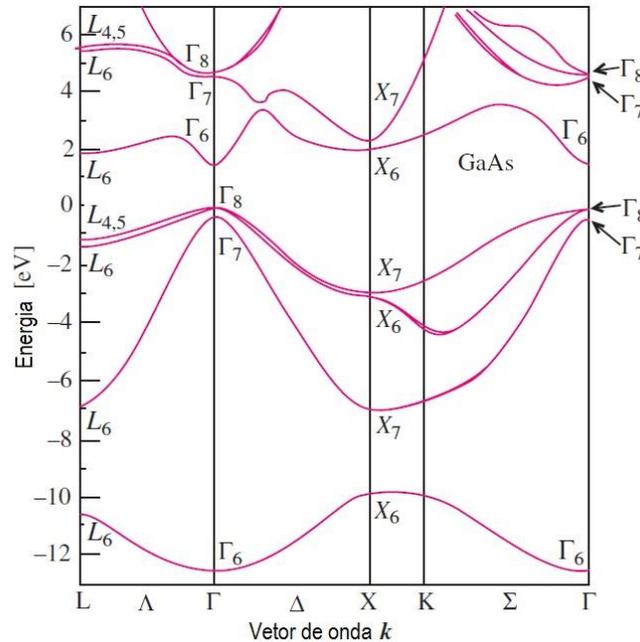
Os diagramas da estrutura de bandas podem ser vistos como mapas com símbolos, apropriadamente estabelecidos pela notação da teoria de grupos, cujo estudo nos leva a explorar o universo complexo de propriedades eletrônicas dos semicondutores.

Comumente a estrutura de bandas é estudada através da representação do espectro de energias  $E(k)$  ao longo das direções de alta simetria, como pode ser vista da **FIGURA 4**.

De acordo com a **FIGURA 4** a degenerescência sêxtupla no topo da banda de valência é quebrada pela interação spin-orbita em uma banda com degenerescência quádrupla e uma banda separada em energia um valor  $\Delta_{so}$  menor com degenerescência dupla.

A interação spin-orbita é um efeito relativístico causado pelo acoplamento do spin e o momento angular orbital dos buracos. Duas bandas com simetria  $\Gamma_8$  e momento angular total  $J = 3/2$  (banda de buracos pesados (hh) com massa efetiva  $m_{hh}^*$  e buracos leves (lh) com massa efetiva  $m_{lh}^*$ ) convergem no topo (ponto  $\Gamma$ ) da banda de valência e estão posicionadas um valor  $\Delta_{so}$  acima da banda Split-off que possui a simetria  $\Gamma_7$  e momento angular  $J = 1/2$ , logo, perto do ponto  $\Gamma$  o espectro de energias pode ser obtido através da

relação  $E(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0 m_h^*}$ , onde  $m_h^*$  pode ser a massa efetiva tanto de buracos pesados como de buracos leves.



**FIGURA 4:** Estrutura eletrônica de bandas de GaAs calculadas através da técnica do pseudopotencial (Y. Yu e Cardona 2010).

A massa efetiva perto do centro da zona de Brillouin das bandas de condução e valência pode ser escrita como o tensor  $m_{ij}^* = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E(K) \Big|_{k_i, k_j=0} \right)^{-1}$ . Expressões analíticas das diferentes massas efetivas de estruturas cristalinas BZ e WZ podem ser vistas na **TABELA 1** (Adachi 2005).

**TABELA 1:** Massas efetivas de elétrons e buracos da estrutura cristalina BZ e massas efetivas de buracos da estrutura Wurtzita. (Adachi 2005)

Banda	Blenda de Zinco	Wurtzita		
		Banda	Direção $k_z$ ( $\parallel c$ )	Direção $k_x, k_y$ ( $\perp c$ )
Condução	$m_0/m_e^* = (1 + 2F) + \frac{E_p(E_G + 2\Delta_{so}/3)}{E_G(E_G + \Delta_{so})}$			
Buracos pesados	$(m_0/m_{hh}^*)^{[110]} = \frac{1}{2}(2\gamma_1 - \gamma_2 - 3\gamma_3)$	A	$\frac{m_{\parallel A}}{m_0} = \frac{-1}{A_1 + A_2}$	$\frac{m_{\perp A}}{m_0} = \frac{-1}{A_1 + A_4}$
	$(m_0/m_{hh}^*)^{[111]} = (\gamma_1 - 2\gamma_3)$			
	$(m_0/m_{hh}^*)^{[100]} = (\gamma_1 - 2\gamma_2)$			
Buracos leves	$(m_0/m_{lh}^*)^{[110]} = \frac{1}{2}(2\gamma_1 + \gamma_2 + 3\gamma_3)$	B	$\frac{m_{\parallel B}}{m_0} = \frac{-1}{A_1 + \frac{A_3 E_{7+}^0}{E_{7+}^0 - E_{7-}^0}}$	$\frac{m_{\perp B}}{m_0} = \frac{-1}{A_2 - \frac{A_3 E_{7+}^0}{E_{7+}^0 - E_{7-}^0}}$
	$(m_0/m_{lh}^*)^{[111]} = (\gamma_1 + 2\gamma_3)$			
	$(m_0/m_{lh}^*)^{[100]} = (\gamma_1 + 2\gamma_2)$			
Buracos Split-off	$m_0/m_{so}^* = \gamma_1 - \frac{E_p \Delta_{so}}{3E_G(E_p + \Delta_{so})}$	C	$\frac{m_{CA}}{m_0} = \frac{-1}{A_1 - \frac{A_3 E_{7-}^0}{E_{7+}^0 - E_{7-}^0}}$	$\frac{m_{\perp C}}{m_0} = \frac{-1}{A_2 - \frac{A_4 E_{7-}^0}{E_{7+}^0 - E_{7-}^0}}$

O parâmetro  $E_p$  corresponde ao elemento matricial  $\langle p|P|s \rangle$  do momento entre o orbital tipo-p e tipo-s,  $E_G$  é o valor do *gap* de energia e  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  são os parâmetros de Luttinger. As massas efetivas de buracos em semicondutores wurtzita estão escritas em termos dos parâmetros  $A_1 = -(\gamma_1 + 4\gamma_3)$ ,  $A_2 = -(\gamma_1 - 2\gamma_3)$ ,  $A_3 = 6\gamma_3$ ,  $A_4 = -3\gamma_3$ ,  $E_{7\pm}^0 = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}$  onde  $\Delta_1$  correspondem ao *splitting* de campo cristalino e  $\Delta_2 = \Delta_3 = \frac{\Delta_{so}}{3}$  *splitting* spin-orbita.

Cristais com estrutura cristalina wurtzita possuem uma estrutura de bandas ao longo do plano perpendicular ao eixo  $c$  e outra estrutura de bandas ao longo do eixo  $c$ . No centro da primeira zona de Brillouin as bandas de condução possuem simetria de orbitais tipo-s (simetria  $\Gamma_7$ ); o valor correspondente à massa efetiva dos elétrons pode ser obtido sabendo que  $m_e^\Gamma = (m_e^{\perp 2} m_e^{\parallel})^{1/3}$ . No centro de primeira de zona de Brillouin a degenerescência entre a banda de buracos leves (lh) e buracos pesados (hh) (interação spin-orbita), da banda de buracos pesados e buracos cristalinos (Interação campo cristalino) é quebrada, por tanto, a estrutura da banda de valência consiste de três bandas (A, B, C) com simetria de orbitais tipo-p (Simetrias  $\Gamma_9, \Gamma_7, \Gamma_7$ , respectivamente) ao longo ( $\parallel c$ ) e perpendicular ( $\perp c$ ) ao eixo  $c$ . Os valores correspondentes de cada um dos parâmetros estão resumidos na **TABELA 2**.

Os valores do *gap* de energia tanto direto como indireto dependem da temperatura e podem ser obtidos através da fórmula de Varshni (Vurgaftman e Meyer 2001).

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros empíricos. Os parâmetros relevantes do GaAs bulk estão reunidos na **TABELA 2**. O fundo da banda de condução (com simetria  $\Gamma_6$ ) e o topo da banda de valência de GaAs coincidem no ponto  $\Gamma$  e, por tanto, o GaAs é um semicondutor de *gap* direto.

Quando um campo elétrico é aplicado em um semicondutor a uma temperatura perto do zero absoluto não existe uma resposta por parte dos elétrons pelo fato de não terem energia suficiente para estabelecerem uma transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução (condução desprezível), portanto o semicondutor atua como um material isolante. Na região de altas temperatura a população de elétrons na banda de condução é bem significativa, com uma probabilidade de se movimentar e conduzir eletricidade governada pelos diferentes mecanismos de espalhamento presentes no material.

Uma quase partícula, bem conhecida como buraco, é criada na banda de valência por cada elétron excitado à outra banda ou estado. Um buraco possui todas as propriedades de uma partícula real como massa, carga, energia e momento. Em uma região de potencial diferente de zero o buraco acelera na mesma direção do campo e, portanto, podemos assumir que ele tem carga positiva,  $+e$ .

**TABELA 2:** Parâmetros de estrutura de Bandas de GaAs. (Vurgaftman e Meyer 2001)

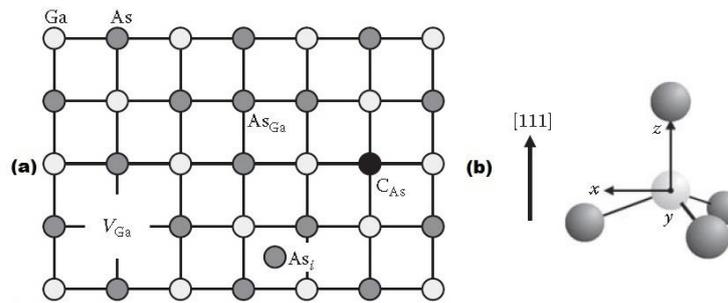
Parâmetro	Valor
$a(\text{Å})$	5,65
$E_G^\Gamma$ (eV)	1,52
$E_G^X$ (eV)	1,98
$E_G^L$ (eV)	1,82
$\alpha(\Gamma)$ (meV/K)	0,54
$\alpha(X)$ (meV/K)	0,46
$\alpha(L)$ (meV/K)	0,60
$\beta(\Gamma)$ (K)	204
$\beta(X)$ (K)	204
$\beta(L)$ (K)	204
$\Delta_{so}$ (eV)	0,34
$\gamma_1$	6,98
$\gamma_2$	2,06
$\gamma_3$	2,93
$F$	-1,94
$E_p$ (eV)	28,8

O estudo mostrado até agora está baseado no modelo de massa efetiva. Usando o conceito de poços de potencial infinito foi possível obter uma descrição dos estados nas bandas de condução e valência de materiais semicondutores, porém no caso dos nanofios é difícil obter uma relação direta entre as propriedades físicas e os parâmetros fundamentais das suas bandas. A análise das propriedades eletrônicas de nanofios e pontos quânticos é um problema de complexidade maior. Os efeitos do confinamento quântico em nanofios são bem significativos quando dimensões da sua seção transversal (diâmetro) está na ordem de 10 – 70 nm.

## 1.2 MECANISMOS DE DOPAGEM TIPO-n E TIPO-p EM GaAs BULK.

Depois de discutir as principais propriedades da estrutura eletrônica do GaAs passaremos agora a considerar conceitos fundamentais relacionados ao efeito das impurezas nas propriedades elétricas e do transporte no GaAs.

Todos os cristais reais possuem imperfeições. Ditas imperfeições acrescentam ou atenuam a população de portadores de carga nas bandas. Dentre as diferentes imperfeições podemos fazer uma classificação de acordo com a sua dimensionalidade em defeitos pontuais (defeitos intrínsecos e impurezas), defeitos lineares (deslocancias) e defeitos de área (superfícies e interfaces) (Y. Yu e Cardona 2010). Defeitos pontuais podem ser impurezas eletricamente ativas que substituem átomos (impurezas substitutivas) ou ocupam um sítio atômico intersticial (impurezas intersticiais) da rede cristalina.

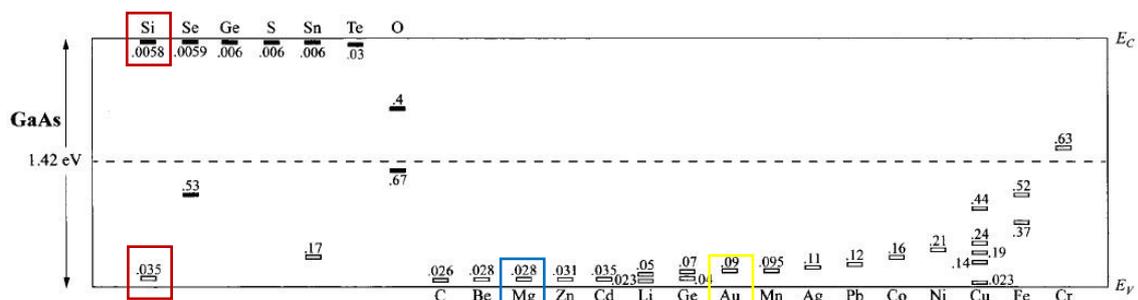


**FIGURA 5:** Defeitos pontuais no GaAs. (a) Vacâncias de Gálio ( $V_{Ga}$ ), defeitos intersticiais ( $As_i$ ), anti-sítios ( $AS_{Ga}$ ) e substitucionais ( $C_{As}$ ). (b) Impureza substitutiva de Si no GaAs. (MacCluskey e Haller 2012)

Defeitos pontuais são classificados de acordo com a suas propriedades de simetria. Defeitos substitutivos e vacâncias na estrutura de diamante e BZ possuem simetria  $T_d$ . Na **FIGURA 5** é mostrado o caso da inserção de uma impureza substitutiva em uma estrutura BZ onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são direções paralelas aos eixos cristalográficos  $[1\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}]$  e  $[111]$ , respectivamente. Além da identidade o grupo pontual  $T_d$  contém os seguintes elementos

- Rotações ( $120^\circ$  e  $240^\circ$ ) ao redor dos quatro eixos ligados.
- Rotações ( $180^\circ$ ) ao redor dos três eixos que vão do átomo central até o ponto médio da distância entre os dois átomos vizinhos.
- Reflexões através dos seis planos definidos pelo átomo central mais os dois átomos vizinhos.
- Rotações impróprias: rotação de  $90^\circ$  mais uma reflexão.

Comumente é usado o termo “dopagem” para fazer referência ao estudo de defeitos pontuais (impurezas) introduzidos intencionalmente. A incorporação de impurezas pontuais estabelece estados eletrônicos no interior do *gap* do semiconductor, como pode ser visto na **FIGURA 6**. Níveis de energia doadores (aceitadores) rasos correspondem a aqueles níveis próximos ao fundo (topo) da banda de condução (valência).



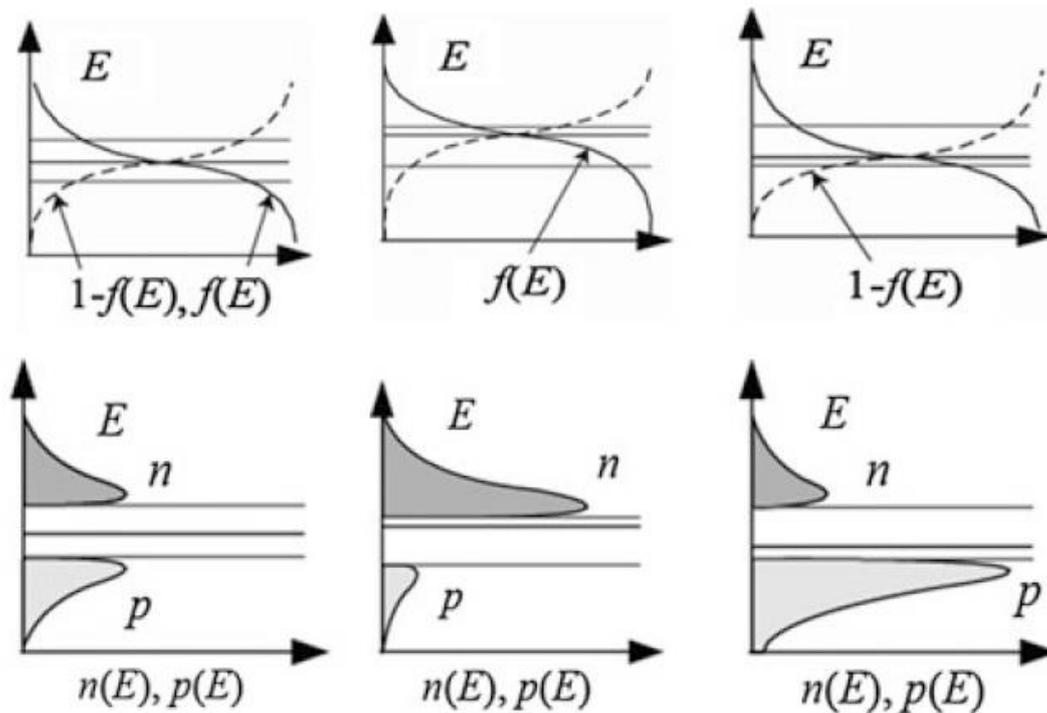
**FIGURA 6:** Níveis de energias de impurezas tipo-p e tipo-n no GaAs. (Sze e Kwong 2007)

Uma impureza aceitadora está associada à incorporação de um centro de captura de elétrons em uma rede cristalina, como é o caso do grupo IV de semicondutores dopados com impurezas substitutivas dos elementos do grupo III da tabela periódica (B, Al, Ga, In, Tl), nessa situação é criado um buraco na banda de valência quando é capturado um elétron da rede cristalina (dopagem tipo-p); quando é dopado com impurezas substitutivas dos elementos do grupo V da tabela periódica (P, As, Sb, Bi) um elétron é criado na banda de condução e, portanto, tal centro de impureza é conhecido como doador (dopagem tipo-n).

O modelo amplamente usado para estudar impurezas rasas (Sze e Kwong 2007), (Schubert 1993) é adaptado da estrutura atômica do átomo de hidrogênio substituindo nas expressões analíticas do seu espectro a marca do material impressa no valor da constante dielétrica e a massa efetiva dos portadores de carga. Impurezas deste tipo são conhecidas como hidrogenóides. Neste modelo (Shklovskii e Efros 1984) o espectro de estados ligados  $E_t = -\frac{1}{t^2} \frac{e^4 m^*}{2\epsilon^2 \hbar^2}$  e a função de onda do estado fundamental dependem da massa efetiva  $m^*$ , constante dielétrica  $\epsilon$  e o raio de localização  $a = \hbar^2 \epsilon / m^* e^2$  que determina a escala onde a função de onda é exponencialmente significativa. Em um semicondutor levemente dopado a justaposição entre estados eletrônicos dos diferentes centros de impurezas e muito pequena, ou seja, a distância entre impurezas é muito maior em relação ao raio da função de onda,  $a$ .

Um parâmetro importante na análise das propriedades elétricas e transporte de materiais semicondutores dopados é o nível de Fermi, portanto, é preciso fazer uma breve descrição dos conceitos básicos envolvidos.

De acordo com a função da distribuição de probabilidade de ocupação Fermi-Dirac, a temperatura  $T = 0K$ , todos aqueles estados com energia menor que a energia de Fermi  $E_F$  estão completamente ocupados e todos aqueles estados com uma energia maior estão desocupados; a energia de Fermi  $E_F$  está exatamente definido no zero absoluto,  $T = 0K$ . Conforme a temperatura aumenta os portadores de carga possuem energia térmica suficiente para criar transições no interior das bandas ou transições da banda de valência à banda condução e, por tanto, a energia de Fermi não está exatamente definida. Nesse caso é comumente atribuir o termo “nível de Fermi” ou “potencial químico” ao estado que possui uma probabilidade de 50% de ocupação; estados com uma energia superior ao nível de Fermi, da ordem de  $k_B T$ , possuem uma probabilidade de ocupação menor que cai exponencialmente (cauda de Boltzman). No caso de um semicondutor intrínseco o potencial químico está bem próximo da região central do *gap* e, portanto, a probabilidade de ocupação de um estado particular nas bandas é desprezível. Quando o nível de Fermi está abaixo do nível aceitador é criado um buraco na banda de valência e quando está justamente embaixo do nível doador um elétron é criado na banda de condução.



**FIGURA 7:** Descrição gráfica da concentração de portadores das bandas em função da distribuição de probabilidade de ocupação de Fermi-Dirac no interior do gap de um material semiconductor. Adaptado de (Kim e Jeong 2014).

Através do processo da dopagem é possível controlar a posição do nível de Fermi do material. No caso de materiais com perfil de dopagem tipo-n (tipo-p) o nível de Fermi encontra-se bem próximo da banda de condução (valência); conforme a concentração de dopagem aumenta a probabilidade de ocupação na banda de condução (valência) é cada vez maior (menor), como pode ser vista na **FIGURA 7**, onde é mostrado a probabilidade de ocupação (figura superior) e a concentração de portadores (figura inferior) para materiais intrínsecos, com perfil de dopagem tipo-n e tipo-p.

A energia necessária para promover um elétron (buraco) do nível doador (aceitador) à banda de condução (valência) é definida como energia de ionização; no caso de impurezas rasas dita energia é pequena e, portanto, à temperatura ambiente a energia térmica recebida é suficiente para estabelecer a transição.

Em geral, um semiconductor contém uma mistura de impurezas doadoras e aceitadoras, ou seja, ele está sempre compensado. A concentração minoritária de impurezas atua com centros compensadores da concentração de impurezas maioritária. Um critério útil para distinguir (Shklovskii e Efros 1984) um semiconductor levemente dopado para o fortemente dopado é a análise da sua condutividade próximo do zero absoluto de temperatura. No caso de semicondutores fracamente compensados existe uma concentração  $N_c$  que estabelece uma transição entre os dois regimes, bem conhecida como transição metal-isolante ou transição Mott. No caso de materiais fortemente compensados o valor  $N_c$  é bem maior e a transição é bem conhecida como transição Anderson.

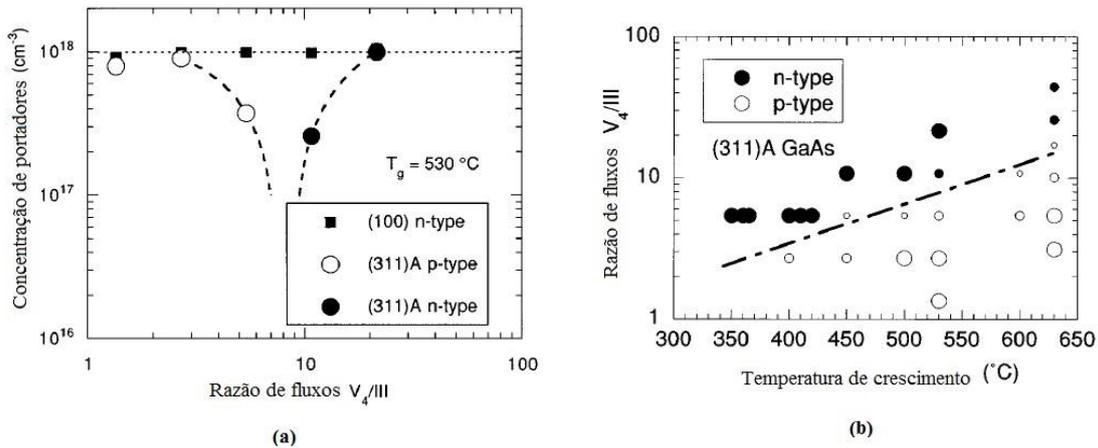
No caso de ligas binárias de semicondutores dos grupos III-V da tabela periódica o grupo de elementos do grupo II ocupa preferencialmente sítios cristalinos da sub-rede III e atua como aceitador, como é o caso do Mg no GaAs, por enquanto os elementos do grupo VI entram a ocupar os sítios da sub-rede V e atuam como centros doadores. Os elementos do grupo IV podem atuar como impurezas anfotéricas e podem ocupar tanto os sítios cristalinos da sub-rede III como sítios da sub-rede de elementos V da tabela periódica, como é o caso do Si no GaAs.

Historicamente o Si é o dopante tipo-n mais usado no GaAs porque possui propriedades interessantes tais como coeficiente de incorporação unitário (todo material que chega na superfície é incorporado no cristal de GaAs), tem pouca difusividade e não é anfótero no crescimento de filmes finos de GaAs(100).

Ainda que o coeficiente de incorporação do Si sempre foi considerado unitário existe uma evidência forte da sua dependência com os parâmetros de crescimento tais como a razão de fluxos  $As_4/Ga$  e a temperatura de crescimento (Li e Bhattacharya 1992). No estudo de filmes finos de GaAs(100) dopados com Si foi encontrado que (a) mantendo a razão  $As_4/Ga$  de fluxos constante a concentração de portadores aumenta conforme a temperatura de crescimento diminui e (b) mantendo temperatura constante a concentração de portadores aumenta conforme a razão  $As_4/Ga$  de fluxos aumenta.

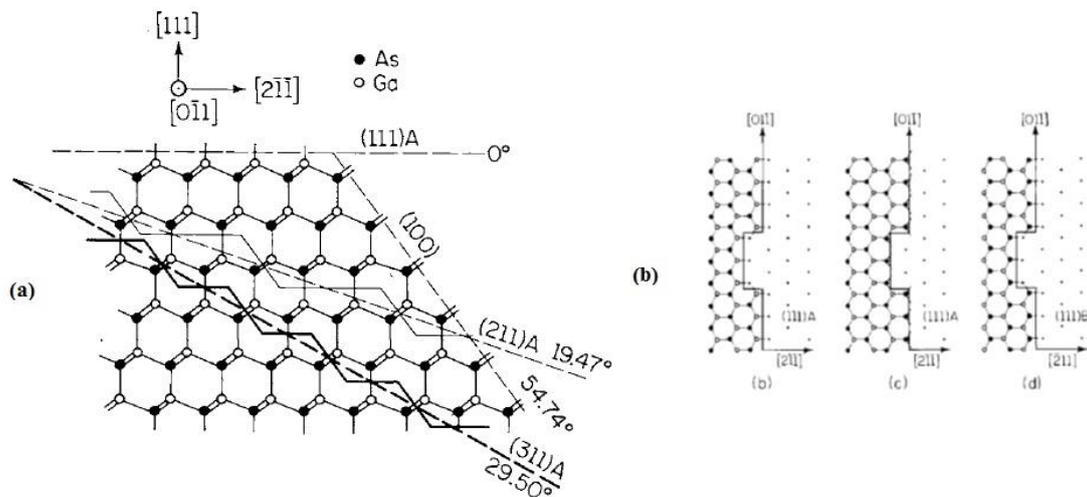
Vários estudos sugerem que o sítio da incorporação do Si no GaAs tem uma forte dependência com a orientação cristalina (Ahn e Trussell 1971), (Lee, et al. 1989). Foi encontrado (Pavessi, et al. 1993) que a dopagem com silício em amostras de GaAs com orientações cristalinas ao longo das direções [100], [311]A e [311]B produz perfis de dopagem tipo-n com uma proporção anfotérica de Si  $[Si_{As}]/[Si_{Ga}] = 0,08$ , dopagem tipo-p com  $[Si_{As}]/[Si_{Ga}] \gg 4$  e dopagem tipo-n com  $[Si_{As}]/[Si_{Ga}] = 0,01$ , respectivamente. Nestes estudos foi assumido que a dopagem tipo-n é fundamentalmente produzida pela incorporação de impurezas substitutivas do tipo  $Si_{Ga}$  no GaAs.

Em publicações anteriores foi encontrado (Wang, et al. 1985) que no caso de filmes finos de GaAs(N11)A dopados com Si existe uma forte tendência a estabelecer um perfil de dopagem tipo-p quando  $N \leq 3$  e tipo-n quando  $N > 3$ . Existe forte evidência da transição de perfil de dopagem tanto em filmes fino de GaAs(311)A como filmes finos (Tok, et al. 1998) de GaAs(110) ligada diretamente as condições de crescimento, como pode ser visto da **FIGURA 8**.



**FIGURA 8:** (a) Concentração de portadores em GaAs(311)A e GaAs(100) em função dos fluxos V/III. A linha pontilhada representa a concentração de impurezas de Si. (b) Diagrama de fases do perfil de dopagem de GaAs (311)A em função da razão V/III e a temperatura de crescimento. (Sakamoto, Hirakawa e Ikoma 1995)

A fim de entender a dependência implícita do comportamento anfotérico com a orientação cristalina é preciso estudar a geometria das ligações na superfície. Na **FIGURA 9** são mostradas as relações geométricas das superfícies GaAs(111)A e GaAs(100). A estrutura das superfícies (211)A e (311)A é bem similar e pode ser vista como um arranjo periódico de componentes geométricas das ligações ao longo das direções (111)A e (100). O empacotamento compacto da superfície (211)A consiste no arranjo periódico de um degrau atômico (100) e dois terraços atômicos (111)A. (311)A está composta de um número igual de degraus (100) e terraços (111)A atômicos. O terraço das superfícies (211)A e (311)A possui átomos de Arsênio (As) com uma e duas ligações pendentes, respectivamente. Os degraus das duas superfícies possuem um átomo de gálio (Ga) com uma ligação pendente. No caso da superfície (311)B a configuração atômica é idêntica à superfície (311)A permutando simplesmente as posições de As por átomos de Ga.



**FIGURA 9:** Geometria de ligações das superficiais (a) GaAs(111)A, GaAs(100) e (b) GaAs(111)B. (Lee, et al. 1989)

As moléculas de  $As_2$  possuem um tempo de vida de difusão bem menor que os adátomos de Ga e Si na superfície do GaAs, portanto, precisa-se ter uma razão de fluxos V/III bem significativa a fim de atingir o crescimento estequiométrico.

Quando a cobertura molecular de  $As_2$  na superfície do terraço é grande os adátomos de Si e Ga competem para compensar as ligações pendentes de As nos degraus (sítios de Ga). Se a concentração de Ga é menor, em relação a concentração de Si, é estabelecido um perfil de dopagem tipo-n em condições de população baixa de As e concentrações altas de Ga se estabelece o cenário próprio para incorporação de Si nos sítios de As, e assim o estabelecimento de um perfil de dopagem tipo-p.

### 1.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE EM GaAs BULK

A fim de estudar as diferentes propriedades do transporte elétrico no GaAs tentaremos mostrar o papel da mobilidade e concentração de portadores nos processos de condução.

Para materiais semicondutores que possuem tanto elétrons quanto buracos, a densidade da corrente  $\vec{j} = \sigma \vec{E} = e(\mu_e n + \mu_p p) \vec{E}$  sob a ação de um campo  $\vec{E}$  depende tanto da mobilidade  $\mu_e, \mu_p$  quanto da concentração de portadores  $n, p$ . Uma análise da condutividade  $\sigma(T)$  em função da temperatura pode ser feita através do estudo da dependência térmica tanto da concentração quanto da mobilidade.

Quando o nível de Fermi  $E_F$  fica em uma faixa de energia da ordem  $k_B T$  justamente acima do topo da banda de valência ou abaixo da banda de condução, estes materiais são bem conhecidos como semicondutores não degenerados. A concentração de buracos  $p = \int_{-\infty}^{E_v} f(E) \rho(E) dE$  na banda de valência com densidade de estados  $\rho(E)$  e uma probabilidade de ocupação  $f(E)$  pode ser reduzida (Sze e Kwong 2007), (Kim e Jeong 2014) a uma expressão em função da temperatura assim

$$p = N_v \exp[-(E_F - E_V)/kT] \quad (3)$$

Onde  $N_V = 2 \left( \frac{m_b k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$  é a densidade de estados da banda de valência. Usando o mesmo raciocínio uma expressão analítica semelhante da concentração de elétrons  $n = N_c \exp[-(E_C - E_F)/k_B T]$  na banda de condução pode ser calculada com  $N_c = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$ . Considerando  $m_e = 9,10 \times 10^{-31} kg$ ,  $m_p = 0,38 m_e$  e  $m_b = 0,067 m_e$  a densidade de estados das bandas no GaAs corresponde a  $N_c = 3,97 \times 10^{17} cm^{-3}$  e  $N_V = 5,89 \times 10^{18} cm^{-3}$  a temperatura ambiente,  $T = 300K$ .

Para semicondutores intrínsecos a concentração de elétrons na banda de condução só pode ser produzida por transições tipo banda-banda; na condição de equilíbrio térmico  $n = p$  (a concentração de buracos na banda de valência é igual à concentração de elétrons na banda de condução). Levando em consideração a lei de ação de massas e a condição de neutralidade, pode ser mostrado que a concentração de portadores  $n_i = \sqrt{pn} = \sqrt{N_c N_V} \exp(-E_G/2k_B T)$  diminui com a temperatura e o nível de Fermi  $E_{Fi} =$

$\frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{3k_B T}{4} \ln\left(\frac{m_p}{m_n}\right)$  fica perto da região central do *gap*, como pode ser visto na

FIGURA 10.

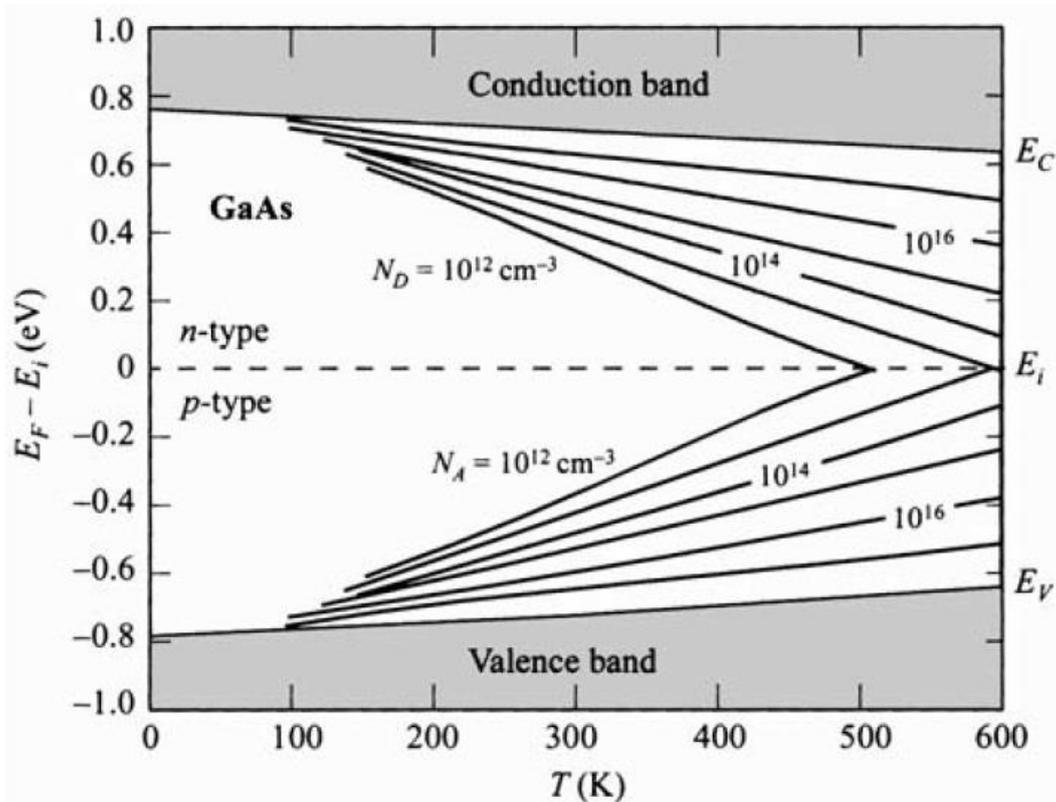


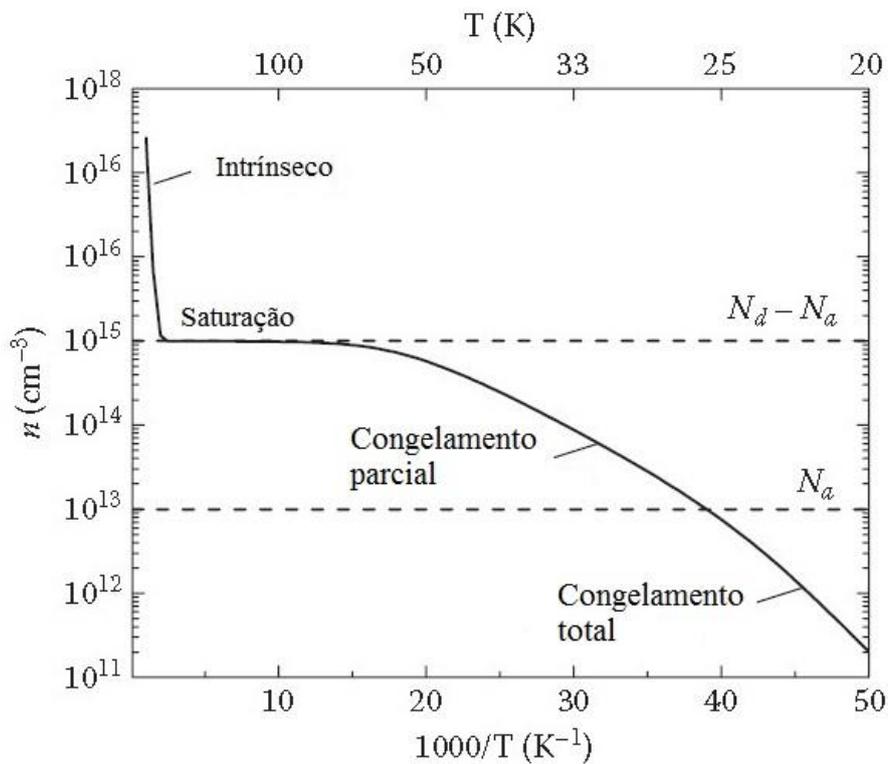
FIGURA 10: Nível de Fermi em função da temperatura para várias concentrações de dopagem no GaAs. (Sze e Kwong 2007).

Sabendo que o GaAs, em geral, está compensado podemos considerar que o material possui uma concentração  $N_D$  de impurezas doadoras e uma concentração  $N_A$  de impurezas aceitadoras, simultaneamente. A compensação está definida como a razão  $k = N_{menor}/N_{maior}$  e para facilitar a análise podemos supor que  $N_D = N_{maior}$  (material tipo-n). Uma porcentagem de elétrons é capturada por centros de impurezas aceitadoras e somente uma concentração  $N_D - N_A$  de impurezas tem elétrons disponíveis para serem doados à banda de condução.

O fator relevante na operação de um dispositivo é o controle da concentração de portadores de carga,  $n$  e  $p$ , a uma temperatura  $T$ . O controle é feito através da dopagem com átomos de impurezas. Dependendo da temperatura e dos níveis de impurezas  $E_D$  e  $E_A$  os centros de impurezas podem ser parcial ou totalmente ionizados; se o semiconductor, a uma temperatura  $T$ , possui uma concentração de centros doadores  $N_D$  ou aceitadores  $N_A$  a concentração de doadores  $N_D^+$  e aceitadores  $N_A^-$  ionizados pode ser obtida sabendo que  $N_D^+ = \frac{N_D}{1+2\exp[(E_F-E_D)/k_B T]}$  e  $N_A^- = \frac{N_D}{1+4\exp[(E_A-E_F)/k_B T]}$ . O nível de Fermi em semicondutores extrínsecos pode ser obtido através da condição de neutralidade  $n +$

$N_A^- = p + N_D^+$ . Na **FIGURA 10** é mostrado a dependência do nível de Fermi com a temperatura e a concentração de dopagem. Da **FIGURA 10** pode ser visto que para um valor de temperatura constante  $T$  o nível de Fermi aproximasse das bandas conforme a concentração de dopagem e a temperatura aumentam.

Dentre a literatura existem três regimes de temperatura onde a concentração de portadores apresenta um comportamento bem definido. No regime intrínseco (temperaturas altas) a concentração de portadores depende fundamentalmente da temperatura e independe da dopagem; os portadores de carga são gerados via excitações térmicas da banda de valência à banda de condução, como pode ser vista da **FIGURA 11**; através de um gráfico de Arrhenius de  $\ln(n)$  vs.  $1/T$  é possível obter o valor do *gap* medindo a inclinação  $-E_G/2k$ .



**FIGURA 11:** Gráfico de Arrhenius do  $\ln(n)$  vs.  $1/T$ , para um semiconductor tipo-n.

No regime de saturação (temperaturas intermediárias) a concentração de portadores independe da temperatura e a condutividade está governada inteiramente pela dependência da mobilidade com a temperatura (conforme a temperatura aumenta ou diminui diferentes mecanismos de espalhamento entram em cena); neste regime todos os centros de impurezas são ionizados,  $n \approx N_A, N_D$ , conforme o nível fica abaixo do nível doador  $E_D$  ou acima do nível aceitador  $E_A$ . Para semicondutores compensados com perfil de dopagem tipo-n moderado ( $N_D, N_A \ll N_C$ ) a concentração de portadores em termos da concentração de dopantes não compensados pode ser obtida sabendo que  $n = N_D - N_A$  (Uma expressão similar pode ser obtida no caso de impurezas aceitadoras majoritárias).

Este regime é muito importante na arquitetura de muitos dispositivos semicondutores pelo amplo controle da concentração de portadores através da concentração de dopagem.

Na região de temperaturas baixas o material entra no regime de congelamento parcial, ver **FIGURA 11**, e a concentração de portadores cai exponencialmente. Os portadores de carga são recapturados pelos centros de impurezas. Pode ser mostrado (MacCluskey e Haller 2012) que na faixa de concentrações  $N_D \gg n \gg N_A$  a concentração de portadores tem uma dependência explícita da temperatura assim

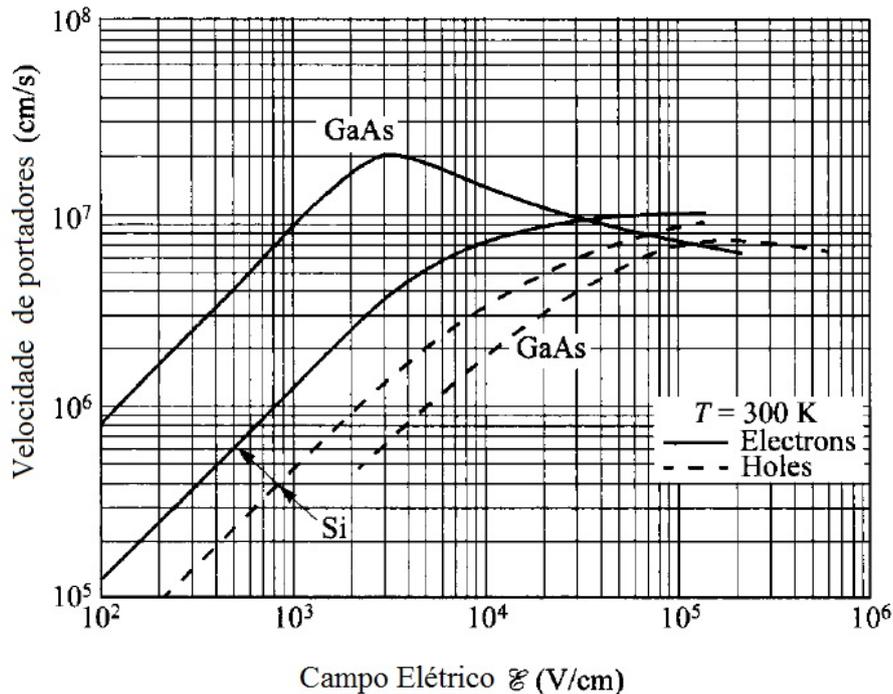
$$n = \sqrt{N_D N_A} e^{-E_{Act}/2k_B T} \quad (4)$$

Onde  $E_{Act} = E_G - E$ . Através de um gráfico de *Arrhenius* de  $\ln(n)$  vs.  $1/T$  é possível obter um valor aproximado da energia de ativação  $E_{Act}$ . Conforme a temperatura diminui a taxa de captura aumenta e a concentração de portadores na banda diminui,  $n \ll N_D, N_A$  e o material entra na região de congelamento total, conforme é mostrado na **FIGURA 11**. Neste regime a concentração de portadores tem uma dependência com a temperatura e a concentração de dopagem que pode ser escrita da seguinte maneira

$$n = \left( \frac{N_D - N_A}{N_D} \right) N_C e^{-E_{Act}/k_B T} \quad (5)$$

Nos parágrafos anteriores a nossa atenção ficou centrada na descrição da concentração de portadores livres no semicondutor em função da dopagem e a temperatura. Nesta parte do trabalho tentaremos estudar os diferentes mecanismos de espalhamento (fônons, impurezas ionizadas e impurezas neutras) que limitam a mobilidade dos portadores de carga. No cenário da nossa análise consideramos o portador de carga na presença de um campo elétrico fraco onde a velocidade dos portadores é diretamente proporcional ao campo, ver **FIGURA 12**, a uma temperatura  $T$ .

Como será discutido em sessões posteriores o fônon pode ser tratado como uma quase-partícula com momento  $p_{ph}$  e energia  $E_{ph}$ . Através de colisões elásticas com uma população de fônons, um momento  $\hbar k$  é transferido ao portador de carga e instantaneamente espalhado a uma taxa  $1/\tau \sim T^{3/2}$ . Como resultado deste espalhamento a mobilidade de portadores de carga atenua-se significativamente em regiões de temperatura alta  $\mu_{ph} = AT^{-3/2}$ . Uma expressão do espalhamento por fônons comumente usada no GaAs (Look e Walters 1990) pode ser escrita em termos do valor  $A = 4,41 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ K}^{3/2}$ .

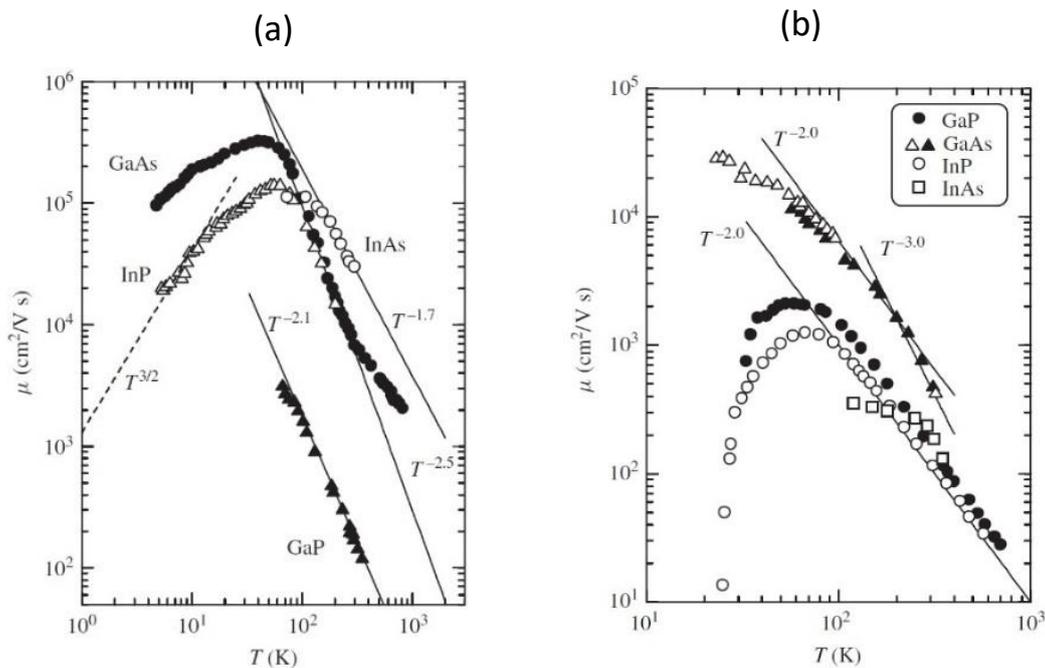


**FIGURA 12:** Gráfico da velocidade de portadores  $v$  vs. a intensidade do campo elétrico  $E$  para GaAs e Si puros.

Na região de temperaturas altas o material possui uma concentração bem significativa de impurezas ionizadas que degradam notoriamente a mobilidade dos portadores de carga.

O efeito atenuante na mobilidade  $\mu_{ion} = \frac{2,12 \times 10^{18} T^{3/2}}{N_D Z^2 \ln[(1+y) - y/(1+y)]} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  aumenta com a concentração de impurezas e diminui conforme a temperatura aumenta, onde  $y = 1,11 \times 10^{14} T^2 / n$  com os valores  $Z$  e  $N_D$  correspondentes ao número atômico e concentração de impurezas, respectivamente (Look 1989).

A concentração de impurezas neutras aumenta por causa do processo de recaptura de portadores de carga da banda de valência aos centros de impurezas, conforme a temperatura diminui. O efeito na mobilidade é bem significativo no caso de semicondutores fracamente compensados. No regime de temperaturas baixas a mobilidade  $\mu = \frac{C}{N_0} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  diminui conforme o número de impurezas ionizadas é menor. No GaAs (Look 1989) o efeito do espalhamento por impurezas neutras é bem descrito pelo valor da constante  $C = 7,42 \times 10^{19}$ .



**FIGURA 13:** Mobilidade de vários semicondutores com perfil de dopagem (a) tipo-n e (b) tipo-p em função da temperatura. (Adachi 2005)

De acordo com a regra de Matthiessen (MacCluskey e Haller 2012) a mobilidade no semiconductor será a soma  $1/\mu = 1/\mu_{ph} + 1/\mu_{ion} + 1/\mu_{neutral}$  resultante (ver **FIGURA 13**) de todos os processos de espalhamento.

Até agora foi discutido o conceito de concentração de portadores livres e mobilidade em função da temperatura e dopagem no caso de materiais semicondutores mono cristalinos. Com o intuito de descrever o fenômeno da condutividade  $\sigma$  em materiais semicondutores só resta reunir todos os resultados, conforme foi planejado no início desta sessão.

O modelo usado para analisar a condutividade de materiais semicondutores policristalinos (W. Seto 1975), (Tringe e Plummer 2000), a altas temperaturas, é adaptado ao estudo dos mecanismos de condução em nanofios de GaAs dopados com Silício e Magnésio; os nanofios de GaAs possuem uma estrutura cristalina baseada na superposição de segmentos com estrutura Blenda de Zinco e Wurtzita (Dubrovskii e Sibirev 2008), cuja interface estabelece uma barreira de potencial (GPB) que os portadores precisam superar a fim de estabelecer a condução.

Um material poli-cristalino está formado pela sequência de pequenos monocristais conectados por fronteiras de grão. Em geral, uma fronteira de grão esta constituída por uma estrutura complexa de camadas atômicas arranjadas de forma aleatória; pela sua natureza, em uma fronteira de grão. Existem uma porcentagem considerável de níveis de energia de defeitos tipo armadilha associados a ligações atômicas não compensadas e com a capacidade de capturar portadores de carga e imobilizá-los. O efeito deste processo se traduz em uma redução de portadores disponíveis para a condução. Conforme os

portadores de carga são capturados na região próxima (região de depleção) à fronteira de grão estabelece uma barreira de energia potencial  $\phi = eV_{GPB}$  que impede o fluxo de carga de um monocristal ao seu vizinho próximo. Baseado neste modelo a mobilidade e a concentração de portadores livres em material poli-cristalino é menor que a correspondente em um material mono-cristalino, cuja teoria foi amplamente discutida nos parágrafos anteriores. O modelo inicialmente foi feito considerando a análise em uma dimensão, as impurezas estão completamente ionizadas e os monocristais possuem um tamanho  $L$ . A concentração de portadores media  $p_{media}$  no cristal é obtida integrando a concentração de portadores de um monocristal (equação 3) fora da região de depleção. Sabendo que a barreira de potencial diminui significativamente com a concentração de dopagem as correntes termiônicas (fluxo de cargas com energia suficiente para superar a barreira de potencial) são dominantes em relação às correntes de tunelamento. Assumindo que  $\phi \ll k_B T$  uma expressão analítica da corrente termiônica pode ser escrita da seguinte maneira (W. Seto 1975)

$$J_{term} = \left[ e^2 p_{media} \left( \frac{1}{2\pi m^* k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\phi}{k_B T}} \right] V_{GPB} \quad (6)$$

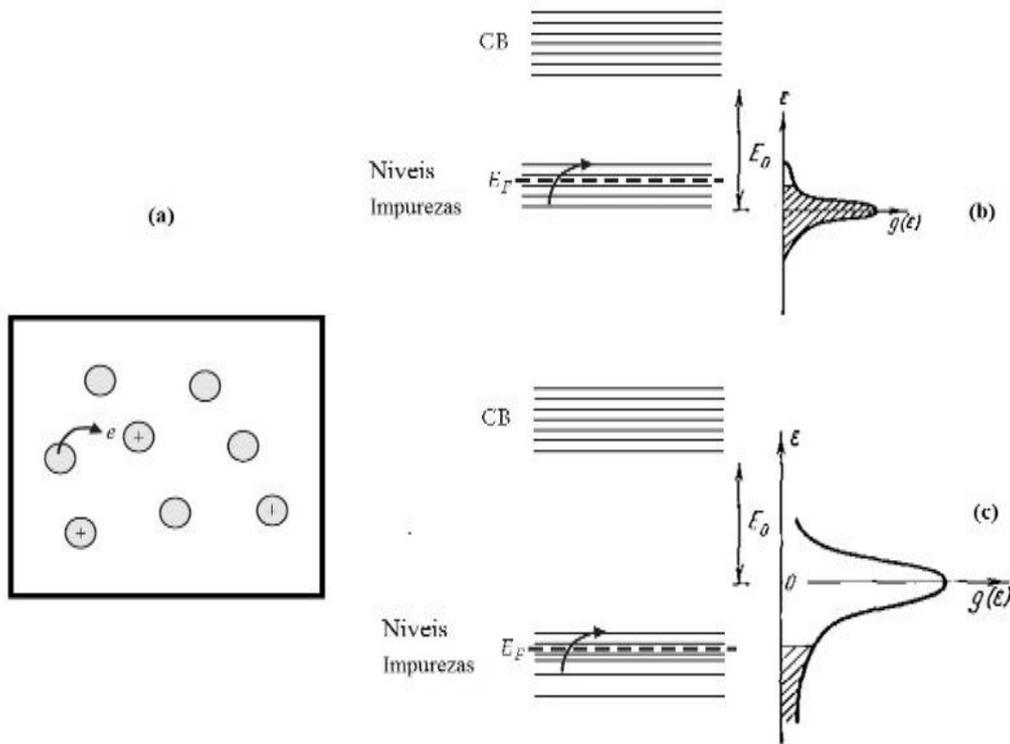
A partir desta relação linear corrente-voltagem é possível obter a dependência da resistividade com a temperatura da seguinte maneira

$$\rho_{ET}(T) = \rho_0 \sqrt{T} \exp\left(\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Onde o coeficiente  $\rho_0$  é uma constante,  $\phi = eN_t^2/8\epsilon\rho$  está associado à altura da barreira de potencial com uma concentração de estados armadilha  $N_t$  e  $\epsilon$  corresponde à constante dielétrica do material.

Conforme entramos em regiões de temperatura baixa (regime de congelamento) outros mecanismos são ativados tais como a condução por saltos entre primeiros vizinhos (NNH), condução por saltos de alcance variável tipo-Mott e condução por saltos de alcance variável tipo Efros-Shklovskii. O aumento gradativo do processo de recaptura de elétrons das bandas, no regime de congelamento, estabelece o cenário próprio ao estabelecimento de condução por saltos entre impurezas. No mecanismo de transporte por saltos existe uma probabilidade de tunelamento associada à transição de um portador de carga de um nível de impureza preenchido a um nível de impurezas vazio como é mostrado na **FIGURA 14**. Neste mecanismo a condução está determinada pela disponibilidade dos centros de impurezas vazios, o que estabelece uma forte conexão com o grau de compensação presente no material.

A probabilidade de saltos entre impurezas está associada à superposição das suas funções de onda. No nosso caso, semicondutores levemente dopados, a separação entre impurezas é maior que o seu raio de Bohr. Conforme a concentração diminui a separação entre impurezas aumenta, trazendo como resultado uma probabilidade de salto muito baixa e, portanto, um decaimento exponencial da condutividade elétrica. O decaimento exponencial é a principal evidência a favor do mecanismo de condução por saltos.



**FIGURA 14:** Esquema da condução por saltos (a) no espaço real e no espaço de energias para semicondutores com (b) compensação baixa e (c) compensação alta. Adaptada de (MacCluskey e Haller 2012)

De acordo com o modelo de resistores de Miller e Abrahams (Shklovskii e Efros 1984) o mecanismo de condução por saltos pode ser estudado em termos do número de transições eletrônicas entre estados de impurezas  $\psi_i \rightarrow \psi_j$  acompanhadas de emissão e absorção de fônons por unidade de tempo. A fim de estabelecer o balanço detalhado um número igual de transições  $\psi_j \rightarrow \psi_i$  estabelecem o equilíbrio  $J = 0$  na ausência de um campo elétrico.

Quando um campo elétrico fraco quebra o balanço detalhado das transições é estabelecido uma densidade de corrente, cujo valor permite obter diretamente a resistência, reduzindo o problema, determinar a condutividade a partir do estudo de uma rede aleatória de resistores equivalentes. A fim de entender o modelo vamos supor inicialmente que (a) as funções de estado  $\psi_{i,j}(r - r_{i,j}) \equiv \psi_{i,j}$  representam os estados fundamentais de dois centros de impurezas  $i, j$  que compartilham um elétron e (b) a distância  $r_{ij}$  entre elas é maior que o seu raio de Bohr,  $a$ . A quebra da degenerescência pela interação elétron-impureza  $W(r)$  leva ao estabelecimento de dois estados que podem ser construídos a partir de uma combinação linear simétrica e antissimétrica de orbitais atômicos  $\psi_{1,2} = \frac{\psi_i \pm \psi_j}{\sqrt{2(1 \pm \int \psi_i^* \psi_j d^3r)^{1/2}}}$  com as respectivas energias  $E_{1,2} = -E_0 - \frac{e^2}{\kappa r_{ij}} \pm I_{ij}$  onde  $-E_0$  é a energia de um nível doador isolado e  $I_{ij}$  é a integral de superposição. Definindo  $\Delta_i^j \gg I_{ij}$ , onde  $\Delta_i^j = W(r_j) - W(r_i)$  corresponde á energia de interação de duas impurezas  $i, j$  pode

ser mostrado que uma transição eletrônica de um estado  $\psi'_i = \psi_i + \frac{I_{ij}}{\Delta_i^j} \psi_j$  ao estado  $\psi'_j = \psi_j - \frac{I_{ij}}{\Delta_i^j} \psi_i$  implica necessariamente a transferência de carga  $-e$  através de uma distancia  $r_{ij}$  e, portanto, uma corrente elétrica é estabelecida.

A probabilidade de transição eletrônica  $\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^0 \exp(-2 r_{ij}/a) N(\Delta_i^j)$  associada à absorção de um fônon depende da densidade cristalina  $d$ , constante do potencial de deformação  $E_1$ , velocidade do som  $s$ , raio de Bohr  $a$  e constante dielétrica  $\kappa$  através do coeficiente  $\gamma_{ij}^0 = \frac{E_1^2 \Delta_i^j}{\pi d s^5 \hbar^4} \left( \frac{2e^2}{3\kappa a} \right)^2 \frac{r_{ij}^2}{a^2} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta_i^j a}{2\hbar s} \right)^2 \right]^{-4}$  e  $N(\Delta_i^j) = \left[ \exp\left(\frac{\Delta_i^j}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ .

O número de elétrons que experimentam uma transição por unidade de tempo  $\Gamma_{ij} = \gamma_{ij}^0 \exp(-2 r_{ij}/a) N(\epsilon_j - \epsilon_i) f_i (1 - f_j)$  depende de  $\langle n_i \rangle = f_i$  a função de distribuição eletrônica entre centros doadores e  $\epsilon_i$  é o nível de energia da  $i$ -ésima impureza.

De forma similar pode ser escrita uma expressão analítica de  $\Gamma_{ji}$  correspondente às transições produzidas no sentido oposto  $j \rightarrow i$  acompanhado da emissão de um fônon e assim construir uma expressão da corrente  $J_{ij} = -e(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji})$  entre centros de impurezas doadores  $i$  e  $j$ .

Na presença de um campo os elétrons são redistribuídos entre os diferentes centros de impurezas, fato que pode ser levado em consideração na nossa análise introduzindo pequenas correções  $\delta f_i$  e  $\delta \epsilon_i$  tanto na função de distribuição quanto no sistema de níveis de energia. Depois de algumas manipulações algébricas é possível escrever uma expressão da corrente na forma da lei de Ohm

$$J_{ij} = R_{ij}^{-1} (U_i - U_j) \quad (8)$$

Onde  $-eU_i = \delta \epsilon_i + \delta f_i$  e  $R_{ij}^{-1} = \frac{kT}{e^2 \Gamma_{ij}^0}$  com  $\Gamma_{ij}^0$  o valor correspondente as frequências das transições no equilíbrio. O termo  $(U_i - U_j)$  pode ser considerado como a queda de voltagem correspondente à transição  $i \rightarrow j$  e  $R_{ij}$  o valor associado à resistência.

Pode ser mostrado que na região de baixas temperaturas  $kT \ll |\epsilon_i - \epsilon_j|, |\epsilon_i - E_F|, |\epsilon_j - E_F|$  a frequência das transições  $\Gamma_{ij} = \gamma_{ij}^0 \exp(-2 r_{ij}/a) \exp(-\epsilon_{ij}/kT)$  pode ser escrita em termos de  $\epsilon_{ij} = 1/2(|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - E_F| + |\epsilon_j - E_F|)$ , logo podemos obter uma expressão da resistividade  $R_{ij} = R_{ij}^0 \exp(\xi_{ij})$  mais compacta sabendo que  $\xi_{ij} = 2 \frac{r_{ij}}{a} + \frac{\epsilon_{ij}}{kT}$  e  $R_{ij}^0 = \frac{kT}{e^2 \gamma_{ij}^0}$

Até agora temos reduzido o problema da condutividade por saltos ao cálculo da condutividade de uma rede aleatória de pares doadores com uma resistência intrínseca específica.

A condução por saltos entre níveis de primeiros vizinhos é o mecanismo dominante quando  $2 \frac{r_{ij}}{a} \gg \frac{\epsilon_{ij}}{kT}$ , portanto, sabendo que a energia associada com o salto  $\epsilon_{ij} = \theta e^2 / \kappa R$  depende da distância entre primeiros vizinhos  $R$  é fácil mostrar que dita condição é satisfeita quando  $R > (4\pi N_D / 3)^{-1/3}$ . Nestas condições uma expressão da resistividade

em função da temperatura para semicondutores com um perfil de dopagem tipo-p pode ser escrita da seguinte maneira

$$\rho_{NNH}(T) = \rho_1 \exp(E_{NNH}/kT) \quad (9)$$

Onde  $E_{NNH} = (0,99e^2N_A^{1/3})/4\pi e$  é a energia de ativação do mecanismo de condução por saltos e  $N_A$  é a concentração de impurezas aceitadoras.

Em uma região de temperatura suficientemente baixa os dois termos  $2\frac{r_{ij}}{a} + \frac{\epsilon_{ij}}{kT}$  possuem valores da mesma ordem e, por tanto, somente saltos entre estados de impurezas com valores  $\epsilon_{ij}$  pequenos contribuem significativamente a condução. Afim de satisfazer dita condição os portadores de carga precisam ser promovidos a sítios remotos, não necessariamente sítios de primeiros vizinhos, através de transições que envolvam energias de transição menores. Somente níveis de energia  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  perto do nível de Fermi terão um papel fundamental no processo de condução. A relação explícita da densidade de estados e o nível de Fermi com a energia determinam a dependência com a temperatura da resistividade. Uma expressão analítica da densidade de estados já foi motivo de muitas controvérsias, porém uma forma já comumente aceita (Pollak e Shklovskii 1991) pode ser escrita  $g(\epsilon) = N_0\epsilon^p$  e, assim a dependência da resistividade com a temperatura estabelecida. De acordo com o trabalho de Mott a densidade de estados  $g(\epsilon) = N_0$  ao redor da Energia de Fermi é constante ( $p = 0$ ) e a resistividade em função da temperatura pode ser escrita assim

$$\rho(T) = \rho_M T^{1/2} \exp[(T_M/T)^{1/4}] \quad (10)$$

Com  $T_M = 49/kN_0a^3$ .

Em materiais altamente compensados existe uma temperatura crítica entre o regime de condução de saltos entre primeiros vizinhos (NNH) e o regime de condução por saltos de alcance variável tipo-Mott. A partir da temperatura crítica  $T_{CM} = (e^2N_A^{2/3}a)/4\pi\epsilon k$  é possível determinar a compensação no caso de materiais semicondutores com  $k > 0,5$  a partir da expressão  $k = N_D/N_A = 1 - (1/N_A)^{1/2}(g(E_F)e^2/2\kappa)^{3/4}$ .

No modelo de saltos de alcance variável VRH-ES (Efros-Shklovskii) é levado em conta a interação coulombiana e é proposto a existência de gap coulombiano perto do nível de Fermi, ou seja, a densidade de estados possui um valor bem próximo de zero na proximidade do nível de Fermi (Subhalaskhmi e Kumar 1999). Neste modelo a densidade de estados tem uma dependência quadrática com a energia  $g(E) = N_0E^2$  e a partir desta expressão pode ser mostrado que resistividade em função da temperatura tem a seguinte forma

$$\rho(T) = \rho_{ES} T \exp[(T_{ES}/T)^{1/2}] \quad (11)$$

Com  $T_{ES} = 2,8 e^2/\epsilon ka$ .

Quando a concentração de impurezas é muito alta, os estados de impurezas, se superpõem fortemente. Perdem a sua propriedade de localização. Nesse caso é comum falar do regime de transporte em uma banda de impurezas no lugar do transporte por saltos entre estados localizados de impurezas.

No mecanismo de transporte por condução na banda de impurezas em semicondutores, com perfil de dopagem tipo-n (os mesmos argumentos podem ser aplicados para dopagem tipo-p), um nível de impurezas doador preenchido pode-se ligar fracamente em um segundo elétron proveniente de outro centro doador e, portanto, ficar carregado negativamente. Neste processo não precisa-se de estados de impurezas receptores vazios e, assim, não existe uma dependência direta com a compensação. O centro doador (inicialmente neutro) que fornece o elétron fica com carga positiva, entretanto o centro doador receptor fica carregado negativamente.

#### 1.4 MODELO DE CRESCIMENTO

O crescimento epitaxial por feixes moleculares (MBE) dos nanofios, de ligas binária e ternária dos grupos III-V da tabela periódica, é ativado pela deposição intencional de nano partículas metálicas em um substrato (cortado ao longo de planos cristalinos pré-estabelecidos) com o objetivo de delimitar regiões pontuais, ao longo da superfície, com uma interface metal-substrato onde a taxa de crescimento do material precursor é maior em relação ao crescimento em regiões não ativadas. Os três elementos fundamentais no crescimento são (a) as fontes sólidas, (b) feixes moleculares ou atômicos, (c) nano partículas metálicas e (d) o substrato. Durante o crescimento coexistem três fases bem diferenciadas: uma fase correspondente à liga líquida estabelecida entre o material precursor e a nano-partícula, material precursor na fase vapor e o substrato na fase sólida. O mecanismo de crescimento considerado neste estudo é comumente conhecido como Vapor-Líquido-Sólido (VLS) (R. e W. 1964) em virtude desta coexistência trifásica.

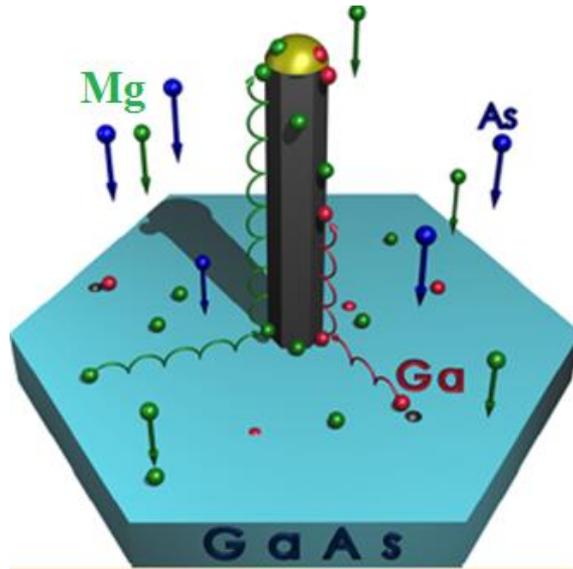
Na hora de escolher as nano-partículas metálicas é preciso levar em conta que deve estabelecer-se uma liga líquida com o material precursor à temperatura de crescimento, a solubilidade do material precursor na liga líquida deve ser superior à solubilidade na fase sólida, a pressão de vapor deve ser pequena, deve ser inerte a reações químicas e, finalmente, não pode se estabelecer a fase sólida durante o crescimento. O ouro (Au) tem sido usado amplamente no crescimento de nanofios dos grupos III-V (Veresegyházy, Mojzes e Pecz 1986) apesar de existir forte evidência de incorporação ao longo do nanofio (Bar-Sadan, et al. 2012), durante o processo de crescimento, cujo efeito se traduz em uma redução da mobilidade e degradação das suas propriedades eletrônicas. Atualmente existe evidência de crescimentos feitos usando metais de transição como Níquel (Ni) (Kuykendall, et al. 2003) e ferro (Fe) (Regolin, Khorenko, et al. 2007).

Muitos estudos (Dubrovskii e Sibirev 2007) foram feitos com o intuito de conhecer a estreita relação entre a taxa de crescimento axial  $dL/dt$  e o raio  $R$  do nanofio. Foi estabelecido que existem três elementos que contribuem significativamente na taxa de crescimento: (a) o efeito Gibbs-Thomson associado à estreita relação do potencial químico do nanofio e da nano-partícula com a geometria da superfície, (b) correntes de difusão geradas pelo material precursor que colide e difunde na superfície do substrato,

paredes laterais do nanofio e superfície da nano-partícula até a interfase de crescimento e (c) transição do regime mononuclear ao regime poli nuclear (Kashchiev 2000) na interfase de crescimento (ver **FIGURA 15**) conforme o raio do nanofio aumenta.

A superfície esférica da nano-gota líquida atua como uma área coletora preferencial tanto de adátomos que difundem ao longo da superfície do substrato como dos precursores que colidem diretamente na sua superfície na forma de feixes atômicos; a capacidade que tem a calota esférica de acomodar um número maior de adátomos por unidade de área, em relação a outras regiões não ativadas do substrato com uma área circular igual à sua área transversal circular, contribui significativamente na taxa de crescimento. Conforme os adátomos difundem através da interfase vapor-líquida da nano-partícula a concentração de material precursor na liga líquida aumenta, passando pelo estado de equilíbrio, até atingir um estado de supersaturação; neste estado o material em excesso é condensado na interfase líquido-sólido (mecanismo intrínseco do sistema para recuperar o estado de equilíbrio perdido) a uma taxa superior em relação à taxa de nucleação dos adátomos em uma área do substrato não ativada. A difusão contínua de material através da superfície da calota esférica estabelece um estado estacionário no interior da nano-gota, mantido ao longo do crescimento, onde a taxa de deposição na interfase vapor-líquida é igual à taxa de acomodação na interfase líquida-nanofio, trazendo como consequência a formação de uma coluna de material cristalino na direção normal, carregando a nano-partícula no topo do nanofio durante o crescimento.

O material que colide diretamente na superfície da nano-gota contribui significativamente ao crescimento axial do nanofio; colisões de precursores nas superfícies do substrato estabelecem uma corrente de difusão (ver **FIGURA 15**) de adátomos que podem ser re- evaporados, contribuir ao crescimento do filme fino ou difundir através da superfície lateral do nanofio até a interfase de crescimento. Conforme o comprimento do nanofio aumenta as contribuições no crescimento dos nanofios do material precursor que colide no substrato é cada vez menor; o comprimento dos nanofios atinge um valor maior em relação ao comprimento de difusão dos adátomos e, portanto, somente correntes de difusão provenientes de colisões na superfície lateral, perto da nano-gota, contribuem ao crescimento axial nas etapas avançadas do crescimento; terminações em forma de agulha constituem uma forte evidência (Plante e LaPierre 2009), (Dubrovskii, Cirlin e Ustinov 2009) do crescimento radial produzido pela nucleação de adátomos nas superfícies laterais.

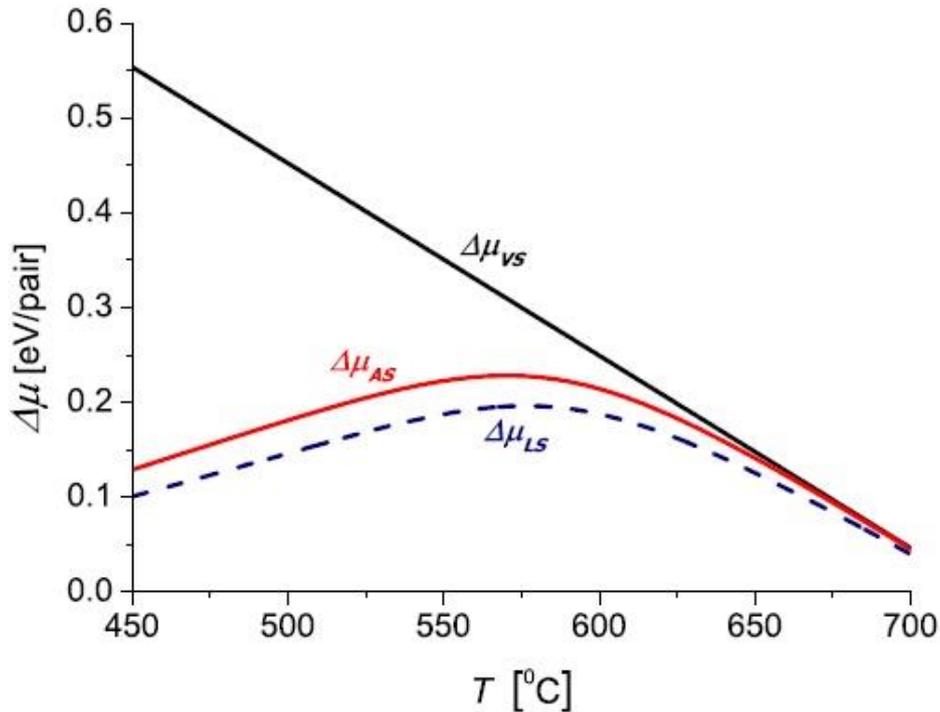


**FIGURA 15:** Esquema do modelo de crescimento VLS: O material na fase vapor que colide e é adsorvido, difunde ao longo do substrato, da superfície lateral, a superfície da nano-partícula, ou evapora, atravessa a interface vapor-líquida aumentando a concentração de soluto no interior da nano-gota. Adaptado de (Ribeiro de Andrade 2010).

A supersaturação do material precursor em fase gasosa  $\phi = \exp(\Delta\mu_{vS}/k_B T) - 1$  e da liga líquida Au-Ga  $\zeta = \exp(\Delta\mu_{LW}/k_B T) - 1$  corresponde à força termodinâmica que conduz os processos de crescimento tanto na superfície do substrato com na interface entre a nano partícula de ouro e o nanofio (Dubrovskii, Cirilin e Ustinov 2009). Se  $\phi$  é maior que  $\zeta$  o crescimento do nanofio é principalmente limitado pelo transporte de adátomos da superfície do substrato até a nano partícula (Dubrovskii, Sibirev e Suris, et al. 2007). De acordo com a **FIGURA 15** no mecanismo VLS é preciso considerar o potencial químico de uma fase vapor com potencial químico  $\mu_v$ , adátomos com potencial químico  $\mu_A$ , uma fase cristalina (nanofio) com potencial químico  $\mu_W$ , substrato com potencial químico  $\mu_S$  e o potencial químico da liga líquida  $\mu_L$ . A diferença de potencial químico entre a fase vapor e o substrato,  $\mu_{vS} = k_B T \ln(V/V_0^S)$  depende tanto da temperatura do substrato,  $T$ , como da taxa de deposição de material precursor,  $V$ ; o termo  $V_0^S$  corresponde ao valor específico da taxa de deposição na condição de equilíbrio onde a taxa de dessorção é igual à taxa de deposição. O potencial químico dos adátomos,  $\Delta\mu_{AS} = \mu_{vS} - k_B T \ln(\lambda_0^S/\lambda)$ , longe da região de alimentação do nanofio, é atenuado por processos de nucleação na superfície; o termo  $\lambda_0^S$  corresponde ao comprimento de difusão dos adátomos na condição de equilíbrio. De acordo com a **FIGURA 16** existe uma região de supersaturação de vapor menor e uma região de supersaturação de vapor maior. Na região de supersaturação menor, temperatura alta e taxas de deposição menores, o potencial químico dos adátomos está bem próximo do potencial químico da fase vapor e, portanto, a contribuição das correntes de difusão no crescimento, tanto de filmes como dos nanofios, é desprezível, logo, o crescimento dos nanofios está limitado somente por processos de adsorção-dessorção na superfície da nano-partícula; nesse caso o efeito Gibbs-Thomson e processos de nucleação na interfase líquido-sólida governam a taxa de crescimento. Na região de supersaturação maior, temperaturas baixas e taxas de

deposição maiores, existe uma diferença bem significativa entre os potenciais químicos da fase vapor e os adátomos, logo, o crescimento de filmes finos e nanofios está principalmente governado por processos de difusão.

O crescimento de nanofios ativado por correntes de difusão está determinado pela diferença de potencial químico entre os adátomos  $\mu_A$  e a nano-partícula líquida; quando o potencial químico dos adátomos é maior que o potencial químico na liga,  $\Delta\mu_{AS} \gg \Delta\mu_{LS}$ , estabelece-se correntes de difusão das regiões de potencial químico maior (substrato) às regiões de potencial químico menor (liga líquida).



**FIGURA 16:** Potencial químico das fases envolvidas no crescimento de nanofios e filmes finos em função da temperatura. (Dubrovskii, Sibirev e Harmand, et al. 2008).

De acordo com o efeito Gibbs-Thomson (V. G. Dubrovskii 2014) a diferença de potencial químico na liga,  $\Delta\mu_{LS} = \Delta\mu_{LS}^{\infty} + \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L\text{sen}(\beta)}{R}$ , depende tanto das propriedades geométricas tais como o raio de curvatura da nano-partícula  $R_L = R/\text{sen}(\beta)$  como da energia superficial  $\gamma_{LV}$  e o volume atômico  $\Omega_L$ . Supondo que o raio dos nanofios é aproximadamente igual ao raio da calota esférica é fácil perceber que conforme o raio diminui o potencial químico na nano-gota aumenta até atingir valores bem próximos ao potencial químico dos adátomos e, portanto, o escasso fluxo de adátomos que contribui ao crescimento se reflete na atenuação da taxa de crescimento.

A taxa de crescimento  $dL/dt$  esta governada por três processos que envolvem a interação direta de material precursor em fase vapor com a superfície da nano-gota, crescimento do filme fino e ilhas ao longo do substrato e pelas correntes de difusão. Todos os processos

podem ser reunidos na equação de balanço de massas  $\frac{\pi R^2}{\Omega} \frac{dL}{dt} = \frac{\pi R_L^2}{\Omega} \left(\frac{dL}{dt}\right)_{AD} + \left(1 - \frac{V_s}{V}\right) \frac{V}{\Omega} + J_{Dif}$ , onde  $V_s$  corresponde a taxa de crescimento de filme fino no substrato. Pode ser mostrado (Dubrovskii, Sibirev e Harmand, et al. 2008) que as contribuições por processos de adsorção-dessorção  $\left(\frac{dL}{dt}\right)_{AD} = \frac{V}{\text{sen}^2\beta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \mu_{VS}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right)\right]$  na nano-gota onde  $R_{GT} = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \text{sen}(\beta)}{Rk_B T}$  corresponde ao raio Gibbs-Thomson, das correntes de difusão  $\left(\frac{dL}{dt}\right)_{dif} = V \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \mu_{AS}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right)\right]$  e do crescimento de filme fino  $\left(1 - \frac{V_s}{V}\right) = (\lambda/\lambda_0)^2$  podem ser reunidas na expressão da taxa de crescimento em termos da raio do nanofio  $R$ , assim

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dL}{dt}\right) = \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \mu_{AS}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right)\right] \left[\frac{1}{\text{sen}^2\beta} \exp\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \mu_{VS}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right) + \frac{2\lambda}{2R} \frac{K_1(R/\lambda)}{K_0(R/\lambda)}\right] \quad (12)$$

Onde  $K_1(R/\lambda)$  e  $K_2(R/\lambda)$  correspondem às funções de Bessel modificadas de primeiro tipo de primeira e segunda ordem.

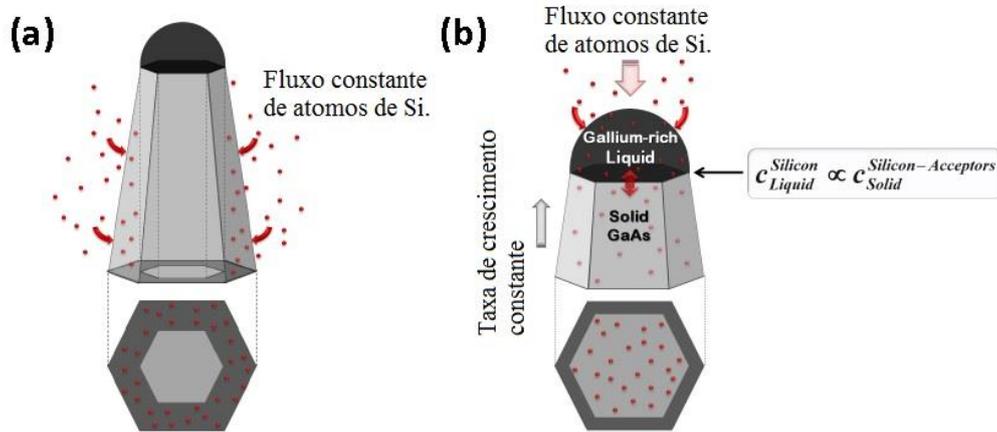
## 1.5 MECANISMOS DE DOPAGEM DE NANOFIOS DE GaAs

O conhecimento da síntese e mecanismos de incorporação de dopantes nos nanofios viabiliza a otimização dos parâmetros macroscópicos de crescimento no ambiente MBE coerentes com as propriedades elétricas esperadas em uma aplicação específica qualquer. Atualmente existe forte evidência, baseada em um conjunto amplo de publicações, da possibilidade de obter um perfil de dopagem tipo-p ou tipo-n nos nanofios de GaAs usando o Si como material dopante.

A incorporação de Si tanto nos sítios de *As* como nos sítios de *Ga* depende da orientação cristalina da superfície e das condições de crescimento. O silício é amplamente usado como dopante tipo-n no crescimento de filmes finos de GaAs sobre substratos GaAs(100) usando a técnica MBE, como foi discutido em sessões anteriores. A diminuição na concentração de portadores (Ketterer, et al. 2010) em até 40% nos filmes finos de GaAs crescidos sobre substratos GaAs(110) dopados com Si em relação aos filmes finos crescidos substratos GaAs(100) pode ser explicada em termos dos mecanismos de compensação. Conforme a razão de fluxos  $As_4/Ga$  diminui e a temperatura de crescimento de filmes de finos sobre GaAs(110) aumenta o Si se incorpora preferencialmente nos sítios de *As*, trazendo como consequência uma transição no perfil de dopagem do tipo-n ao perfil tipo-p.

Tem sido mostrado (Dubrovskii, Sibirev e Cirilin, et al. 2008) que além do crescimento axial, via o mecanismo VLS, existe uma taxa associada ao crescimento lateral imposta pela nucleação de adátomos nas paredes laterais do nanofio. No caso de nanofios de GaAs crescidos no ambiente MBE o material dopante pode se incorporar difundindo tanto através da interfase vapor-líquida da superfície da nano-gota, ver **FIGURA 17(b)**, como das superfícies laterais, ver **FIGURA 17(a)**. Os modelos usados na análises de crescimento

epitaxial em fase líquida (LPE) podem ser igualmente aplicados ao estudo dos mecanismos de incorporação de dopantes através da superfície da nano-partícula em fase líquida, por enquanto os modelos aplicados ao estudo do crescimento de filme fino no MBE fornecem uma base tanto teórica como experimental no entendimento do crescimento lateral (Kukushkin e Osipov 1998).



**FIGURA 17:** Esquema dos dois mecanismos de dopagem em nanofios através das (a) faces laterais e (b) a superfície da nano-gota. (B. Ketterer 2011)

A nucleação nas superfícies laterais do nanofio, ver **FIGURA 17(a)**, é dominante quando o material dopante tem um grau de solubilidade muito baixo na liga líquida e/ou a taxa de crescimento radial é bem significativa. Foi mostrado (Colombo, et al. 2008) que a taxa de crescimento radial aumenta com a pressão de vapor de  $As_4$  e satura aproximadamente com  $P_{As_4} \cong 7 \times 10^{-7} \text{ mbar} = 5,3 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ . O aumento da taxa de crescimento radial com o tempo foi explicado, também, em termos da taxa de incorporação de  $Ga$ . No caso de nanofios de GaAs dopados com Si forma-se uma casca externa com um perfil de dopagem tipo-p para temperaturas de crescimento altas e razões de fluxo  $As_4/Ga$  baixas (ver **FIGURA 8**). Se a dopagem está intimamente ligada ao crescimento radial espera-se que a concentração de dopagem seja maior na base e diminua conforme passamos a regiões próximas ao topo do nanofio (Perea, et al. 2009), (Imamura, et al. 2008).

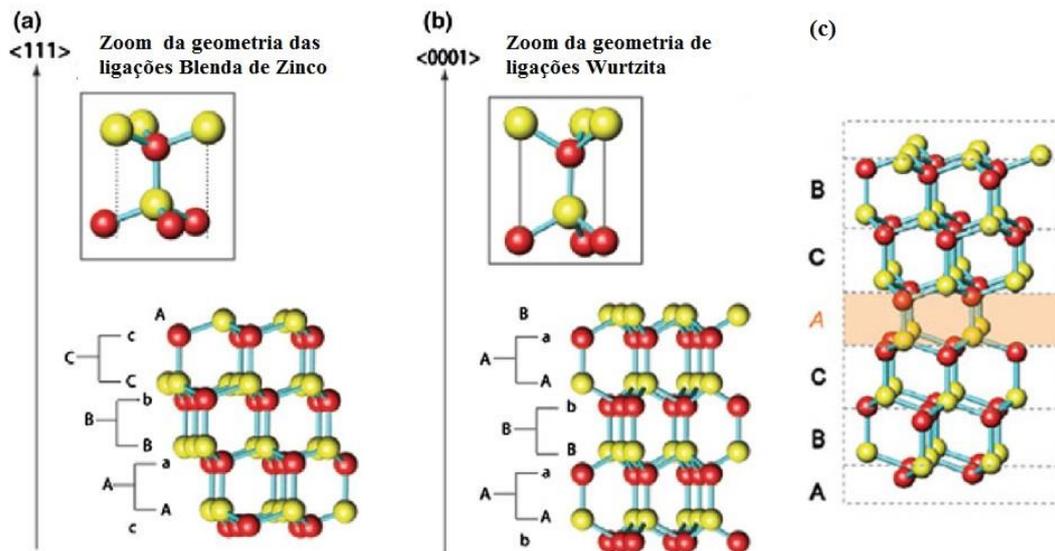
Além da incorporação ao longo das faces laterais o material dopante pode difundir através da superfície da nano-partícula líquida, ver **FIGURA 17(b)**, formando uma estrutura casca-carço. A concentração de silício  $C_{Si}$  no estado estacionário dentro da liga líquida, cujo valor depende das condições e taxas de crescimento, e o tempo de incubação deste processo governam a incorporação de dopantes na interfase líquido-nanofio. O diagrama de fase ternário Au-Ga-Si, a pressão e volume constante, é a ferramenta certa que fornece a solubilidade ou concentração de Si em função da temperatura de crescimento. A concentração de dopagem no nanofio é diretamente proporcional à concentração de centros doadores ou aceitadores na solução líquida. No caso de dopagem com Silício a solução líquida está sempre compensada, ou seja, existe uma concentração de dopagem associada impurezas doadoras do tipo  $Si_{Ga}$  e simultaneamente uma concentração de dopagem associada a impurezas aceitadores do tipo  $Si_{As}$ . Espera-se que a concentração de dopagem na base do nanofio seja menor e aumenta conforme a concentração de Silício  $C_{Si}$  na nano-gota atinge o valor correspondente ao estado estacionário. Existe forte

evidência (B. Ketterer 2011) a favor da existência do perfil de dopagem tipo-n no caroço com uma concentração duas ordens de grandeza menor em relação à concentração de dopagem tipo-p nas faces laterais. Como consequência da formação de regiões delimitadas casca-caroço, com portadores de carga diferentes, é estabelecida uma junção p-n ao longo da direção radial. Como é costume encontrar na literatura de junções p-n a casca externa (tipo-p) assume o papel de coletor por enquanto o caroço (tipo-n) é o emissor. Na junção estabelece-se uma região de depleção cuja espessura pode mudar ao longo da direção axial do nanofio, pela existência de gradientes da concentração de portadores tanto na casca como no caroço, ou ao longo da direção radial ao induzir-se campos elétricos em dita direção por alguma fonte externa. Dita junção p-n radial fornece significativas vantagens (no campo da produção de células solares) em relação à produção de junções p-n na tecnologia de filmes finos. As distancias curtas de coleção de portadores de carga permitem a criação de fluxos significativos de portadores foto gerados pela incidência da luz ao longo das paredes do nanofio.

## 1.6 ESTRUTURA CRISTALINA E POLITIPISMOS NOS NANOFIOS DE GaAs

Uma propriedade interessante que possui o crescimento de nanofios autossustentados de GaAs ativados por nano-partículas de ouro com estrutura Blenda de zinco é a presença de uma nova fase com estrutura cristalina Wurtzita (Dubrovskii e Sibirev 2008). O estabelecimento da estrutura Wurtzita, em nanofios dos grupos III-V orientados ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ , equivalente à direção  $\langle 0001 \rangle$  do sistema hexagonal, tem sido reportado ao longo de diferentes publicações usando várias técnicas de crescimento epitaxial. Não existe evidência da formação de dita fase no crescimento de filmes finos ou pontos quânticos auto-organizados, portanto, a formação da fase wurtzita está estreitamente relacionada tanto à geometria do nanofio como ao método de crescimento. Foi estabelecido que o politipismo está determinado pelos diferentes regimes presentes no processo de nucleação na interfase de crescimento do material proveniente da nano-gota em estado de supersaturação e, também, o aparecimento da fase WZ é altamente favorecido quando a concentração de átomos do grupo V (V. G. Dubrovskii 2004), no feixe atômico de precursores, é alta.

Conforme foi mostrado na seção 1.1 a fase cubica Blenda de zinco pode ser bem definida como a superposição de duas redes cubicas de face centrada (fcc) deslocadas, uma com respeito a outra, um quarto da distância ao longo da diagonal da célula unitária. Os vetores da célula unitária na estrutura wurtzita correspondem a  $\vec{a} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ ,  $\vec{b} = a(1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$  e  $\vec{c} = a(0, 0, c/a)$  com  $a = 0,391 \text{ nm}$ ; tem quatro átomos por célula hexagonal no sistema coordenado  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , e  $\vec{c}$  com coordenadas  $(0, 0, 0)$ ,  $(2/3, 1/3, 1/2)$ ,  $(0, 0, u)$  e  $(2/3, 1/3, u + 1/2)$  onde  $u = 3/8$  e  $c/a = \sqrt{8/3}$  são os parâmetros de estrutura da célula interna. As duas estruturas cristalinas possuem ligações químicas tetraédricas entre primeiros vizinhos, porém a energia de formação das duas estruturas (associada ao comprimento das ligações entre terceiros vizinhos mais próximos, como pode ser visto no inserto da **FIGURA 18(b)**) e a sequência de empilhamento das camadas atômicas ao longo da direção de crescimento é diferente.



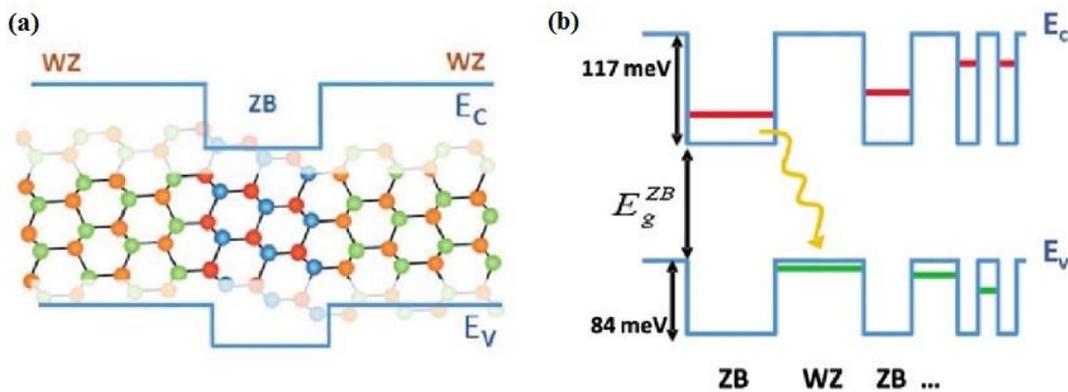
**FIGURA 18:** Sequência de empilhamento atômico na estrutura cristalina (a) Blenda de zinco e (b) wurtzita. (c) Esquema da sequência de camadas atômicas (gêmeas) na presença de um defeito (falha de empilhamento) estabelecido pelo plano  $\bar{A}$ . É mostrado nos inserts um esquema dos comprimentos das ligações na estrutura Blenda de zinco e Wurtzita. (V. G. Dubrovskii 2014)

A nomenclatura comumente encontrada na literatura para representar a geometria de um arranjo de pares As-Ga em uma camada atômica usa uma letra maiúscula para os ânions e uma letra minúscula para os cátions, como pode ser visto na **FIGURA 18**. A estrutura Blenda de zinco é o resultado do empilhamento periódico da sequência de camadas atômicas AaBbCc..., porém na estrutura wurtzita o empilhamento de camadas atômicas possui a sequência AaBb...

Influências externas ou mudanças nas condições de crescimento podem estabelecer variações nas diferentes sequencias, bem conhecidas como falhas de empilhamento ou “*stacking faults*”. Existem três tipos de falhas: (a) intrínsecas, (b) extrínsecas e (c) e defeitos gêmeos. Falhas intrínsecas estão associadas à substituição de uma camada por outra com uma geometria diferente, por exemplo no empilhamento do tipo ABABABAB... uma falha intrínseca poderia ser qualquer uma das duas sequencias de camadas atômicas ABAB**C**AC.. ou ABAB**C**BCB... No caso de uma falha extrínseca uma camada atômica diferente separa dois blocos de empilhamentos verticais, por exemplo, uma sequência do tipo ABAB**C**ABAB.... Um defeito gêmeo é encontrado em uma sequência de empilhamento ABCABC... quando as camadas de pares de átomos são simetricamente espelhadas ao redor de um plano de reflexão  $\bar{A}$ , como pode ser visto na **FIGURA 18(c)**; neste caso a sequência continua sendo do tipo Blenda de zinco antes e depois da camada  $\bar{A}$ . A sequência de empilhamento ...**C** $\bar{A}$ **C** na região próxima ao plano gêmeo  $\bar{A}$  pode ser considerada própria da estrutura WZ se dita sequência é conservada pelo menos ao longo de quatro camadas atômicas.

Tem sido mostrado que os defeitos estruturais atuam como centros de espalhamento de portadores de carga que levam à degradação das propriedades eletrônicas em vários dispositivos eletrônicos (Thelander, et al. 2011), (Xiaofen, et al. 2015).

Através de vários estudos (V. G. Dubrovskii 2014) foi mostrado que o valor do *gap* de nanofios de GaAs, tanto da estrutura WZ e BZ, são bem próximos na região de temperaturas baixas, por enquanto o valor do *gap* da fase Wurtzita é maior em uma faixa de temperaturas altas. O valor teórico ( $T \neq 0K$ ) da diferença de *gap*  $E_g^{WZ} - E_g^{BZ}$  entre as duas estruturas está na ordem de  $32\text{ meV}$ , porém é geralmente aceita (V. G. Dubrovskii 2014) a ideia de que a banda de valência da estrutura WZ está aproximadamente  $84\text{ meV}$  acima da banda de valência da estrutura BZ e a banda de condução da fase WZ está aproximadamente  $117\text{ meV}$  acima da banda de condução da fase BZ, como pode ser visto na **Figura 19**. Em recentes publicações (Kusch, et al. 2014) foi mostrado, através de micro fotoluminescência e espectroscopia Raman ressonante, que o alinhamento de bandas na heteroestrutura ZB/WZ de nanofios de GaAs é do tipo II (indireto), ver **Figura 19**. A evidente diferença existente entre os resultados experimentais e teóricos das relações entre o *gap* das duas estruturas cristalinas presentes no GaAs continua sendo um problema aberto.



**Figura 19:**(a) Esquema atômico da heteroestrutura WZ/BZ/WZ ao longo do nanofio de GaAs e (b) da estrutura de alinhamento de bandas, ilustrando possíveis transições entre dois estados fundamentais. (V. G. Dubrovskii 2014)

## 1.7 PROPRIEDADES OTICAS DO GaAs BULK: EFEITO RAMAN

Espectroscopia Raman é uma técnica padrão não destrutiva que permite o estudo dos modos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin  $\Gamma$ . A espectroscopia Raman baseia-se na análise do espalhamento inelástico da luz no interior de um material; o espalhamento inelástico é produzido pela flutuação espaço-temporal da contribuição eletrônica da susceptibilidade elétrica associada com as excitações no cristal.

Dentre as diferentes fontes de espalhamento da luz podemos citar os modos vibracionais moleculares, modos fonônicos da vibração em uma rede cristalina, modos plasmonicos,

modos de onda de spin em sólidos magnéticos e pelas transições entre níveis de energia em um átomo.

O espalhamento Raman pode ser pensado classicamente como o resultado da polarização  $\vec{P}$  de um meio material produzido pela ação de um campo elétrico  $\vec{E} = \hat{e}_L E_L \cos(\omega_L t)$  da luz laser incidente (Cardona 1983). A polarização produzida pelo campo  $\vec{E}$  é estabelecida quando os elétrons e núcleos são puxados em direções diferentes. Dita polarização  $\vec{P} = \alpha \vec{E}$  depende do tensor de polarizabilidade do meio  $\alpha$ . O tensor de polarizabilidade pode se decompor em uma série de Taylor na primeira ordem no tempo, onde  $\alpha_0$  é a componente estática e  $\alpha_n$  a componente dependente do tempo modulada em frequência pela excitação do meio  $\omega_n$ . A expressão explícita da polarização pode ser escrita da seguinte forma

$$P = \alpha_0 E_i \cos \omega_i t + 2E_i \sum \alpha_n [\sin(\omega_i + \omega_n)t - \sin(\omega_i - \omega_n)t] \quad (13)$$

O momento e a energia são conservados durante o processo, ou seja,  $k_i - k_E = q_n$  e  $\omega_i \pm \omega_n = \omega_E$  onde  $k_i, k_E, \omega_i, \omega_E$  correspondem ao momento e frequência dos fótons incidentes ( $i$ ) e espalhados ( $E$ ) e  $q_n, \omega_n$  à mudança no momento e frequência da excitação.

A equação (13) descreve duas bandas com posições em frequência  $\omega_i + \omega_n$  e  $\omega_i - \omega_n$ . No espalhamento Raman estas duas bandas são conhecidas como componentes Stokes e Anti-stokes associadas com a emissão e absorção, respectivamente, de um quantum de energia correspondente com uma excitação elementar.

A intensidade destas componentes depende do número de excitações  $n_\omega = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$  no equilíbrio térmico, sendo proporcional a  $(n_\omega + 1)$  e  $n_\omega$  para o caso das componentes Stokes e Anti-stokes, respectivamente. A intensidade relativa das duas componentes, calculada da relação  $\frac{I_{Anti-stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{I(\omega_i + \omega_n)}{I(\omega_i - \omega_n)} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$ , mostra que a temperaturas baixas ( $T \rightarrow 0$ ) a linha Stokes é a componente dominante em uma ampla faixa de medida de temperaturas.

O fato do processo de espalhamento ser a resultante da interação do vetor de campo elétrico e o vetor de polarização define a intensidade da componente Raman pela direção do vetor de campo elétrico em relação à geometria do cristal sob estudo através da relação  $I \propto |\hat{e}_i \cdot R \cdot \hat{e}_E|^2$ , onde  $\hat{e}_i, \hat{e}_E$  representam os vetores unitários de polarização ao longo das direções do campo elétrico incidente e espalhado, respectivamente, e  $R$  é o tensor Raman que carrega a informação geométrica do cristal e determina quais são os modos fonônicos permitidos e proibidos para cada um das diferentes orientações cristalinas. Em cristais com estrutura cristalina BZ existem dois modos ativos Raman LO e TO no centro da primeira zona de Brillouin  $k = 0$  devido à sua natureza polar (Zardo, et al. 2009). No caso do GaAs a frequência destes modos corresponde aos valores  $\omega_{LO} = 292 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{TO} = 269 \text{ cm}^{-1}$  (Crankshaw, et al. 2010).

De acordo com as regras de seleção (Zardo, et al. 2009) o modo TO, identificado na literatura como  $E_1(TO)$ , pode ser observado na geometria de retro espalhamento das superfícies GaAs(110) e GaAs(111), por enquanto o modo LO, identificado como o modo  $A_1(LO)$ , pode ser observado na geometria de retro espalhamento das superfícies GaAs(100) e GaAs(111).

Quando um átomo-impureza é introduzido no cristal a simetria translacional é quebrada e novos modos vibracionais são criados. Se a massa da impureza substitui um átomo da rede mais pesado o modo associado, conhecido como modo vibracional local, pode ser encontrado em uma região espectral de frequências maiores. Impurezas substitutivas  $Si_{Ga}$  e  $Si_{As}$  no GaAs estão associadas a modos vibracionais (Barker e Sievers 1975) com frequências  $\omega_{Si_{Ga}} = 384 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{Si_{As}} = 399 \text{ cm}^{-1}$  (McCluskey 2000).

Conforme foi explicado nos parágrafos anteriores a presença de elétrons, buracos, plasmons e fônons produzem mudanças nas propriedades da absorção e reflexão da luz. Oscilações plasma correspondem a flutuações na densidade eletrônica de um gás de elétrons livres. O plasmon pode ser entendido (Bohm e Pines 1953) como o quantum (modo) de oscilações plasmônicas. Em semicondutores polares, como é o caso do GaAs, o plasmon interage com fônons óticos longitudinais através do campo elétrico macroscópico. A análise do modo associado ao acoplamento plasmon-fonon é um método amplamente usado na caraterização elétrica de semicondutores por métodos óticos. Existe ampla literatura (Mooradian e Wright 1966), (Mooradian e McWorter 1967) no estudo das propriedades elétricas de GaAs tipo-n, usando o modelo dois modos ( $L_+$ ,  $L_-$ ) do acoplamento fônnon-plasma (Cardona 1983). De acordo com o modelo bimodal a banda correspondente ao modo  $L_+$  ( $L_-$ ) deixa de ser um modo tipo-fônnon (plasma) e vira um modo tipo-plasma (fônnon) conforme a frequência plasma aumenta, ver **FIGURA 20**.

No GaAs tipo-p a mobilidade dos portadores de carga é menor em relação à mobilidade no GaAs tipo-n. Diferentes tipos de buracos contribuem ao plasma de portadores (Irmer, Wenzel e Monecke 1997) livres; somente o 5% dos portadores livres correspondem a buracos leves, porém a sua energia corresponde a 38% da energia de buracos pesados e a sua mobilidade é bem superior, tornando fundamental o seu papel nas propriedades óticas e elétricas do plasma.

Em geral, um campo elétrico  $E$  induz uma polarização  $P = \kappa\chi E$ , onde  $\chi$  é a suscetibilidade do meio. A função dielétrica  $\epsilon = \epsilon_\infty + \chi_{pc} + \chi_F$  possui uma contribuição dos elétrons de caroço a altas frequências  $\epsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$ , dos portadores de carga livres  $\chi_{pc}$  e dos fônons  $\chi_F$ .

De acordo com a teoria semi-clássica o acoplamento fônnon-plasma em semicondutores polares, na aproximação de  $k \approx 0$ , usando o de modelo de Drude, a função dielétrica pode ser escrita da forma (Irmer, Wenzel e Monecke 1997)

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left( 1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (14)$$

Onde  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}$  é a frequência de plasma,  $\gamma$  é o fator de amortecimento plasma,  $\Gamma = \frac{e}{\mu m_h}$  é o fator de amortecimento de fônons.

No caso de GaAs com dopagem tipo-p (mobilidade baixa ou amortecimento plasma alto), como pode ser visto na **FIGURA 20**, não é observado as duas bandas correspondentes aos modos  $L_+, L_-$ , porém é observado um modo superamortecido correspondente ao acoplamento fônon plasma perto do modo LO. Na **FIGURA 20** é mostrado o perfil da frequência do modo plasma  $Re(\omega)$  e o amortecimento  $Im(\omega)$  na região de concentrações baixas e altas. Por causa do amortecimento o modo acoplado LO-fônon, perto do modo LO, é deslocado até coincidir com o modo TO conforme passamos de regiões com concentrações de portadores baixas a altas;  $Re(\omega) = \omega_{LO}$  com  $\omega_p = 0$  e  $Re(\omega) = \omega_{TO}$  com  $\omega_p \gg \omega_{LO}$ .

Já foi mostrado (Yuasa e Ishii 1987) através de medidas Raman sobre substratos de GaAs(100) tipo-p dopados com Berílio que na faixa de frequências  $350 - 240 \text{ cm}^{-1}$  (anti-stokes) a intensidade do modo LO ( $292 \text{ cm}^{-1}$ ) diminui conforme a concentração passa de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

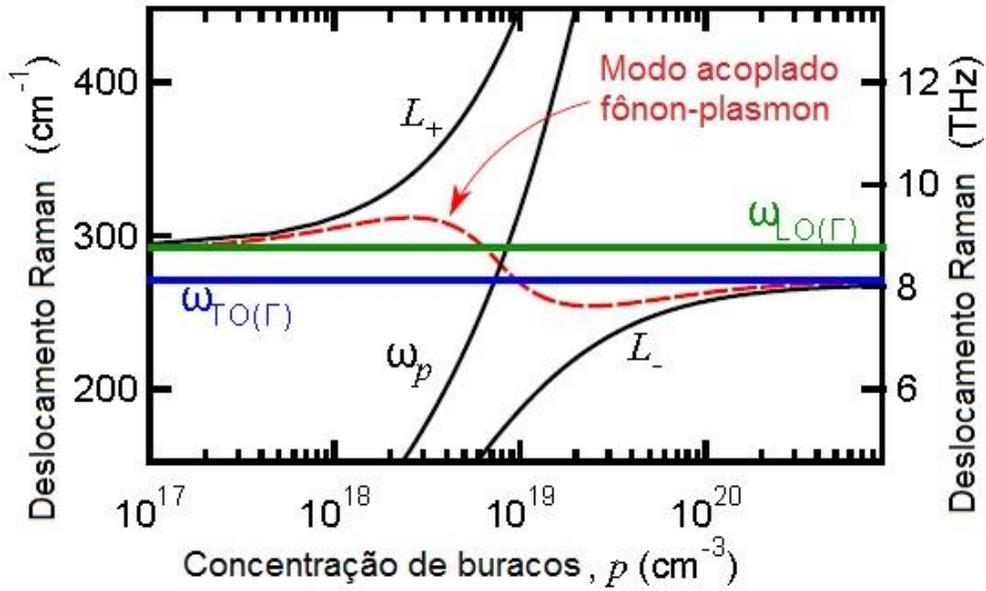
A eficiência (intensidade) do espalhamento ou seção eficaz,  $I = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = I_A + I_B$ , da luz pode ser escrita em função de uma contribuição correspondente à interação de potencial de deformação, que tem a ver com a modulação do potencial cristalino causada pelo deslocamento relativo entre átomos nas células unitárias, e da interação Fröhlich dos portadores de carga com o campo elétrico  $E^L$  associado com fônons óticos longitudinais.

Assumindo que somente os buracos pesados, com um valor de massa (Adachi 2009) efetiva  $m_{hh}^* = 0,38m_e$  bem significativo, participam do processo de espalhamento e que a energia da luz laser ( $\lambda = 632 \text{ nm} \rightarrow E_L = \hbar\omega \approx 2 \text{ eV}$ ) está longe da condição de ressonância ( $E_{gap}^{GaAs} = 1,43 \text{ eV}$ ) pode ser mostrado que a contribuição da interação de potencial de deformação é dominante no processo de espalhamento e, portanto, a eficiência  $I$  pode ser escrita da seguinte maneira

$$I(\omega) = A(n_\omega + 1) \left[ \frac{\omega_T^2(1 + C) - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right] \text{Im}[-1/\epsilon(\omega)] \quad (15)$$

Medidas de magneto-transporte baseadas no efeito Hall são frequentemente usadas no estudo das propriedades de transporte, tais como a concentração e a mobilidade, de materiais bulk e filmes finos. Existe uma dificuldade associada à geometria requerida no estudo das propriedades de transporte em nanofios através de medidas Hall, porém a espectroscopia Raman tem sido uma opção interessante devido a que é uma técnica não destrutiva e não envolve a construção de contato elétricos.

A fim de extrair os parâmetros procurados,  $n$  e  $\mu$ , a partir do modo associado ao acoplamento fônon LO-plasma (ver **FIGURA 20**) é preciso usar espectroscopia Raman de transmissão. De acordo com a literatura (Irmer, Wenzel e Monecke 1997) a frequência do modo fônon-plasmon deve estar entre a frequência do modo TO e a frequência do modo LO, proibido na geometria de retro espalhamento da luz.



**FIGURA 20:** Modos normais  $L_-$ ,  $L_+$  de plasmons no caso de portadores de carga com mobilidade alta (linha contínua preta) e modos normais do acoplamento fonon-plasmon no caso de portadores de carga com mobilidade baixa (linha descontinua vermelha). (J., et al. 2014).

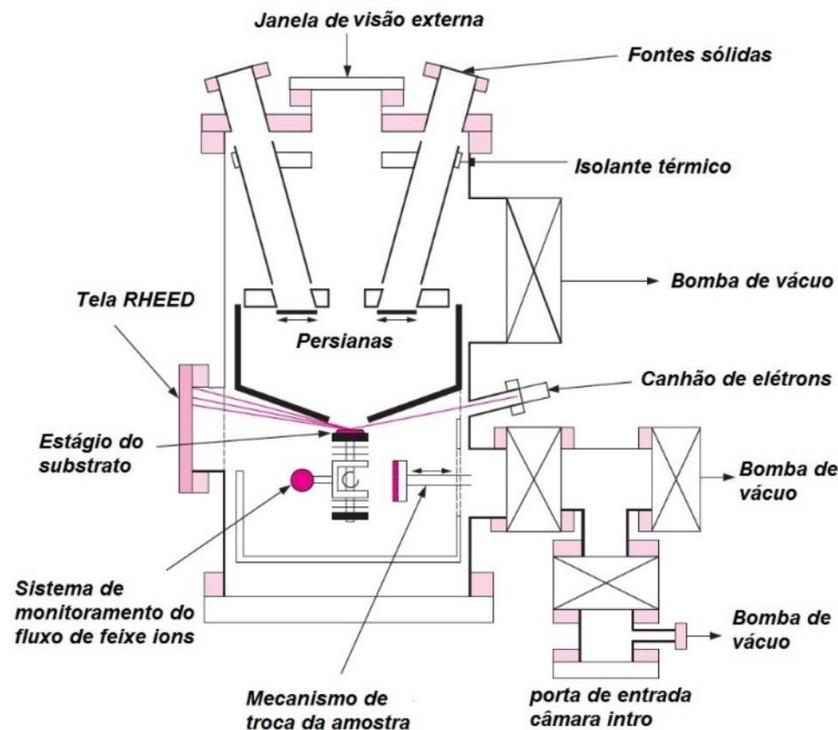
## CAPITULO 2

### TECNICAS EXPERIMENTAIS

#### 2.1 CRESCIMENTO DOS NANOFIOS DE *InGaAs* e *GaAs* POR MBE

O crescimento epitaxial de nanofios e filmes finos dos grupos *III – V* por MBE de fontes sólidas é estabelecido pela condensação do material incidente (feixes moleculares (*As*, *Sb*, *N* e *P<sub>4</sub>*) ou atômicos (*In*, *Ga*, *Al*)) na superfície de um substrato, gerados pela evaporação térmica nas células de efusão, como pode ser visto na **FIGURA 21**.

As principais características (Ploog 1981) do crescimento por MBE são: (a) taxas de crescimento baixas, na ordem de  $0,1 - 2,0 \mu\text{m}/\text{h}$ , que permitem o controle da espessura na escala submicrométrica, (b) temperaturas de crescimento baixas ( $450 - 650^\circ\text{C}$ ), (c) crescimento fora do equilíbrio, responsável pelo crescimento uniforme da superfície sobre substratos clivados ao longo de diferentes orientações cristalinas (d) mudança abrupta na composição química através da operação mecânica de um obturador “*shutter*” na abertura de saída do cadinho, que contém a fonte sólida, (e) controle do perfil da dopagem através de uma sistemática manipulação térmica da célula (f) equipamento de diagnóstico e análise “*in-situ*” estrategicamente posicionado no interior da câmara de crescimento que possibilita monitorar e reproduzir os crescimentos em iguais condições (g) crescimento em uma atmosfera de vácuo ultra alto (UHV).



**FIGURA 21:** Esquema do interior da câmara de crescimento. (Yu e Cardona 2010).

Quando o substrato fica livremente exposto ao ar várias camadas atômicas ou monocamadas de contaminantes são acumuladas na superfície do substrato, portanto, é preciso fazer um tratamento térmico submetendo-o, na câmara de armazenamento, a uma temperatura de  $T = 250^{\circ}\text{C}$  por várias horas ou dias a fim de evaporar os contaminantes em um ambiente UHV.

O substrato é levado ao estágio final de UHV, com pressões na ordem de  $10^{-10}\text{ torr}$ , através da transferência ao longo de três câmaras (câmara de introdução, câmara de armazenamento e câmara de crescimento) com um grau de vácuo (limpeza) diferente. No MBE o bombeamento de gases é feito através da combinação de dois tipos de bombas: uma bomba primária, cujo objetivo é atingir de UHV e bombas secundárias auxiliares para manter esta condição. A condição de ultra-alto-vácuo é necessária, principalmente, para que a camada atômica formada seja livre de impurezas e o caminho livre médio das partículas seja maior que o tamanho geométrico da câmara -assim os feixes moleculares atingem a superfície do substrato sem interação anterior, embora essa condição também possa ser atingida em condição de vácuo médio ( $10^{-3} \leq \text{pressão} \leq 10^{-9} \text{ Torr}$ ). A câmara de introdução é usada para carregar e descarregar amostras e pode ser acoplada com uma bomba primária iônica e uma bomba secundária turbo-molecular. A câmara de armazenamento pode ser acoplada com uma bomba iônica e, finalmente, a câmara de crescimento pode ser bombeada através de uma bomba de sublimação de titânio ou uma bomba iônica. A câmara de ultra-alto-vácuo é refrigerada com nitrogênio líquido que preenche o espaço entre as paredes duplas de aço inox que formam a câmara de crescimento, transformando suas paredes internas numa bomba de adsorção.

Os fornos (células de Knudsen) contêm os materiais sólidos em alto grau de pureza que serão evaporados. No caso de elementos voláteis como o As pode ser usada uma fonte do elemento V (As), conhecida como célula “*cracker*”, que evapora feixes moleculares na forma de moléculas tretratômicas  $As_4$  ou diatômicas  $As_2$ . Essa célula constitui-se de dois estágios: o primeiro estágio é uma célula de efusão de capacidade térmica maior, responsável pela sublimação do arsênio que ocorrera na sua forma mais estável  $As_4$ ; o segundo estágio é uma fonte tubular mantida a uma temperatura maior e com um elemento catalizador, responsável pela ruptura térmica da estrutura molecular do fluxo de  $As_4$ , oriundo do primeiro estágio. A fim de obter um crescimento a uma taxa de  $1\mu\text{m}/\text{h}$  precisa-se fluxos de  $10^{14} - 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  do grupo III,  $10^{15} - 10^{16} \text{ at}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  do grupo V e  $10^7 - 10^{12} \text{ at}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  de material dopante, aproximadamente.

De acordo com a teoria cinética é possível estabelecer uma relação mutua entre a pressão do gás, densidade molecular, caminho livre médio e a taxa de colisão das moléculas com as paredes da câmara e o substrato. Uma pressão (Farrow 1995) de  $P = 10^{-6}\text{ mbar} = 7,5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  seria suficiente para estabelecer uma taxa de deposição necessária para gases com um coeficiente de aderência unitária a uma taxa de  $1\text{ML}/\text{s}$ .

O substrato é mantido a uma temperatura na faixa de  $450 - 650^{\circ}\text{C}$  a fim de fornecer a energia suficiente para estabelecer difusão superficial e posterior incorporação do material precursor. A fim de reduzir possíveis variações da espessura e manter uniformidade na composição química o substrato é mantido em estado de rotação a velocidades de  $3 - 5 \text{ rpm}$ .

A câmara MBE tem a usa disposição um sistema de monitoramento da superfície ao longo de processo de crescimento. Um canhão de elétrons com energia de 5 – 50 *keV*, operado em uma geometria de reflexão rasante, e uma tela fluorescente, estrategicamente posicionada no interior da câmara de crescimento, é possível fazer uma análise da difração de feixes de elétrons de alta energia (RHEED) provenientes da reflexão na superfície do substrato.

## 2.2 PREPARAÇÃO DE FET's POR LITOGRAFIA OTICA

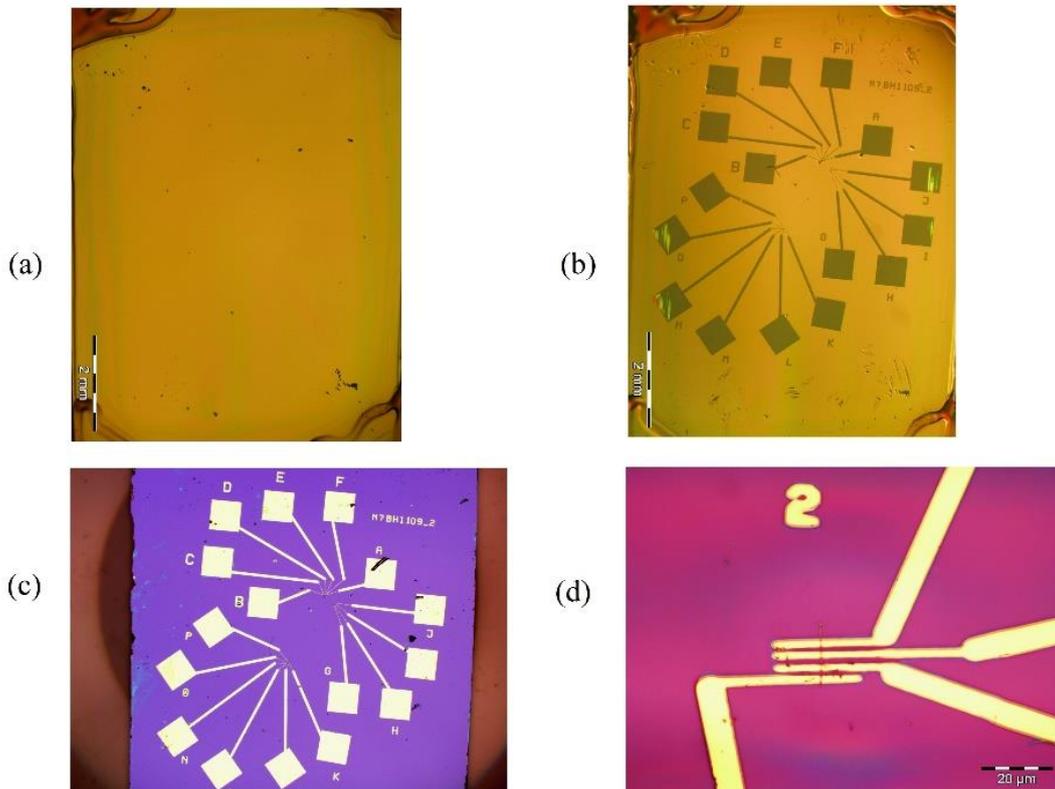
A fim de obter as propriedades elétricas (concentração de portadores livres, dopagem, resistividade) e transporte (mobilidade) dos nossos nanofios foi feita a construção de nano transistores por efeito de campo (nano-FET's) usando a técnica litográfica ótica. O processo de litografia envolve várias etapas de preparação e processamento do substrato. Para a preparação dos dispositivos usamos um substrato de *Si* altamente dopado recoberto por uma camada de óxido de silício de 300nm de espessura de alta resistividade elétrica (*SiO<sub>2</sub>/Si*). A primeira etapa consiste em um protocolo de limpeza da superfície do substrato que envolve uma sequência de banhos químicos (Tricloroetileno-Acetona-Álcool isopropílico- Água DI) acompanhados de 5 min no ultrassom e posterior secagem com nitrogênio seco *N<sub>2</sub>*. Sobre o substrato são pingadas gotas de uma solução diluída de metanol com os nanofios; as gotas são colocadas separadas entre si, cobrindo o substrato, utilizando-se uma seringa descartável de calibre entre 0,25 – 0,5mm. Através de sucessivos mergulhos em metanol a densidade de nanofios no substrato é controlada até isolar e identificar possíveis candidatos a serem estudados.

usando as curvas de espessura vs rotação fornecidas pelo fabricante. Seguindo ditas especificações uma fina camada de foto-resiste com uma espessura de aproximadamente 500nm foi depositada na superfície do substrato programando uma sequência de dois ciclos com velocidade, aceleração e tempos diferentes: no primeiro ciclo o foto-resiste é espalhado com velocidade de rotação 500rpm, aceleração de 2000rpm/s durante um tempo de  $t = 5s$ , no segundo ciclo o foto-resiste é espalhado com velocidade de rotação 5000rpm, aceleração de 2000rpm/s durante um tempo de  $t = 45s$ . Após da deposição do foto-resiste o substrato é colocado na chapa quente pré-aquecida a uma temperatura de 95°C durante 90s. Na **FIGURA 22(a)** é mostrado a aparência final do substrato após de dita deposição.

Todas as técnicas litográficas usam foto-resiste, uma substancia química sensível à luz. A fim de controlar a uniformidade e espessura da fina camada de foto-resiste (s1805, s1803) o substrato foi colocado na mesa giratória do “spinner” cuja programação é feita Após a deposição e cozimento do foto-resiste o substrato é levado ao interior do equipamento da *laserwriter*.

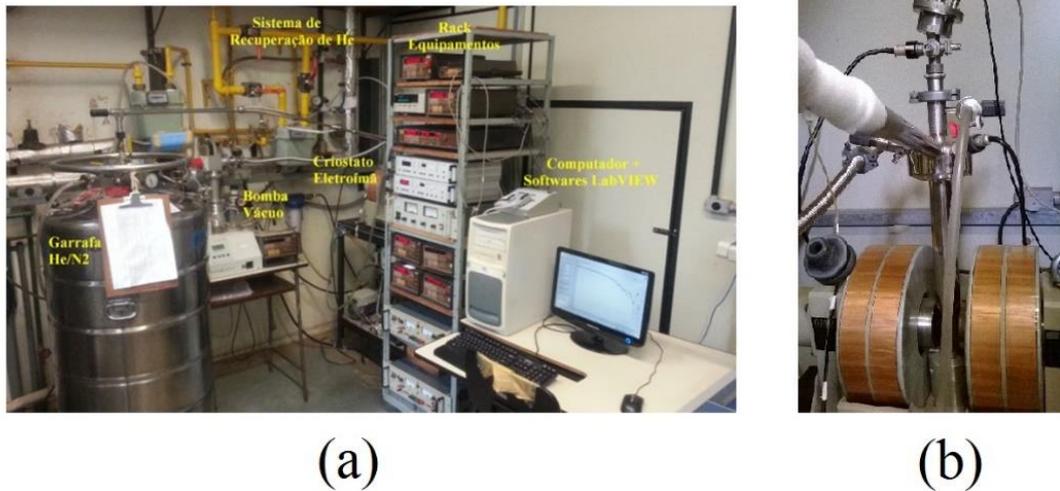
No interior da *laserwriter* encontra-se um sistema acoplado de lentes e laser, uma mesa (bloco) com liberdade de movimento nas três dimensões espaciais e um sistema de sucção de ar que garante a estabilidade do substrato no bloco. O projeto de desenho do dispositivo é construído através do programa *Clewin*, de livre distribuição, onde são estabelecidas as conexões e dimensões dos contatos.

Após de serem expostas as diferentes regiões do substrato à luz laser UV ( $\lambda = 405nm$ ), no formato pré-estabelecido na etapa de desenho, o passo seguinte consiste na extração de foto-resiste presente nas áreas sensibilizadas através do processo de revelação, como é mostrado na **FIGURA 22 (b)**. No processo de revelação o substrato é submetido a um banho químico da substancia MF231 (*micro positive developer*) durante aproximadamente 5s seguido de um banho de agua DI.



**FIGURA 22:** Processo de fabricação de um NWFET na geometria Back-gate: (a) deposição do fotoresiste, (b) Desenho litográfico (c) Metalização, (d) Estágio final do dispositivo

No processo de metalização duas camadas de Cromo e Ouro (Cr/Au) de aproximadamente  $10nm$  e  $400nm$  foram depositadas no substrato a fim de preencher as regiões delimitadas no processo de revelação; a fim de retirar tanto o metal como o foto-resiste, presente nas regiões que não foram sensibilizadas, o substrato, já metalizado, é submetido a um banho químico com remover PG e posterior lavagem com acetona e agua DI. Finalmente é obtido um nano-dispositivo com contatos ao longo do nanofio (ver **FIGURA 22 (d)**), na direção transversal, com trilhas e regiões metalizadas (pad's) na ordem de  $600 \times 600 \mu m^2$  (ver **FIGURA 22 (c)**). Na **FIGURA 23** pode ser visto a infraestrutura do laboratório e configuração das medidas elétricas nos nano FET's.



**FIGURA 23:** *Infraestrutura do laboratório de medidas elétricas do Departamento de Física da UFMG e configuração das medidas elétricas em Nano FET's.*

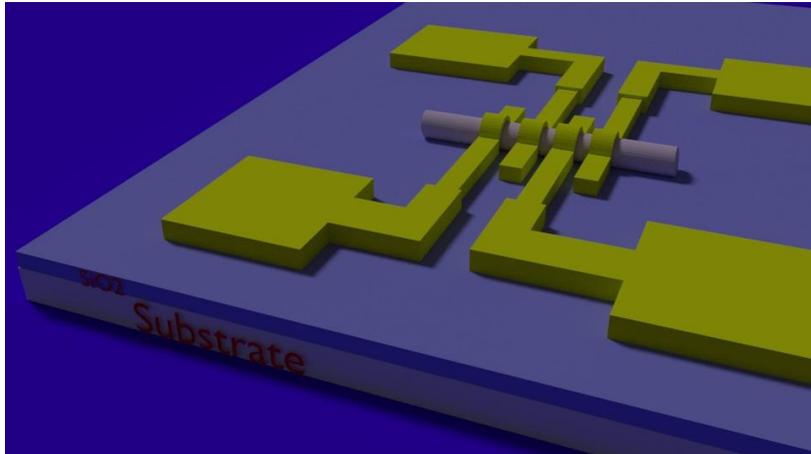
### 2.3 MEDIÇÃO DO TRANSPORTE ELETRICO COM NANOFIOS

No transistor por efeito de campo com nanofios de GaAs (NWFET) a resistividade do canal de condução pode ser controlada através de um campo transversal ao longo da junção vertical Substrato- $SiO_2$ -nanofio. Os elementos fundamentais do NWFET na geometria “back-gate” (ver **FIGURA 24**) considerados neste trabalho são: (a) contatos metálicos nos extremos do nanofio semicondutor, identificados como fonte e dreno, que apresentam uma resistência baixa ao fluxo de corrente ativado pela diferença de potencial entre estes contatos e, (b) uma fina camada intersticial de dióxido de Silício  $SiO_2$  (isolante dielétrico) que separa o substrato de Si (que faz as vezes de comporta “gate” do dispositivo) do nanofio de GaAs.

O funcionamento do NWFET pode ser entendido adaptando os modelos teóricos usados no estudo do Transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET), incluídos na tecnologia de transistores de filmes finos. O estudo de um MOSFET (Ytterdal, Cheng e Fjeldly 2003) pode ser abordado, inicialmente, estudando os efeitos da estrutura capacitiva Metal-óxido-semicondutor (MOS) nas propriedades de transporte.

A camada  $SiO_2$  da estrutura MOS possui uma resistência infinita que impede o transporte de portadores entre o substrato e o nanofio quando é estabelecida uma diferença de potencial, porém a voltagem aplicada induz cargas de sinal oposto no *gate* e na interface semicondutor- $SiO_2$  de forma semelhante ao funcionamento de um capacitor convencional de placas paralelas; usando a voltagem aplicada como mecanismo de controle é possível, então, induzir uma região de cargas estacionárias (depleção de cargas livres) ou de portadores de carga (maioritários ou minoritários) livres na interface semicondutor- $SiO_2$ .

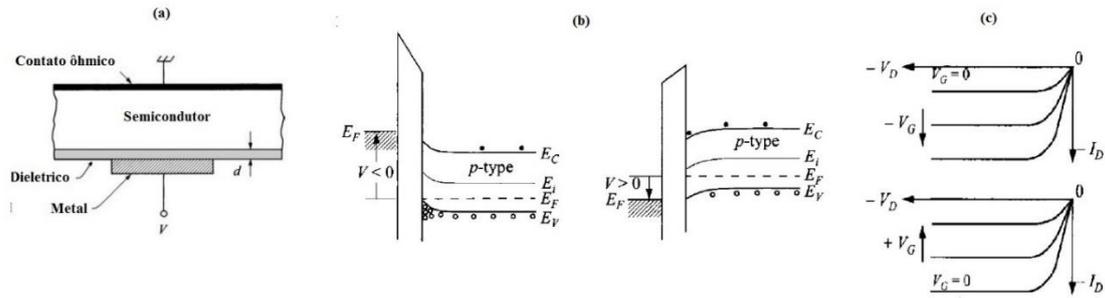
Dita liberdade de controlar as propriedades elétricas na interface é a base de funcionamento de um MOSFET.



**FIGURA 24:** Esquema de um nano-FET baseado em nanofios de GaAs, na geometria back-gate.

As propriedades elétricas na interface nanofio- $SiO_2$  estão diretamente ligadas ao perfil de dopagem do nanofio semiconductor e à forma das bandas de energia eletrônicas nesta região. Sabemos que a concentração de portadores depende da posição do nível de Fermi em relação à banda de valência (semiconductor com perfil de dopagem tipo-p) ou condução (semiconductor com perfil de dopagem tipo-n). Na ausência de voltagem ( $V_{GS} = 0$ ) a estrutura MOS encontrasse no equilíbrio, portanto, a curvatura das bandas depende, aproximadamente, da diferença entre a função trabalho do metal e o semiconductor. Teremos diferentes respostas ou regimes conforme a direção do campo muda dentro da camada de  $SiO_2$ . No caso de um semiconductor com perfil de dopagem tipo-p ao aplicarmos uma voltagem *gate* inversa ( $V_{GS} < 0$ ) cada vez mais negativa, as bandas curvam-se para acima na interface; o nível de Fermi aproximasse da banda de valência e, portanto, a concentração de buracos na interfase semiconductor- $SiO_2$  aumenta (modo acumulação).

Ao aplicarmos uma voltagem direta as bandas curvam-se para abaixo provocando o afastamento do nível Fermi da banda de valência e trazendo como consequência uma diminuição na concentração de buracos na interface (modo depleção). A espessura da região de depleção no interior do semiconductor (região sem portadores de carga livres disponíveis para a condução) aumenta com a voltagem. O regime de inversão é atingido no caso de voltagens muito altos. Neste regime o nível de Fermi fica bem próximo do fundo da banda de condução e, portanto, a condução elétrica é ativada por correntes de elétrons.



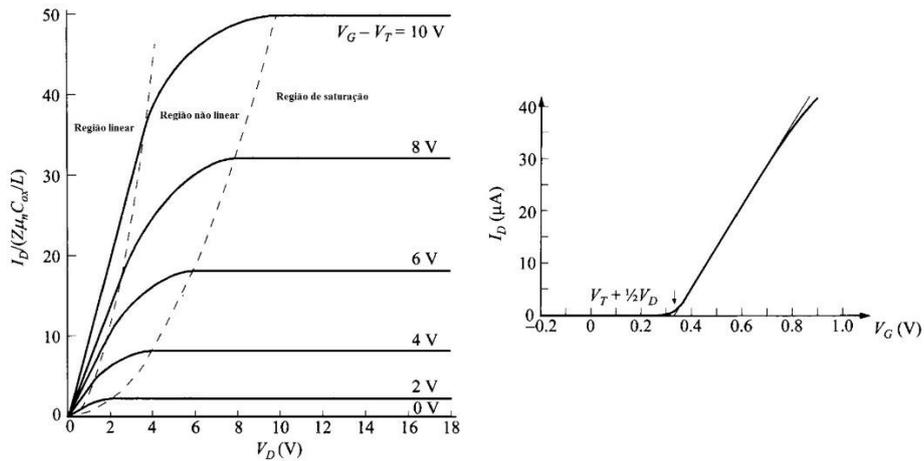
**Figura 25:** (a) Esquema das interfaces, (b) diagramas de bandas de energia de um MOS (Metal-óxido-semicondutor) e (c) modos de condução de um canal tipo-p. (Sze e Kwong 2007)

Existem várias formas de classificar as diferentes versões de um NWFET. De acordo com o canal de condução poderemos ter canais tipo-n ou tipo-p. Os canais tipo-n são formados por elétrons, sendo mais condutivos conforme o potencial *gate* positivo aumenta. Os canais tipo-p (ver **Figura 25 (c)**) são formados por buracos cuja condutividade aumenta conforme o potencial *gate* é cada vez mais negativo. O estado de um NWFET pode ser definido segundo a sua condutividade na condição *gate* zero,  $V_G = 0$ ; no modo aumentado ou modo-*off* a condução no canal é muito baixa, e portanto, é preciso aplicar uma voltagem *gate* diferente de zero ( $V_G$  mais negativos no caso de canais tipo-p) a fim de aumentar a sua condutividade. No modo-depleção ou modo-*on* o canal é bem condutivo, e portanto, é preciso aplicar uma voltagem *gate* diferente de zero ( $V_G$  positivos no caso de canais tipo-p) a fim de leva-lo ao estado modo-*off*.

A fim de entender o comportamento das curvas  $I_{SD} - V_{SD}$  é preciso conhecer a estreita relação entre a velocidade dos portadores de carga e o campo aplicado. Na aproximação de campos pequenos a mobilidade,  $\mu_p$ , pode ser considerada constante (independente do campo aplicado); no caso de voltagem *gate* fixo a corrente,  $I_{SD}$ , aumenta linearmente com a voltagem,  $V_{SD}$ , logo, cai gradativamente (região não linear) e finalmente aproximasse do valor de saturação,  $I_{sat}$ . Na região linear é possível escrever uma expressão analítica da corrente de portadores (Sze e Kwong 2007) entre a fonte e o dreno  $I_D = \frac{Z}{L} \mu_p C_{ox} \left( V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right) V_D$ , onde  $C_{ox}$ ,  $V_{th}$   $Z$ ,  $L$  correspondem a capacitância da camada de  $SiO_2$ , voltagem ativação “*threshold*” ou limiar, espessura e comprimento do canal de condução, respectivamente.

A voltagem limiar,  $V_{th}$ , pode ser obtida extrapolando a região linear da curva de transferência  $I_{SG} - V_{SG}$ , aplicando uma voltagem  $V_{DS}$  pequena,  $V_{DS} \ll V_{SG}$ , como pode ser visto da **FIGURA 26** no caso de um canal de condução tipo-n.

A capacitância (Khanal e Wu 2007), (Wunnicke 2006) de um NWFET na geometria *back-gate* pode ser obtida através da expressão analítica  $\frac{C_{ox}}{L} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\cosh^{-1}[(R+h)/R]}$  onde  $h$ ,  $R$ ,  $\epsilon_r$  correspondem à espessura da camada de  $SiO_2$  (Price e Martinez 2015), o raio do nanofio e a constante dielétrica relativa, respectivamente; O denominador de dita expressão pode ainda ser simplificado,  $\cosh^{-1}[(R+h)/R] \approx \ln(2h/R)$ , no caso limite  $h \gg R$ .



**FIGURA 26:** (a) Curva  $I_{SD} - V_{SD}$  ideal de um NWFET e (b) Curva de transferência correspondente ao canal de condução tipo-n.

Na construção desta equação são feitas três aproximações: (a) o NW está completamente imerso no dióxido de Silício, (b) o NW é considerado como um metal, logo, os contatos e o NW são considerados como duas superfícies equipotenciais, limitando a existência dos portadores de carga somente na superfície do NW, (c) o NW é infinitamente comprido, portanto, as distorções do campo elétrico perto dos contatos não são consideradas.

A partir do valor da transcondutância  $dI/dV_G$  é possível obter o valor correspondente da mobilidade dos portadores de carga (Huang, et al. 2002), (Pitanti, et al. 2012), (Martel, et al. 1998) usando as curvas de transferência  $I - V_G$  juntamente com a expressão

$$dI/dV_G = \mu(C/L^2)V_{DS} \quad (16)$$

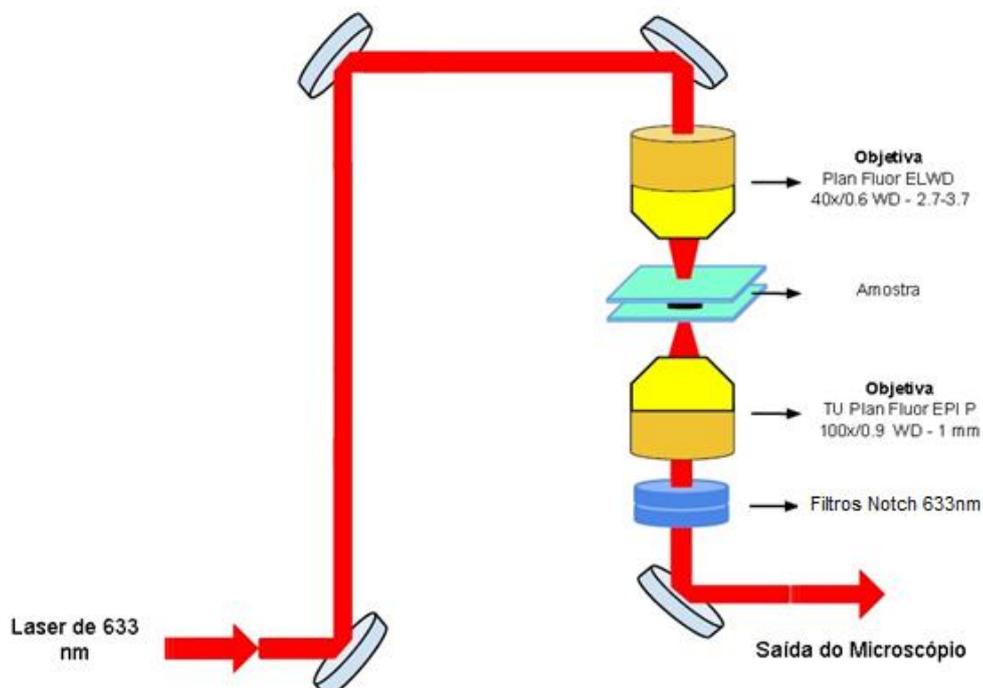
A densidade de portadores de carga pode ser obtida (Cui, et al. 2000) usando a expressão

$$n_p = \frac{C_{ox}V_{Th}}{e\pi R^2 L} \quad (17)$$

## 2.4 MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DOS NANOFIOS COM ESPECTROSCOPIA RAMAN

A fim de obter as propriedades elétricas dos nanofios usando a espectroscopia Raman é preciso separar ou resolver a luz, com intensidade menor, produzida pelo espalhamento inelástico, da luz proveniente do espalhamento elástico (Rayleigh) e da luz laser incidente com intensidade maior. Esta dificuldade é superada pela ação conjunta de um espectrômetro e um dispositivo de carga acoplada (CCD) termoelectricamente esfriado. Uma CCD é um sensor semiconductor para captação de imagens formado por um circuito integrado que contém uma matriz de capacitores acoplados. Dentre as diferentes fontes

disponíveis da luz laser foi usada uma fonte de gás HeNe com comprimento de onda de  $632,8\text{ nm}$ . A luz laser emitida pela fonte HeNe é guiada por espelhos de translação e conduzida à superfície de um sistema de espelhos de alinhamento com o intuito de ajustar e conservar o seu estado até atingir a superfície de microscópio ótico com uma objetiva de ampliação de  $40x$  e abertura numérica de  $0,6$ . O sinal transmitido proveniente da superfície lateral do nanofio é coletado por um segundo microscópio com uma objetiva de  $100x$  e abertura numérica de  $0,9$ , como pode ser visto da **FIGURA 27**, e direcionado a um espectrômetro ANDOR modelo Shamrock 303i equipado com a CCD DU401-BR-DD. Os diferentes estados de polarização, tanto da luz incidente como da luz transmitida, são controlados através de uma placa de meia-onda  $\lambda/2$ . A luz transmitida é submetida a ação de um polarizador analisador e finalmente conduzida ao espectrômetro. Espectros de alta resolução são obtidas como resultado da significativa distância focal ( $300\text{mm}$ ) do espectrômetro e a grade holográfica ( $1200\text{ l/mm}$ ).



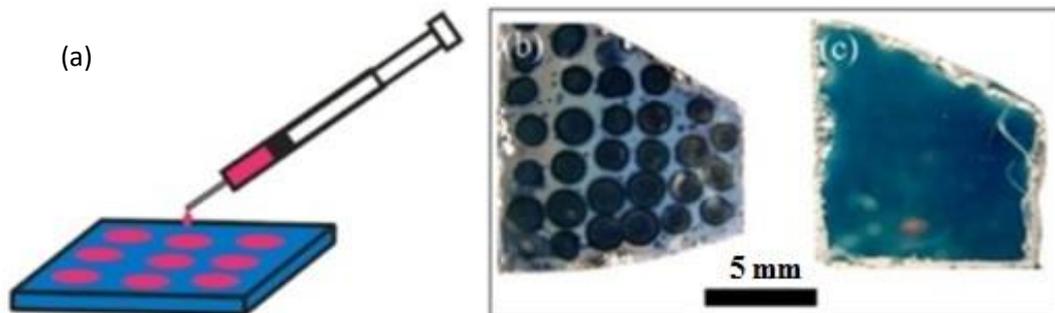
**FIGURA 27:** Esquema da montagem experimental, convencional, para espectroscopia Raman de transmissão.

## CAPITULO 3

### ESTUDO MORFOLOGICO E ESTRUTURAL DE NANOFIOS DE InGaAs

#### 3.1 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE InGaAs POR MBE

Nanofios de  $In_xGa_{1-x}As$  foram crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares a partir de fontes sólidas. Dois conjuntos de amostras foram crescidos nas mesmas condições sobre substratos de  $InAs(111)B$  e  $GaAs(111)B$ . A fim de ativar a superfície para o crescimento foi feita a deposição de nanopartículas coloidais de ouro com diâmetros nominais de  $5\text{ nm}$  dispersas em água DI na superfície dos substratos. As nanopartículas foram depositadas na superfície do substrato através de uma seringa (drop coating) criando gotinhas com diâmetro de aproximadamente  $1\text{ mm}$ , conforme mostrado na **FIGURA 28**.



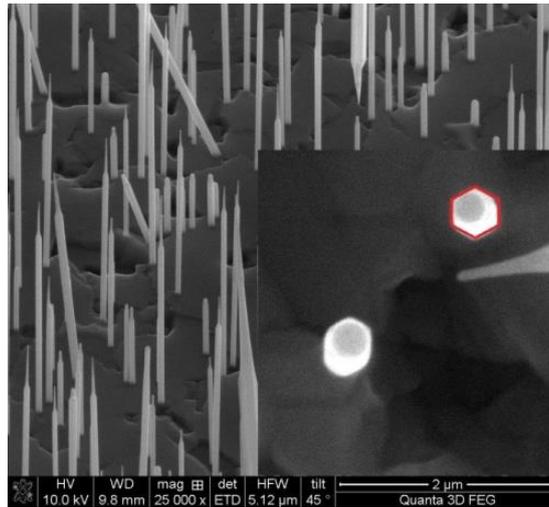
**FIGURA 28:** (a) *Deposição de nano partículas de ouro usando a técnica drop coating. Aparência do substrato depois do crescimento dos (b) nanofios e do (c) filme fino de referência crescido em um substrato não ativado. (Ribeiro de Andrade 2010).*

Posteriormente as amostras foram introduzidas na câmara de armazenamento do sistema de MBE, onde foram aquecidas a uma temperatura de  $250^\circ\text{C}$  em ambiente de ultra alto vácuo por duas horas para eliminar gases adsorvidos na superfície dos substratos. Duas horas depois as amostras foram transferidas à câmara de crescimento e submetidas inicialmente ao processo de desoxidação a temperatura de  $615^\circ\text{C}$  e sob um fluxo de  $As_4$  de  $1.2 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ . Este processo permite remover a camada protetora de óxido existente na superfície dos substratos e criar uma superfície atômica plana e limpa necessária

para o crescimento epitaxial. Depois do processo de desoxidação a temperatura do substrato foi diminuída até a temperatura de crescimento de  $560^{\circ}\text{C}$ , o fluxo de  $\text{As}_4$  foi reajustado para o valor de crescimento e as células de In e Ga foram abertas. O crescimento das amostras aconteceu durante um período de 90 minutos, após o qual as células de In e Ga foram fechadas e o substrato foi esfriado até a temperatura ambiente. Os valores dos principais parâmetros do crescimento das amostras são mostrados na **TABELA 3**. As taxas de crescimento nominais aqui utilizadas correspondem ao crescimento de filmes finos de  $\text{GaAs}$  e  $\text{InAs}$  em substratos de  $\text{GaAs}$  (100). Essas taxas não são exatamente iguais as taxas de crescimento no substrato de  $\text{GaAs}$  (111)B e  $\text{InAs}$  (111)B, mas são muito parecidas. Na **TABELA 3** pode ser visto que a taxa de crescimento nominal diminui conforme a fração molar de  $\text{InAs}$  aumenta. Espera-se então a diminuição no comprimento médio dos nanofios conforme a fração molar de  $\text{InAs}$  aumenta. Os estudos da morfologia das amostras de nanofios foram realizados por *SEM*. Uma característica comum a todas as amostras estudadas é a presença do filme fino rugoso de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ao redor dos nanofios. Os nanofios apresentam seção transversal hexagonal, como pode ser visto no inserto da **FIGURA 29**.

**TABELA 3:** Parâmetros de crescimento das amostras estudadas

Temperatura células ( $^{\circ}\text{C}$ )		Taxa axial nominal de crescimento (nm/s)			Fração molar ( $x$ )	Amostra
$T_{\text{Gálio}}$	$T_{\text{Índio}}$	$\text{GaAs}$	$\text{InAs}$	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		
932	760	0,67568	0,37563	0,89	$x = 0,2$	BH0915
943	760	0,79539	0,88389	1,15	$x = 0,15$	BH0914
963	740	1,98627	0,92824	1,584	$x = 0,09$	BH0912
970	705	0,45644	2,555665	1,68	$x = 0,05$	BH0911

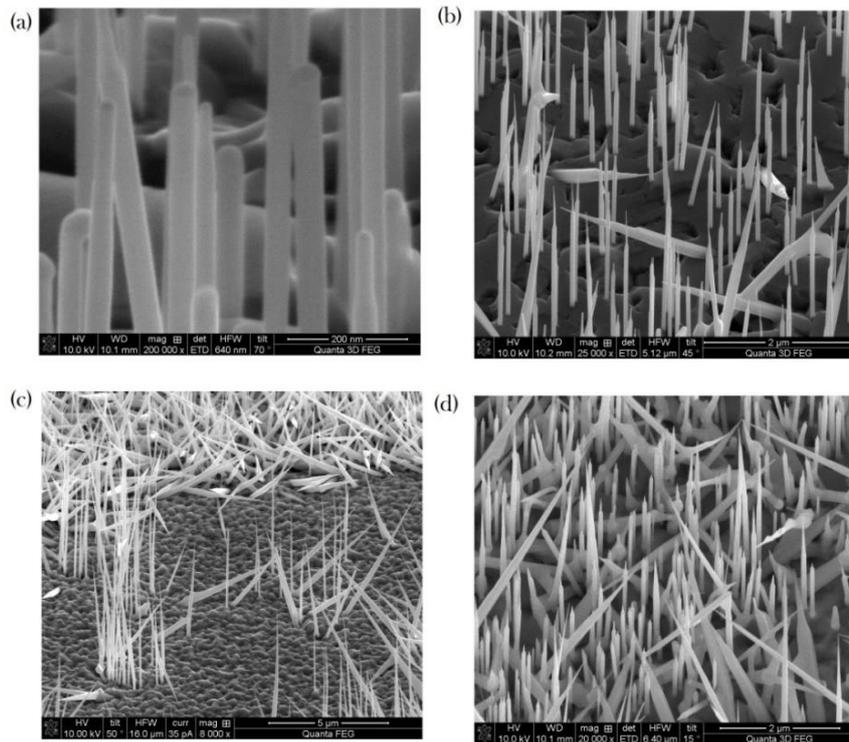


**FIGURA 29:** Nanofios de  $In_{0,2}Ga_{0,8}As$  (BH0911) crescidos sobre  $GaAs(111)B$ . No detalhe, vemos uma imagem, mostrando a seção transversal hexagonal dos nanofios.

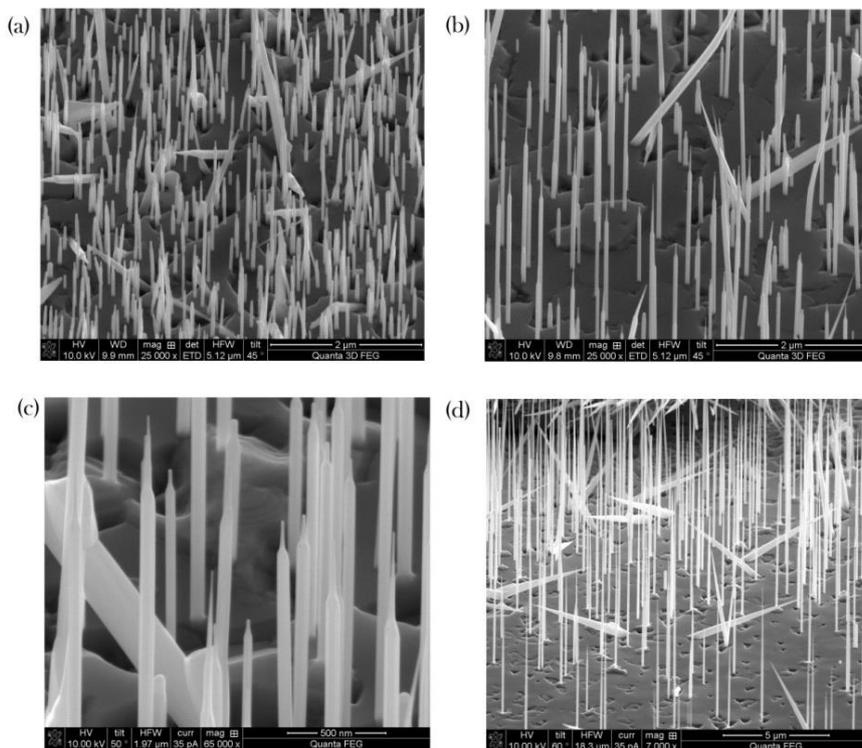
O fato de os nanofios serem orientados na direção perpendicular ao substrato permite confirmar que efetivamente os nanofios crescem ao longo da direção  $[111]B$ .

A **FIGURA 30** e **FIGURA 31** mostram nanofios de  $In_xGa_{1-x}As$  crescidos sobre substratos de  $GaAs$  e  $InAs$ , respectivamente, em função da fração molar de  $In$ .

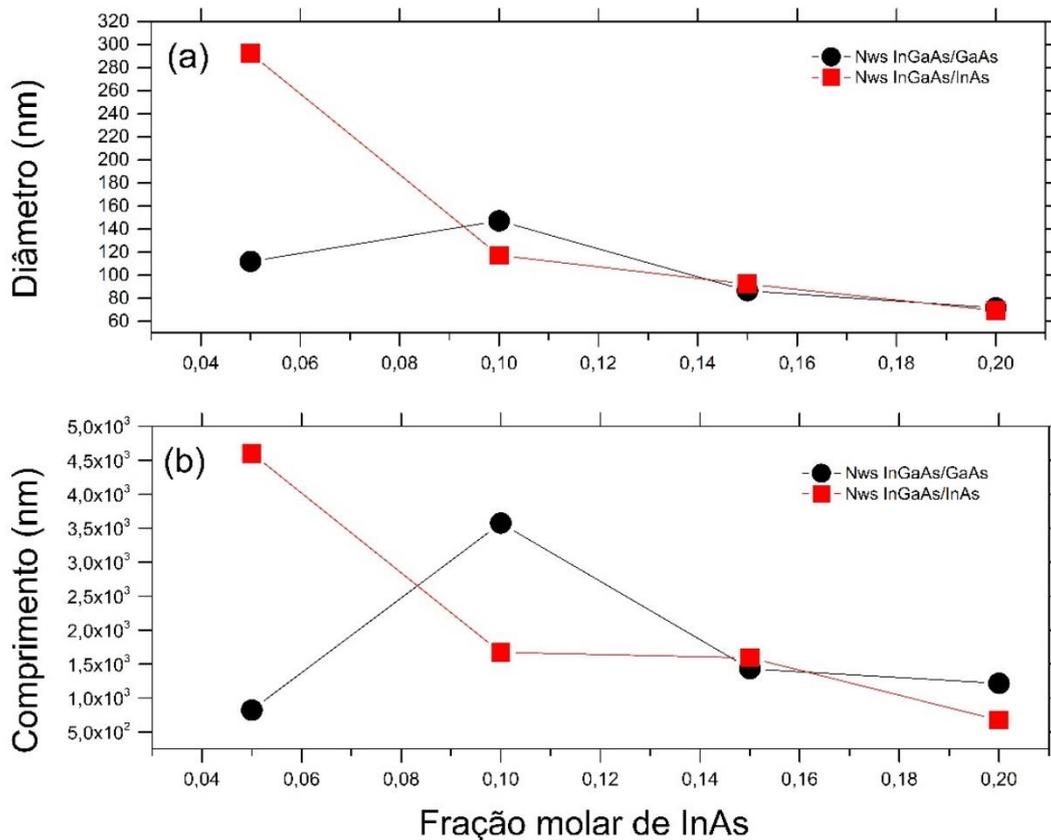
Comparando **FIGURA 30** e **FIGURA 31** vemos que o topo dos nanofios crescidos sobre o substrato de  $InAs$  possui terminações em forma de agulha, com comprimentos significativos para cada uma das concentrações de  $In$ . Para o caso de nanofios crescidos sobre substratos de  $GaAs$  a forma de agulha não é tão evidente e o seu comprimento não é tão significativo. Esta característica, que também pode ser observada na **TABELA 3**, sugere que o comprimento de difusão de adátomos ao longo das paredes dos nanofios é maior para o caso dos nanofios crescidos no substrato de  $InAs$ , pois a altura da agulha depende diretamente do comprimento de difusão dos adátomos. Na etapa inicial do crescimento,  $L/\lambda_f \ll 1$ , os adátomos que vem do substrato e chegam à base do nanofio contribuem para a taxa de crescimento. Conforme o comprimento do nanofio aumenta, a sua contribuição para a taxa de crescimento cai e após atingir uma altura crítica, o crescimento dos nanofios é limitado pela difusão dos adátomos que estão a uma distancia  $\lambda_f$  do seu topo (Dubrovskii, Sibirev, et al., The role of surface diffusion of adatoms in the formation of nanowire crystals 2006), (Dubrovskii, Cirilin e Ustinov 2009). Nas etapas finais do crescimento somente os adátomos que possuem um comprimento de difusão da mesma ordem de magnitude ou maior que a altura da agulha contribuem no crescimento axial.



**FIGURA 30:** Fotos SEM de nanofios de  $In_xGa_{1-x}As$  sobre substratos de  $GaAs(111)B$  com fração molar de  $In$  de (a)  $x=0,2$  (b)  $x=0,15$  (c)  $x=0,1$  (d)  $x=0,05$ .



**FIGURA 31:** Fotos SEM de nanofios de  $In_xGa_{1-x}As$  sobre substratos de  $InAs(111)B$  com fração molar de  $In$  de (a)  $x=0,2$  (b)  $x=0,15$  (c)  $x=0,1$  (d)  $x=0,05$ .



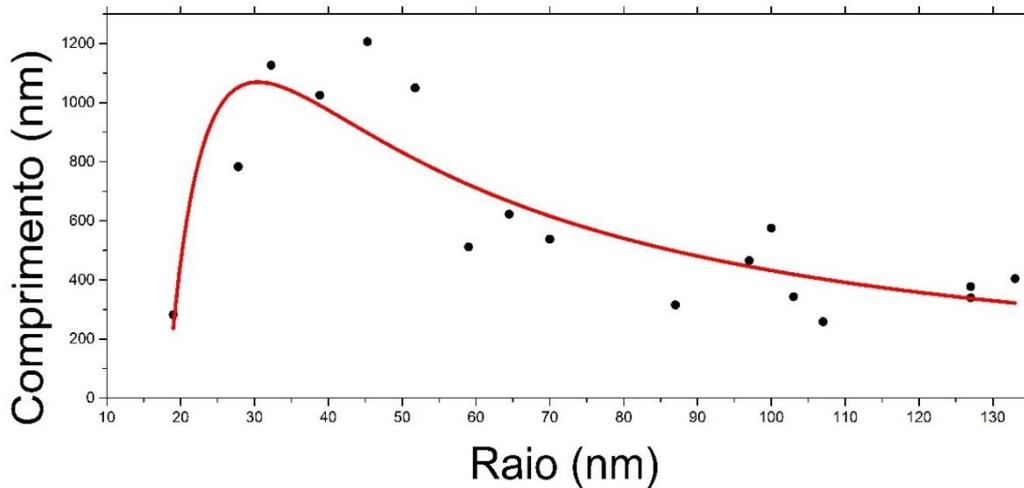
**FIGURA 32:** Valores médios do (a) Diâmetro e (b) comprimento dos nanofios de *InGaAs* em função da fração molar de *InAs*, crescidos sobre substratos de *GaAs(111)B* e *InAs(111)B*.

Na **FIGURA 32** é mostrado os resultados obtidos da análise morfológica obtidas através das fotos SEM do comprimento e o raio dos nanofios de *InGaAs* crescidos sobre substratos de *GaAs(111)B* e *Si*.

De acordo com a **FIGURA 32** no caso de nanofios de *InGaAs* crescidos sobre o substrato de *InAs(111)* tanto o raio como o comprimento dos nanofios diminui conforme a concentração molar de *InAs* aumenta, porém no caso dos nanofios crescido sobre o substrato de *GaAs(111)B* este comportamento não é observado. Claramente na faixa de valores maiores da fração molar de *InAs* ( $x = 0,02$ ) o efeito Gibbs-Thomson e o modo monocêntrico de nucleação teve um efeito bem significativo na atenuação da taxa crescimento axial dos nanofios.

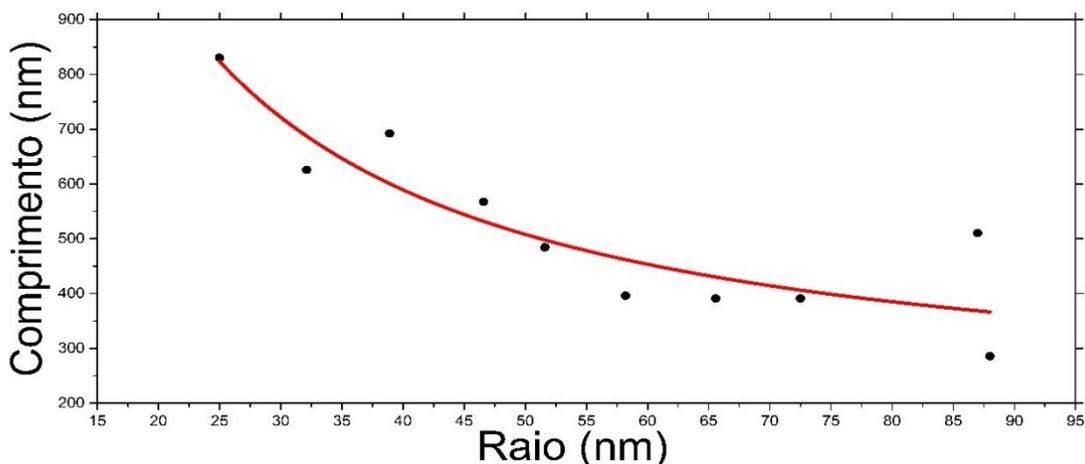
A **FIGURA 33** refere-se à amostra (BH0911) com nanofios de  $In_{0,2}Ga_{0,8}As$  crescidos sobre um substrato de *GaAs(111)B*. O pico encontrado na curva da taxa de crescimento vs o raio é uma evidência da forte competição entre os dois mecanismos presentes ao longo do processo de crescimento: na região de raios pequenos o crescimento está limitado pelo efeito Gibbs-Thomson por enquanto na região de raios maiores o crescimento esta limitado por processos de difusão. Do ajuste foi possível obter o valor  $\Delta\mu_{AS}^{\infty} = 0,095 \text{ eV}$  do potencial químico dos adatomos e  $\Delta\mu_{LS}^{\infty} = 0,083 \text{ eV}$  do potencial químico da fase

líquida. O valor mínimo do raio está determinado pela relação  $R_{min} = 2 \frac{\gamma_{LV}\Omega sen\beta}{(\Delta\mu_{AS}^{\infty} - \Delta\mu_{LS}^{\infty})}$ ; de acordo com a **FIGURA 33** este valor corresponde  $R_{min} \sim 17 \text{ nm}$ .



**FIGURA 33:** Ajuste dos dados experimentais da dependência do comprimento com o raio usando o modelo de Dubrovskii (Dubrovskii, Cirilin e Ustinov 2009).

Com este resultado foi possível obter um valor da energia superficial da nanogota de  $\gamma = 0.43 \text{ J m}^{-2}$ . Este valor de energia superficial está em uma faixa de valores que compreende a energia superficial em fase líquida do *Ga* até o valor correspondente do ouro (  $0,72 - 1,14 \text{ J/m}^2$ ). O valor do potencial químico  $\Delta\mu_{VS} = 0.37 \text{ eV}$  da fase vapor foi obtido usando parâmetros de nanofios de GaAs crescidos em condições similares (Dubrovskii, Sibirev e Harmand, et al. 2008). Foi obtido o comprimento de difusão dos adatomos ao longo do substrato de GaAs(111)B de  $\lambda_s = 83 \text{ nm}$ . Este valor está bem abaixo do comprimento de difusão esperado  $\lambda_s = 837 \text{ nm}$  dos adatomos de *Ga* (Dubrovskii, Sibirev e Harmand, et al. 2008), assumindo que o valor  $\lambda_s^0 = 1,5 \mu\text{m}$  corresponde ao comprimento de difusão dos adatomos ao longo do substrato no estado de equilíbrio com o material precursor em fase vapor, onde os processos de difusão estão puramente limitados por adsorção e desorção na superfície.



**FIGURA 34:** Ajuste dos dados experimentais da dependência do comprimento com o raio usando o modelo de Dubrovskii (Dubrovskii, Cirlin e Ustinov 2009)

A **FIGURA 34** corresponde ao ajuste do modelo ao crescimento de nanofios de *InGaAs* sobre substrato de *InAs*, com uma concentração molar de *InAs* de  $x = 0,2$ . É fácil perceber a ausência do efeito Gibbs-Thomson na taxa de crescimento e, por tanto, o processo é inteiramente limitado pela difusão de adatomos através da superfície do substrato e as faces laterais do nanofio até a interface de crescimento. Os valores correspondentes do potencial químico dos adatomos e da nano gota líquida obtidas foram  $\Delta\mu_{AS}^{\infty} = 0,28 \text{ eV}$  e  $\Delta\mu_{LS}^{\infty} = 0,25 \text{ eV}$ .

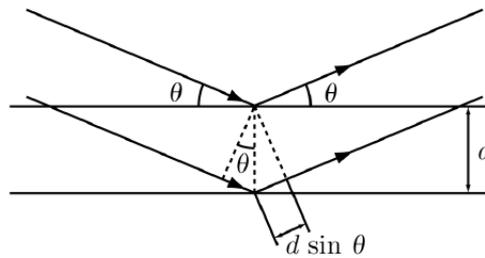
**TABELA 4:** Resultados experimentais obtidos do ajuste usado no estudo do crescimento de nanofios de *InGaAs* sobre substratos de *GaAs(111)B* e *InAs*.

PARAMETRO	$x = 0,1$		$x = 0,15$		$x = 0,2$	
	<i>InAs</i>	<i>GaAs</i>	<i>InAs</i>	<i>GaAs</i>	<i>InAs</i>	<i>GaAs</i>
$\Delta\mu_{LS}^{\infty} \text{ (eV)}$	0,17	0,16	0,17	0,081	0,25	0,083
$\Delta\mu_{AS}^{\infty} \text{ (eV)}$	0,22	0,21	0,21	0,11	0,28	0,095
$\lambda_s \text{ (nm)}$	63	172	58	61	14	83

Na **TABELA 4** são apresentados os principais resultados obtidos do ajuste com o modelo de Dubrovskii (Dubrovskii, Cirlin e Ustinov 2009) no estudo do crescimento de nanofios de *InGaAs* sobre os substratos de *GaAs(111)B* e *Si*.

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X (XRD) é uma técnica fundamental no estudo da composição química e estrutura cristalina de materiais sólidos. Dita técnica é baseada na detecção da intensidade de ondas de raios-x,  $\lambda_{Cu-K\alpha_1} = 1.54 \text{ \AA}$ , produzidas pela interferência construtiva de feixes luz incidentes sobre planos cristalinos adjacentes separados por uma distância  $d$ , como é mostrado na **Figura 35**.



**Figura 35:** Interferência construtiva de dois feixes de luz sobre uma superfície plana de acordo com a lei de Bragg.

Quando a diferença de caminho,  $\Delta = 2d \sin \theta$ , entre duas ondas incidentes coincide com um múltiplo inteiro do seu comprimento de onda, elas interferem construtivamente; O fenômeno é conhecido como a lei de Bragg (Kittel 2005) .

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (18)$$

Um pico de alta intensidade é a marca da interferência construtiva em um difratograma específico. Quando o comprimento de onda é aproximadamente do mesmo valor da constante de rede o padrão de difração oferece informação da estrutura cristalina aplicando a lei de Bragg. A distância Inter planar  $d_{hkl}$  tem uma dependência com os índices de Miller  $hkl$  de acordo com estrutura sob análise (Waseda, Matsubara e Shinoda 2011). Para uma estrutura cubica, como é o caso do *GaAs*, com constante de rede  $a$ , a distância interplanar (Fewster 2003) está determinada pela relação

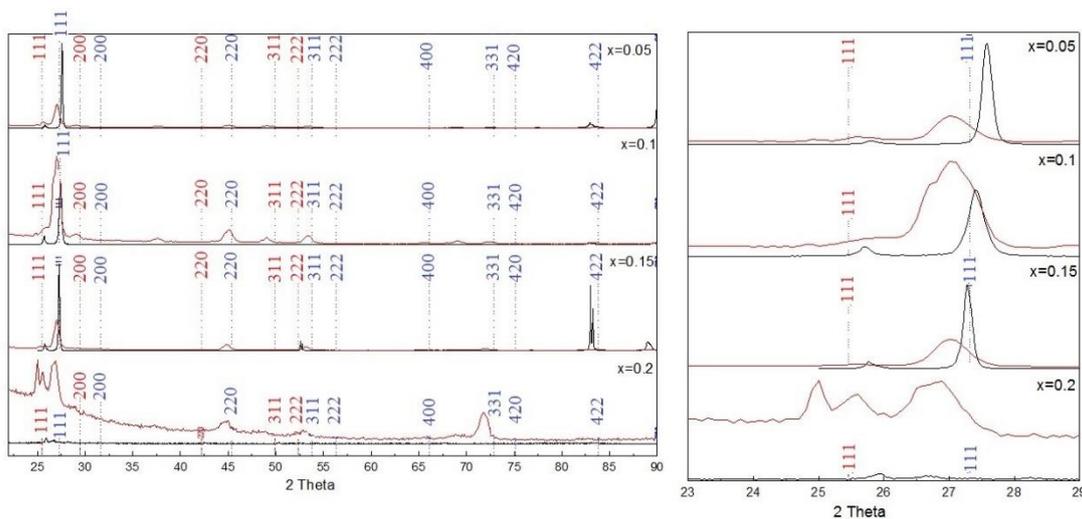
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \quad (19)$$

A distância interplanar de uma estrutura hexagonal com constantes de rede  $a$  e  $c$  esta determinada pela seguinte relação

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20)$$

A variação da fração molar de  $InAs$  na liga ternária (Regolin 2006) de nanofios de  $In_xGa_{1-x}As$  estabelece mudanças na sua constante de rede desde aproximadamente o valor da constante de rede do  $GaAs$  ( $x = 0$ ) até a constante de rede do  $InAs$  ( $x = 1$ ). Para o caso das nossas amostras de nanofios ( $x = 0,05 - 0,2$ ) com baixas concentrações de  $In$ , existe uma evidente diferença na constante de rede na interface com o substrato de  $InAs$  cujo valor é  $a_{InAs} \approx 6,06 \text{ \AA}$  ( $a_{GaAs} \approx 5,64 \text{ \AA}$ ), estabelecendo uma deformação na célula unitária de aproximadamente  $\Delta a/a \approx 4\%$  produzida pela tensão de dilatação na interface. O parâmetro de rede da liga ternária obedece a lei de Vegard (Denton e Ashcroft 1991) que é uma média aritmética dos parâmetros de rede dos cristais de  $InAs$  e  $GaAs$ , pesada pela fração molar  $x$  e pode ser escrita da seguinte maneira

$$a_{InGaAs}(x) = (1 - x)a_{GaAs} + xa_{InAs} \quad (21)$$



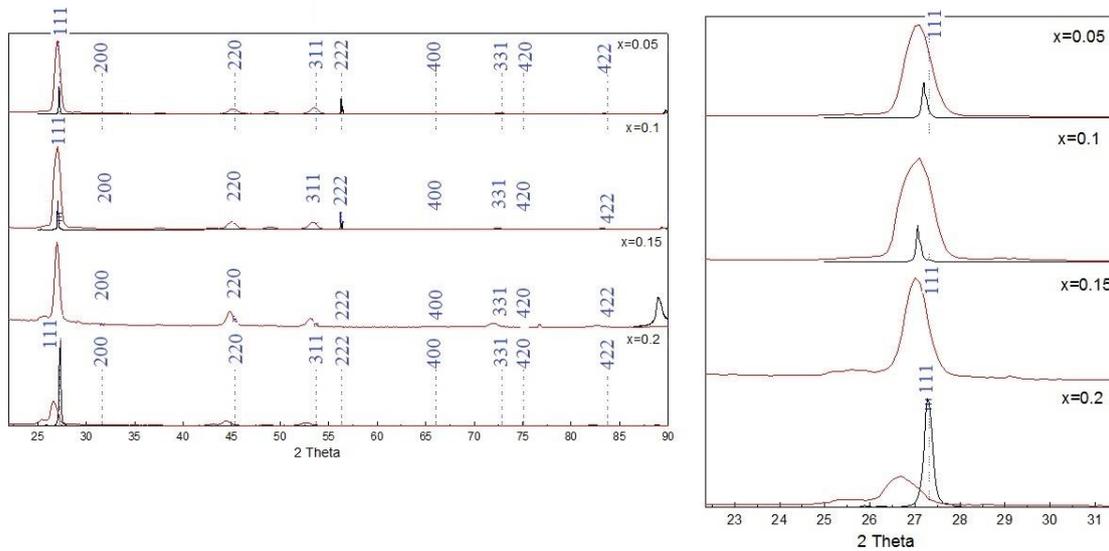
**FIGURA 36:** Padrões de difração das amostras de nanofios (Linha vermelha) e filmes finos de referência (Linha preta) de  $InGaAs$  crescidos sobre substrato de  $InAs$ .

A partir da equação 21 é possível achar a composição do filme fino e dos nanofios usando os resultados da difração de raios-X das nossas amostras (ver **FIGURA 36**), cuja análise é apresentada na **TABELA 5** e **TABELA 6**. Na **FIGURA 36** e **FIGURA 37** são mostradas, além dos difractogramas das amostras de nanofios e de referência, as posições teóricas esperadas das reflexões da fase Blenda de zinco de  $GaAs$  (linha vertical descontínua azul) e  $InAs$  (linha vertical descontínua vermelha) juntos com as suas direções cristalinas correspondentes. Da comparação com as reflexões teóricas foi possível identificar os diferentes picos das nossas amostras e assim extrair informação da composição química e parâmetro de rede resumidos na **TABELA 5** e **TABELA 6**.

**TABELA 5:** Resultados experimentais dos valores correspondentes do parâmetro de rede e composição química de nanofios e filmes finos de InGaAs crescidos sobre substrato de InAs(111)B.

Amostra	2 $\theta$	Parâmetro de rede (nm)	Fração molar
BH0911-6: Nws InGaAs/InAs (x=0,2)	44,50	0,57	<b>0,26</b>
	52,66	0,58	<b>0,27</b>
	71,57	0,57	<b>0,23</b>
	<i>Media</i>		0,57
912-2: Nanofios InGaAs/InAs (x=0,15)	44,67	0,57	<b>0,21</b>
	53,13	0,57	<b>0,16</b>
	65,30	0,57	<b>0,15</b>
	71,86	0,57	<b>0,18</b>
	82,56	0,57	<b>0,17</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,17</b>
BH0912-5: FF InGaAs/ InAs (x=0,15)	88,97	0,57	<b>0,17</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,17</b>
BH0914-4: Nws InGaAs/InAs (x=0,1)	45,13	0,57	<b>0,07</b>
	53,45	0,57	<b>0,08</b>
	65,60	0,57	<b>0,09</b>
	72,51	0,57	<b>0,07</b>
	83,57	0,57	<b>0,03</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,07</b>
BH0914-5: FF InGaAs/ InAs (x=0,1)	27,35	0,57	<b>0,10</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,10</b>
BH0915-5: Nws InGaAs/ InAs (x=0,05)	45,23	0,57	<b>0,04</b>
	65,72	0,57	<b>0,07</b>
	72,55	0,57	<b>0,06</b>
	83,26	0,57	<b>0,08</b>
	53,62	0,57	<b>0,04</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,05</b>

915-4: Filme fino InGaAs/ InAs ( $x=0.05$ )	90,0740	0,57	0,04
Media		0,57	0,04



**FIGURA 37:** Padrões de difração das amostras de nanofios (Linha vermelha) e de filmes finos de referência (Linha preta) de InGaAs crescidos sobre substrato de GaAs(111)B.

**TABELA 6:** Resultados experimentais dos valores correspondes do parâmetro de rede e composição química de nanofios e filme fino de InGaAs crescidos sobre substrato de GaAs(111)B.

Amostra	$2\theta$	Parâmetro de rede (nm)	Fração molar
BH0911-1:Nws InGaAs/GaAs ( $x=0.2$ )	44,68	0,57	0,20
	53,09	0,57	0,16
	64,85	0,57	0,24
	71,63	0,57	0,22
	81,99	0,57	0,26
Media		0,57	0,22
BH0911-5:FF InGaAs/GaAs ( $x=0.2$ )	88,75	0,57	0,21
	25,80	0,60	0,26
Media		0,58	0,22

<i>BH912-3: Nws InGaAs/GaAs  (x=0,15)</i>	44,88	0,57	<b>0,14</b>
	52,99	0,57	<b>0,19</b>
	65,37	0,57	<b>0,13</b>
	72,04	0,57	<b>0,15</b>
	82,57	0,57	<b>0,18</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,17</b>
<i>BH914-3 Nws InGaAs/GaAs  (x=0,1)</i>	45,05	0,57	<b>0,09</b>
	53,33	0,57	<b>0,10</b>
	65,63	0,57	<b>0,09</b>
	72,25	0,57	<b>0,11</b>
	83,14	0,57	<b>0,09</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,10</b>
<i>BH914-1 FF InGaAs/GaAs  (x=0,1)</i>	89,34	0,57	<b>0,09</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,09</b>
<i>BH0915-3: Nws InGaAs/GaAs  (x=0,05)</i>	45,08	0,57	<b>0,08</b>
	53,45	0,57	<b>0,08</b>
	65,89	0,57	<b>0,04</b>
	72,66	0,57	<b>0,04</b>
	83,26	0,57	<b>0,08</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,06</b>
<i>915-1:FF InGaAs/GaAs (x=0,05)</i>	89,73	0,57	<b>0,04</b>
<i>Media</i>		0,57	<b>0,04</b>

**TABELA 7:** Resultados da composição química dos nanofios e filmes finos de *InGaAs* crescidos sobre substratos de *GaAs(111)B* e *InAs(111)B*.

	FF/ <i>InAs</i>	Nanofios/ <i>InAs</i>	FF/ <i>GaAs</i>	Nanofios/ <i>GaAs</i>	Nominal
Fração molar <i>InAs</i> (x)	0,04	0,06	0,04	0,06	0,05
	0,09	0,07	0,08	0,09	0,10
	0,16	0,17	–	0,17	0,15
	–	0,23	0,21	0,22	0,20

Da **TABELA 7** pode ser visto que não existe uma diferença significativa dos valores experimentais encontrados correspondentes à fração molar de *InAs* dos nanofios em relação aos valores encontrados no caso dos filmes, mostrando que nesta faixa da fração molar de *InAs* os mecanismos de crescimento presentes na formação dos nanofios não tem uma forte influência. Estes resultados estão sendo o tema central de discussão para serem incluídos em uma futura publicação.

## CAPITULO 4

### ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Mg

#### 4.1 ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Mg

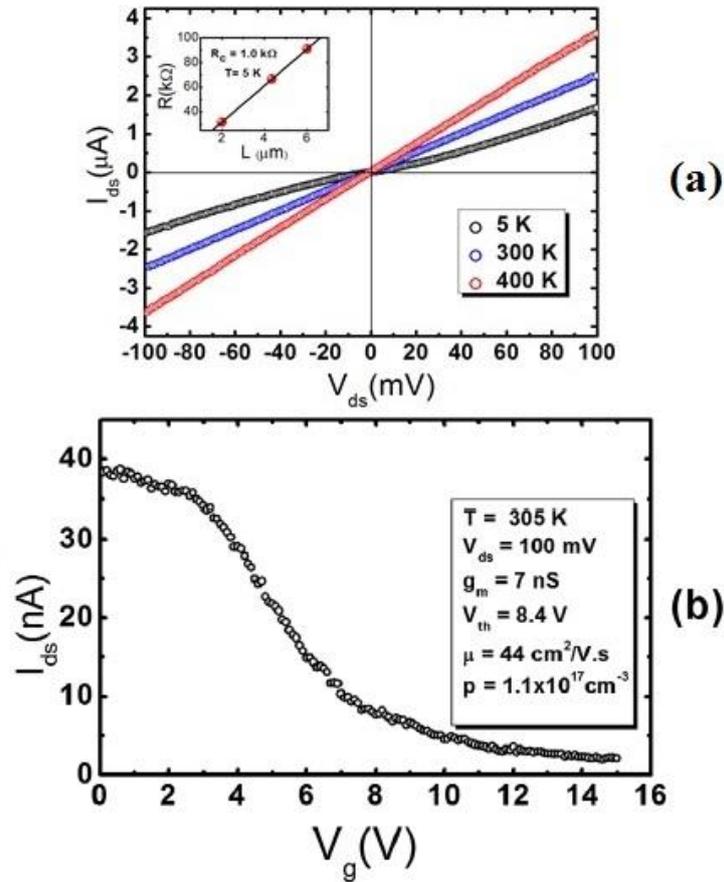
##### 4.1.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE FET's DE NANOFIOS DOPADOS COM Mg

A fim de realizarmos o estudo das propriedades elétricas dos nanofios de GaAs dopados com Mg foram feitas medidas da corrente versus voltagem entre a fonte e o dreno,  $I_{SD}$ - $V_{DS}$ , em uma faixa ampla de temperaturas nos dispositivos FET's, para um valor fixo da tensão gate,  $V_{GS} = 0V$ , como pode ser visto na **FIGURA 38(a)**.

No inserto da figura pode ser visto o resultado da análise correspondente à resistência de contatos em função da sua distância mutua. Dita análise permitiu obter um valor  $R_c = 1k\Omega$  da resistência a uma temperatura de  $5K$ .

A **FIGURA 38(b)** apresenta uma curva de Corrente vs. Voltagem comporta “gate” feita sobre um nanofio de GaAs dopado com Mg (nanofio #4 na **TABELA 8**). Dita curva “gate” possui o perfil de condutividade típico de um semiconductor tipo-p. A partir de dita figura foi possível obter o valor de transcondutância,  $g_m = 7 nS$ , e voltagem crítica,  $V_{th} = 8.4 V$  calculando a inclinação e o intercepto da curva com o eixo horizontal na região linear. A partir de destes valores foi possível obter uma mobilidade  $\mu = 44 cm^2 V^{-1}$  e densidade de portadores  $p = 1,1 \times 10^{17} cm^{-3}$  considerando um canal de condução com comprimento  $L = 4.5 \mu m$  e diâmetro  $d = 115 nm$  em contato com uma camada dielétrica de  $SiO_2$ , cuja permitividade relativa e largura correspondem a  $\epsilon = 3.9$  e  $h = 300 nm$ , respectivamente, sobre a superfície de um substrato de Silício de aproximadamente  $1 cm^2$  de área e usando as equações (19) e (20). De forma similar foi feita uma análise sobre mais quatro nanofios cujos resultados encontram-se resumidos na **TABELA 8**.

De acordo com os resultados resumidos na **TABELA 8** a mobilidade ( $\mu$ ) e a concentração de buracos livres ( $p$ ) foram encontrados na faixa de valores de  $0,1 - 44 cm^2 V^{-1} s^{-1}$  e  $3,5 \times 10^{15} - 1,1 \times 10^{17} cm^{-3}$ , respectivamente. Estes valores são bem menores do que a mobilidade de  $300 cm^2 V^{-1} s^{-1}$  e concentração de  $10^{19} cm^{-3}$  encontrados no caso de filmes finos de GaAs igualmente dopados com Mg. De acordo com a sessão (1.3), na região de temperaturas baixas, a mobilidade é atenuada por causa do espalhamento de impurezas ionizadas, cujo efeito é maior no caso de concentrações de dopagem maiores, porém no nosso caso o aumento da mobilidade com a dopagem pode ser explicado em termos do potencial na fronteira de grão estabelecido pelo politipismo ao longo dos nanofios.



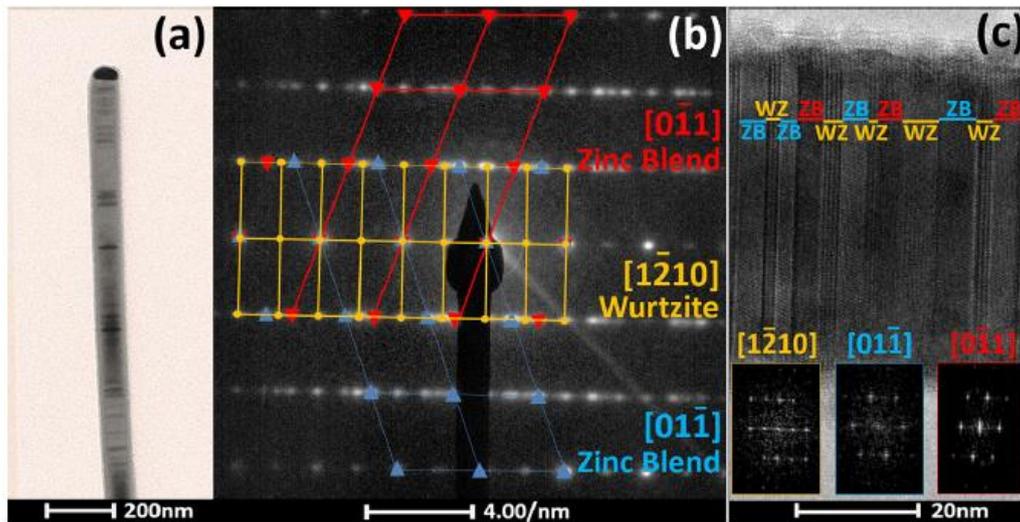
**FIGURA 38:** a) Curvas  $I_{DS} - V_{DS}$  de um nanofio de GaAs a temperaturas de 5 K, 300 K and 400 K. O inserto da figura mostra a mudança na resistência a uma temperatura de 5 K conforme a distância entre os contatos aumenta de  $2 \mu\text{m}$  a  $6 \mu\text{m}$ . b) Curvas  $I_{DS} - V_{DS}$  a uma temperatura de 305 K.

**TABELA 8:** Resultados experimentais das medidas de propriedades elétricas e transporte obtidas das curvas de transferência "gate" em nanofios de GaAs dopados com Mg.

Nanofio	$L(\mu\text{m})$	$d(\text{nm})$	$p(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$
1	3,8	187	$3,5 \times 10^{15}$	0,4
2	3,6	179	$1,5 \times 10^{16}$	0,1
3	3,6	187	$3,8 \times 10^{16}$	18
4	3,9	195	$1,1 \times 10^{17}$	44

Estes resultados são forte evidência da existência de outros mecanismos, além da dopagem, que reduzem significativamente a mobilidade e concentração de portadores como espalhamento superficial e barreiras de potencial (GPB), presentes na interface Wurtzita-Blenda de Zinco nos nanofios de GaAs.

A fim de conhecer mais a fundo as propriedades estruturais dos nanofios foram obtidas imagens de altas resolução através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) usando um microscópio JEOL 2010F UHR e um canhão de emissão de campo, operando a 200kV. Na **FIGURA 39(a)** é mostrada uma imagem típica de um nanofio de GaAs com duas regiões alternantes claras e escuras ao longo da direção axial e simultaneamente a partícula de ouro, usada como catalizador do crescimento, no topo do nanofio.



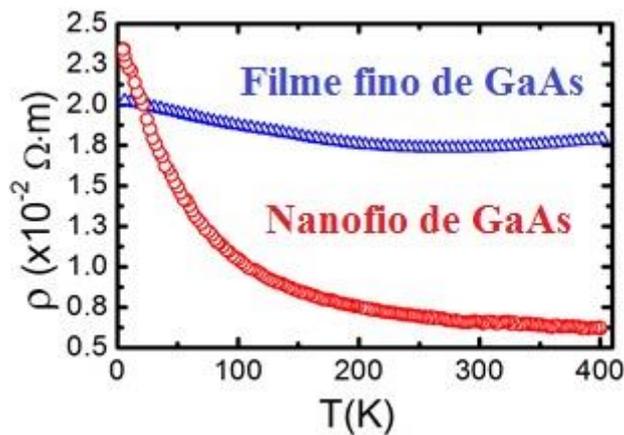
**FIGURA 39:** Imagem de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de (a) um nanofio de GaAs dopado com Mg. (b) Padrão de difração de área selecionada (SAED) mostrando a superposição de três segmentos cristalinos com orientação específica: um segmento blenda de zinco GaAs[0-11], segmento Wurtzita GaAs[1-210] e um segmento blenda de zinco GaAs[01-1]. A direção de crescimento corresponde a  $\langle 111 \rangle$  no caso de GaAs blenda de zinco e a  $\langle 0001 \rangle$  no caso de GaAs wurtzita. (c) Imagem microscópica por transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) das três regiões cristalográficas. No inserto é mostrada a transformada rápida de Fourier (FFT) associada às três regiões.

Usando imagens de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) foi possível obter a estrutura e orientação de vários segmentos cristalinos ao longo do nanofio através da correlação entre os padrões de área selecionada (SAED) e a transformada rápida de Fourier (FFT), como é mostrado na **FIGURA 39(b)** e **FIGURA 39(c)**.

#### 4.1.2 ANÁLISE DAS CURVAS DE RESISTIVIDADE DOS NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Mg.

O estudo dos mecanismos de transporte em nanofios através de medidas Hall é inicialmente uma tarefa difícil pelas dificuldades inerentes na fabricação de contatos elétricos, porém a análise da resistividade em função da temperatura tem sido uma

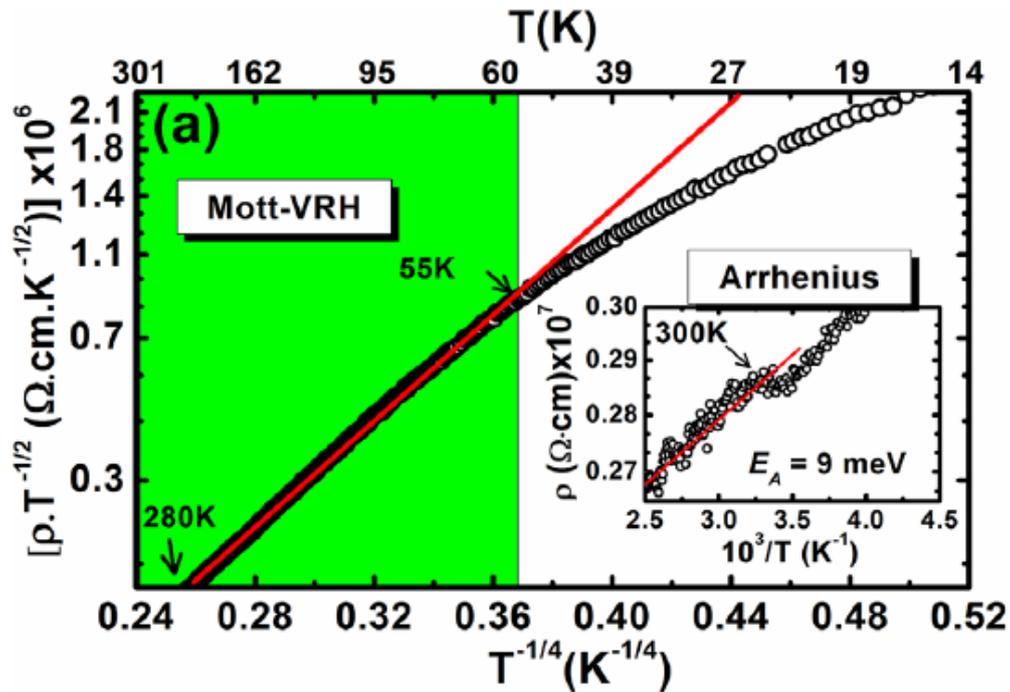
ferramenta poderosa no estudo dos diferentes mecanismos de transporte em nanofios. Os diferentes mecanismos de transporte nos nanofios de GaAs dopados com magnésio foram estudados através da medida da dependência da resistividade com a temperatura, na faixa de 6 – 400K, como pode ser visto na **FIGURA 40** onde são mostradas as curvas de resistividade em função da temperatura do nanofio (pontos de cor vermelha) e do filme fino de referência (pontos de cor azul) de GaAs tipo-p dopados com magnésio. A amostra de nanofios e filme fino de referência foram crescidos simultaneamente para garantir exatamente as mesmas condições de crescimento.



**FIGURA 40:** Resistividade do nanofio (cor vermelha) e filme fino (cor azul) de GaAs tipo-p dopado com magnésio em função da temperatura.

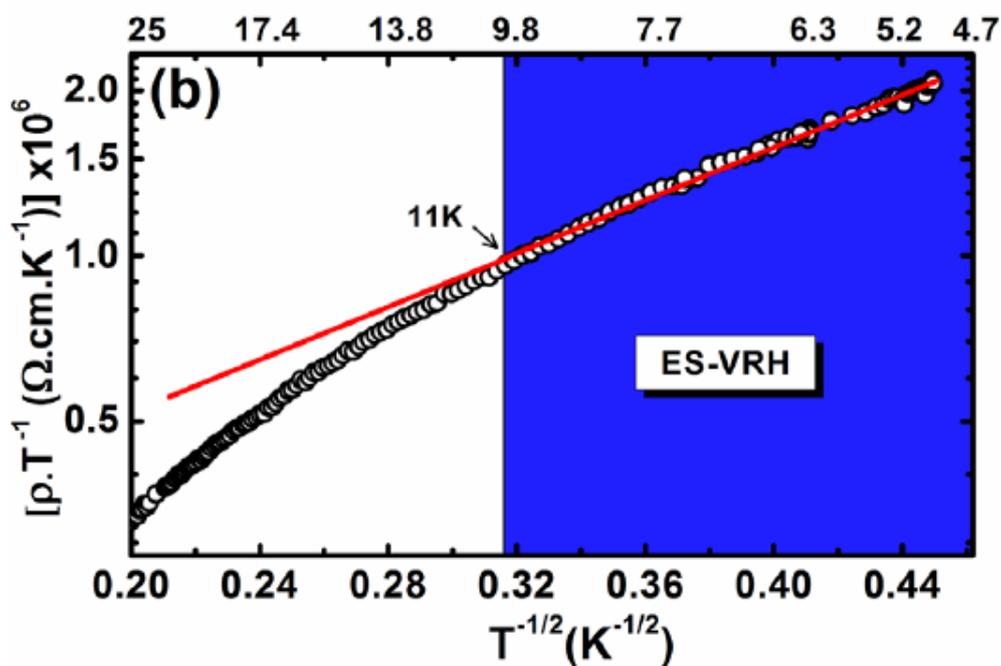
Dos dados apresentados na **FIGURA 40** é fácil perceber o aumento da resistividade conforme a temperatura diminui, tanto no caso do nanofio como do filme fino. A partir dos resultados obtidos podemos ressaltar duas propriedades interessantes: (a) O filme fino mostra uma fraca dependência da resistividade em função da temperatura em relação à forte dependência da resistividade com a temperatura evidente no nanofio e (b) Existe uma transição metal-isolante no filme fino aproximadamente a uma temperatura de 170K. Estas duas propriedades são a marca de materiais semicondutores fortemente dopados. A transição metal-isolante, no caso de GaAs, é bem evidente para concentrações de dopagem bem acima de  $7.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

No estudo da resistividade em função da temperatura de nanofios de GaAs dopados com Mg foram encontrados vários mecanismos de transporte em regiões diferentes de temperatura, cuja análise pode ser vista na **FIGURA 41** e **FIGURA 42**. De acordo com o gráfico de Arrhenius de  $\rho$  vs.  $1/T$ , mostrado no inserto da **FIGURA 41**, foi encontrado uma região linear com uma energia de ativação de  $E_A = 9 \text{ meV}$  que corresponde ao transporte de buracos livres na banda de valência termicamente ativados por impurezas rasas aceitadoras de Mg.



**FIGURA 41:** Gráfico de Arrhenius de  $\rho T^{-1/2}$  vs.  $T^{-1/4}$  ilustrando a região onde o mecanismo VRH-Mott é dominante. No inserto é mostrado um gráfico de Arrhenius de  $\rho$  vs.  $1/T$  com uma energia de ativação de  $E_A = 9$  meV.

Conforme a temperatura diminui muitos dos buracos livres presentes na banda de valência são recapturados pelos centros de impurezas aceitadoras. O transporte por buracos livres na banda de valência é enfraquecido e o mecanismo de transporte dominante é estabelecido por saltos de alcance variável tipo Mott de buracos entre estados associados a diferentes centros de impurezas.



**FIGURA 42:** Gráfico de Arrhenius de  $\rho T^{-1}$  vs.  $T^{-1/2}$  mostrando a região onde o mecanismo VRH-ES é dominante.

Na **FIGURA 41** é mostrado um gráfico de  $\rho T^{-1/2}$  vs.  $T^{-1/4}$  na faixa de temperaturas 283 – 50K, onde o VRH-Mott é dominante, e através do ajuste linear foi encontrado uma temperatura característica do VRH-Mott de  $T_M = 3 \times 10^4 K$ . Conforme entramos em uma região de temperatura menor é estabelecido uma transição do regime VRH-Mott ao mecanismo de condução por saltos de alcance variável tipo Efros-Shklovskii (VRH-ES). Na **FIGURA 42** é mostrado um gráfico de Arrhenius de  $\rho T^{-1}$  vs.  $T^{-1/2}$  para valores de temperatura abaixo de 16K. Através da análise na região linear no regime VRH-ES foi obtida uma temperatura característica de  $T_{ES} = 27K$ , porém um estudo sistemático neste regime precisa de medidas em regiões de temperaturas bem abaixo da temperatura estudada.

**TABELA 9:** Resultados experimentais dos diferentes parâmetros obtidos através da análise da resistividade em função da temperatura.

Nanofio	$E_A$ (meV)	$T_M$ (K)	$T_{ES}$ (K)	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )
1	137	$2 \times 10^6$	27	$3 \times 10^{15}$
2	36	$5 \times 10^5$	35	$2 \times 10^{16}$
3	69	$2 \times 10^7$	484	$4 \times 10^{16}$
4a	10	$1 \times 10^4$	24	$1 \times 10^{17}$
4b	9	$3 \times 10^4$	27	$1 \times 10^{17}$
4c	10	$3 \times 10^4$	26	$1 \times 10^{17}$

A análise anterior foi estendida ao estudo da resistividade em função da temperatura em mais três nanofios, cujos resultados estão reunidos na **TABELA 9**. A partir do valor tabelado da concentração  $N_A$  correspondente aos segmentos 4a, 4b e 4c (nanofio #4) pode perceber-se que a dopagem ao longo do nanofio é uniforme, porém o grau maior da ordem de grandeza no parâmetro  $T_M$  é forte evidência da desordem cristalina interna presente nos nanofios. O efeito do politipismo na energia de ativação é refletido no fato de encontrar energias de ativação com valores bem acima ( $36 - 137\text{meV}$ ) do valor esperado ( $28\text{meV}$ ) da energia de ativação correspondente no caso de filmes finos de GaAs dopados com Mg.

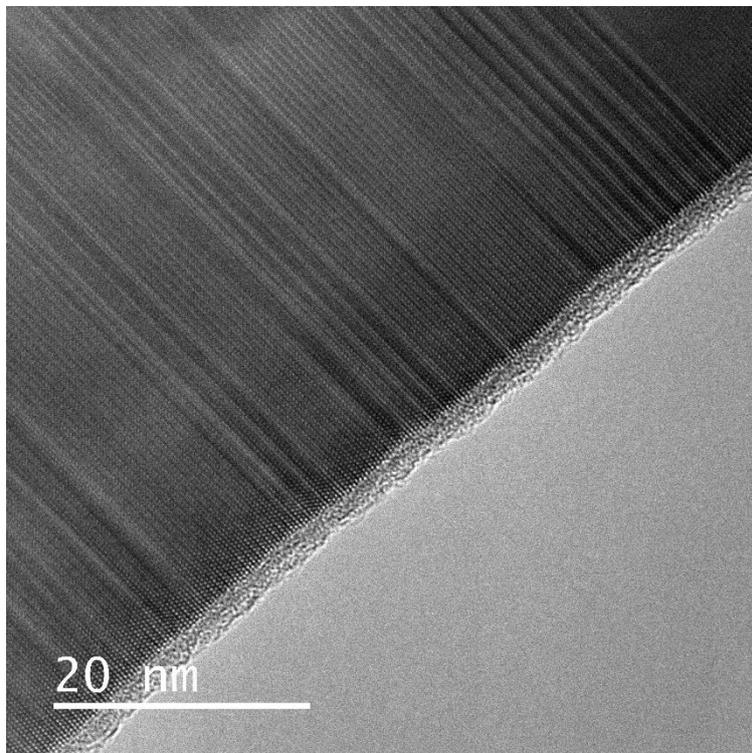
## CAPITULO 5

### ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Si

#### 5.2 ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Si.

##### 5.2.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE FET's DE NANOFIOS DOPADOS COM Si

Neste capítulo são estudados dois grupos de amostras de nanofios de GaAs dopadas com Silício com concentrações de dopagem diferentes. O primeiro grupo de nanofios são da amostra BH1109, dopada mantendo a célula de Silício a uma temperatura de 820°C, com uma concentração de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . O segundo grupo de nanofios são da amostra BH1112, dopada mantendo a célula de Silício a uma temperatura de 1100°C, com uma concentração maior de  $4,00 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . As duas amostras foram crescidas a uma taxa de 1ML/s, aproximadamente. De acordo com o tempo de crescimento  $t = 90 \text{ min}$  esperasse obter nanofios com comprimentos na média de 15,2  $\mu\text{m}$ .

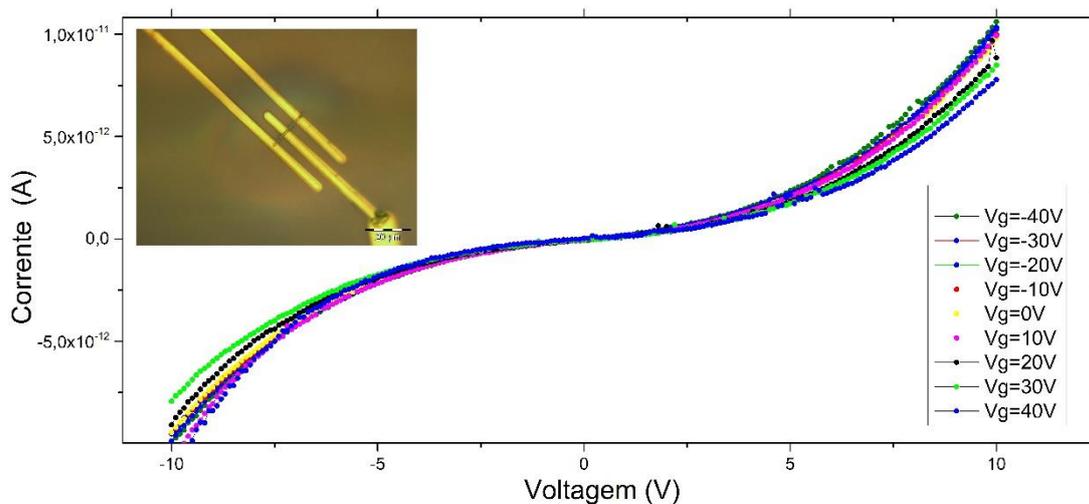


**FIGURA 43:** Foto de TEM do crescimento BH1109-2 correspondente a um nanofio de GaAs dopado com Silício.

Na **FIGURA 43** pode ser visto uma foto TEM de um nanofio de GaAs dopado com Silício pertencente ao crescimento BH1109-2; são mostradas duas regiões alternantes claras e escuras ao longo da direção axial correspondentes à estrutura e orientação de vários segmentos cristalinos, deixando em evidência a presença de politipismo nos nanofios de GaAs, de forma similar conforme foi mostrado no capítulo anterior.

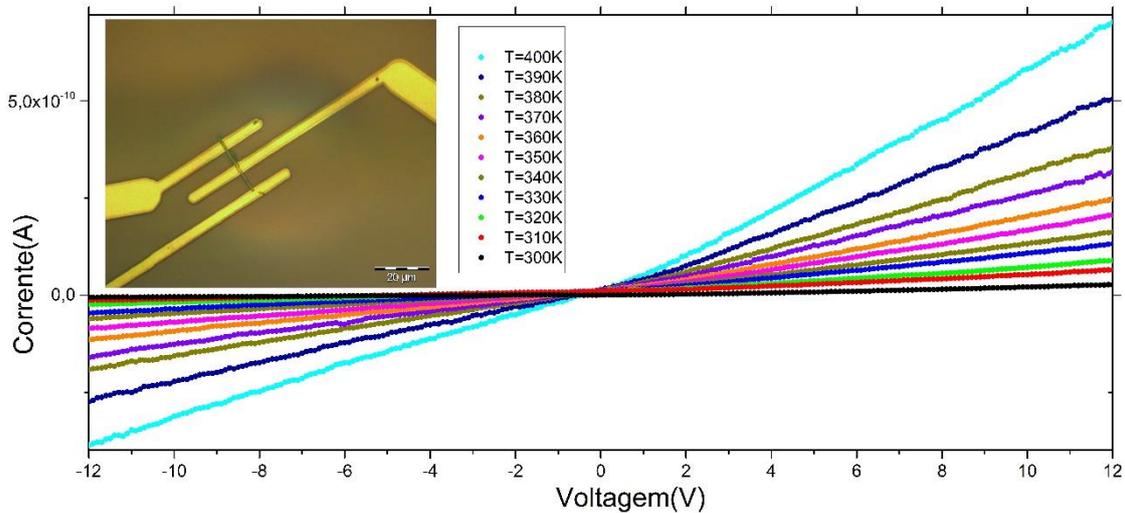
Com o intuito de estudar as propriedades elétricas foram obtidas curvas de corrente *vs.* voltagem para diferentes voltagens *gate* em uma faixa ampla de valores, curvas da corrente *vs.* voltagem entre a fonte e dreno para vários valores de temperatura e, finalmente, curvas da corrente versus a voltagem *gate*.

Na **FIGURA 44** é mostrada uma curva de corrente  $I_{DS}$  em função da tensão  $V_{DS}$  fonte-dreno variando a voltagem *gate*  $V_G$  entre  $-40V$  e  $40V$ , da amostra BH11093\_AE (foi incluído um prefixo ou sufixo na notação referente às amostras para diferenciar as diferentes litografias estudadas); a condutância do nanofio aumenta conforme a voltagem negativa aumenta (Estado acumulação) e diminui conforme a voltagem *gate* positiva diminui. Estes resultados são uma evidência direta do comportamento próprio de materiais semicondutores com perfil de dopagem tipo-p.



**FIGURA 44:** Curva de corrente versus voltagem entre fonte e dreno em função da voltagem *gate* a temperatura ambiente, na amostra BH11093. No inserto é mostrado uma imagem do dispositivo nanoFET com um nanofio de raio  $R = 229$  nm.

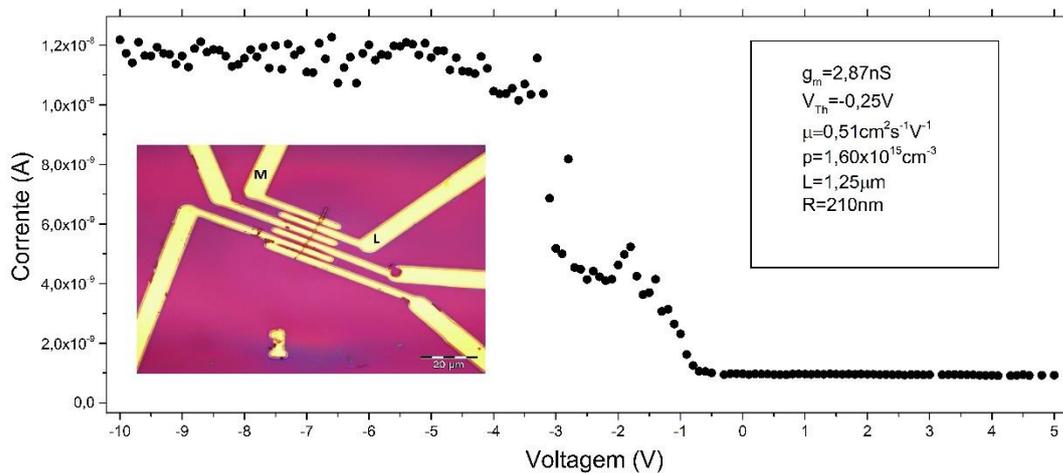
Na **FIGURA 45** são mostrados os resultados das medidas da corrente  $I_{DS}$  em função da tensão  $V_{DS}$  na amostra BH11093\_AC, variando a temperatura em uma faixa de valores 300 – 400K. O caráter ôhmico dos contatos elétricos é evidente no comportamento linear da corrente em função da voltagem.



**FIGURA 45:** Medidas  $I_{DS}(V_{DS})$  para  $V_G = 0$  V em função da temperatura. No inserto é mostrado uma foto ótica do dispositivo nanoFET estudado.

A partir de ditas curvas é fácil perceber que a condutividade aumenta conforme a temperatura aumenta como é esperado em materiais semicondutores.

A **FIGURA 46** representa a curva  $I_{DS} - V_G$  correspondente à amostra N4\_BH1109-2 com uma variação da voltagem *gate* de  $-10$  V até  $5$  V, entre os contatos LM.



**FIGURA 46:** Curva de Corrente  $I_{DS}$  em função da voltagem  $V_G$  a uma temperatura  $T = 300$  K e voltagem fonte-dreno  $V_{DS} = 500$  mV, na amostra N4\_BH1109-2. O nanofio possui um raio de  $210$  nm e o canal de condução correspondente do Nano FET é  $1,25$   $\mu$ m de comprimento. No inserto é mostrado uma imagem SEM dos contatos (LM) usados ao longo das medidas.

De acordo com a **FIGURA 46** o dispositivo apresenta características de um NWFET do tipo p; existe uma região de tensões  $V_G > 0 V$  onde foi encontrada uma supressão bem significativa da corrente; para valores da tensão próximos  $V_G = -0,5 V$  a condução é ativada e aumenta linearmente conforme a voltagem  $V_G$  vai até aproximadamente  $V_G = -3,5 V$ ; a partir deste valor a curva atinge o estado de saturação.

Este comportamento mostra que existem dois estados (ON-OFF) próprios do funcionamento de um NWFET.

A partir da voltagem limiar ( $V_{Th}$ ), obtida através da extrapolação da região linear sobre o eixo  $V_G$ , e a inclinação ( $g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G}$ ) sobre dita curva foi possível extrair a concentração de buracos  $p = 1,60 \times 10^{15} cm^{-3}$  e uma de mobilidade  $\mu = 0,51 cm^2 s^{-1} V^{-1}$ , a uma temperatura  $T = 300 K$ . Dita análises foi feita sobre o mesmo nanofio a diferentes temperaturas e os resultados podem ser vistos na **TABELA 10**.

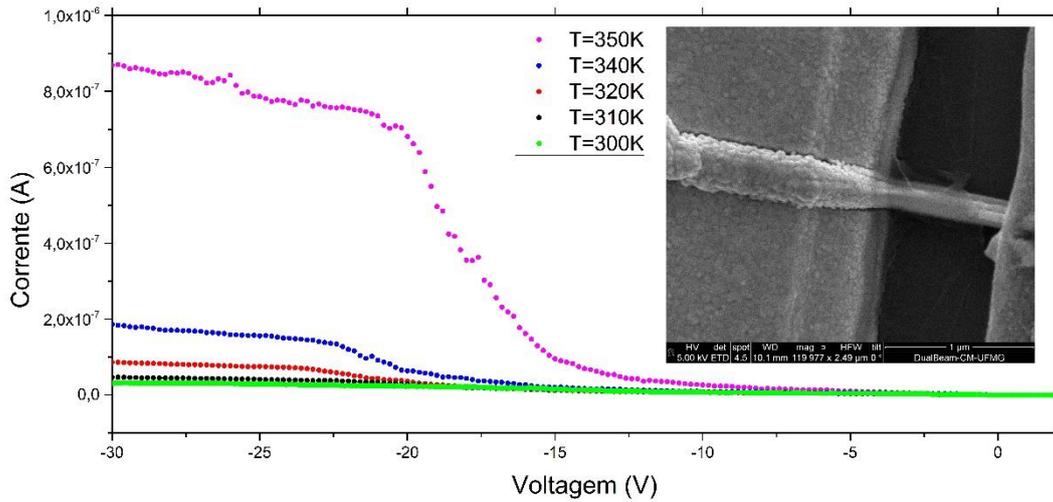
**TABELA 10:** Resultados experimentais da mobilidade e concentração de buracos em função da temperatura da amostra N4\_BH1109-2.

$T(K)$	$\mu_p(cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$p(cm^{-3})$
300	0,51	$1,60 \times 10^{15}$
310	0,41	$2,61 \times 10^{15}$
340	0,29	$1,71 \times 10^{16}$

De acordo com os resultados apresentados na **TABELA 10**, a concentração de buracos livres, obtida na faixa de valores  $1,6 \times 10^{15} - 1,71 \times 10^{16} cm^{-3}$  com uma variação de uma ordem de grandeza, podemos afirmar que existe uma forte influência da temperatura na concentração de buracos. A mobilidade foi encontrada em uma faixa estreita de valores  $0,29 - 0,51 cm^2 s^{-1} V^{-1}$ . Estes valores da mobilidade são bem menores em comparação aos valores esperado no caso de filmes finos de GaAs dopados com Si ( $300 cm^2 s^{-1} V^{-1}$ ), por tanto, existem outros mecanismos que deterioram a condução, tais como processos de espalhamentos associados a impurezas ionizadas, neutras e fônons, comumente considerados no estudo das propriedades elétricas e transporte no GaAs.

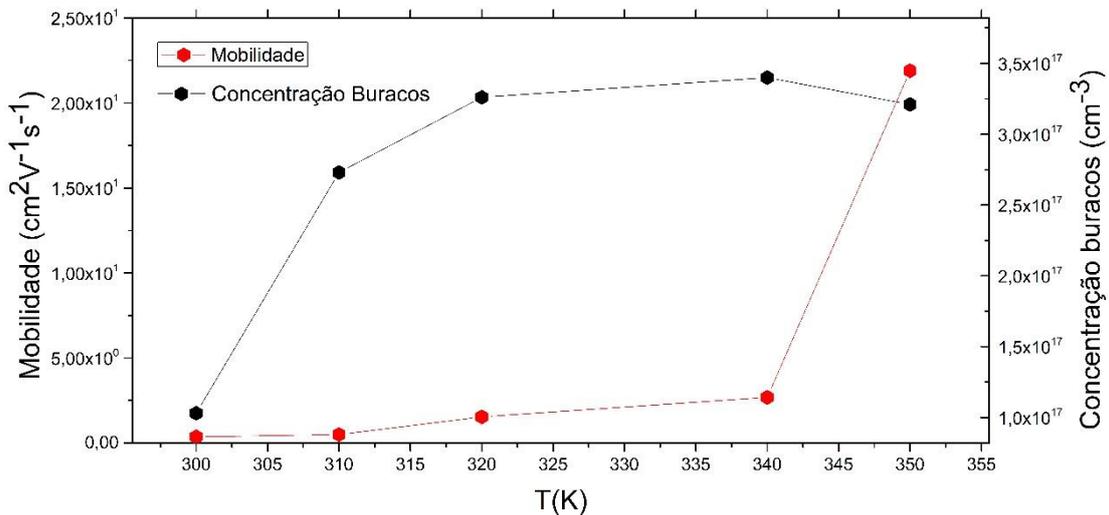
Ao longo das nossas sessões de medidas foi possível obter novas medidas da mobilidade e concentração de portadores em mais um conjunto de amostras. As curvas de corrente vs. Voltagem comporta “Gate” são apresentados na **FIGURA 47** e **FIGURA 50**.

A **FIGURA 47** representa as curvas de transferência  $I_{DS} - V_{GS}$  feitas sobre a amostra N7\_BH11092 em função da temperatura em uma faixa de  $300 - 350 K$ . A partir de ditas curvas foram identificados os dois estados  $I_{ON} - I_{OFF}$  característicos de um NWFET.



**FIGURA 47:** Curvas de transferência  $I_{DS} - V_{GS}$  da amostra N7-BH11092 em função da temperatura. No inserto é mostrado uma foto SEM do Nano FET com raio e comprimento do canal de condução de 102nm e 950nm, respectivamente.

Na **FIGURA 48** São resumidos os principais resultados das medidas correspondentes à concentração de buracos em função da temperatura. A concentração de portadores tende a aumentar com a temperatura até atingir, aproximadamente, um estado de saturação ao redor do valor  $3,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para valores de temperatura próximos a  $T = 340\text{K}$ .

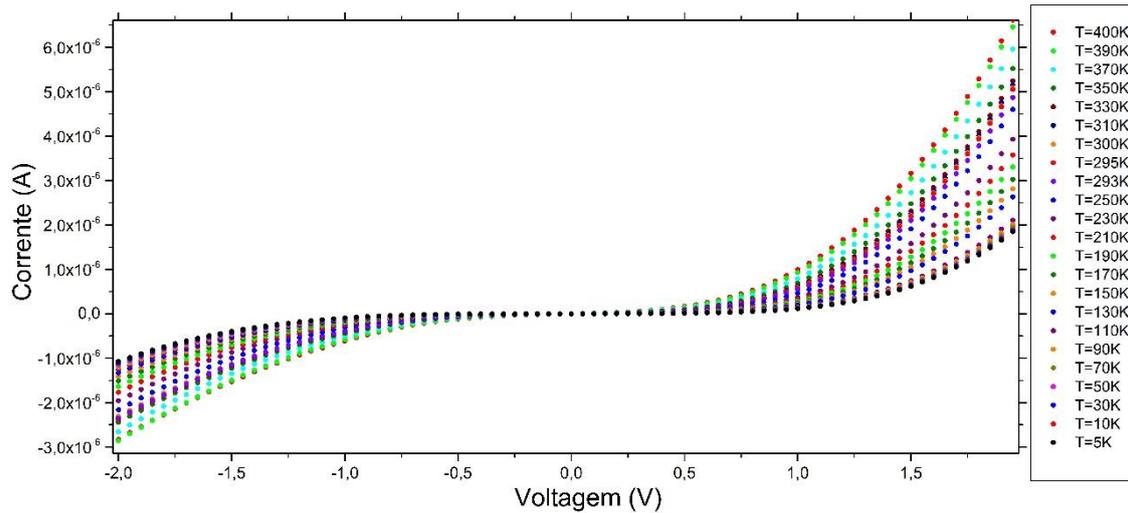


**FIGURA 48:** Gráfico da mobilidade de buracos em função da temperatura na amostra N7\_BH11092. No eixo da direita é mostrado um gráfico da concentração de buracos em função da temperatura.

Foi encontrado, de forma semelhante aos resultados do estudo anterior, que a mobilidade possui valores menores em relação aos valores já reportados na literatura para o caso de filmes finos de GaAs dopados com Si; De acordo com os resultados reportados da mobilidade no GaAs em função da temperatura, mostrados na **FIGURA 13**, na região de temperaturas altas o mecanismo de espalhamento é governado por fônons, entretanto na região de temperaturas baixas o processo de espalhamento é governado pela presença de impurezas ionizadas. No capítulo anterior o aumento da mobilidade com a concentração de portadores era atribuído ao espalhamento nas fronteiras de grão. Neste capítulo observamos um aumento da mobilidade com a temperatura numa região de altas temperaturas, onde a mobilidade do GaAs bulk cai com o aumento da temperatura. A concentração de portadores também aumenta. Então, temos um aumento da mobilidade com o aumento da concentração de portadores (ou de impurezas ionizadas). O que vemos é causado pelo espalhamento nas fronteiras de grão, já que nessa região de temperatura não existe um mecanismo de espalhamento em monocristais que tenha o mesmo comportamento, além do espalhamento por fronteiras de grão em poli-cristais exibirem o comportamento visto nos nanofios.

Na **FIGURA 49** é apresentado um estudo da corrente vs voltagem  $I - V$  entre o par de contatos fonte e dreno, em função da temperatura. A partir de ditas curvas é fácil perceber a existência de uma assimetria associada às duas regiões de voltagem direta e inversa ( $V > 0, V < 0$ ). No processo de produção dos dispositivos nano FETs foi encontrado que a pesar de serem construídos sob as mesmas condições e usando contatos metálicos idênticos as curvas  $I - V$  apresentam características que oscilam entre o comportamento ôhmico e o comportamento Schottky.

É bem sabido na literatura que estes comportamentos estão associados a processos inevitáveis que acontecem durante o processo de formação da interface metal-semicondutor tais como a adsorção de moléculas na superfície do nanofio e desordens (variação espacial de estados) produzidos por estados associados a defeitos e cargas localizadas. Na **FIGURA 49** pode ser visto que existe um alto grau de retificação na região de temperaturas baixas e voltagens negativos (comportamento próprio de diodos ou junções n-p, discutidos posteriormente).

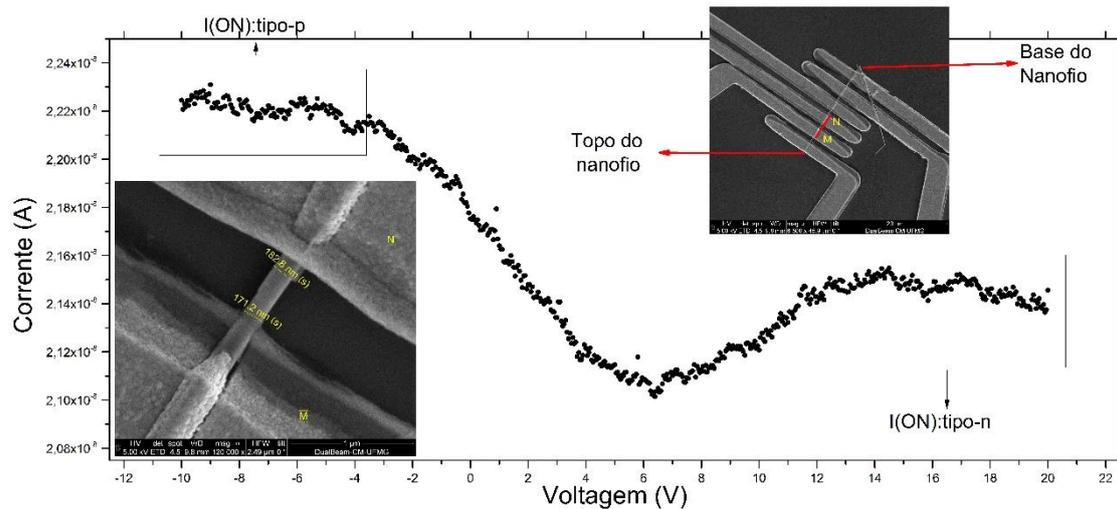


**FIGURA 49:** Curvas de corrente vs voltagem fonte-dreno em função da temperatura da amostra N6\_BH11223.

Assumindo que a condução através da barreira de Schottky pode ser explicada a partir do modelo de emissão termiônica (Tung 2001), (Vick 2011) (para semicondutores não degenerados a probabilidade de tunelamento é muito baixa) os portadores de carga não possuem energia suficiente para superar a barreira de potencial produzida na interface metal-semicondutor e a condução é ativada somente a partir de um valor específico da voltagem diferente, para cada valor de temperatura. Conforme a temperatura aumenta a retificação diminui, porém longe do regime linear.

No inserto da **FIGURA 50** é mostrado o nanofio sob estudo com comprimento  $L = 18,74\mu m$ . O canal de condução do nosso dispositivo com comprimento  $L_c = 1,35\mu m$  e raio  $R = 65nm$  encontrasse a uma distância de  $2,40\mu m$  do topo e a  $15,03nm$  da base.

De acordo com a **FIGURA 6** uma temperatura de  $T = 57K$  seria suficiente para fornecer a energia térmica de  $5meV$  necessária a fim de excitar um elétron de um centro de impureza doador de Si à banda de condução do GaAs, porém é uma energia insuficiente para excitar buracos ( $35meV$ ) de centros de impurezas aceitadores de Si à banda de valência do GaAs.



**FIGURA 50:** Curva de transferência  $I_{DS} - V_{GS}$  da amostra N6\_BH1123 a uma temperatura de  $T = 295K$ . No inserto é mostrado uma foto SEM do canal de condução e dos contatos metálicos do dispositivo NWFET cujo raio e comprimento do canal é de aproximadamente  $R = 65nm$  e  $L \approx 1,35\mu m$ , respectivamente.

Através do estudo das curvas de transferência, que apresentam um comportamento próprio de materiais com perfil de dopagem tipo-n, na faixa de temperatura  $10 - 295K$ , foi possível obter a concentração de elétrons na banda de condução em uma faixa de  $3,5 \times 10^{16} - 4,1 \times 10^{17} cm^{-3}$  com uma mobilidade muito baixa, cujos valores estão resumidos na **TABELA 11**.

Na **FIGURA 50**, onde é mostrada uma curva de transferência  $I_{DS} - V_G$  obtida a uma temperatura  $T = 295K$  na amostra N6\_BH1123, encontrou-se a presença simultânea de dois estados de condução  $I_{ON}$  característicos de materiais com perfil de dopagem tipo-n e tipo-p. O fato de ter um estado de corrente  $I(ON)$  induzido por buracos a uma voltagem  $gate$  de  $V_G = -4V$  bem acima do valor de corrente correspondente ao estado  $I(ON)$  induzido por elétrons a uma voltagem  $V_G = 12,5V$  mostra que efetivamente, neste valor de temperatura, apresentou-se uma transição do regime de condução governado por elétrons na banda de condução a buracos na banda de valência. Este resultado é forte evidência da existência simultânea de dois canais de condução que atuam paralelamente no processo de condução.

De acordo com a discussão da sessão (1.5) esperamos que na etapa inicial do crescimento dos nanofios a concentração de dopagem de caroço, induzida pela difusão de adátomos de Si através da interface gás-líquida da nano partícula de ouro, seja menor na base e aumente ao longo do processo de crescimento até saturar-se no valor correspondente ao estado estacionário na liga líquida Au-Ga-Si; através do diagrama de fases da liga Ga-Si (Wekstoffchemie 2007) esperasse obter uma concentração de silício inferior a 5% na liga Si-Ga, no estado estacionário, na temperatura de crescimento ( $T = 550^\circ C$ ).

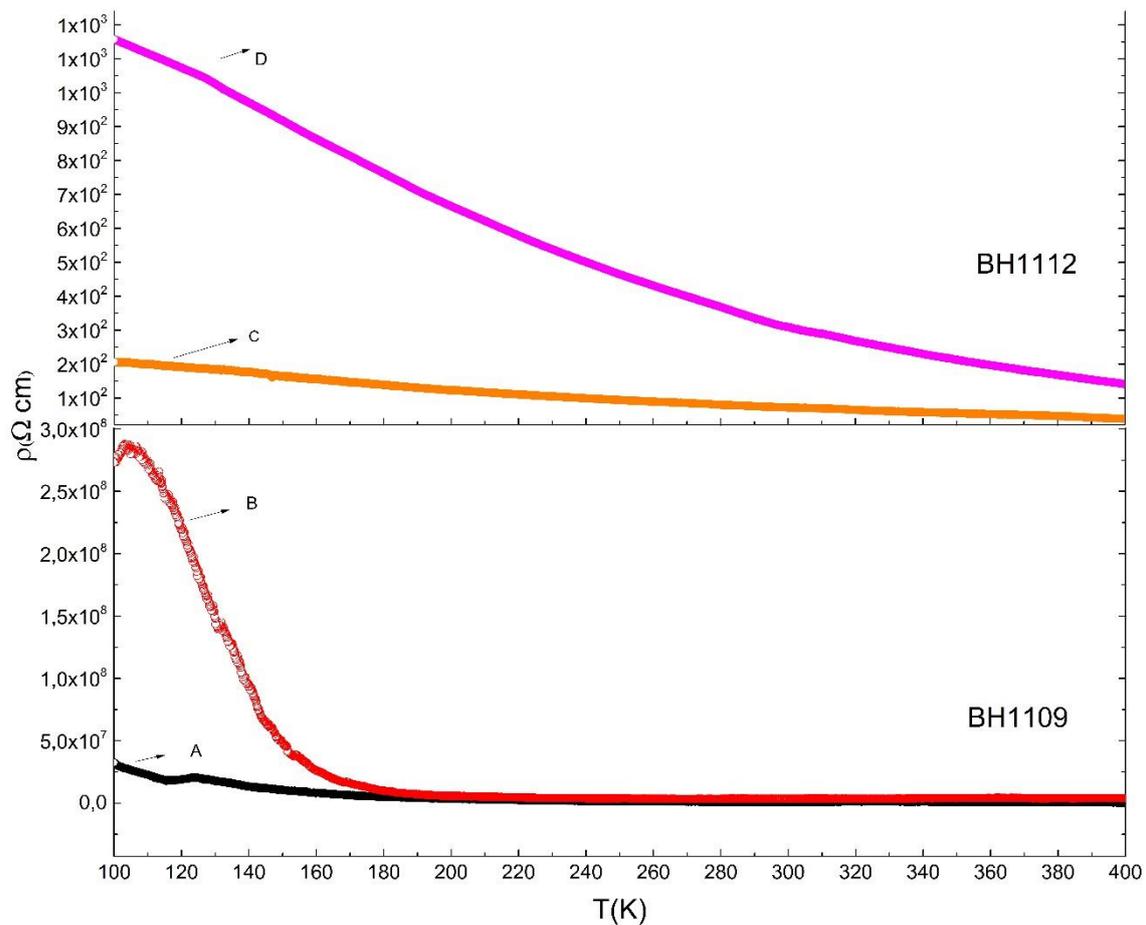
**TABELA 11:** Resultados experimentais da mobilidade e concentração de portadores em função da temperatura, na amostra N6\_BH1123

$T(K)$	$\mu_p (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$\mu_n (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$p(cm^{-3})$	$n(cm^{-3})$
20	–	$4,01 \times 10^{-4}$	–	$4,01 \times 10^{17}$
50	–	$6,06 \times 10^{-3}$	–	$3,82 \times 10^{16}$
100	–	$10,00 \times 10^{-3}$	–	$3,50 \times 10^{16}$
120	–	$20,00 \times 10^{-3}$	–	$3,27 \times 10^{16}$
140	–	$20,00 \times 10^{-3}$	–	$5,00 \times 10^{16}$
150	–	$20,00 \times 10^{-3}$	–	$6,30 \times 10^{16}$
200	–	$30,00 \times 10^{-3}$	–	$5,50 \times 10^{16}$
210	–	$30,00 \times 10^{-3}$	–	$5,00 \times 10^{16}$
270	$4,44 \times 10^{-3}$	$8,90 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{16}$	$1,90 \times 10^{17}$
293	$40,00 \times 10^{-3}$	$20,00 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{17}$	$4,90 \times 10^{16}$

O fato de obter, no segmento perto do topo do nanofio, onde foram feitas as medidas, um valor significativo da concentração de elétrons permite-nos associar um perfil de dopagem tipo-n ao caroço, coerente com resultados já obtidos em nanofios crescidos em condições semelhantes ( Dufouleur, et al. 2010). O aparecimento de buracos termicamente ativados de centros de impurezas doadores à banda de valência, na região de altas temperaturas, pode estar associado ao perfil de dopagem na casca do nanofio e, portanto, estaríamos em pose de forte evidência a favor da existência de uma interface que separa duas regiões, caroço-casca, com perfis de dopagem diferentes. Apoiados nesta evidência e os resultados apresentados na **TABELA 11** e **FIGURA 49** podemos afirmar que no segmento do nanofio perto do seu topo, onde foram feitas as medidas, existe uma junção radial n-p.

### 5.2.2 ANÁLISE DAS CURVAS DE RESISTIVIDADE DE NANOFIOS DOPADOS COM Si

Nessa sessão será apresentado uma análise das propriedades elétricas dos nanofios de GaAs dopados com Si usando um modelo de quatro bandas para ajustar as curvas de resistividade  $\rho(T)$  dos dois grupos de amostras BH1109 e BH1112. Da **FIGURA 51** é fácil perceber a forte influência da concentração de impurezas nos processos de condução; no caso dos nanofios com uma dopagem teórica  $N = 1,00 \times 10^{16} cm^{-3}$  menor a resistividade chega a ser  $10^5$  vezes maior que a resistividade dos nanofios com uma concentração de dopagem teórica maior de  $N = 4,00 \times 10^{18} cm^{-3}$ .



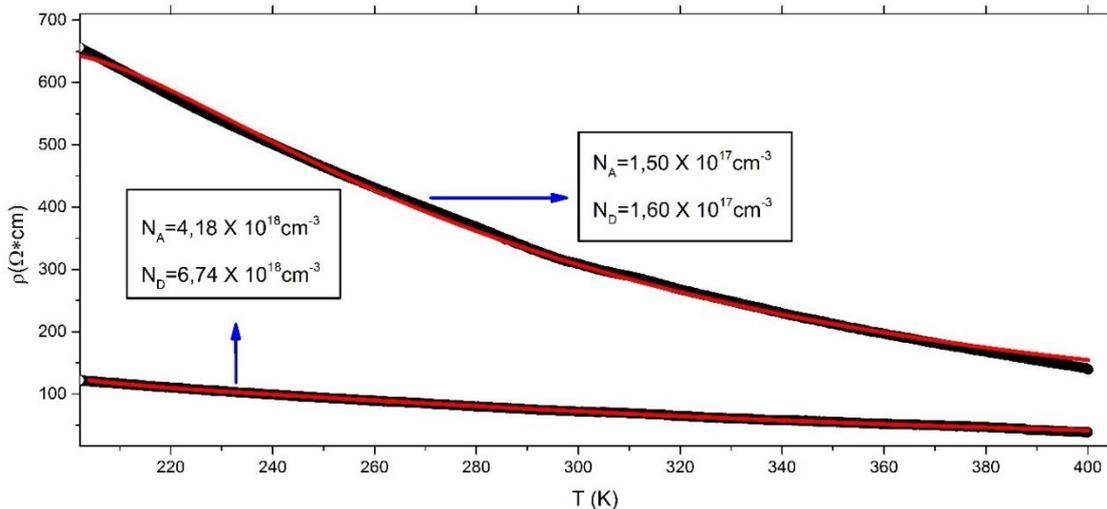
**FIGURA 51:** Curvas de resistividade dos dois conjuntos de nanofios (BH11109 e BH1112) de GaAs dopados com Silício estudados neste trabalho.

Na **FIGURA 51** é mostrada uma região de altas temperaturas onde a resistividade está governada pela forte dependência com a temperatura e, uma região de baixas onde dita dependência é fraca. Na faixa de temperaturas altas (embaixo do estado de exaustão, onde todos os centros de impurezas estão ionizados) a condução está governada tanto por saltos entre estados associados a centros de impurezas como por elétrons nas bandas (Mott e Twose 1961).

De acordo com a sessão anterior os mecanismos de transporte nos nossos nanofios estão governados pelas contribuições de elétrons na banda de condução, condução por saltos entre estados de impurezas doadoras, condução por buracos na banda de valência e por saltos entre estados associados a centros de impurezas aceitadoras. Foi feito um modelo de condução de condução mista que inclui contribuições das quatro bandas  $\rho(T) = \sum_i \frac{1}{en_i(T)\mu_i(T)} + \rho_{i0}\exp(Ei_{NNH}/k_B T)$  com  $i = 1,2$  e  $Ei_{NNH}$  a energia de ativação de condução por *hopping*, considerando que na região de altas temperaturas a mobilidade é atenuada por processos de espalhamento produzidos por impurezas ionizadas e por

vibrações térmicas da rede (fônons). A dependência da mobilidade com a temperatura e a concentração de dopagem foi claramente discutida em sessões anteriores. Os parâmetros de ajuste deste modelo são  $N_A$ ,  $N_D$ ,  $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $ED_{NNH}$ ,  $EA_{NNH}$  que correspondem à concentração de impurezas aceitadoras, concentração de impurezas doadoras, energia de ativação na banda de condução, energia de ativação na banda de valência, fatores pré exponenciais da resistividade na banda doadora e aceitadora, energia de ativação da condução por *hopping* entre estados de impurezas doadoras e aceitadoras.

A partir do ajuste das curvas de resistividade em função da temperatura na faixa de 200 – 400K com o modelo foi possível obter informação sobre as propriedades elétricas nos nanofios de GaAs dopados com Silício. Na **FIGURA 52** são apresentados os resultados do ajuste com o modelo de quatro bandas nos nanofios N6\_BH1112 e BH111223\_B. Através do processo de ajuste na amostra N6\_BH1112 foram obtidos valores da concentração de aceitadoras  $N_A = 1,50 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  com uma energia de ativação  $E_{A1} = 8,39 \text{ meV}$  e,  $N_D = 1,60 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  com uma energia de ativação  $E_{A2} = 43,90 \text{ meV}$ .



**FIGURA 52:** Ajuste das curvas de resistividade em função da temperatura usando o modelo de condução de quatro bandas.

Na amostra BH111223\_B foram obtidos valores de concentração  $N_A = 4,18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , com uma energia de ativação  $E_{A1} = 9,5 \text{ meV}$  e  $N_D = 6,74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  com uma energia de ativação  $E_{A2} = 41,17 \text{ meV}$ . A proximidade da energia  $E_{A1}$  com a energia de ionização dos centros de impurezas doadoras  $E_D = 5 \text{ meV}$  e  $E_{A2}$  com a energia de ionização dos centros de impurezas aceitadoras  $E_A = 35 \text{ meV}$ , nas duas amostras, deixam em evidência que na faixa de temperatura sob análise a condução paralela entre dois canais de condução, ativados por transições de portadores de carga entre estados de energia rasos correspondentes a centros de impurezas de Si às banda de condução e valência, governam a condutividade nos nanofios dopados com Si. Os valores obtidos da concentração de dopagem deixam claro que os nossos nanofios apresentam um alto grau de compensação

induzido pela natureza anfótera do dopante usado e de possíveis contaminantes no interior da câmara de crescimento.

A **TABELA 12** apresenta os principais resultados obtidos no modelo de quatro bandas nos diferentes nanofios de GaAs dopados com Silício, estudados neste trabalho.

**TABELA 12:** Resultados experimentais dos principais parâmetros associados as propriedades elétricas das amostras analisadas neste trabalho.

<i>Fio</i>	$N_A$ ( $cm^{-3}$ )	$E_{A1}$ ( $meV$ )	$\rho_{10}$ ( $\Omega cm$ )	$E1_{NNH}$ ( $meV$ )	$N_D$ ( $cm^{-3}$ )	$E_{A2}$ ( $meV$ )	$\rho_{20}$ ( $\Omega cm$ )	$E2_{NNH}$ ( $meV$ )
A	$1,25 \times 10^{16}$	111,51	$1,01 \times 10^5$	42,21	$1,35 \times 10^{16}$	31,03	$1,28 \times 10^{-11}$	0
B	$1,50 \times 10^{16}$	150,11	$1,24 \times 10^3$	86,06	$1,43 \times 10^{16}$	49,51	$3,63 \times 10^6$	0
C	$4,18 \times 10^{18}$	41,17	$2,99 \times 10^{-1}$	1,21	$6,74 \times 10^{18}$	9,50	$4,01 \times 10^{-1}$	76,48
D	$1,50 \times 10^{18}$	43,90	5,73	62,24	$1,60 \times 10^{18}$	8,39	$9,31 \times 10^{-12}$	0

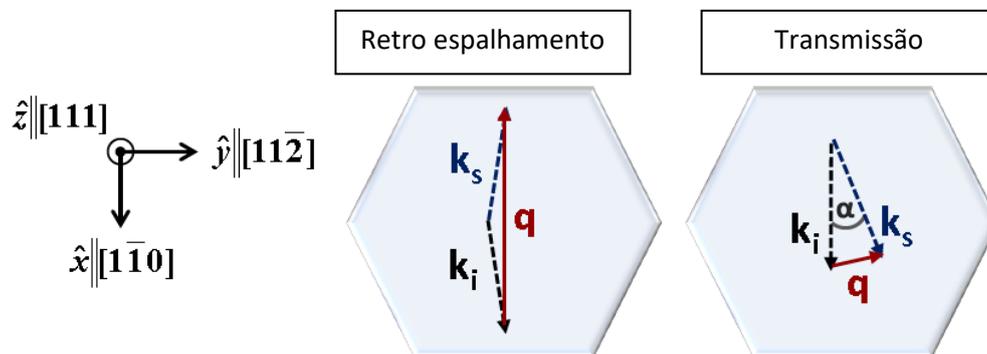
## CAPITULO 6

### ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DE GaAs DOPADOS COM Si USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN

#### 6.1 ANÁLISE ELETRICA DE NANOFIOS DOPADOS COM Si

A fim de confirmar e comparar os resultados obtidos através das curvas *gate* e resistividade foram estudadas as propriedades elétricas usando a espectroscopia Raman. De acordo com a discussão da sessão 1.7 a concentração e mobilidade dos portadores de carga livre pode ser obtida através da análise da intensidade e a largura de banda do modo associado ao acoplamento fônon-plasmon.

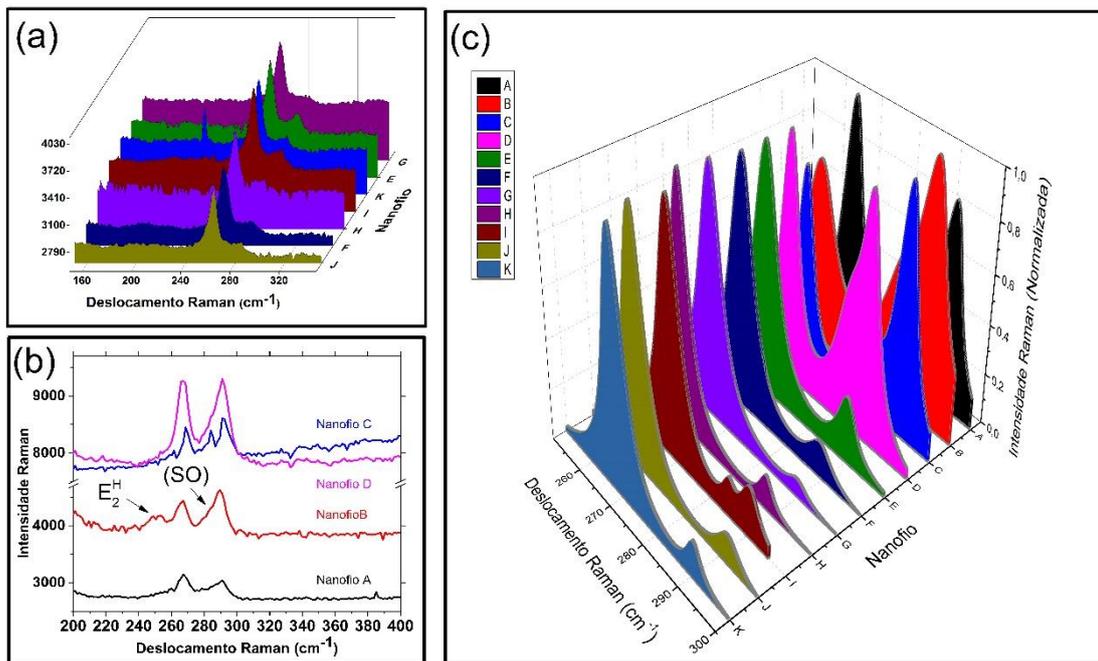
De acordo com as regras de seleção do GaAs o modo LO é proibido no espalhamento Raman da luz através das superfícies laterais (110) na geometria de retro espalhamento e, por tanto, a ausência deste modo no espectro faz impossível o estudo do acoplamento plasmon-fônon. O modo LO pode ser ativado usando uma geometria de espalhamento diferente e, neste trabalho, as medidas foram obtidas através da geometria de espalhamento por transmissão. Na geometria de transmissão a luz sob análise pode estar dirigida ao longo da mesma direção da luz incidente, como pode ser visto na **FIGURA 53**.



**FIGURA 53:** Diagrama de vetores da conservação de momento, no interior do nanofio, na geometria de transmissão e retro espalhamento.  $k_i$  e  $k_s$  correspondem ao vetor de onda incidente e espalhado, representado ao longo da seção da transversal do nanofio.

Os espectros foram obtidos usando uma fonte de luz laser com comprimento de onda  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ . Apesar da fonte laser possuir uma distância de penetração no GaAs de  $D_\lambda = 290,27 \text{ nm}$  (Aspnes e Studna 1983) menor que os diâmetros dos nossos nanofios as intensidades dos espectros obtida foi bem significativa, o que possibilitou o estudo das propriedades elétricas e de transporte em nanofios de GaAs dopados com Si.

Os espectros, na geometria de espalhamento por transmissão, obtidos do ajuste das medidas Raman sobre vários nanofios analisados neste trabalho são mostrados na **FIGURA 54**. Os picos de intensidade ao redor dos valores  $267\text{ cm}^{-1}$  e  $290,5\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos modos TO e LO do GaAs, respectivamente. No caso do grupo de nanofios com concentração de dopagem menor (A, B, C, D) o pico associado ao modo acoplado fônon-plasmon, perto da frequência do modo LO, possui uma intensidade e alargamento maior (concentração de portadores menor), em relação ao grupo de nanofios (E, F, G, ..., K) com uma concentração de portadores maior e mobilidade menor, como pode ser visto na **TABELA 13**. Este comportamento associado ao modo acoplado Fônon-plasmon é próprio de materiais semicondutores com perfil de dopagem tipo-p.



**FIGURA 54:** Resultados experimentais das medidas Raman feitas sobre nanofios de GaAs dopados com Silício pertencentes aos crescimentos (a) BH1112 com uma concentração de dopagem teórica de  $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  e (b) BH1109 com uma concentração de dopagem menor de  $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ , a temperatura ambiente, usando um laser de 632nm de comprimento de onda. (c) Resultados dos ajustes feitos sobre os dois conjuntos de crescimentos. A polarização da luz laser incidente foi escolhido perpendicular ao eixo do nanofio e a polarização da luz laser espalhada não foi analisada.

A assimetria associada ao modo LO, estabelecido por um pequeno ombro na região de baixas frequências entre os modos LO e TO, observado principalmente no conjunto de nanofios com concentrações de dopagem menor (A, B, C, D), tem sido amplamente estudado (Begun, et al. 2009), e é comumente associado a fônons óticos superficiais (SO) causado, principalmente, pela separação entre as sub-redes de cátions e ânions na superfície de muitos materiais semicondutores dos grupos III-V, como é caso do GaAs.

Foi observado também, no conjunto de nanofios correspondentes ao crescimento BH112 (E, F, G, ..., K), um ombro na região de frequências baixas, aproximadamente ao redor do valor  $\omega = 258 \text{ cm}^{-1}$ , próximo do modo TO. Existe forte evidência (Zardo, et al. 2009) que relaciona este pico com o modo  $E_2^H$  e estabelece a faixa de frequências  $254 - 256 \text{ cm}^{-1}$  onde é prevista a sua presença. Este pico é próprio da fase Wurtzita cuja intensidade depende, significativamente, do estado de polarização da luz, sendo maior no caso de polarização perpendicular ao eixo do nanofio, como é o nosso caso. Tanto o modo  $E_2^H$  quanto o modo SO são mostrados na **FIGURA 54(b)**.

Conforme foi mostrado em sessões anteriores no caso de materiais semicondutores com perfil de dopagem tipo-n, é prevista a presença de dois modos associados ao acoplamento LO-plasmon  $L_+$  e  $L_-$  (Mooradian e Wright 1966), um modo associado a vibrações locais  $Si_{Ga}$ , correspondente a impurezas substitutivas de Silício na sub-rede do Gálio, na posição  $\omega_{Ga} = 384 \text{ cm}^{-1}$  (próprio de semicondutores com perfil de dopagem tipo-n) e um modo associado a vibrações locais  $Si_{As}$ , correspondente a impurezas substitutivas de Silício na sub-rede do Arsênio, na posição  $\omega_{As} = 399 \text{ cm}^{-1}$  (próprio de semicondutores com perfil de dopagem tipo-p) (Newman 1994). Uma análise destes modos possibilitaria o estudo do grau de compensação (Ketterer, et al. 2010) nas nossas amostras, porém nos nossos nanofios não foram identificados tais modos, como pode ser constatado na **FIGURA 54(a)**, por tanto, só tem sido possível determinar a concentração e mobilidade dos portadores de carga a partir do estudo da variação em intensidade do acoplamento LO-plasmon ao redor da frequência de  $\omega = 290 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo LO.

Os dois modos  $E_2^H$ , SO e o modo correspondente ao acoplamento fonon-plasmon foram ajustados usando duas lorentzianas e a equação 15, respectivamente; foram feitos refinamentos tentando aproximar-nos cada vez mais às condições reais dos nossos nanofios (Irmer, Wenzel e Monecke 1997). O modelo foi adaptado para o caso de portadores de carga com uma massa efetiva maior e mobilidade baixa (plasmons superamortecidos).

No primeiro conjunto de nanofios (A, B, C, D), com uma concentração de dopagem teórica de  $p = 1,00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , foi obtida uma concentração de portadores menor de buracos  $p = 3,93 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  com uma mobilidade de  $280 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  partir do valor dos parâmetros de ajuste da frequência  $\omega_p = 180 \text{ cm}^{-1}$  e amortecimento  $\Gamma_p = 550 \text{ cm}^{-1}$  plasma. No segundo conjunto de nanofios (E, F, G, ..., K), com uma concentração de dopagem teórica  $p = 4,00 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , foi possível obter uma concentração de buracos maior  $2,96 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  com uma mobilidade extremamente baixa de  $1,03 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , através dos parâmetros de ajuste da frequência plasma  $\omega_p = 5,10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e amortecimento  $\Gamma_p = 1,59 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . O fato de ter encontrado valores de mobilidade muito baixos, no caso dos nanofios fortemente dopados, deixa em evidência a forte dependência da mobilidade com processos de espalhamento associados à concentração de impurezas ionizadas, pois nesta temperatura a influência de impurezas neutras é pouco significativa, e fônons.

A **TABELA 13** mostra os parâmetros, obtidos no processo de ajuste, usados para extrair a mobilidade e concentração de buracos livres dos diferentes nanofios analisados. Os valores correspondentes da concentração de buracos tanto no primeiro crescimento

(nanofios A, B, C, D) como no segundo (nanofios E, F, G, ..., K) estão na mesma ordem dos valores encontrados da concentração de impurezas aceitadoras mostrada na **TABELA 12** correspondentes a um conjunto de nanofios diferentes, porém pertencentes aos crescimentos BH1109 e BH1112, obtidos nas mesmas condições.

**TABELA 13:** Resultados experimentais das propriedades elétricas de nanofios de GaAs dopados com silício através da espectroscopia Raman.

Nanofio	Diâmetro (nm)	$\Gamma_p(cm^{-1})$	$\omega_p(cm^{-1})$	$\mu(cm^2s^{-1}V^{-1})$	$p(cm^{-3})$
A	571,00	$0,55 \times 10^3$	$0,18 \times 10^3$	$0,28 \times 10^3$	$3,93 \times 10^{16}$
B	523,00	$0,79 \times 10^3$	$0,15 \times 10^3$	$0,19 \times 10^3$	$2,67 \times 10^{16}$
C	549,00	$0,97 \times 10^3$	$0,31 \times 10^3$	$0,15 \times 10^3$	$1,10 \times 10^{17}$
D	628,00	$1,36 \times 10^3$	$0,47 \times 10^3$	$0,11 \times 10^3$	$2,51 \times 10^{17}$
E	546,00	$6,53 \times 10^4$	$1,50 \times 10^3$	2,37	$2,55 \times 10^{18}$
F	596,00	$1,68 \times 10^5$	$2,07 \times 10^3$	0,92	$4,87 \times 10^{18}$
G	583,00	$2,24 \times 10^5$	$2,20 \times 10^3$	0,69	$5,50 \times 10^{18}$
H	742,00	$6,67 \times 10^5$	$1,28 \times 10^3$	0,23	$1,86 \times 10^{18}$
I	596,00	$7,93 \times 10^4$	$4,64 \times 10^3$	1,90	$2,44 \times 10^{19}$
J	728,00	$1,50 \times 10^5$	$4,25 \times 10^3$	1,03	$2,05 \times 10^{19}$
K	624,00	$1,59 \times 10^5$	$5,10 \times 10^3$	1,03	$2,96 \times 10^{19}$

De acordo com a **TABELA 13**, no primeiro conjunto de nanofios (A, B, C, D), correspondentes ao crescimento BH1109, existe uma forte dependência da concentração de buracos com o diâmetro, conforme o diâmetro aumenta a concentração de buracos é maior, o que deixa em evidência que na casca do nanofio, conforme avançamos à superfície lateral do nanofio, o perfil de dopagem dominante esta governado pela presença de buracos (perfil de dopagem tipo-p), concomitante com os resultados obtidos na seção 4.2.1 e o modelo explicado na seção 1.5; os valores encontrados da mobilidade na faixa  $110 - 280 cm^2V^{-1}s^{-1}$  estão bem próximos dos valores já reportados no caso de filmes finos e nanofios de GaAs com perfil de dopagem tipo-p.

No segundo conjunto de nanofios (E, F, G, ..., K) correspondente ao crescimento BH1112, a relação entre a concentração de buracos e o diâmetro não é tão forte, porém os nanofios que foram analisados possuem diâmetros maiores e uma concentração de buracos maior. De acordo com os valores apresentados na **TABELA 13** o segundo conjunto de nanofios possui uma mobilidade muito baixa e os seus respectivos valores estão dentro de uma estreita faixa  $0,23 - 2,37 cm^2V^{-1}s^{-1}$ . Estes valores estão bem próximos da mobilidade, obtida em outro conjunto de nanofios, porém crescidos nas mesmas condições, usando medidas elétricas cujos resultados foram apresentados na **TABELA 11**.

Os valores menores da mobilidade obtidos no segundo conjunto de nanofios deixam em evidência a forte dependência e o efeito atenuante dos processos de espalhamento, tanto

de impurezas ionizadas como fônons, a temperatura ambiente, nas propriedades elétricas e de transporte de nanofios de GaAs dopados com Silício.

## CONCLUSÕES

- Neste trabalho foram crescidos nanofios de  $In_xGa_{1-x}As$  sobre substratos de  $GaAs(111)B$  e  $InAs(111)B$ , assim como nanofios de GaAs dopados com Magnésio e Silício através da técnica de crescimento por MBE. A análise morfológica permitiu estabelecer a influência do substrato e a composição química nos mecanismos de crescimento dos nanofios de  $In_xGa_{1-x}As$ . Os ajustes das curvas de comprimento  $L$  vs. Raio  $R$ , construídas a partir das fotos de SEM, foram feitos usando o modelo de Dubrovskii. Considerando o efeito GT na região de raios menores e a contribuição das correntes de difusão, na faixa de raios maiores, na taxa de crescimento foi possível obter os potenciais químicos associados as diferentes fases envolvidas no crescimento e o valor do comprimento de difusão dos adátomos, ao longo de cada um dos substratos, nas diferentes faixas da fração molar de  $InAs$ . Através da técnica XRD, na geometria rasante, foi possível obter o parâmetro de rede e determinar a composição química para cada um dos quatro grupos de nanofios.
- Foram feitos dispositivos NWFET, na geometria *back-gate*, usando a técnica fotolitográfica, estrategicamente, como método indireto para extrair a concentração de portadores e a mobilidade dos nanofios de GaAs dopados com Magnésio e Silício. O estudo sistemático das curvas *gate* em função da temperatura mostrou que nanofios de GaAs dopados com Mg apresentam características próprias de materiais semicondutores com perfil de dopagem tipo-p. Através da análise das curvas  $I_{DS} - V_{DS}$  em função da voltagem *gate*  $V_G$  mostrou-se que os nanofios de GaAs dopados com Si apresentam uma condução governada por vários canais de condução (condução mista) que envolve à ação conjunta tanto das bandas de condução e valência quanto das bandas de impurezas associadas a centros aceitadores e doadores; neste caso foi possível construir um mapa da concentração de portadores e a mobilidade em função da temperatura.
- Mecanismos de transporte elétrico foram estudados nos nanofios de GaAs dopados com Magnésio através das medidas de resistividade em função da temperatura. Os diferentes modelos de condução foram claramente discutidos e logo aplicados ao estudo dos mecanismos de condução em cada faixa de temperatura. Através de desse estudo, na região de altas temperaturas, 294 – 400K, foi possível obter a energia de ativação para cada uma das amostras analisadas, através do modelo de condução por ativação térmica (TAC). Foi encontrado que na faixa de temperaturas 150 – 290K o mecanismo de condução dominante é o NNH e através desse modelo foi possível extrair, aproximadamente, a concentração de impurezas  $N_A$ , indiretamente, conhecendo a energia de ativação  $E_{NNH}$ , obtida através do processo de ajuste. O ajuste linear feito através dos modelos VRH-MOTT e VRH-ES mostrou que na região de altas temperaturas os nanofios de GaAs comportam-se como um sistema tridimensional, mesmo sabendo que os diâmetros possuem dimensões bem reduzidas em relação ao comprimento.
- No caso dos nanofios de GaAs dopados com Silício foi possível encontrar tanto as concentrações de impurezas aceitadoras como a concentração de aceitadores usando um modelo de 4 bandas para ajustar as curvas de resistividade em uma faixa de temperatura alta 200 – 400K onde os mecanismos de espalhamento por

impurezas ionizadas e fônons são dominantes. Estes mecanismos de espalhamento foram incluídos no modelo.

- Com o intuito de comparar os resultados obtidos das medidas elétricas foram obtidas a concentração e mobilidade, a temperatura ambiente, estudando a variação em intensidade do modo associado ao acoplamento fônion LO-Plasma obtido nos espectros Raman, na geometria de transmissão.

## ANEXO

### PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Cifuentes, N., Limborço, H., Viana, E. R., Roa, D. B., Abelenda, A., da Silva, M. I. N., Moreira, M. V. B., Ribeiro, G. M., de Oliveira, A. G. and González, J. C. , “*Electronic transport in p-type Mg-doped GaAs nanowires*”. *Phys. Status Solidi B*, 253: 1960–1964 (2016). doi: 10.1002/pssb.201600204.
- N. Cifuentes, E. R. Viana, H. Limborço, et al., “*Electrical Properties of Polytropic Mg Doped GaAs Nanowires,*” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 9451319, 5 pages, 2016. doi:10.1155/2016/9451319.

# BIBLIOGRAFIA

- Dufouleur, Josef, et al. "P-doping mechanism in catalyst free gallium arsenide nanowires." *Nanoletters*, 2010: 1734-1740.
- Adachi, Sadao. *Properties of group IV, III-V, and II-VI Semiconductors*. Japão: John Wiley & sons,Ltd, 2005.
- . *Properties of semiconductor alloys*. Japão: John Wiley & sons, 2009.
- Ahn, B. H., and C. W. Trussell. "Dependence of growth properties of silicon doped GaAs epitaxial layers upon orientation." *journal of applied physics*, 1971: 4512.
- Arakawa, Y., and J. N. Schulman. "Tight binding analyses of energy band structures in quantum wires." *Physical Review B*, 1991: 4732.
- Ashcroft, Neil W., and N. David Mermin. *Solid state physics*. USA: Cengage learning, 1976.
- Aspnes, D. E., and A. A. Studna. "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV." *Physical Review B*, 1983: 985.
- Barker, A. S., and A. J. Sievers. "Optical studies of the vibrational properties of disordered solids." *Reviews of Modern Physics*, 1975: s1.
- Barnham, Keith, and Dimitri Vvedensky. *Low dimensional semiconductors structures: Fundamentals and device applications*. USA: Cambridge university press, 2001.
- Bar-Sadan, Maya, Juri Barthel, Hadas Shtrikman, and Lotar Houben. "Direct imaging of single Au atoms within GaAs nanowires." *Nanoletters*, 2012: 2352-2356.
- Begun, N., A. S. Bhatti, F. Jabeen, S. Rubini, and F. Martelli. "Lineshape analyses of Raman scattering from LO and SO phonos in III-V nanowires." *Journal of applied physics*, 2009: 114317.
- Bohm, David, and David Pines. "A collective description of electron interactions." *Physical review* , 1953: 609.
- Cardona, Manuel. *Light scattering in solids I*. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- . *Light scattering in solids I: Introductory concepts*. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- Cohen, Marvin L. *Electronic structure and optical properties of semiconductors*. Berlin: Spring, 1989.
- Colombo, C., D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Moral. "Ga-assisted catalyst free growth mechanism of GaAs Nanowires by molecular beam epitaxy." *Physical Review B*, 2008: 155326.

- Crankshaw, Shanna, Linus C. Chuang, Michael Moewe, and Connie Chang-Hasnain. "Polarized zone center phonon modes of wurzite GaAs." *Physical Review B*, 2010: 233303.
- Cui, Yi, Xiangfeng Duan, Jiangtao Hu, and Charles M. Liebert. "Doping and electrical transport in Silicon nanowires." *The journal of physical chemistry B*, 2000: 5213.
- Davies, John H. *The physics of low-dimensional semiconductors: An introduction*. USA: Cambridge university press, 1998.
- Denton , A. R., and N. W. Ashcroft. "Vegard's law." *Physical Review A*, 1991: 3161.
- Dubrovskii, V. G. "Influence of the group V element on the chemical potential and crystal structure of Au-catalyzed III-V nanowires." *Applied physics letters*, 2004: 053110.
- Dubrovskii, V. G., and N. V. Sibirev. "general form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius." *journal of crystal growth*, 2007: 504.
- Dubrovskii, V. G., and N. V. Sibirev. "Growth thermodynamics of nanowires and its application to polytypism of zinc blende III-V nanowires." *Physical review B*, 2008: 035414.
- Dubrovskii, V. G., et al. "The role of surface diffusion of adatoms in the formation of nanowire crystals." *Semiconductors*, 2006: 1075-1082.
- Dubrovskii, V. G., G. E. Cirlin, and V. M. Ustinov. "Semiconductor nanowiskers: Synthesis, properties and applications." *Semiconductors*, 2009: 1539.
- Dubrovskii, V. G., N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, M. Tchernycheva, J. C. Harmand, and V. M. Ustinov. "Shape modifications of III-V nanowires: The role of nucleation on sidewalls." *Physical review E*, 2008: 031606.
- Dubrovskii, V. G., N. V. Sibirev, J. C. Harmand, and F. Glas. "Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires." *Physical Review B*, 2008: 235301.
- Dubrovskii, V. G., N. V. Sibirev, R. A. Suris, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, and V. M. Ustinov. "Diffusion controlled growth of semiconductor nanowires: vapor pressure versus high vacuum deposition." *Surface science*, 2007: 4395-4401.
- Dubrovskii, Vladimir G. *Nucleation theory of growth of nanostructures*. Russia: Springer, 2014.
- Falcão, B. P. "New insights into the temperature-dependent photoluminescence on Mg-doped GaAs nanowires and epilayers." *Journal of materials chemistry C* , 2014: 7104.
- Farrow, F.C. Robin. *Molecular Beam Epitaxy: Applications to key materials*. USA: Noyes publications, 1995.
- Fewster, P. *X-ray scattering from semiconductors*. Londres: Imperial College Press, 2003.
- Huang, Yu, Xiangfeng Duan, Ti Cui , and Charles M. Liebert. "Gallium Nitride nanowire nanodevices." *Nano Letters*, 2002: 101-104.

- Imamura, Go, Takahiro Kawashima, Minoru Fujii, Chiharu Nishimuna , Tohru Saitoh, and Shinji Hayashi. "Distribution of active impurities in single Silicon nanowires." *Nanoletters*, 2008: 2620-2624.
- Irmer, G., M. Wenzel, and J. Monecke. "Light scattering by a multicomponent plasma coupled with longitudinal optical phonon; raman spectra of p-type GaA:Znss." *Physical Review B*, 1997: 9524.
- kamijoh, T., A. Hashimoto, A. Takano, and M. Sakuta. "inelastic light scattering from heavily doped and hgly compensated GaAs:Si." *journal of applied physics*, 1986: 2382.
- Kashchiev, Dimo. *Nucleation: Basic theory with applications*. Inglaterra: Elsevier science, 2000.
- Ketterer, B., E. Mikheev, E. Uccelli, and A. Fontcuberta i morral. "Compensation mechanism in Silicon-doped Gallium arsenide nanowires." *Applied physics letters*, 2010: 223103.
- Ketterer, Bernt. *Raman spectroscopy of GaAs nanowires: Doping mechanisms and fundamental properties*. suíça, 2011.
- Ketterer, Bernt, Emanuele Uccelli, and Ana Fontcubert i morral. "Mobility an carrier density in p-type GaAs nanowires measured by transmission raman spectroscopy." *Nanoscale*, 2012: 1789-1793.
- Khanal, D. R., and J. Wu. "Gate coupling and charge distribution in nanowires fiel effect transistors." *Nano Letters*, 2007: 2778-2783.
- Kim, Dae Man, and Yoon-Ha jeong. *Nanowire field effect transistors: Principles and applications*. korea: Springer, 2014.
- Kittel, Charles. *Introduction to solid state physicscs*. USA: John Wiley & sons, 2005.
- Kukushkin, S. A., and A. V. Osipov. "Thin films condensation process." *Physics-USpekhi*, 1998: 983-1014.
- Kusch, Patryk, et al. "Type II band alignment of zinc blende and wurtzite segments in GaAs nanowires: A combined photoluminescence and resonant raman scattering study." *Physical review B*, 2014: 045310.
- Kuykendall, Tevye, Peter Pauzauskie, Sangkwon Lee, Yanfeng Zhang, Joshua Goldberger, and Peidong Yang. "Metalorganic chemical vapor deposition route to GaN nanowires with trinagular cross sections." *Nanoletters*, 2003: 1063-1066.
- Lee, B., S. S. Bosse, M. H. Kim, A. D. Reed, and G. E. Stillman. "orientation dependent amphoteric behavior of group IV impirties in the molecular beam epitaxy and vapor phase epitaxial growth of GaAs." *journal of Crystal growth*, 1989: 27-39.
- Li, Sheng S. *Semiconductor physical electronics*. USA: Springer, 2006.

- Li, W. Q., and p. K. Bhattacharya. "Molecular beam epitaxy growth and characterization of silicon doped AlGaAs and GaAs on (311)A GaAs substrates and their applications." *journal of applied physics*, 1992: 3129.
- Look, D. C. *electrical characterization of GaAs materials and devices*. USA: Jhon Wiley & Sons , 1989.
- Look, D. C., and D. C. Walters. "Anomalous hall effect results in low temperature molecular beam epitaxial GaAs." *Physical Review B*, 1990: 3578.
- MacCluskey, Matthew D., and Eugene E Haller. *Dopants and defects in semiconductors*. Boca Raton: CRC press, 2012.
- Martel, R., T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph Avouris. "Single and multi wall carbon nanotube field effect transistors." *Applied physics letters*, 1998: 2447.
- McCluskey, M D. "local vibrational modes of impurities in semiconductors." *journal of Applied Physics*, 2000: 3593.
- Mooradian, A., and G. B. Wright. "Observation of the interaction of plasmons with longitudinal optical phonons in GaAs." *Physical Review Letters*, 1966: 999.
- Mooradian, A., and L. McWorter. "Polarization and intensity of Raman scattering from plasmons and phonons in GaAs." *Physical Review letters*, 1967: 849.
- Mott, N. F., and W. D. Twose. "the theory of impurity conduction." *Advances in physics*, 1961: 107-163.
- Newman, R. C. "The lattice lacations of silicion impurities in GaAs: effects due to stoichiometry, the Fermi energy, the solubility limit and DX behaviour." *Semiconductor science technology*, 1994: 1749-1762.
- Olego, D., and M. Cardona. "Raman scattering by acoupled LO phonon-plasmon modes and forbidden To phonon raman scattering in heavily doped p-type GaAs." *Physical review B*, 1981: 7217.
- Pavessi, L., F. Piazza, M. Henini, and I. Harrison. "Orientation dependence of the Si doping of GaAs grown by molecular beam epitaxy." *Semiconductor science teschonology*, 1993: 167.
- Perea, Daniel E., Eric R. Hemesath, Edwin J. Schwalbach, Jessica L. Lensch-falk, Peter W. Voorhees, and Lincoln J. Lauhon. "Direct measurement of dopant distribution in an individual vapor solid nanowire." *nature nanotechnology*, 2009: 315.
- Persson, M. P., and H. Q. Xu. "Electronic structure of nanometer scale GaAs whiskers." *Applied physics letters*, 2002: 1309.
- Pitanti, Alessandro, Stefano Roddaro, Miriam S. Vitiello, and Alessandro Tredicucci. "Contacts shielding in nanowire field effect transistors." *Journal of applied physics*, 2012: 064301.

- Plante, Martin C., and Ray R. LaPierre. "Analytical description of metal assisted growth of III-V nanowires: axial and radial growths." *Journal of applied physics*, 2009: 114304.
- Ploog, Klaus. "Molecular Beam Epitaxy of III-V compounds: Technology and growth process." *Annual Review of Materials*, 1981: 171-210.
- Pohl, Udo. *Epitaxy of semiconductors*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- Pollak, M., and B. Shklovskii. *Hopping transport in solids*. Amsterdam: Elsevier Science publishers, 1991.
- Price, A., and A. Martinez. "Impact of oxide thickness on the performance of a GaAs NWFET." *Journal of Physics: Conference series*, 2015: 012004.
- R., Wagner S., and Ellis C. W. "Vapor liquid solid mechanism of single crystal growth." *Applied physics letters*, 1964: 89.
- Regolin, I. "Compositional control in metal organic vapor phase epitaxy grown InGaAs nanowhiskers." *Journal of applied physics*, 2006: 074321-074325.
- Regolin, I., et al. "GaAs whiskers grown by metal organic vapor phase epitaxy using Fe nanoparticles." *journal of applied physics*, 2007: 054318.
- Ribeiro de Andrade, Rodrigo. *Crescimento de nanofios autosustentados de Arseneto de Galio e indio por epitaxia por feixes moleculares*. Belo Horizonte: UFMG, 2010.
- Sakamoto, N., K. Hirakawa, and T. Ikoma. "Conduction-type conversion in Si doped (311)A GaAs grown by molecular beam epitaxy." *Applied Physics letters*, 1995: 1444.
- Schubert, E. F. *Doping in III-V semiconductors*. New York: Cambridge university press, 1993.
- Seeger, karlhein. *Semiconductor physics: An introduction*. Berlin: Springer, 2004.
- Sercel, Peter C, and Kerry J Vahala. "Analytical formalism for determining quantum wire and quantum dot band structure in the multiband envelope function approximation." *Physical Review B*, 1990: 3690-3710.
- Shklovskii, B. I., and A. L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- Subhalaskhmi, Lamba, and Deepak Kumar. "Variable Range hopping: Role of Coulomb interactions." *Physical Review B*, 1999: 4752.
- Sumino, K. *Defect control in semiconductors*. Japão: Elsevier Science publishers, 1989.
- Sze, S. M., and K. NG Kwong. *Physics of semiconductor devices*. New Jersey: John Wiley & sons, 2007.
- Thelander, Claes, Philippe Caroff, Sébastien Plissard, Anil W. Dey, and Kimberly A. Dick. "Effects on crystal phase mixing on the electrical properties of InAs nanowires." *Nanoletters*, 2011: 2424-2449.

- Tok, E. S., J. H. Neave, M. J. Ashwin, B. A. Joyce, and T. S. Jones. "Growth of Si-doped GaAs(110) thin films by molecular beam epitaxy; Si site occupation and the role of arsenic." *Journal of applied physics*, 1998: 4160.
- Tringe, Joseph W., and James D. Plummer. "Electrical and structural properties of polycrystalline silicon." *Journal of applied physics* , 2000: 7913.
- Tuan, Hsing-Yu, Doh C. Lee, Tobias Hanrath, and Brian A. Korgel. "Catalytic solid phase seeding of silicon nanowires by Nickel nanocrystals in organic solvents." *Nanoletters*, 2005: 681-684.
- Tung, Raymond T. "Recent advances in Schottky barrier concepts." *Materials science and engineering R*, 2001: 1-138.
- Veresegyházy, R., I. Mojzes, and B. Pecz. "Comparative mass spectrometric study of III-V compounds covered with a gold layer." *Vacuum*, 1986: 7-9.
- Vick, Andrew James. *Measuring low dimensional Schottky barriers of rare earth silicide silicon interfaces*. 2011.
- Vurgaftman, I, and J. R. Meyer. "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys." *Applied Physics Review*, 2001: 5817-5875.
- W. Seto, John Y. "The electrical properties of polycrystalline silicon films." *Journal of applied physics*, 1975: 5247.
- Wang, W I., E. E. Mendez, T. S. Kuan, and L. Esaki. "Crystal orientation dependence of silicon doping in molecular beam epitaxial AlGaAs/ GaAs structures." *Applied physics letters*, 1985: 826.
- Waseda, Yoshio, Eiichiro Matsubara, and Kozo Shinoda. *X-Ray diffraction crystallography*. Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- Werkstoffchemie, Lehrstuhl für. *thermodynamic properties of inorganic materials* . Berlin: Springer, 2007.
- Wood, D. M., and Alex Zunger. "Successes and failures of the kp method: A direct assessment for GaAs/AlAs quantum structures ." *Physical Review B*, 1996: 7951.
- Wunnicke, Olaf. "Gate capacitance of back-gate nanowire field effect transistors." *Applied physics letters*, 2006: 083102.
- Xiaofen, Quian, Kawai Mitsumoto, Hajime Goto, and Ju Li. "Effect of twin boundaries and structural polytypes on electron transport in GaAs." *Computation materials science*, 2015: 258-263.
- Y. Yu, Peter, and Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Berkeley, CA: Springer-Verlag, 2010.

Yan Voon, L. C. Lew, Yong Zhang, B. Lassen, M. Willatzen, Qihua Xiong, and P. C. Eklund. "Electronic properties of semiconductor nanowires." *journal of nanoscience and nanotechnology*, 2008: 1-26.

Ytterdal, Trond, Yuhua Cheng, and Tor Fjeldly. *Device modelling for analog and RF CMOS circuits design*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2003.

Yu, Peter Y., and Manuel Cardona. *fundamentals of semiconductors*. Verlin: Springer, 2010.

Yuasa, Tona, and Makoto Ishii. "raman scattering study of coupled hole plasmon LO phonon modes in p-type GaAs and P-type AlGaAs." *Physical review B*, 1987: 3962.

Zardo, I., et al. "raman spectroscopy of wurtzite and zinc blende GaAs nanowires: polarization dependence, selection rules, and strain effects." *Physical review B*, 2009: 245324.