



Universidade Federal de Minas Gerais
Departamento de Física

Ana Clara Sampaio Pimenta

Geração de Segundo Harmônico em
Nanofios Autossustendidos de Arseneto
de Gálio com Politipismo

Belo Horizonte

2016

Ana Clara Sampaio Pimenta

Geração de Segundo Harmônico em Nanofios Autossustendidos de Arseneto de Gálio com Politipismo

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais para a obtenção de título de Mestre em Física.
Área de concentração: Fotônica.

Orientador: Professor Dr. Franklin
Massami Matinaga

Belo Horizonte
2016

Pimenta, Ana Clara Sampaio.

Geração de Segundo Harmônico em Nanofios Autossustentados de Arseneto de Gálio com Politipismo

74 páginas

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas ICEX. Departamento de Física.

1. Geração de segundo harmônico
2. Nanofios
3. Politipismo

I. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Física.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, amigos e ao meu namorado.

“ Quando o mistério é muito impressionante, a gente não ousa desobedecer.”

A. de Saint-Exupéry. O Pequeno Príncipe.

Agradecimentos

Inicio meus agradecimentos pedindo desculpas caso me esqueça de alguém, já que para a realização deste trabalho, muitas pessoas foram fundamentais, mesmo que isso passasse despercebido para elas. Agradeço, primeiramente, a Deus pelo dom da vida e aos meus pais, Antônio e Maristânea, por tornarem isso tudo possível. Eles que, com muito amor, dedicação e paciência, iniciaram a minha educação e sempre me incentivaram a buscar mais longe. Aos meus queridos irmãos, Daniela, Eduardo e Maria Alice, pela amizade, o convívio e por torcerem pelo meu sucesso. Agradeço à Ana Luiza, Caroline, Carla, Gabriela, Mariana, Rafael e Renan por serem mais que família, serem meus amigos. À minha avó Rosa pelo exemplo de vivacidade e aos meus amados avós Antônio, Maria do Socorro e Manoel que, em vida, me deixaram várias lições. E, aos meus demais familiares, pelo grande apoio.

Agradeço, em especial, ao meu orientador o Dr. Franklin Massami Matinaga, por ser um exemplo de profissional e pessoa. Pela sua dedicação e carinho com seus alunos. Obrigada pela sua paciência em me ensinar, já que muitas vezes foram necessárias várias e várias reuniões para que eu compreendesse algumas coisas. Gostaria, também, de mostrar a minha gratidão ao professor Dr. Juan Carlos González Pérez, pela sua grande colaboração neste trabalho; por me sanar muitas dúvidas e pela sua disponibilidade em ajudar. E a todos os professores do departamento de física que fizeram parte do meu percurso acadêmico e que foram essenciais na minha formação. Particularmente, aos professores Dr. Mário Sergio de Carvalho Mazzoni e Emmanuel Araújo Pererira, pelo carinho e por me incentivarem nos momentos de desânimo.

A minha eterna gratidão à Danielle Cristina Teles Ferreira, por ser minha companheira de laboratório e amiga. Por todas as noites e finais de semana de estudos, pelos risos, lágrimas e ansiedades. Afinal de contas, o que seria eu sem a minha metade. Às meninas do laboratório: Laís e Nayara, por me auxiliarem nas medidas e pelas ótimas companhias. Aos meus veteranos, Victor e Marina pelo legado que deixaram ao laboratório de fotônica.

Agradeço, também, ao Filomeno pela amizade e por toda a ajuda no LaTeX; ao

Mário, meu *brother*, pela simpatia, por me auxiliar nas contas e pelas caronas; ao Henrique cobra, pela boa vontade em me explicar a respeito da amostra. E ao Arthur, meu namorado, pelo incentivo, carinho e pelos desenhos mais lindos dessa dissertação.

Por acreditarem mais em mim do que eu mesma, agradeço, de todo o meu coração, aos meus estimados amigos: Anne, Bárbara Elza, Diego, Egleidson, Leonardo, Lucas Marçal, Lucas Schuab, Mateus Leal, Orlando, Pacho, Paula, Paulinho, Rayanne, Renan, Samuel e Thais Milagres. E a todos meus colegas de graduação e pós-graduação pelos momentos compartilhados e pelas conversas construtivas. Aos meus amigos do grupo de jovens por me compreenderem nas ausências: muito obrigada!

Não poderia me esquecer de agradecer a Shirley por ser a melhor bibliotecária do mundo, e a todas as demais funcionárias da equipe da biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira, pelo excelente trabalho. Agradeço às secretarias Juliana e a Ana Luiza, por serem muito prestativas e atenciosas com os alunos. E, por fim, ao CNPq e à FAPEMIG, por financiarem esta pesquisa.

Resumo

O entendimento das propriedades ópticas não lineares dos nanofios semicondutores é fundamental para pesquisas de materiais bases e fabricação de componentes optoeletrônicos em nanoescala. Um importante fenômeno de óptica não linear é a geração de segundo harmônico, que ocorre em materiais não centrossimétricos e tem sido aplicado no desenvolvimento de novas fontes de luz, uma vez que, é possível gerar um feixe com o dobro da frequência de bombeamento. Além disso, a partir dessa técnica é possível obter informações cristalográficas de alguns materiais, pois o segundo harmônico é sensível às simetrias do cristal. Neste trabalho investigamos a forte influência do politipismo na geração de segundo harmônico de um único nanofio de arseneto de gálio. O arseneto de gálio é um semicondutor que exibe duas estruturas cristalinas: a blenda de zinco e a wurtzita, e é a coexistência dessas duas fases ao longo do nanofio que nomeamos por politipismo. Medidas preliminares de espectroscopia de transmissão mostram que o nanofio contém segmentos de wurtzita, bem como segmentos de blenda de zinco com duas orientações cristalográficas diferentes. Ambas essas estruturas exibem respostas não lineares de segunda ordem, que se comportam de forma distinta, segundo as simetrias de ponto do grupo cristalográfico ao qual pertencem. Desse modo, para investigar cada fase cristalina, medidas de segundo harmônico resolvidas na polarização foram realizadas. E, a partir dos dados experimentais e das simulações teóricas, nós verificamos a presença das duas fases. Além disso, conseguimos determinar a fração de volume dos segmentos de blenda de zinco orientados em direções diferentes, e também a razão entre os elementos do tensor susceptibilidade para a fase wurtzita.

Palavras-chave: Geração de segundo harmônico, Nanofios, Politipismo.

Abstract

The understanding of the nonlinear optical properties of semiconductor nanowires is fundamental for basic material research and manufacturing of optoelectronic components at the nanoscale. An important nonlinear optical phenomenon is the second-harmonic generation that occurs in noncentrosymmetric materials and has been applied in the development of new light sources, since it is possible to generate a light beam with a frequency twice that of the pump. Moreover, from this technique one can obtain information about crystallographic features of some materials, because the second-harmonic is sensitive to crystal symmetries. In this work, we investigated the strong influence of polytypism on the second-harmonic generation of a single gallium arsenide nanowire. Gallium arsenide is a semiconductor that exhibits two crystal structures: zinc blende and wurtzite and, is the coexistence of these two phases along the nanowire that we call by polytypism. Preliminary measurements of transmission electron microscopy show that the nanowires have wurtzite segments as well as zinc blende segments with two different crystallographic orientations. Both of these structures exhibit second-order nonlinear responses, which behave differently, according to the symmetry crystallographic point group to which they belong. Thus, to study each crystalline phase, measurements of polarization-resolved second-harmonic generation were performed and, from our experimental data we verified the presence of two phases. Furthermore, we determined the volume fraction of the zinc blende segments oriented in different directions and also the ratio between the elements of the susceptibility tensor of the wurtzite phase.

Keywords: Second-harmonic generation, Nanowires, Polytypism.

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de sistemas 3D, 2D, 1D e 0D e os gráficos das suas respectivas densidades de estados.	6
2.2	Rede cúbica de face centrada - FCC.	9
2.3	Rede hexagonal compacta - HCP.	9
2.4	Sequência de empilhamento da rede cristalina da blenda de zinco (a) e da wurtzita (b).	10
2.5	Célula de Wigner-Seitz para a blenda de zinco. Representa a primeira zona de Brillouin apresentando seus pontos de alta simetria.	11
2.6	Célula de Wigner-Seitz para a wurtzita. Representa a primeira zona de Brillouin apresentando seus pontos de alta simetria.	11
2.7	Estrutura de bandas e densidade de estados para as fases blenda de zinco e wurtzita, respectivamente.	12
2.8	Diagrama esquemático da câmara de crescimento de um reator de MBE.	14
2.9	Esquema do mecanismo VLS.	15
2.10	Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de um nanofio.	16
2.11	Imagens de TEM, HRTEM e SAED para um nanofio de GaAs.	17
2.12	Esquema do politipismo no empilhamento das redes do nanofio.	17
2.13	Classificação das heterojunções	19
2.14	Modelo para o alinhamento de bandas do nanofio.	19
2.15	Esquema das posições onde foram realizadas as medidas de fotoluminescência do nanofio.	20
2.16	Espectro das medidas de fotoluminescência do nanofio.	20

3.1	Montagem experimental usada no primeiro experimento de demonstração de SHG.	28
3.2	Diagrama dos níveis de energia descrevendo o fenômeno da SHG.	29
3.3	Ilustração da rede do Si em (a) , estrutura do diamante, e do GaAs em (b) , estrutura blenda de zinco.	31
3.4	Esquema do empilhamento das redes FCC e HCP orientadas nos planos (111) e (0001), respectivamente.	33
3.5	Esquema da incidência do LASER no NW.	34
3.6	Simulação feita no programa VESTA para a rede FCC do NW.	35
3.7	Esquema dos segmentos da fase ZB do nanofio.	38
3.8	Simulações teóricas executadas no Origin para a fase blenda de zinco.	39
3.9	Simulação feita no programa VESTA para a rede HCP do NW.	40
3.10	Simulações teóricas executadas no Origin para a fase wurtzita	43
4.1	Esquema da montagem experimental utilizada	47
4.2	Espectro do SHG para o NW para uma excitação com o LASER sintonizado em 815nm.	47
4.3	Esquema da incidência do LASER na amostra.	49
4.4	Gráfico da variação da potência do LASER em função da variação do ângulo de polarização θ	49
4.5	Intensidade do espectro de SHG como uma função da potência de excitação do LASER.	50
4.6	Intensidade do SHG em função do θ , para a emissão paralela.	52
4.7	Intensidade do SHG em função do θ , para a emissão perpendicular.	53
A.1	Polarização linear na direção x e na y.	65
A.2	Polarização linear.	65
A.3	Funcionamento de uma placa de meia onda.	66
A.4	Funcionamento de uma prisma polarizador Glan-Thomson.	67

Lista de Siglas

As Arsênio

Au Ouro

BCC Cúbica de corpo centrado

BEP Pressão equivalente do feixe

BZ Zona de Brillouin

CB Banda de condução

EPM Método empírico do pseudopotencial

FCC Cúbica de face centrada

Ga Gálio

GaAs Arseneto de gálio

HCP Hexagonal compacta

HRTEM Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

LASER Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação

LED Diodo emissor de luz

MBE Epitaxia por feixes moleculares

NWs Nanofios

PL Fotoluminescência

SAED Difração de elétron de área selecionada

SEM Microscopia eletrônica de varredura

SHG Geração de segundo harmônico

Si Silício

TEM Microscopia eletrônica de transmissão

VB Banda de valência

VLS Vapor-líquido-sólido

WZ Wurtzita

ZB Blenda de zinco

Sumário

1	Introdução	1
2	Nanofios Autossustentados de Arseneto de Gálio	3
2.1	Propriedades e Aplicações dos Nanofios Semicondutores	4
2.2	Aspectos fundamentais do GaAs	7
2.2.1	Estrutura Cristalina do GaAs	8
2.2.2	Estrutura de bandas	10
2.3	Mecanismos de crescimento e propriedades da amostra	13
2.3.1	Epitaxia por feixes moleculares (MBE) e o mecanismo vapor- líquido-sólido (VLS)	13
2.3.2	Características e propriedades da amostra	15
3	Geração de Segundo Harmônico em Nanofios Autossustentados de Ar- seneto de Gálio	22
3.1	Óptica Não Linear e a Geração de Segundo Harmônico	23
3.1.1	Teoria de Óptica Não linear	23
3.1.2	Geração de Segundo Harmônico	28
3.1.3	Características da amostra: Grupos Pontuais Cristalográficos . . .	30
3.2	Geração de Segundo Harmônico para o Nanofio de GaAs	32
3.2.1	Cálculo teórico da SHG para a fase ZB	34
3.2.2	Cálculo teórico da SHG para a fase WZ	40
4	Técnica Experimental e Discussão dos Resultados	44
4.1	Espectroscopia óptica não linear - SHG	44

4.2	Montagem Experimental e Procedimentos	46
4.3	Resultados e Discussão	49
5	Conclusão	56
	Referências Bibliográficas	58
A	Polarização Linear e Elementos Ópticos	64
A.1	Polarização Linear	64
A.2	Elementos Ópticos: Placa de meia onda e Prisma polarizador Glan-Thomson	66
A.2.1	Placa de meia onda	66
A.2.2	Prisma polarizador Glan-Thomson	67
B	Linear and Nonlinear Optical Properties of Single GaAs Nanowires with Polytypism	68

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos, grandes progressos nas áreas de ciência e tecnologia têm sido possíveis graças aos revolucionários avanços da nanociência, que está cada vez mais preocupada com a miniaturização de estruturas. Dentre essas estruturas, os nanofios têm alcançado lugar de destaque devido à grande versatilidade em sua utilização, pois possuem muitas propriedades intrínsecas à sua dimensionalidade [1]. Se associarmos isso às várias peculiaridades dos compostos semicondutores atingimos interessantes resultados, que vão desde dispositivos eletrônicos até biossensores. Como consequência disso, pesquisas em nanofios semicondutores têm crescido de forma exponencial, principalmente para compostos semicondutores dos grupos III-V, que é o caso da amostra deste trabalho [1].

Os nanofios são nanoestruturas que usualmente são crescidas via técnica de epitaxia por feixes moleculares e deposição metal orgânica por vapor químico [2, 3]. Devido às limitações econômicas e no domínio dos parâmetros físicos, tais como temperatura e tempo, esse crescimento epitaxial pode possuir um controle limitado, resultando em nanofios com politipismo. O politipismo é entendido como a coexistência de mais de uma fase cristalina ao longo do eixo de crescimento da estrutura. Para a amostra em questão - os nanofios de GaAs - observamos a presença de duas fases, uma estável no *bulk* e uma metaestável. A primeira, blenda de zinco, é uma fase que apresenta uma rede cúbica de face centrada e, conseqüentemente, propriedades ópticas e eletrônicas

oriundas desse tipo de simetria. Por outro lado, para a fase metaestável, a wurtzita, a rede é uma hexagonal compacta e muitos estudos indicam uma forte relação entre o tamanho do diâmetro do nanofio e o aparecimento desse tipo de fase para o GaAs [4]. Como dito anteriormente, para essa última fase teremos propriedades específicas, sendo que algumas podem ou não, se assemelharem às da blenda de zinco. Assim, uma consequência desse tipo de ocorrência são as alterações nas propriedades eletrônicas e ópticas devido à presença do politipismo na amostra [5, 6].

Uma das propriedades ópticas que é alterada, e que é o objeto de estudo desta dissertação, é a geração de segundo harmônico. A geração de segundo harmônico é um fenômeno de óptica não linear de segunda ordem, onde a polarização, gerada por um campo elétrico incidente no material, terá uma frequência de oscilação equivalente ao dobro da frequência relativa à incidência. Essa relação entre o campo de entrada e o de saída é feito por meio de um tensor, a susceptibilidade elétrica de segunda ordem [7]. Esse tensor carrega informações que são provenientes de simetrias de ponto da rede cristalina, assim, para cada fase no nanofio a resposta não linear terá um comportamento particular [8, 9].

Desse modo, nesse trabalho, nos dedicamos a estudar a geração de segundo harmônico para um nanofio de GaAs com politipismo. No primeiro capítulo dessa dissertação foram expostas as características e propriedades da amostra. Nos preocupamos em fazer um apanhado geral sobre o arseneto de gálio, a técnica de crescimento desses nanofios e quais modificações ocorrem devido à presença do politipismo. No capítulo seguinte, nos concentramos na teoria de óptica não linear, focando nossa atenção à geração de segundo harmônico. Além disso, nas últimas seções foram exibidos modelos teóricos e simulações para ambas as fases cristalinas, fazendo as considerações e aproximações necessárias para o caso da nossa amostra. Dando prosseguimento, mostramos a técnica experimental utilizada, bem como os resultados, que são, em seguida, discutidos levando em conta toda a teoria envolvida. Por fim, apresentamos as conclusões mais relevantes neste trabalho.

Capítulo 2

Nanofios Autossustentados de Arseneto de Gálio

Nos últimos anos, os nanofios (NWs, do inglês *nanowires*) semicondutores se tornaram um dos principais objetos de estudos da nanociência; e o progresso nas pesquisas sobre essas estruturas deu-se com o melhoramento das técnicas de crescimento, sendo, atualmente, possível sua síntese em larga escala [1]. Essas nanoestruturas citadas acima possuem raios na escala de dezenas a algumas centenas de nanômetros (nm) e comprimentos da ordem de micrômetros (μm). Comparativamente, podemos imaginar que dentro do diâmetro de um cabelo humano acomodam-se alguns milhares de nanofios. E, portanto, sua dimensionalidade, somadas às propriedades dos semicondutores conferem-lhes uma grande quantidade de aplicações, que vão desde fabricações de LED's (do inglês, *Light Emitting Diode*) [10] até biossensores [11].

Neste capítulo serão abordados os aspectos fundamentais dos nanofios autossustentados de GaAs. Na primeira seção serão tratadas as propriedades dos nanofios e, em linhas gerais, algumas de suas aplicações; a segunda será reservada para explicar as características mais importantes do arseneto de gálio justificando a sua utilização; e, por fim, será feita uma exposição sucinta dos mecanismos de crescimento e as propriedades da amostra.

2.1 Propriedades e Aplicações dos Nanofios Semicondutores

Nanofios são assim chamados devido ao seu formato e sua dimensionalidade. Possuem alta razão de aspecto (razão entre a maior e a menor dimensão); seu raio a é da ordem do comprimento de onda de de Broglie do material e seu comprimento c está numa escala muito maior, logo, podem ser considerados sistemas unidimensionais. Desse modo, são analisados como poços de potenciais que confinam elétrons na direção espacial (x,y) , ao passo que os mesmos se movem livremente ao longo do eixo de crescimento z [12]. Assumimos, assim, que o nanofio é um poço de potencial cilíndrico infinito, cujo potencial é dado por [12]:

$$U = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 \leq r \leq a \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases}$$

A equação de Schroedinger independente do tempo, na representação de coordenadas, com simetria cilíndrica será ¹:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U(r,\theta,z) \right\} \psi(r,\theta,z) = E\psi(r,\theta,z) \quad (2.1)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron na rede cristalina; $\psi(r,\theta,z)$ é a função de onda do sistema, sendo r e θ as coordenadas espaciais e z a coordenada longitudinal do nanofio. Como a equação é separável, então podemos utilizar o método de separação de variáveis, cuja solução pode ser escrita como $\psi(r,\theta,z) = R(r)\Theta(\theta)Z(z)$. Substituindo essa solução na equação acima e fazendo algumas manipulações, temos:

$$\frac{1}{Rr} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2\Theta} \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} + [U(r) - E] = 0 \quad (2.2)$$

As soluções nas coordenadas z e θ são facilmente encontradas, e serão representadas por exponenciais. Para a função em θ , consideramos condições de contorno periódicas,

¹O tratamento foi realizado seguindo a referência [13].

o que resulta em uma solução em exponenciais imaginárias, ou seja, senos e cossenos.

A equação na coordenada radial será uma equação de Helmholtz:

$$\frac{dR}{dr} + r \frac{d^2 R}{dr^2} + R \left\{ [\lambda_1 + U(r) - E] - \frac{m^2}{r} \right\} = 0 \quad (2.3)$$

onde λ_1 e m^2 são as constantes de separação em z e θ , respectivamente.

Fazendo uma mudança de escala e substituindo o potencial para o problema, chegamos à equação:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left(1 - \frac{m^2}{x^2} \right) y = 0 \quad \text{Equação de Bessel de ordem } m \quad (2.4)$$

cujas soluções são as funções de Bessel do primeiro tipo de ordem m . Desse modo, os valores dos vetores de onda dos elétrons serão quantizados na direção da seção transversal e poderão assumir qualquer valor no eixo z . Os autovetores serão dados a partir dos zeros das funções de Bessel e, por consequência, os autovalores da energias serão [13]:

$$J_m(ka) = 0 \quad (2.5)$$

$$E_{m,n} = \frac{\hbar^2 J_{m,n}^2}{2m^* a} \quad (2.6)$$

Observe que existe uma relação inversa entre o raio do nanofio e as energias do sistema, ou seja, a alteração do valor de a muda quantitativa e qualitativamente (direto ou indireto) o *gap* [14].

Uma das maiores consequências desse tipo de confinamento de cargas é que a densidade de estados terá uma relação inversa com a energia e será expressa por [15]:

$$N(E) = \frac{1}{\pi \hbar} \sum_{n,m} \sqrt{\frac{2m^*}{(E - E_{m,n})}} \Theta(E - E_{m,n}) \quad (2.7)$$

onde $\Theta(E - E_{m,n})$ é a função de Heaviside e as energias $E_{n,m}$ são dadas por (2.6).

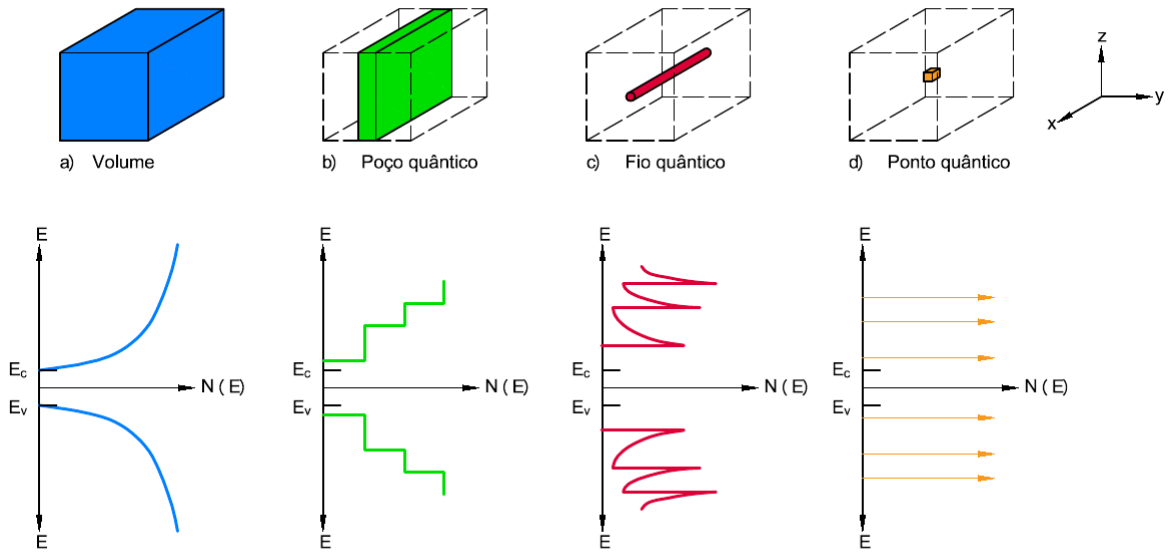


Figura 2.1: Representação esquemática de sistemas 3D (*bulk*), 2D (poços quânticos), 1D (fios quânticos) e 0D (pontos quânticos) e seus respectivos gráficos das densidades de estados; para o modelo de gás de elétrons livres com dispersão parabólica.

O gráfico 2.1 mostra o confinamento para diferentes nanoestruturas como poços quânticos (2D), fios quânticos como, por exemplo, nanofios (1D), pontos quânticos (*adimensionais*) e sistemas volumétricos (*bulk*) que não confinam elétrons em nenhuma dimensão. O gráfico mostra também, o perfil da densidade de elétrons para cada um desses sistemas. Assim, é possível inferir que a dimensionalidade do sistema muda, substancialmente, suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Os nanofios estudados neste dissertação possuem raios muito maiores que o comprimento de onda de de Broglie do elétron para o GaAs, $\lambda_{GaAs} = 240 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente, portanto, não foram observados efeitos de confinamento eletrônico [16].

Embora sejam considerados sistemas recentes, os nanofios semicondutores possuem inúmeras aplicações decorrentes de suas várias propriedades físicas. Como citado acima, a variação das energias com o diâmetro dos nanofios possibilita a fabricação de LED's de diversos comprimentos de onda [17, 18]. Outra característica é sua maior eficiência de foto-emissão comparada a sistemas bidimensionais, pois possuem uma taxa de decaimento mais reduzida e, portanto, os elétrons sofrem menos variações em seus vetores de onda \vec{k} [12], o que possibilita a criação de novas fontes LASER's (do inglês, *Ligh*

Amplification by Stimulated Emission of Radiation) [19].

Dentre as nanoestruturas, os nanofios são as de menor dimensionalidade capazes de transportar cargas. Essa propriedade aliada à relação entre seu comprimento, o livre caminho médio e o espalhamento dos elétrons por fônons têm sido investigados e muitas aplicações como junções p-n [20] e transistores de efeito de campo [21] já foram propostas. Possuem, também, propriedades termoelétricas e piezoelétricas, além de serem usados em células solares, devido sua alta absorção, forte confinamento da luz e da sua versatilidade de tamanho e composição [22].

Outra área que vem emergindo é a do uso de nanofios para aplicações biológicas. Existe um grande interesse na interface nanofio semicondutor e célula viva. Como a seção transversal do nanofio é muito menor que as dimensões de células típicas, seu uso é menos invasivo, ao passo que sua grande área superficial garante que a célula e o nanofio se “comuniquem” apropriadamente [1]. Assim, são bastante indicados para o desenvolvimento de biodispositivos, e são utilizados, também, como matrizes para sensores de diagnóstico de doenças como o câncer [23].

2.2 Aspectos fundamentais do GaAs

O arseneto de gálio (GaAs) é um material formado por átomos de arsênio (As) e gálio (Ga), sendo assim, um semicondutor do grupo III-V. Seus átomos se unem por ligações predominantemente covalentes, e cada elemento faz quatro ligações com o outro elemento, formando, uma geometria tetraédrica. Devido à eletronegatividade existente entre os átomos de Ga e As [24], a ligação pode possuir, também, um caráter iônico, que é medido pela ionicidade de Phillips, cujo valor é de 0,310 [25]. Dessa forma, é considerado um composto que é parcialmente covalente e parcialmente iônico. Além disso, por possuir dois tipos de átomos diferentes, as suas propriedades serão dependentes da escolha do plano cristalino e, assim, existirão características anisotrópicas inerentes ao composto.

A temperatura de fusão do *bulk* puro é 1513K e a temperatura de Debye $\Theta = 360\text{K}$, sendo a última associada à rigidez do sólido, por meio de suas ligações químicas, da

velocidade do som no material e da densidade do material [25]. Pode-se cristalizar em duas estruturas distintas: blenda de zinco (ZB, do inglês *zinc blende*) estável no bulk e a wurtzita (WZ, do inglês *wurtzite*) que é metaestável, o que acarreta em diferentes estruturas de bandas e, conseqüentemente, diferentes propriedades eletrônicas. Possui *gap* direto e alta mobilidade dos portadores de cargas em relação à outros compostos semicondutores do mesmo grupo [25], o que tem atraído o interesse em sua utilização e implementação em diversos dispositivos optoeletrônicos.

2.2.1 Estrutura Cristalina do GaAs

Um material cristalino é caracterizado pelo agrupamento ordenado de seus átomos, íons ou moléculas, que se repetem periodicamente, podendo assim, possuir um arranjo estrutural específico, que depende da natureza do composto químico, bem como das condições termodinâmicas envolvidas [24]. O GaAs, como sobredito, possui duas fases cristalinas: a ZB e a WZ, dependendo das condições da sua formação.

A estrutura ZB é energeticamente mais estável nos compostos de GaAs. Possui números iguais de átomos de Ga e As, que formam um ângulo $\phi = 109,47^\circ$ entre as ligações [26]. Sua rede cristalina é composta de duas sub-redes cúbicas de face centradas (FCC, do inglês *face-centered cubic*) interpenetrantes, figura 2.2, uma contendo átomos de As e a outra de Ga, com parâmetro de rede $r_{ZB} = 5,6539 \text{ \AA}$ (para uma rede não dopada e à temperatura ambiente) [27]. Seus átomos ocupam as posições na célula: $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ para o grupo V; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ para o grupo III [28]. Sua rede recíproca tem simetria cúbica de corpo centrado (BCC, do inglês *body-centered cubic*).

Ao contrário da ZB, a wurtzita é uma fase metaestável, que só é verificada em nanoestruturas. Do ponto de vista termodinâmico, a energia de superfície do plano (0001) da WZ é menor em comparação aos planos (110) e (111) da ZB [30]. Como consequência, para raios menores das nanoestruturas, a fase WZ se torna mais estável que a ZB [4]. A WZ é formada por duas redes hexagonais compactas (HCP, do inglês *hexagonal close-packed*) interpenetrantes, figura 2.3 com parâmetros de rede $r_{WZ} = 3,989 \text{ \AA}$ e $h = 6,564$

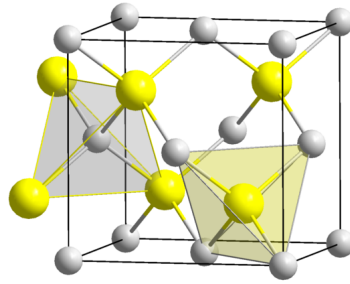


Figura 2.2: Estrutura cristalina da blenda de zinco. Duas sub-redes cúbicas de face centrada - FCC interpenetrantes [29].

À (a razão entre esses parâmetros dita se a rede possuirá uma coordenação tetraédrica perfeita) [31]. Sua célula é composta por quatro átomos nas seguintes posições: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ grupo V; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{8})$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$ grupo III [28]. E sua rede recíproca também é hexagonal.

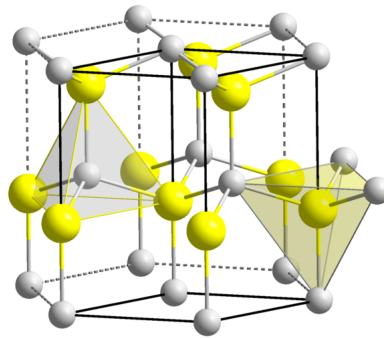


Figura 2.3: Estrutura cristalina da wurtzita. Duas redes hexagonais compactas interpenetrantes - HCP [32].

Apesar de se tratarem de duas estruturas diferentes, ambas possuem mesmo fator de empacotamento 0,74, resultante da natureza dos seus planos cristalinos. Esse fator informa quantos átomos podem ser organizados numa estrutura cristalina e determinar a qualidade do empacotamento [24]. Existe ainda uma relação entre o parâmetro de rede da WZ e ZB, que é dado por:

$$\frac{r_{ZB}}{r_{WZ}} = \sqrt{2} \quad (2.8)$$

A diferença entre o empilhamento da ZB e da WZ se situa na sequência das camadas. Para a primeira, analisada na direção [111] ao longo do eixo cúbico, a ordem

é ABCABC..., ou seja, alternam-se camadas de As e Ga, o que nomeamos de A e B, respectivamente. Porém, a disposição da próxima camada de As é diferente da camada A e, portanto, é denominada C, figura 2.4 (a). Em contrapartida, na WZ, na direção [0001] ao longo do eixo hexagonal, o empilhamento é feito alternando apenas duas posições ABABAB..., neste caso, também, os átomos são idênticos dentro de cada camada, e as camadas alternam entre cátions e ânions, como é mostrado na figura 2.4 (b)[24].

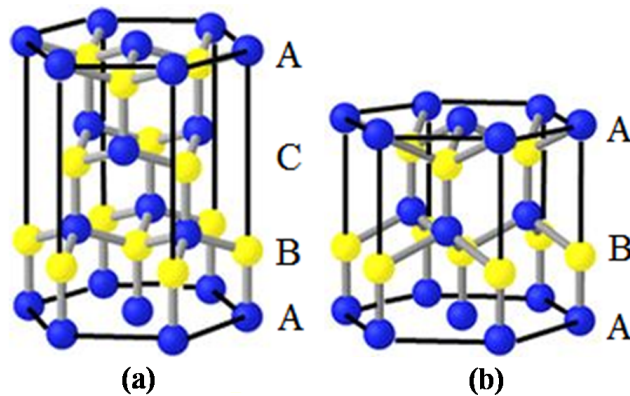


Figura 2.4: Sequência de empilhamento da rede cristalina da blenda de zinco (a) e da wurtzita (b). O empilhamento da ZB ocorre na direção do plano (111) e da wurtzita na direção [0001].

2.2.2 Estrutura de bandas

Em estruturas cristalinas, os elétrons de cada átomo interagem fortemente tanto com a rede, como com os demais elétrons que a formam; assim, em um sólido, temos a princípio um problema de muitos corpos. Essas interações entre os elétrons fazem com que os níveis de energia sejam levemente perturbados, o que é justificado pelo Princípio da exclusão de Pauli [24]. E, portanto, quando o número de átomos se torna muito grande, os níveis de energia se tornam muito próximos uns dos outros formando as bandas de energias permitidas e as regiões de energias proibidas [24]. O entendimento das bandas de energias do material é importante, pois interferem diretamente em diversas das suas propriedades.

Como citado anteriormente, para cada fase cristalina do GaAs haverá uma estrutura de bandas. Para sua descrição é importante identificar os pontos de alta simetria Γ , X , L e K , na zona de Brillouin (BZ, do inglês *Brillouin zone*) para cada fase cristalina.

Porém, devido a algumas semelhanças entre as redes, muitos dos pontos de alta simetria nas BZ, serão relacionados uns aos outros. Para a ZB, X se localiza no ponto médio ao lado da primeira zona de Brillouin, enquanto L está nos centros das faces hexagonais e K no ponto médio das arestas comuns das duas faces hexagonais, figura 2.5. Enquanto isso, para a WZ, identificamos os pontos A , H , K , L e M . H ocupa uma das arestas e A a posição do centro das faces hexagonais, ao passo que, L se localiza no ponto médio da aresta do hexágono. Ainda temos que M é o vértice da primeira BZ e K está no ponto médio das arestas comuns das duas faces hexagonais, figura 2.6. [30, 8]

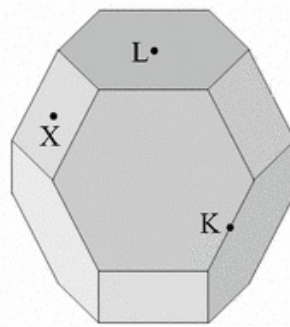


Figura 2.5: Célula de Wigner-Seitz para a ZB. Representa a primeira zona de Brillouin apresentando seus pontos de simetria $K = \frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$, $L = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $X = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$.

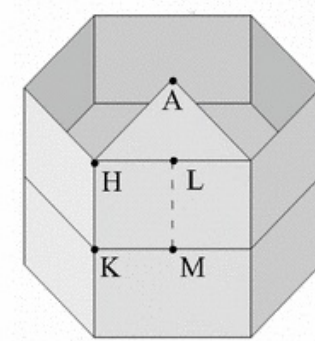


Figura 2.6: Célula de Wigner-Seitz para a WZ. Representa a primeira zona de Brillouin apresentando seus pontos de simetria $A = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \frac{1}{2c})$, $H = \frac{2\pi}{a}(\frac{2}{3}, 0, \frac{a}{2c})$, $K = \frac{2\pi}{a}(\frac{2}{3}, 0, 0)$, $L = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $M = \frac{2\pi}{a}(\frac{2}{3}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, 0)$.

Para a ZB, o máximo da banda de valência (VB, do inglês *valence band*) e o mínimo da banda de condução (CB, do inglês *conduction band*) ocorrem no ponto Γ , sendo que a última é ligeiramente não parabólica e praticamente isotrópica. Além disso, a VB possui duas bandas superiores degeneradas que dão origem às bandas de buracos leves e pesados no centro da BZ. Quando o acoplamento spin-órbita é considerado, temos a

quebra da degenerescência que dá origem a uma banda *split-off*, localizada um pouco abaixo da banda de valência superior. O *gap* de energia para a ZB é bem conhecido e seu valor é $E_g = 1,42eV$, a $300K$ [33]. Em contrapartida, a estrutura de bandas da WZ tem baixa simetria, devido à rede HCP, e apresenta aproximadamente duas vezes mais bandas do que a ZB para uma faixa particular de energia. Apesar dessas diferenças, a WZ também possui *gap* direto no ponto Γ , sendo seu valor exato ainda não muito bem determinado. Alguns trabalhos recentes estimam que a energia de *gap* da fase WZ seja ligeiramente maior que ZB, sendo um dos valores encontrados $E_g = 1,54eV$ [34].

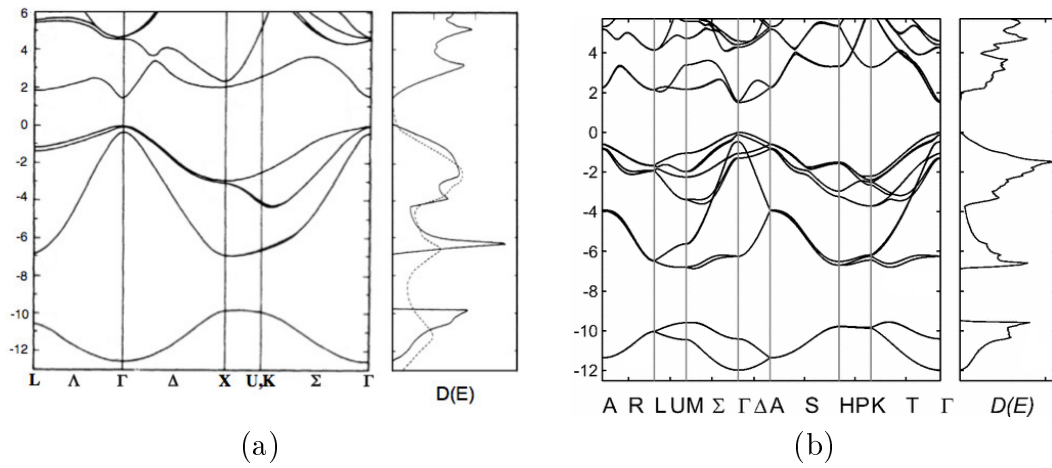


Figura 2.7: Estrutura de bandas e densidade de estados para as fases ZB e WZ, respectivamente. O gráfico foi calculado a partir do método empírico do pseudopotencial não local (EPM) levando em consideração a interação spin-órbita. As linhas tracejadas no diagrama de densidade de estados ilustram os resultados experimentais. [5, 30]

2.3 Mecanismos de crescimento e propriedades da amostra

A ascensão dos semicondutores e sua ampla utilização em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos tornou necessária a sofisticação das técnicas de crescimento de estruturas. E foi o advento da técnica de epitaxia que possibilitou a produção de perfis como heterojunções, poços quânticos, nanofios, pontos quânticos e super-redes. A epitaxia, devido ao seu controle mais preciso das deposições das camadas atômicas, permite obter estruturas com baixo teor de impurezas, espessura uniforme, homogeneidade, dopagem controlada, entre outras características [35]. Dentre as técnicas de epitaxia, existe aquela que ocorre via feixes moleculares (MBE, do inglês *molecular beam epitaxy*), à qual dedicaremos nossa atenção.

2.3.1 Epitaxia por feixes moleculares (MBE) e o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS)

A técnica de MBE foi desenvolvida no início da década de 70 e desde então é a mais utilizada para obtenção de estruturas semicondutoras [2]. Consiste em um processo de crescimento que envolve a deposição de camadas epitaxiais do material sobre a matriz cristalina aquecida, denominada substrato. O material depositado é oriundo de feixes moleculares dos elementos que constituirão a estrutura semicondutora, no nosso caso Ga e As. Além disso, o procedimento ocorre em ultra-alto vácuo para garantir a ausência de impurezas e também para permitir que os feixes não colidam durante o trajeto até o substrato. Outra característica importante dessa técnica é a taxa de crescimento que é da ordem de alguns $\text{\AA}/s$ [3]. Aliada a ela, o controle dos feixes por meio de obturadores rápidos (fração de segundos) permitem produzir camadas de alta qualidade com interfaces atômica e abruptas de um material para o outro.

O sistema MBE é uma câmara de aço-inox em ultra-alto vácuo, onde é colocado o substrato no qual será crescida a amostra. Em um manipulador, o substrato é aquecido a certa temperatura, e o material a ser depositado é proveniente de fluxos moleculares.

Esses feixes são produzidos por células Knudsen que compreendem um cilindro contendo material (Ga e As) na fase condensada. Todo o procedimento ocorre monitorando-se as temperaturas e pressões através de um termopar, um controlador de temperaturas e medidores de vácuo por ionização do tipo catodo aberto. Ainda, mede-se, para os fluxos moleculares, uma pressão equivalente proporcional ao fluxo de moléculas no feixe, chamada *beam equivalent pressure* (BEP) [35, 36, 5]. Um diagrama esquemático da câmara é mostrado na figura 2.8. Para o crescimento da amostra em questão, utilizou-se o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).

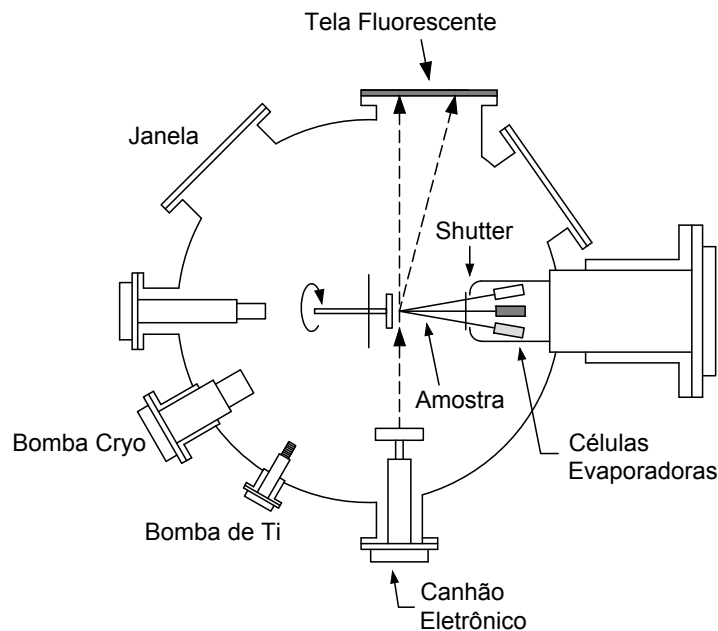


Figura 2.8: Diagrama esquemático da câmara de crescimento de um reator de MBE.

O mecanismo VLS é assim nomeado, pois durante o crescimento do cristal se observa a presença das três fases: vapor, líquida e sólida. O processo ocorre em quatro etapas e se inicia com o transporte dos feixes dos materiais que constituirão o NW na fase vapor até a interface vapor-líquido. Adiciona-se uma nanopartícula de ouro (Au) na fase líquida que atua como catalisadora e, em condições apropriadas, essa impureza reage quimicamente com o material formando uma mistura eutética (a temperatura mantém-se inalterada do início ao fim da fusão). Na terceira etapa os materiais depositados começam a se acomodar no sítio em que a nanopartícula de Au se encontra, devido ao seu alto coeficiente de acomodação atômica (fração de átomos que aderem e se acomodam

na superfície). E, por fim, o crescimento do cristal se dá por nucleação. Para que a nucleação comece a acontecer, primeiramente, a solução líquida (Au-composto do NW) se torna supersaturada, daí o excesso começa a precipitar levando à interface líquido-sólido. A pressão entre as duas fases ocasiona uma tensão superficial que, quando atua sobre uma superfície curvada, causa um aumento no potencial químico na interface; ou seja, o efeito Gibbs-Thomson, junto à supersaturação do catalisador, determinam a força motriz do crescimento dos NWs, figura 2.9. [35, 36, 5]

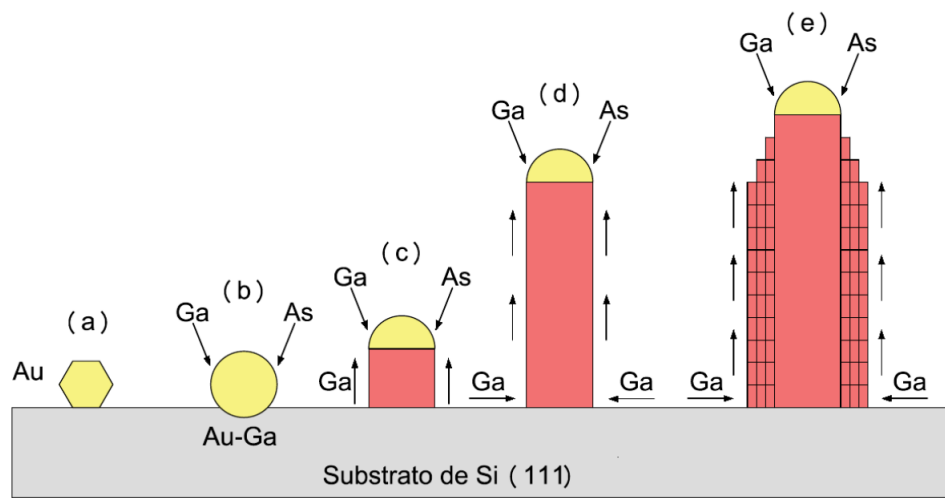


Figura 2.9: Esquema do mecanismo VLS: (a) Representa a deposição da nanopartícula de ouro. (b) Formação eutética. (c) Saturação/nucleação. (d) Crescimento vertical. (e) Modelo de crescimento camada por camada.

2.3.2 Características e propriedades da amostra

As amostras utilizadas para o estudo foram NWs de GaAs nomeados pelo código BH1001 e crescidos em um substrato de Silício (Si) via MBE. Os nanofios autossustentados de GaAs foram obtidos pelo mecanismo VLS em um sistema Riber 2300R&D. O crescimento foi assistido por nanopartículas de Au coloidal (diâmetro médio 5 ± 1 nm) à temperatura de 500°C durante 90 minutos com um BEP de $3,4 \times 10^{-5}$ Torr de As_4 e $7,2 \times 10^{-7}$ Torr de Ga em uma razão nominal de crescimento de $1 \mu\text{m/h}$. Promovendo, assim, o crescimento de NWs com dezenas de nanômetros de espessura e centenas de micrômetros de comprimento. Os detalhes mais técnicos a respeito do crescimento se encontram na referência [5].

Para estudar um único NW, a amostra foi “raspada” mecanicamente para um substrato de Si limpo, facilitando, assim, o isolamento de um único nanofio e consequentemente a sua caracterização óptica.

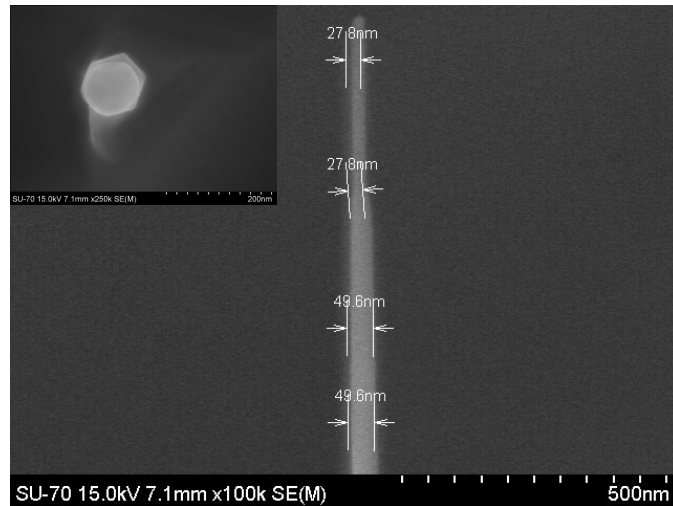


Figura 2.10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning electron microscope*). A imagem mostra como o diâmetro do NW se comporta ao longo do eixo de crescimento e a sua seção transversal.

Para investigar a estrutura cristalina dos NWs, foram feitas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*), usando um microscópio eletrônico Tecnai G2-20 SuperTwi FEI de alta resolução. A partir das imagens de TEM, podemos verificar três padrões de difração diferentes que correspondem aos segmentos de ZB e ao segmento de WZ. Observa-se, portanto, não apenas a alternância entre ZB/WZ, mas também segmentos de ZB rotacionados com respeito um ao outro, 2.11. Assim, nanofios de GaAs podem apresentar estruturas cristalinas somente de ZB ou WZ, ou então podem apresentar uma mistura das mesmas, politipismo, que é o caso da amostra em questão.

Portanto, ao longo da nossa amostra temos segmentos da fase cúbica e da fase hexagonal. Os segmentos da fase cúbica sempre crescem ao longo da direção (111), com faces laterais na família do plano (110) e que tem seção reta hexagonal, ou seja, se “cortarmos” a rede cúbica pelo plano (111) observamos que os átomos formam um arranjo de uma rede hexagonal. Todavia, a amostra também apresenta segmentos da ZB rotacionados um em relação ao outro. Esses se orientam na mesma direção de

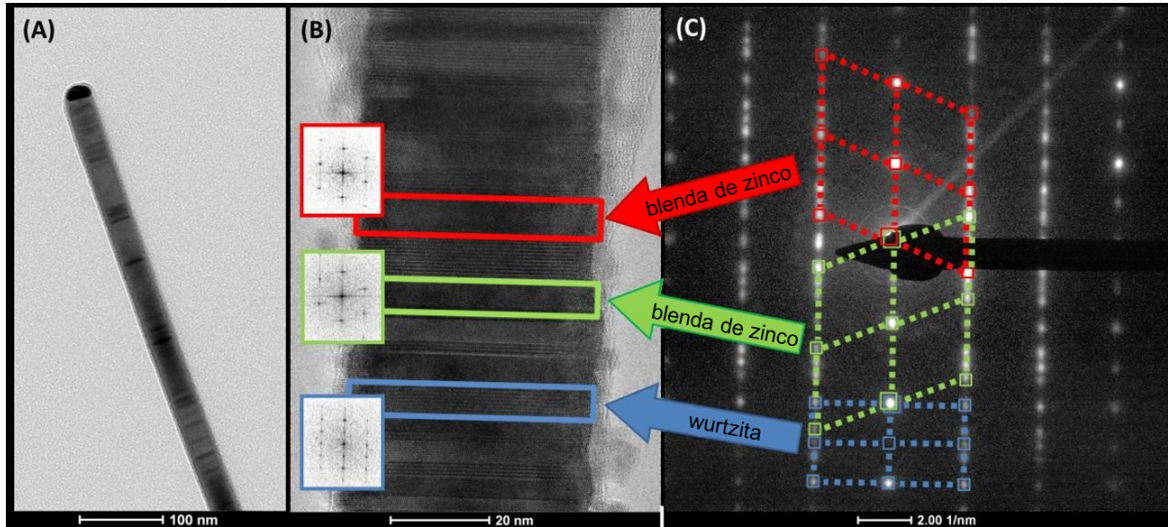


Figura 2.11: (a) Imagem de TEM para um nanofio de GaAs. (b) Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*) do nanofio. (c) Padrão de Difração de elétron de área selecionada (SAED, do inglês *selected area electron diffraction*) [6].

crescimento, porém, quando vistos lateralmente, correspondem ao plano equivalente por uma rotação de 180° . Em seguida, notamos os segmentos da fase hexagonal, que acompanha a estrutura atômica do plano (111) da fase cúbica. A WZ cresce na direção (0001) que é equivalente à (001).

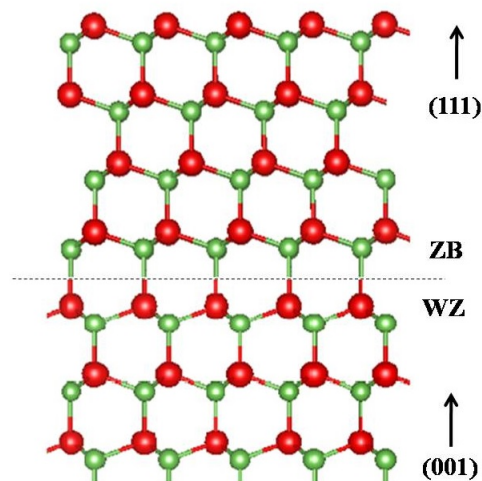


Figura 2.12: Esquema do politipismo que ocorre durante o empilhamento das redes FCC e HCP orientadas nos planos (111) e (001), respectivamente.

O politipismo da amostra revela como a alta razão superfície-volume dos nanofios interfere profundamente em suas características cristalográficas, gerando estruturas me-

taestáveis [4]. Existem vários trabalhos que citam o diâmetro do nanofio como um fator importante para determinação de sua estrutura, ou seja, existe um raio crítico abaixo do qual o nanofio tende a cristalizar na fase WZ [4, 37, 38]. Outros pesquisadores atribuem, também, à temperatura de crescimento, uma forte influência para a geração de fases WZ [4].

O politipismo é geralmente observado devido a pequena diferença de energia de superfície entre as fases cristalinas e pode ser entendido como um resultado de falhas de empilhamentos. Uma falha possível para a ZB é a sua rotação em 180° , em torno do eixo de crescimento, gerando o *twin* (estrutura espelhada)[5]. Para esse defeito, teríamos o seguinte empilhamento ABCABCBCBACBA..., sendo **B** o plano do *twin*. Esse empilhamento com a presença do *twin*, ABCABC**CB** ACBA..., mostra claramente uma sequência tipo WZ (letras em destaque). A ocorrência desse politipismo faz com que o sistema se encontre em uma situação energeticamente mais favorável.

Devido às orientações cristalográficas diferentes, essa coexistência de segmentos de ZB e WZ modifica fortemente as propriedades ópticas e eletrônicas do NW. Então, como foi dito na subseção 2.2.2, para cada fase cristalina existirá uma estrutura de bandas específica. Portanto, essa alternância das fases ao longo do nanofio forma uma espécie de heteroestrutura com uma heterojunção. Heterojunções são definidas como junções formadas por dois materiais semicondutores diferentes e, apesar do nanofio ser constituído apenas por GaAs, a heteroestrutura pode ser entendida em nível das diferentes estruturas cristalinas para cada fase. Desse modo, o perfil que se forma ao longo do nanofio é classificado como uma estrutura do Tipo II. Para heterojunções, existem as seguintes classificações: Tipo I ou *straddling* heterojunção, Tipo II ou *staggered* heterojunção e Tipo III ou *broken-gap* heterojunção, figura 2.13.

Em heteroestruturas semicondutoras, a banda de condução não possuirá mais uma energia contínua devido aos seus diferentes valores de energia para cada fase. Essa diferença é nomeada por *band offset* e isso ocorre, similarmente, com a VB. Nos alinhamentos de banda para heterojunções do Tipo II, a mais baixa CB e a mais alta VB estão deslocadas uma em relação à outra e, assim, os elétrons na CB e os buracos na

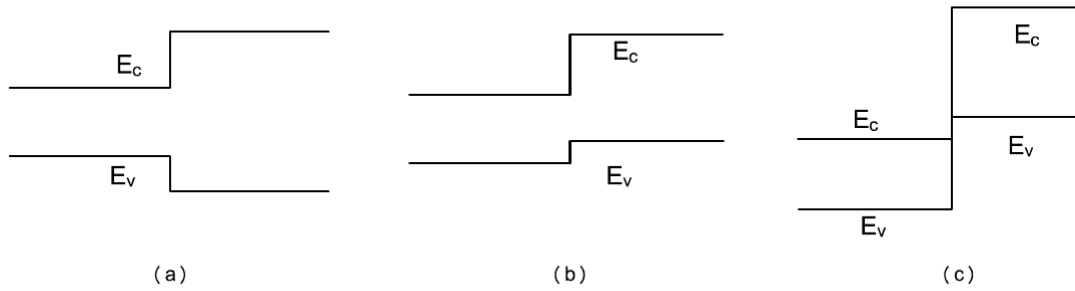


Figura 2.13: Classificação das heterojunções: (a) Tipo I ou *straddling* heterojunção, (b) Tipo II ou *staggered* heterojunção e (c) Tipo III ou *broken-gap* heterojunção.

VB estão confinados em espaços diferentes [39]. Conseqüentemente, o alinhamento do Tipo II faz com que a amostra apresente transições diretas e indiretas, como mostrado na figura 2.14 [33, 5, 40]. Para as transições indiretas, por exemplo, os elétrons estão localizados na banda de condução da ZB, enquanto os buracos ocupam posições na banda de valência da WZ.

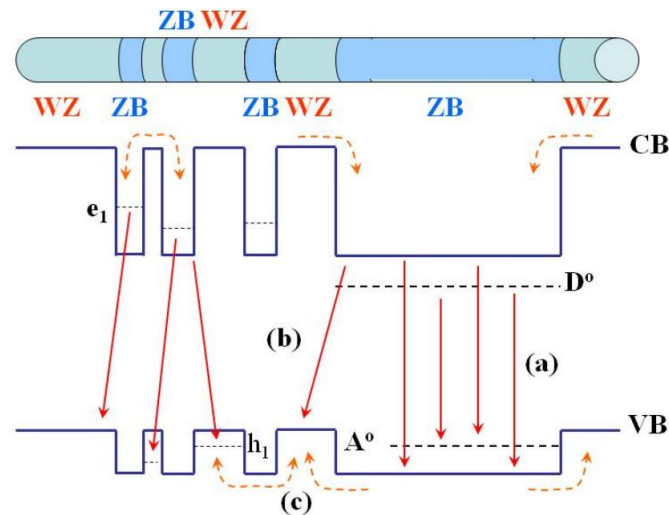


Figura 2.14: Modelo para o alinhamento de bandas para o nanofio com politipismo mostrando as transições diretas (a) e indiretas (b), também como as rotas de espalhamento das cargas (c) que geram diferentes recombinação [6].

Essa configuração nos NW faz com que existam diferentes tipos de transições e, conseqüentemente, regiões com picos de fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) com energias diferentes àquelas que correspondem às energias de *gap* de cada fase.

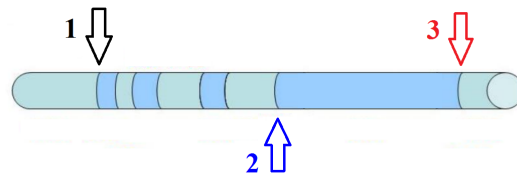


Figura 2.15: Esquema das posições onde foram realizadas as medidas de fotoluminescência do nanofio [6].

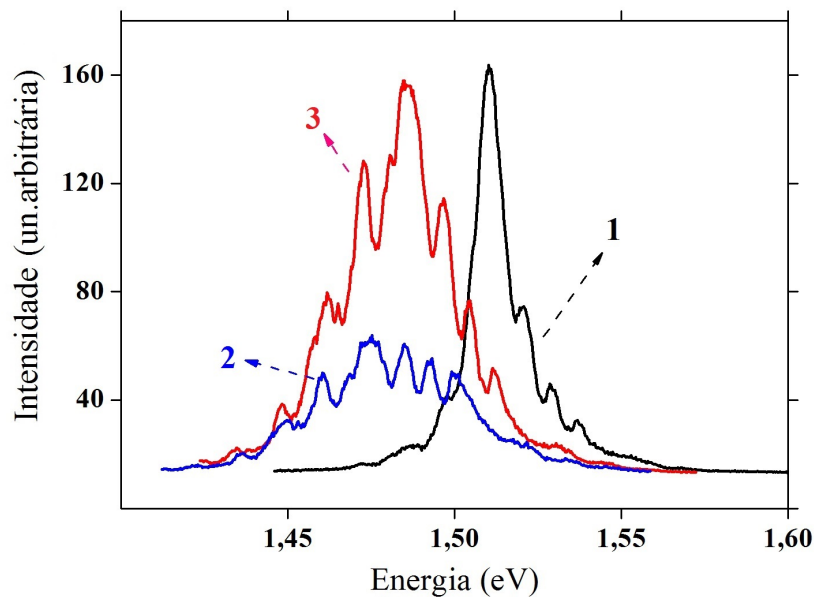


Figura 2.16: Espectro das medidas de fotoluminescência em três diferentes posições do nanofio com picos entre 1.45 eV a 1.51 eV [6].

O gráfico 2.16 mostra três linhas de emissão que são originárias de três regiões diferentes no NW: na extremidade direita, no meio e na extremidade esquerda, figura 2.15, tendo em vista que em cada uma dessas regiões serão possíveis transições diretas, indiretas e espalhamentos, devido ao tipo de alinhamento de bandas no NW.

Por essa imagem de PL, figura 2.16, percebemos várias linhas de emissão, com alguns picos de energia abaixo da energia de *gap* da ZB e WZ, o que está de acordo com o tipo de alinhamento de banda para o nanofio com politipismo (as oscilações observadas na intensidade nos picos são artefatos devido ao aparato experimental- Efeito Etalon). Esses vários picos podem ser entendidos como o rápido espalhamento das cargas excitadas pelos muitos canais, como é mostrado na rota (c) da figura 2.14 por transferência balística ou mesmo o aprisionamento de algumas cargas ao longo desses

canais. Este *spreading* de cargas é entendido, principalmente, em termos da absorção do LASER pelos segmentos de ZB e do rápido espalhamento dessas cargas pelo fio [6].

Capítulo 3

Geração de Segundo Harmônico em Nanofios Autossustentados de Arseno de Gálio

A óptica não linear é um campo da física dedicado a estudar a interação da luz com a matéria no regime em que suas propriedades ópticas são modificadas de forma não linear devido à presença de um campo [41]. Sendo uma das consequências dessa interação, a geração de segundo harmônico (SHG, do inglês *Second-Harmonic Generation*), que foi primeiramente observado por Franken e seus colegas de trabalho em 1961 em experimentos com um cristal de quartzo [7]. Essa descoberta só foi possível após a invenção do primeiro LASER, pois são fontes de luz de intensidade suficiente para gerar efeitos não lineares. A SHG é uma resposta quadrática do meio a um campo elétrico aplicado, e só ocorre em cristais que não possuem simetria de inversão. Consequentemente, a SHG tem sido implementada para desenvolver novas fontes de luz, uma vez que, possibilita gerar feixes com o dobro da frequência de bombeamento da luz incidente. E, a partir dessa técnica é possível extrair informações das fases cristalinas de um material.

Na primeira seção deste capítulo será apresentada a teoria de óptica não linear dando enfoque à geração de segundo harmônico. Dando prosseguimento, na segunda seção trataremos da SHG para o caso da nossa amostra, apresentando os grupos pontuais que

a mesma corresponde e o padrão de intensidade do segundo harmônico gerado por cada fase cristalina do nanofio de GaAs.

3.1 Óptica Não Linear e a Geração de Segundo Harmônico

Quando a luz se propaga em um meio óptico, o campo eletromagnético exerce uma força de polarização nos elétrons do meio. Essa polarização \vec{P} é descrita por uma expansão que a relaciona ao campo elétrico \vec{E} através da sua susceptibilidade elétrica $\chi^{(n)}$. Em meios isotrópicos, a direção de \vec{P} e \vec{E} coincidem, sendo assim $\chi^{(n)}$ representada por um escalar. Todavia, para meios cristalinos \vec{P} e \vec{E} não são necessariamente paralelos, de modo que, $\chi^{(n)}$ é uma entidade tensorial. Portanto, \vec{P} pode ser expandida em termos de uma série de potências do \vec{E} aplicado, descrevendo tanto a resposta linear como a não linear do meio [42].

3.1.1 Teoria de Óptica Não linear

Quando campos incidentes de frequência ω_1 e ω_2 atingem um material, cada átomo desenvolve um momento de dipolo oscilante que conterá uma componente na frequência $\omega_1 + \omega_2$, como consequência das não linearidades nas respostas atômicas. Para estudar o comportamento da interação do campo com o meio e entender a resposta a esse campo aplicado, é necessário compreender as equações de Maxwell para uma onda eletromagnética que se propaga no material. Podemos enunciá-las da seguinte maneira²:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

²O tratamento utilizado foi feito baseado nas seguintes referências: [7],[43],[44].

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi \vec{J}}{c} \quad (3.4)$$

onde:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad e \quad (3.5)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu} \quad (3.6)$$

Consideramos, por simplicidade, que o meio não possui carga e corrente livres, $\rho = 0$ e $\vec{J} = 0$, respectivamente, e permeabilidade magnética $\mu = 1$. Aplicando o operador rotacional em (3.3), substituindo (3.4) em (3.3) e usando as relações (3.5) e (3.6), temos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (3.7)$$

A equação acima descreve a propagação de \vec{E} no sistema [43]. Nela interpretamos \vec{P} como uma fonte para o próprio campo elétrico [45]. Assumimos que a polarização no tempo t depende somente do valor instantâneo do campo elétrico, o que implica que o meio deve ser sem perdas e sem dispersão (isso pode ser verificado pelas relações de Kramers-Kronig). Assim, podemos relacionar a polarização ao campo incidente como uma expansão em potências de \vec{E} . Para a polarização não linear de segunda ordem, a qual devotamos nossa atenção, cada uma das componentes será escrita por:

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(mn)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m). \quad (3.8)$$

onde $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ é o tensor susceptibilidade elétrica de segunda ordem, e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Os índices i, j, k referem-se às componentes cartesianas do campo \vec{E} , e m, n indicam que a soma é feita sobre todos os m e n , que estão relacionados às frequências ω . A soma $\omega_n + \omega_m$ é mantida fixa, embora ω_n e ω_m possam variar individualmente. Pela equação acima, vemos que polarização não linear oscila com uma frequência $\omega_n + \omega_m$, o que é justificado pelo produto $E_j(\omega_n) E_k(\omega_m)$. Como a amplitude de cada campo pode ser associada a uma onda plana com dependência temporal t na forma $\exp[-i\omega_j t]$ para $j = m$ ou n , então o produto dos campos será

$\exp[-i(\omega_n + \omega_m)t]$, o que leva, de fato, a uma soma de frequências. Desse modo, satisfazemos a condição de conservação da energia.

Para efeitos de segunda ordem, analisamos a interação mútua de três frequências ω_1 , ω_2 e $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Pela equação para \vec{P} , observamos que é necessário determinar doze tensores $\chi^{(2)}$:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_3, -\omega_2), \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3), \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, \omega_3, -\omega_1), \\ \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, -\omega_1, \omega_3), \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) \quad e \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, -\omega_1) \end{aligned} \quad (3.9)$$

e outros seis tensores relacionados às suas frequências negativas. Desse modo, é necessário encontrar 324 valores correspondentes aos 12 tensores, pois cada um consiste de 27 componentes cartesianas. Entretanto, existem várias relações de simetria que reduzem drasticamente o número de componentes de $\chi_{ijk}^{(2)}$.

Primeiramente, recordamos que os campos são fisicamente mensuráveis e, portanto, a polarização e os campos elétricos devem ser reais. Com isso, associamos cada componente positiva e negativa da seguinte maneira:

$$P_i(-\omega_n - \omega_m) = P_i(\omega_n + \omega_m)^* \quad (3.10)$$

$$E_j(-\omega_n) = E_j(\omega_n)^*, \quad E_k(-\omega_m) = E_k(\omega_m)^* \quad (3.11)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_n - \omega_m, -\omega_n, -\omega_m) = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)^* \quad (3.12)$$

Ainda, podemos requerer a propriedade de permutação intrínseca, ou seja, fisicamente não importa qual é o primeiro campo ou o segundo no produto $E_j(\omega_n)E_k(\omega_m)$, que a susceptibilidade é inalterada por mudanças desse tipo. Além disso, quando avaliamos \vec{P} para meios sem perda, podemos introduzir mais duas condições de simetria para $\chi^{(2)}$. A primeira afirma que todas as componentes de $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ serão reais, e a

segunda que possui simetria de permutação completa:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_2 + \omega_1) &= \chi_{jki}^{(2)}(-\omega_1 = \omega_2 - \omega_3) \quad \text{mas,} \\ \chi_{jki}^{(2)}(-\omega_1 = \omega_2 - \omega_3) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3)^* = \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3). \end{aligned} \quad (3.13)$$

E, por fim, como a maioria das interações ópticas não lineares envolvem ondas nas quais ω_i são bastante inferiores à menor frequência de ressonância do material, a susceptibilidade não-linear de segunda ordem será, essencialmente, independente das frequências. Então, como consequência das simetrias provenientes da Conjectura de Kleinman³, o tensor $\chi^{(2)}$, que possuía, a princípio, 27 elementos será reduzido para apenas 10 elementos independentes.

Podemos introduzir um dispositivo notacional para o tensor susceptibilidade de segunda ordem e, por simplicidade, suprimir os argumentos de frequências:

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (3.14)$$

Então, a polarização nessa notação será:

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(mn)} 2d_{ijk} E_j(\omega_n) E_k(\omega_m). \quad (3.15)$$

Essa notação é frequentemente utilizada quando a simetria de Kleinman é válida e para esse caso os dois últimos índices de d_{ijk} são simétricos. Além disso, um outro caso especial onde essa simetria ocorre é na SHG. Como os campos E_j e E_k são o mesmo esses índices podem permutar entre si. Portanto, para os dois casos anteriores podemos introduzir uma nova notação simplificada, a qual nomearemos por $d_{i\ell}$, e a matriz que a representará terá a seguinte prescrição:

Tabela 3.1: Notação compacta d_{ijk}

\mathbf{jk}	11	22	33	23,32	31,13	12,21
	xx	yy	zz	yz,zy	zx,xz	xy,yx
ℓ	1	2	3	4	5	6

³Mais detalhes em [7], seção 1.5.5.

Por conseguinte,

$$d_{i\ell} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix}$$

Se introduzirmos explicitamente as condições de simetria de Kleinman, a matriz acima se torna:

$$d_{i\ell} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix}$$

Pois, por exemplo:

$$d_{12} \equiv d_{122} = d_{212} \equiv d_{26} \tag{3.16}$$

Entretanto, neste trabalho, as frequências dos campos incidentes utilizadas foram bem próximas ou na ressonância. Desse modo, os elementos do tensor susceptibilidade serão dependentes das frequências, e a matriz $d_{i\ell}$ será descrita por:

$$d_{i\ell}(2\omega, \omega) = \begin{bmatrix} d_{11}(2\omega, \omega) & d_{12}(2\omega, \omega) & d_{13}(2\omega, \omega) & d_{14}(2\omega, \omega) & d_{15}(2\omega, \omega) & d_{16}(2\omega, \omega) \\ d_{21}(2\omega, \omega) & d_{22}(2\omega, \omega) & d_{23}(2\omega, \omega) & d_{24}(2\omega, \omega) & d_{25}(2\omega, \omega) & d_{26}(2\omega, \omega) \\ d_{31}(2\omega, \omega) & d_{32}(2\omega, \omega) & d_{33}(2\omega, \omega) & d_{34}(2\omega, \omega) & d_{35}(2\omega, \omega) & d_{36}(2\omega, \omega) \end{bmatrix}$$

Onde cada elemento possui uma dependência que será uma função das frequências 2ω e ω , para a SHG ⁴.

Contudo, ainda devemos levar em conta a natureza do meio, pois para cada estrutura cristalina, teremos um tensor susceptibilidade diferente, que é reflexo das simetrias do cristal.

⁴Mais informações a respeito dessa descrição se encontram na seção 2.2 da referência [43].

3.1.2 Geração de Segundo Harmônico

O experimento de SHG, que deu início ao campo da óptica não linear, foi realizado em 1961 por Franken, Hill, Reters e Weinreich. Utilizando um LASER de Ruby em 6943 \AA para excitar uma placa de quartzo, os cientistas verificaram que a radiação detectada possuía o dobro da frequência do feixe de entrada, figura 3.1. A partir daí, muitas pesquisas se deram em busca de novos materiais e fontes mais potentes para que houvesse esse processo de conversão cada vez mais eficiente [44].

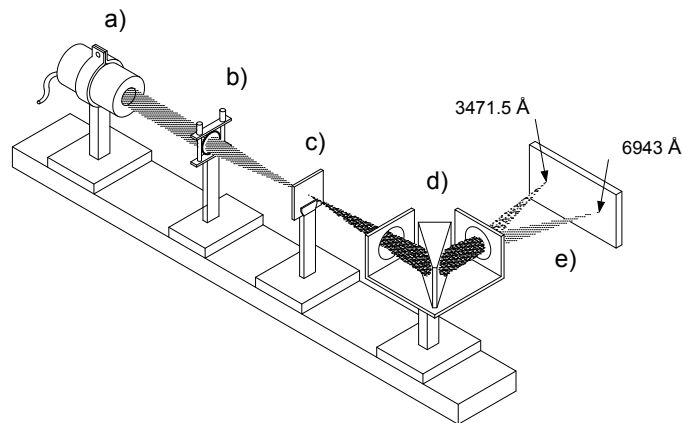


Figura 3.1: Montagem experimental usada no primeiro experimento de demonstração de SHG. Em (a) temos um LASER de Ruby que é focalizado por uma lente em (b) e atinge um cristal de quartzo que se localiza em (c). Os feixes do SHG e do LASER são separados por um prisma que ocupa a posição (d) e detectados por uma placa fotográfica em (e).

A geração de segundo harmônico (SHG) pode ser entendida, do ponto de vista quântico, como dois fótons de frequência ω que são destruídos, e um fóton de frequência 2ω que é criado simultaneamente em único processo; ou seja, ocorre a absorção desses fótons com energia $\hbar\omega$ por um átomo de dois níveis (com uma diferença de energia de $2\hbar\omega$ entre os mesmos), que se torna excitado e, então, emite um fóton de energia $2\hbar\omega$, figura 3.2 [46].

No panorama do eletromagnetismo clássico, a SHG corresponde a um fenômeno não linear de segunda ordem, devido a um campo intenso aplicado ao sistema material. Utilizando toda a teoria da seção anterior, podemos descrever essa resposta pela seguinte

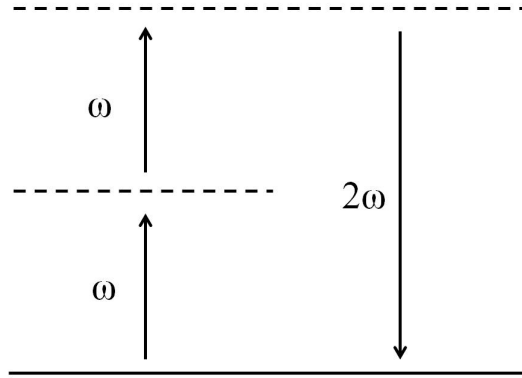


Figura 3.2: Diagrama dos níveis de energia descrevendo o fenômeno da SHG.

equação matricial:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

Assim, como anteriormente, a susceptibilidade aparece como um coeficiente de acoplamento que determina a razão da energia transferida entre as ondas. Em vista disso, é necessário que o cristal não possua centrossimetria, ou seja, simetria de inversão, pois isso acarreta no desaparecimento do termo $\chi^{(2)}$ e conseqüentemente $\vec{P}(2\omega) = 0$. Cristais com simetria de inversão possuem uma propriedade que, se o sinal do campo \vec{E} aplicado é alterado, então a polarização induzida também deve mudar. Desse modo temos:

$$-P = \epsilon_0 \chi^{(2)} [-E]^2 \quad (3.18)$$

$$-P = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \quad (3.19)$$

Pelas equações acima vemos que P e $-P$ devem ser iguais, porém isso só é verificado se

P for identicamente nulo. Para essa condição ser satisfeita o tensor susceptibilidade de segunda ordem deve desaparecer. E, portanto, cristais centrossimétricos não apresentam resposta não linear de segunda ordem [7].

3.1.3 Características da amostra: Grupos Pontuais Cristalográficos

As propriedades físicas de um cristal consistem de uma relação entre certas quantidades mensuráveis associadas ao mesmo. Assim, de acordo com o Princípio de Neumann, as simetrias de uma propriedade física devem incluir as simetrias associadas aos grupos pontuais do cristal, mas não estão limitadas somente a essas [9]. Desse modo, quando consideramos os efeitos não lineares de segunda ordem, temos que o tensor $\chi^{(2)}$ pode ser invariante sobre certas operações de simetria, tais como rotação, reflexão e inversão, que serão determinadas de acordo com as simetrias pontuais do cristal ao qual ele está relacionado [47].

Pela literatura, sabemos que todos os cristais podem ser classificados como pertencentes a uma das 32 possíveis classes existentes, que dependem de operações de simetrias pontuais (repetição periódica em torno de um ponto). Então, quando temos uma coleção de determinadas operações de simetria, a denominamos por grupos pontuais. Esses grupos podem ser organizados em sete sistemas cristalinos, baseados na relação entre os eixos e os ângulos interaxiais: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, cúbico e hexagonal [47], sendo os dois últimos sistemas correspondentes às fases ZB e WZ, respectivamente.

Como aludido, nos concentraremos nos grupos pontuais referentes às estruturas FCC e HCP. Sabemos, de imediato, que elas fazem parte dos respectivos sistemas cristalinos cúbico e hexagonal. Ambos possuem grupos que apresentam simetrias por planos especulares, ou seja, planos imaginários interceptam o cristal e cada metade é a imagem especular da outra.

O sistema cúbico é o que apresenta maior simetria dentre os sete. Porém, nem sempre podemos afirmar que as relações $a=b=c$ e os ângulos entre os eixos $=90^\circ$ é sempre válida

[47]. Dois grupos pontuais que pertencem ao sistema cúbico são o $\bar{4}3m$ e o $m\bar{3}m$ [7], na notação de Hermann–Mauguin, que correspondem, por exemplo, à fase ZB do GaAs e ao Silício (Si), respectivamente. A rede cristalina é a mesma nos dois casos anteriores, FCC, contudo o arranjo da rede é diferente, figura 3.3. Para o arranjo do Silício, estrutura do diamante [48], existe um ponto de inversão (centrossimétricos) localizado no ponto médio entre os dois vizinhos mais próximos (átomos de Si). Entretanto, a fase ZB do GaAs, não apresenta centrossimetria, pois os vizinhos mais próximos são átomos de espécies distintas [7]. Assim, o GaAs gera segundo harmônico, mas o Si não terá resposta não linear de segunda ordem.

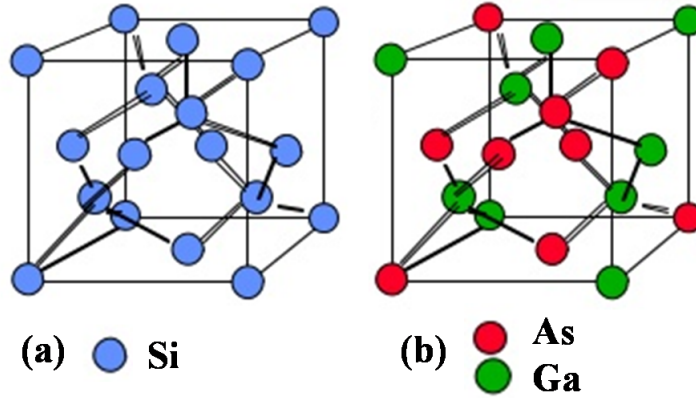


Figura 3.3: Ilustração da rede do Si em (a), estrutura do diamante, e do GaAs em (b), estrutura blenda de zinco.

Para a ZB estão associados simetrias de rotação e planos especulares. A notação desse grupo mostra que ele possui 4 eixos de ordem 3, segundo as diagonais de um cubo, e “m” (*mirror*, espelho) na notação de Hermann-Mauguin refere-se à reflexão por planos especulares [47]. Para o grupo $\bar{4}3m$ os elementos não nulos de $\chi^{(2)}$ serão: $xyz = xzy = yzx = yxz = zxy = zyx$ [7, 43]. Sendo $xyz = d_{14} = xzy$, $yzx = d_{25} = yxz$, $zxy = d_{36} = zyx$, de acordo com a tabela 3.1. O tensor d_{il} terá a seguinte forma [44]:

$$d_{il} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix}$$

onde d_{14} representam os elementos não nulos, sendo que esses possuem o mesmo valor.

Para o sistema hexagonal, que é o caso da fase WZ do GaAs, o grupo pontual será o $6mm$, na notação de Hermann-Mauguin. Os elementos de simetria são eixos de rotação de ordem 6 que são, convencionalmente, referidos à direção $[001]$ [47]. Neste caso, essa direção coincide com a do eixo cristalino “c”, sendo que o ângulo entre os eixos será $\theta=60^\circ$. O “m” novamente está associado às reflexões especulares, sendo que o “m” extra refere-se a “intercalação” das linhas especulares [47]. Além disso, esse grupo pontual também não apresenta um ponto de simetria de inversão e, dessa maneira, estruturas que pertencem a ele geram segundo harmônico. Para o grupo $6mm$ os elementos não nulos de $\chi^{(2)}$ serão: $xzx = yzy$, $xxz = yyz$, $zxx = zyy$, zzz [7, 43]. Temos que: $xzx = d_{15}$, $yzy = d_{24}$, $xxz = d_{15}$, $yyz = d_{24}$, $zxx = d_{31}$, $zyy = d_{32}$, $zzz = d_{33}$. Sendo $d_{24} = d_{15}$, $d_{31} = d_{32}$, tabela 3.1. A partir dessas considerações, $d_{i\ell}$ será [44]:

$$d_{i\ell} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

analogamente ao anterior, os elementos representados por d_{15} , d_{31} e d_{33} são não nulos, porém, com valores diferentes ⁵. Observando que para o caso das medidas realizadas neste trabalho os tensores terão a mesma forma, porém os elementos serão uma função das frequências.

3.2 Geração de Segundo Harmônico para o Nanofio de GaAs

A fim de estudar a SHG para o NW, temos que entender, além de outros aspectos, como cada fase contribui para a sua intensidade. Primeiramente, devemos lembrar que a WZ e a ZB correspondem a estruturas cristalinas distintas e, portanto, possuem polarizabilidades diferentes. Como consequência, exibirão padrões de intensidades para o SHG característicos de cada cristal, figura 3.4. Para os cálculos teóricos, faremos

⁵Mais informações na referência [49, 47].

a aproximação de que os campos gerados para cada fase não interagem ou interferem entre si, o que nos permite dizer que a intensidade total será a soma de cada intensidade individual. Além disso, não iremos analisar os efeitos que podem surgir nas interfaces onde ocorrem as mudanças de uma fase cristalina para a outra, e entre os segmentos de ZB que são rotacionados. Outro efeito que não será estudado neste tratamento é a absorção que, a princípio, estaria relacionada apenas à amplitude da intensidade da SHG, o que não será importante para o caso em questão.

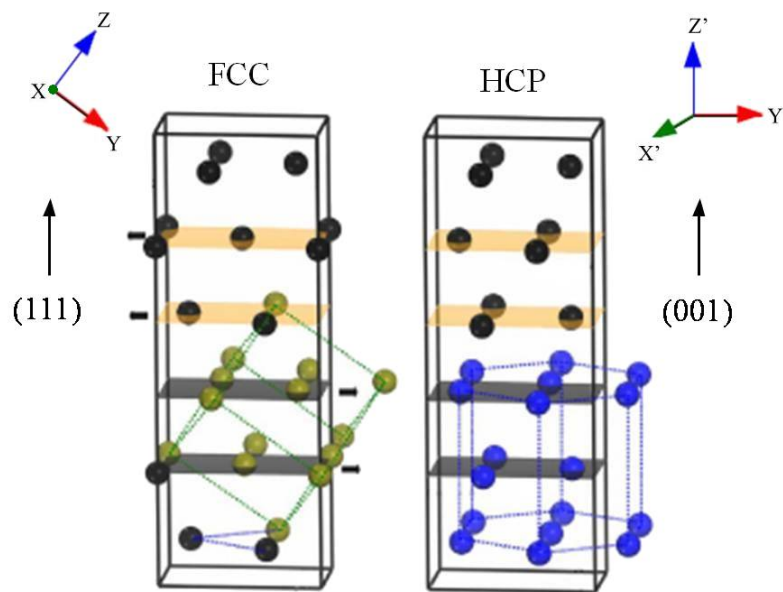


Figura 3.4: Esquema do empilhamento das redes FCC e HCP orientadas nos planos (111) e (001), respectivamente. Os eixos cartesianos x , y , z e x' , y' , z' indicam os eixos dos cristais das fases ZB e WZ, nesta ordem [50].

Outro fato, é que o nanofio, diferentemente do *bulk*, apresenta um arranjo atômico em sua superfície que não é semelhante ao do interior da nanoestrutura, o que acarreta em respostas desiguais ao campo aplicado. Contudo, se supomos que o NW é espesso o suficiente, podemos alegar que as contribuições provenientes do interior seriam muito mais relevantes que aquelas geradas nas superfícies. E, portanto, desconsideraremos esses efeitos superficiais nas análises.

Ademais, sabemos que o padrão da emissão da SHG dependerá da direção de excitação com relação ao NW, a qual consideraremos como perpendicular ao mesmo, ou seja, incidência normal. Então, teremos que o campo de excitação se situa no plano formado

pelos vetores paralelo e perpendicular ao eixo de crescimento “c” do nanofio, figura 3.5. Nomearemos o ângulo entre o campo e o eixo “c” por θ .

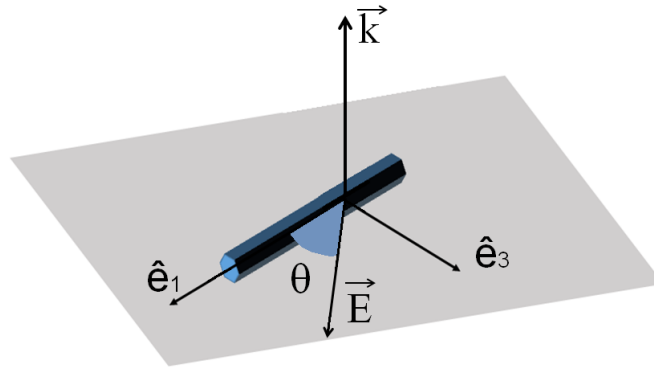


Figura 3.5: Esquema da incidência do LASER no NW.

Ainda, tomamos que o único campo que excita a amostra é o vindo do LASER, isto é, não existem campos externos que perturbem significativamente o processo de SHG no NW. Tendo tudo isso em vista, somos capazes de estimar como será o comportamento da SHG para cada fase, com relação ao ângulo θ e para cada componente da polarização, perpendicular e paralela ao eixo “c”.

3.2.1 Cálculo teórico da SHG para a fase ZB

Primeiramente, temos que ter em mente que as orientações de crescimento das fases cristalinas são distintas. Para a ZB, sabemos que o NW cresceu ao longo da direção (111), como mostra a figura 3.6. Para analisarmos como será a polarização induzida pelo campo de bombeio, devemos estabelecer dois sistemas: as coordenadas do laboratório e as coordenadas do cristal. Essa escolha se justifica, pois a polarização se relaciona ao campo incidente por meio do tensor susceptibilidade. Esse último é escrito na base dos eixos do cristal e, portanto, tanto o campo como a polarização serão descritos nessa mesma base. Contudo, a incidência é medida no sistema de referência do laboratório e, conseqüentemente, essa deverá ser descrita no outro referencial.

Escolhemos como o sistema de coordenadas do laboratório o eixo de crescimento do NW (\hat{e}_1) e o eixo que é paralelo ao vetor \vec{k} (\hat{e}_2), que é vetor de onda do bombeio do

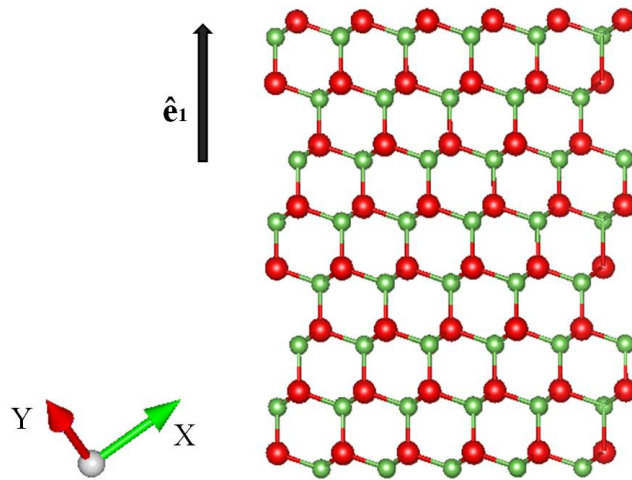


Figura 3.6: Simulação feita no programa VESTA para a rede FCC do NW.

LASER. Como estamos assumindo incidência normal, $\hat{e}_1 \perp \hat{e}_2$ ⁶. Desse modo podemos encontrar um terceiro vetor que forme uma base ortonormal através do produto vetorial entre esses dois vetores. Então, os vetores que formam a base para esse espaço são:

$$\hat{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{e}_2 = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\hat{e}_3 = \hat{e}_2 \times \hat{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{(y-z)^2 + (z-x)^2 + (x-y)^2}} \begin{pmatrix} y-z \\ z-x \\ x-y \end{pmatrix}$$

Como \vec{k} está na direção \hat{e}_2 , então o campo estará no plano formado por \hat{e}_1 e \hat{e}_3 . E pela figura 3.5 será descrito por:

$$\vec{E} = E_0 \cos(\theta) \hat{e}_1 + E_0 \sin(\theta) \hat{e}_3 \quad (3.20)$$

⁶Os cálculos realizados para ambas as fases foi feito de forma análoga àqueles realizados na referência [51].

Assim, as componentes do campo no sistema de coordenadas do cristal serão:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{E_0}{\sqrt{3}} \cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{E_0}{\Delta} \sin(\theta) \begin{pmatrix} y - z \\ z - x \\ x - y \end{pmatrix}$$

onde

$$\Delta = \sqrt{(y - z)^2 + (z - x)^2 + (x - y)^2}$$

e cada componente do campo, escrita nas coordenadas dos eixos cristalinos são:

$$\vec{E}_x = E_0 \left[\frac{\cos(\theta)}{\sqrt{3}} + \frac{\sin(\theta)}{\Delta} (y - z) \right] \hat{x} \quad (3.21)$$

$$\vec{E}_y = E_0 \left[\frac{\cos(\theta)}{\sqrt{3}} + \frac{\sin(\theta)}{\Delta} (z - x) \right] \hat{y} \quad (3.22)$$

$$\vec{E}_z = E_0 \left[\frac{\cos(\theta)}{\sqrt{3}} + \frac{\sin(\theta)}{\Delta} (x - y) \right] \hat{z} \quad (3.23)$$

Assim, a polarização para o ZB que pertence ao grupo pontual $\bar{4}3m$ será:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}. \quad (3.24)$$

foram omitidos os argumentos de frequência do tensor $d_{i\ell}$ por simplicidade.

Dessa maneira, as componentes da polarização no sistema xyz são dadas por:

$$\vec{P}_x = 4E_0^2\epsilon_0 d_{14} \left[\frac{\cos^2(\theta)}{3} + \frac{\cos(\theta)\sin(\theta)}{\sqrt{3}\Delta} (z - y) + \frac{\sin^2(\theta)}{\Delta^2} (x - y)(z - x) \right] \hat{x} \quad (3.25)$$

$$\vec{P}_y = 4E_0^2 \epsilon_0 d_{14} \left[\frac{\cos^2(\theta)}{3} + \frac{\cos(\theta) \sin(\theta)}{\sqrt{3}\Delta} (x - z) + \frac{\sin^2(\theta)}{\Delta^2} (x - y)(y - z) \right] \hat{y} \quad (3.26)$$

$$\vec{P}_z = 4E_0^2 \epsilon_0 d_{14} \left[\frac{\cos^2(\theta)}{3} + \frac{\cos(\theta) \sin(\theta)}{\sqrt{3}\Delta} (y - x) + \frac{\sin^2(\theta)}{\Delta^2} (y - z)(z - x) \right] \hat{z} \quad (3.27)$$

Para encontrarmos o termo da polarização paralela ao eixo de crescimento, fazemos:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{\parallel} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(P_x) + (P_y) + (P_z)] \hat{e}_1 \\ &= \frac{4\epsilon_0 d_{14} E_0^2}{\sqrt{3}} \left[\cos^2(\theta) - \frac{1}{2} \sin^2(\theta) \right] \hat{e}_1 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Para a componente perpendicular, temos:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{\perp} &= \frac{1}{\Delta} [(P_x)(y - z) + (P_y)(z - x) + (P_z)(x - y)] \hat{e}_3 \\ &= \frac{4\epsilon_0 d_{14} E_0^2}{\sqrt{3}} [-\cos(\theta) \sin(\theta) + t \sin^2(\theta)] \hat{e}_3 \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde

$$t = 3\sqrt{3} \left[\frac{(x - y)(y - z)(z - x)}{\Delta^3} \right], \quad (3.30)$$

que está relacionado à direção de incidência do LASER, pois levam em conta suas coordenadas.

Por fim, devemos nos lembrar, que para a fase ZB, existem dois tipos de segmentos que possuem uma rotação em torno de “c” de 180°, um em relação ao outro. Desse modo, quando consideramos a componente da polarização paralela a contribuição de ambos os segmentos será a mesma, uma vez que, o plano (111) é comum para os dois segmentos (direção de crescimento), figura 3.7. Todavia, quando estamos interessados na componente perpendicular ao eixo de crescimento teremos planos diferentes para cada um dos segmentos. Se observamos a figura 3.7, percebemos que o plano de incidência do LASER para cada uma das fases é diferente e quando analisamos as equações

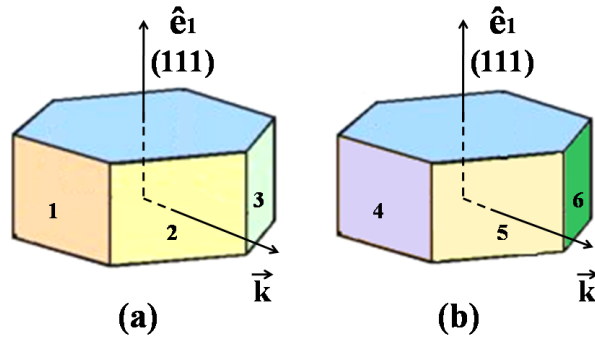


Figura 3.7: Esquema dos segmentos da fase ZB do nanofio. Os planos laterais estão indicados de cores diferentes para mostrarem a rotação relativa de 180° entre os segmentos.

(3.29) e (3.30), vemos que a componente perpendicular da polarização dependerá das coordenadas relacionadas à direção de incidência para cada segmento. Como consequência, deveremos ajustar a equação de forma que ela leve em consideração a contribuição de cada segmento individualmente. Assim, acrescentaremos fatores de correção que levarão em conta a fração do volume de cada segmento, o que denominaremos por α e $(1-\alpha)$, e um fator que está associado ao plano cristalino de incidência do LASER para cada um, sendo nomeados por t_1 e t_2 .

Considerando as expressões (3.28) e (3.29) e fazendo as correções necessárias para a componente perpendicular, a intensidade do sinal do segundo harmônico será proporcional à polarização ao quadrado. Desse modo, a contribuição para as componentes da intensidade paralela e perpendicular, oriundas da fase ZB, serão:

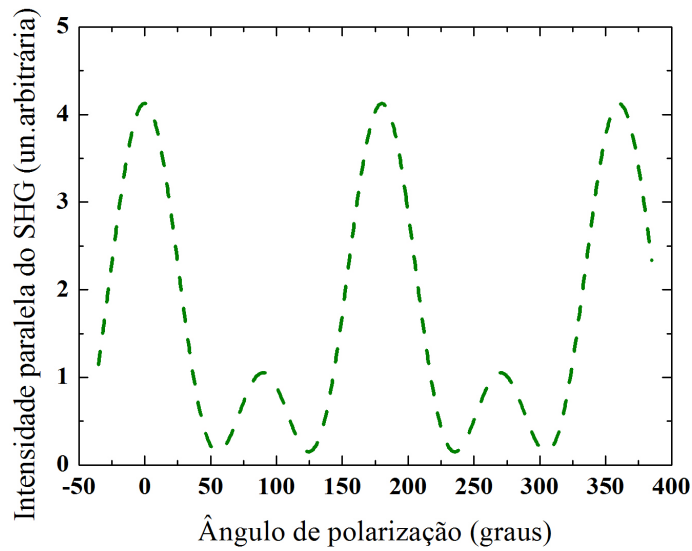
$$I(ZB)_{\parallel} \propto I_L^2 \chi_{14}^2(2\omega, \omega) \left[\cos^2(\theta) - \frac{1}{2} \sin^2(\theta) \right]^2 \quad (3.31)$$

e

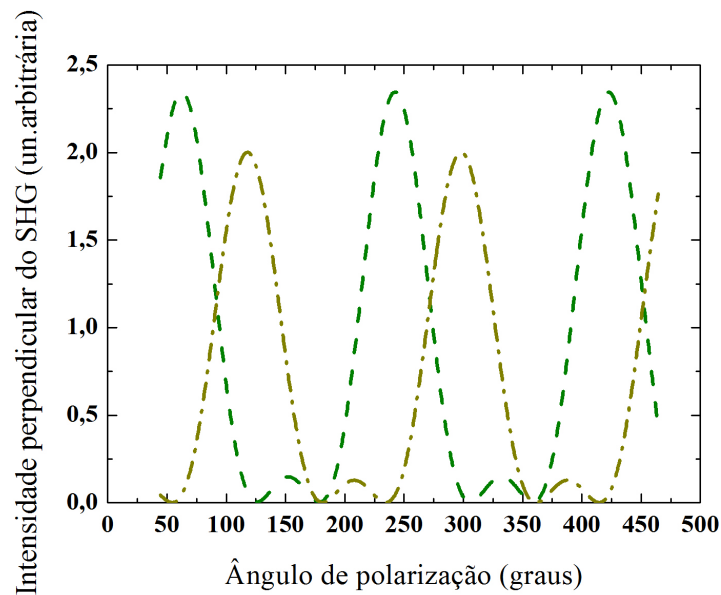
$$I(ZB)_{\perp} \propto I_L^2 \chi_{14}^2(2\omega, \omega) \{ \alpha [\cos(\theta) \sin(\theta) - t_1 \sin^2(\theta)]^2 + (1-\alpha) [\cos(\theta) \sin(\theta) - t_2 \sin^2(\theta)]^2 \}. \quad (3.32)$$

onde o termo I_L está relacionado ao campo E_0 , e $\chi_{14}(2\omega, \omega)$ é o elemento do tensor susceptibilidade de segunda ordem para a blenda de zinco e que é uma função dependente da frequência de bombeamento ω e 2ω . Em vista dessas informações, o perfil esperado

para cada uma das contribuições será de acordo com os gráficos em 3.8. Para as simulações teóricas foram usados os valores dos parâmetros α , t_1 e t_2 que foram encontrados nos ajustes da curva experimental, que estão descritos na seção 4.3.



(a)



(b)

Figura 3.8: Simulações teóricas executadas no Origin. Os gráficos apresentam o perfil da intensidade da SHG para cada contribuição dos segmentos de ZB, sendo (a) a colaboração da componente paralela e (b) a perpendicular.

3.2.2 Cálculo teórico da SHG para a fase WZ

Para a WZ, os cálculos serão análogos àqueles desenvolvidos para a fase ZB. Porém, neste caso, como o sistema de coordenadas do cristal é diferente, figura 3.9, denominaremos por $x'y'z'$ o referencial do cristal.

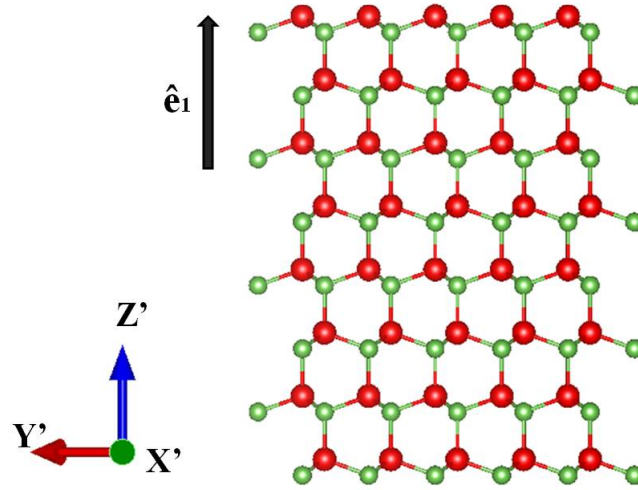


Figura 3.9: Simulação feita no programa VESTA para a rede HCP do NW.

Nesse sistema \hat{e}_1 e \hat{e}_2 são descrito como:

$$\hat{e}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{e}_2 = \frac{1}{\sqrt{x'^2 + y'^2}} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ 0 \end{pmatrix}$$

Reparemos que $z'=0$ é a condição para que os vetores sejam ortogonais entre si.

Novamente, o terceiro vetor será gerado pelo produto vetorial $\hat{e}_2 \times \hat{e}_1$:

$$\hat{e}_3 = \hat{e}_2 \times \hat{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{x'^2 + y'^2}} \begin{pmatrix} y' \\ -x' \\ 0 \end{pmatrix}$$

Semelhante ao raciocínio da seção anterior, encontramos o campo escrito no sistema $x'y'z'$ que é dado por:

$$\vec{E}_x = E_0 \left[\frac{y' \sin(\theta)}{\Delta'} \right] \hat{x}' \quad (3.33)$$

$$\vec{E}_y = -E_0 \left[\frac{x' \sin(\theta)}{\Delta'} \right] \hat{y}' \quad (3.34)$$

$$\vec{E}_z = E_0 \cos(\theta) \hat{z}' \quad (3.35)$$

onde

$$\Delta' = \sqrt{x'^2 + y'^2}$$

Para a WZ, que faz parte do grupo pontual $\bar{6}mm$, a equação para a polarização será da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}.$$

novamente, foram omitidos os argumentos de frequência do tensor d_{il} por simplicidade.

E, por conseguinte:

$$\vec{P}_x = 4E_0^2 \epsilon_0 d_{15} y' \left[\frac{\cos(\theta) \sin(\theta)}{\Delta'} \right] \hat{x}' \quad (3.36)$$

$$\vec{P}_y = -4E_0^2 \epsilon_0 d_{15} x' \left[\frac{\cos(\theta) \sin(\theta)}{\Delta'} \right] \hat{y}' \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \vec{P}_z &= 2E_0^2 \epsilon_0 \left\{ d_{31} \left[\frac{\sin^2(\theta)(x'^2 + y'^2)}{\Delta'^2} \right] + d_{33} \cos^2(\theta) \right\} \hat{z}' \\ &= 2E_0^2 \epsilon_0 [d_{31} \sin^2(\theta) + d_{33} \cos^2(\theta)] \hat{z}' \end{aligned} \quad (3.38)$$

Mais uma vez, estamos interessados em analisar a polarização paralela e perpendicular

ao eixo de crescimento do NW. Para cada uma dessas componentes temos:

$$\begin{aligned}\vec{P}_{\parallel} &= [(P_x)0 + (P_y)0 + (P_z)]\hat{e}_1 \\ &= 2\epsilon_0 E_0^2 [d_{31} \sin^2(\theta) + d_{33} \cos^2(\theta)]\hat{e}_1\end{aligned}\quad (3.39)$$

$$\begin{aligned}\vec{P}_{\perp} &= \frac{1}{\Delta'} [(P_x)y' + (P_y)(-x') + (P_z)0]\hat{e}_3 \\ &= 4\epsilon_0 d_{15} E_0^2 [\cos(\theta) \sin(\theta)]\hat{e}_3\end{aligned}\quad (3.40)$$

A intensidade do SHG para a WZ então será:

$$I(WZ)_{\parallel} \propto I_L^2 [\chi_{33}(2\omega, \omega) \cos^2(\theta) + \chi_{31}(2\omega, \omega) \sin^2(\theta)]^2 \quad (3.41)$$

e

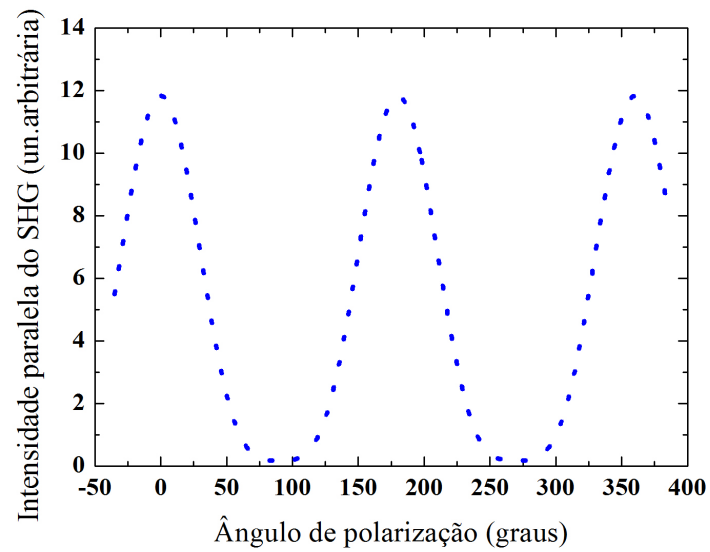
$$I(WZ)_{\perp} \propto I_L^2 \chi_{15}^2(2\omega, \omega) \cos^2(\theta) \sin^2(\theta). \quad (3.42)$$

onde o termo I_L está relacionado ao campo E_0 e $\chi_{15}(2\omega, \omega)$, $\chi_{31}(2\omega, \omega)$, $\chi_{33}(2\omega, \omega)$ são os elementos do tensor susceptibilidade de segunda ordem para a wurtzita e são dependentes da frequência de bombeamento ω e 2ω . Tendo isso em mente, esperamos que as intensidades se comportem conforme as figuras em 3.10. Para as simulações teóricas foram usados os valores da razão $\chi_{33}^2(2\omega, \omega)/\chi_{31}^2(2\omega, \omega)$ encontrados nos ajustes da curva experimental descritos na seção 4.3.

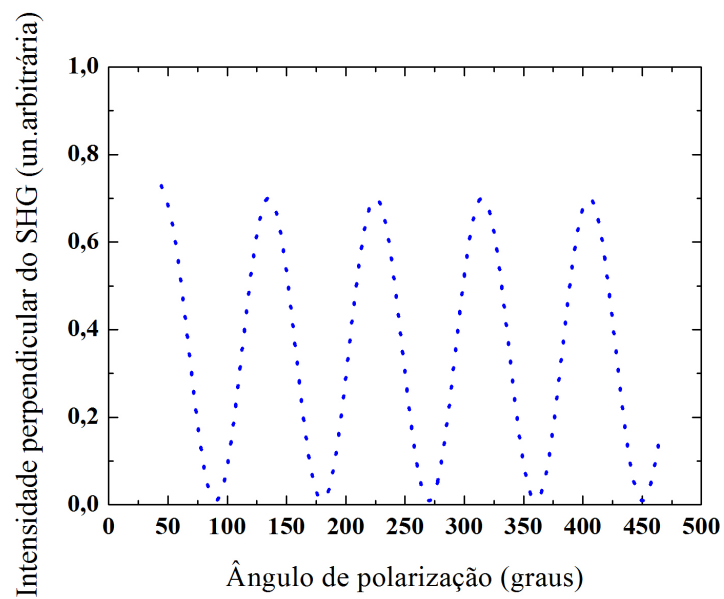
Pela equação (3.41), temos:

$$\begin{aligned}I(WZ)_{\parallel} &\propto I_L^2 [\chi_{33}(2\omega, \omega) \cos^2(\theta) + \chi_{31}(2\omega, \omega) \sin^2(\theta)]^2 \\ &\propto I_L^2 [\chi_{33}^2(2\omega, \omega) \cos^4(\theta) + 2\chi_{33}(2\omega, \omega)\chi_{31}(2\omega, \omega) \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) + \chi_{31}^2(2\omega, \omega) \sin^4(\theta)]\end{aligned}\quad (3.43)$$

ou seja, quando $\cos(\theta)$ é máximo, o termo cruzado e aquele que acompanha $\chi_{31}^2(2\omega, \omega)$ são nulos e as amplitudes nesses pontos dependem apenas do termo $\chi_{33}^2(2\omega, \omega)$. Para os ângulos onde $\sin(\theta)$ máximo, o termo cruzado também desaparece e agora as amplitudes dependerão do termo $\chi_{31}^2(2\omega, \omega)$. Assim, podemos observar que a razão entre as amplitudes dos máximos para a $I(WZ)_{\parallel}$ nos fornece a relação entre $\chi_{33}^2(2\omega, \omega)$ e $\chi_{31}^2(2\omega, \omega)$.



(a)



(b)

Figura 3.10: Simulações teóricas executadas no Origin. Os gráficos apresentam o perfil da intensidade da SHG para cada contribuição dos segmentos de WZ, sendo (a) a colaboração da componente paralela e (b) a perpendicular.

Capítulo 4

Técnica Experimental e Discussão dos Resultados

Para estudar um único nanofio de GaAs foi utilizada uma técnica de espectroscopia óptica não linear, SHG. A SHG é uma espectroscopia bastante sensível às simetrias cristalinas da amostra. Desse modo, para investigar a dependência da intensidade do sinal com cada fase cristalina, medidas resolvidas na polarização foram realizadas e, a partir das análises dos espectros, foi possível extrair informações a respeito das fases do nanofio.

Neste capítulo, apresentaremos a técnica de espectroscopia óptica não linear com SHG, bem como ela foi utilizada para estudar o nanofio. Além disso, ilustraremos a montagem experimental usada explicando os procedimentos para cada medida, e por fim, mostraremos e discutiremos os resultados obtidos.

4.1 Espectroscopia óptica não linear - SHG

O termo Espectroscopia foi utilizado pela primeira vez em 1666, quando Isaac Newton demonstrou a dispersão da luz branca através de um prisma. Atualmente, denominamos por espectroscopia óptica a técnica que permite o estudo de um material baseado na produção e interpretação de seus espectros de emissão ou absorção de radiação devido à sua interação com luz. Essa técnica se baseia em uma fonte de excitação (LASER), a

amostra (NW) e o espectrômetro, que é um detector que mede a intensidade da emissão em função do comprimento de onda (λ). Quando nos referimos à espectroscopia óptica não linear, estamos ressaltando que o resultado dessa interação apresenta comportamentos não lineares. Um exemplo é a geração de segundo harmônico.

A SHG é um fenômeno de óptica que é considerado o caso limite da interação de três frequências, onde duas das frequências (ω incidente) possuem o mesmo valor e a frequência resultante corresponde a 2ω . Além da conversão de frequências, o uso da SHG apresenta vantagens em relação a outras técnicas devido à sua inerente sensibilidade à simetria do cristal. Em materiais com politipismo, como é o caso da amostra estudada neste trabalho, cada fase cristalina colabora de uma forma para a intensidade do segundo harmônico e essas contribuições possuem um comportamento específico com relação ao ângulo θ da polarização do campo incidente, como foi determinado na seção 3.2. É bem conhecido (seção 3.1), que para materiais não centrossimétricos, a SHG é dominada pelo termo de dipolo elétrico e que sua intensidade tem uma correspondência quadrática com o campo aplicado.

A descrição matemática desse processo pode ser feita a partir da equação (3.6). Assumindo que ambos \vec{E} e \vec{P} podem ser decompostos em um conjunto de ondas planas infinitas; e mais, utilizando a identidade $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$, temos que:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2 \epsilon}{c^2} \vec{E} = -\frac{4\pi\omega^2}{c^2} \vec{P} \quad (4.1)$$

onde $\nabla \cdot \vec{E} = 0$. Podemos decompor cada campo em uma componente transversal e uma longitudinal. Fazendo as considerações que todas as ondas podem ser decompostas em ondas planas infinitas, a diminuição da energia da luz de bombeamento pode ser negligenciada, o meio é semi-infinito com uma superfície de contorno plano e que os feixes estão propagando ao longo dos eixos de simetria do cristal, conseguimos chegar na expressão⁷ que relaciona a potência de saída da SHG à intensidade do campo aplicado:

$$P_{(2\omega)} \propto d_{ijk}^2 \mathbf{P}_{(\omega)}^2 \quad (4.2)$$

⁷Cálculos detalhados nas seções 6.2 à 6.6 da referência [43].

Que mostra a relação quadrática entre a intensidade da SHG com a potência de bombeamento $\mathbf{p}_{(\omega)}$.

4.2 Montagem Experimental e Procedimentos

O experimento consistiu em incidir luz, linearmente polarizada ⁸, através de um LASER pulsado na amostra e coletar o sinal da emissão do NW em um espectrômetro. Utilizamos um LASER oscilador de Ti-Safira pulsado (Taxa de repetição = 80MHz; FWHM = 50 fs) sintonizado em 830 nm. A amostra foi posicionada no microscópio, que por meio da lente objetiva (50X- 0.75 NA), focalizou o feixe, com incidência normal à mesma. A luz emitida pelo NW foi coletada por uma lente e filtrada por um filtro passa faixa. Logo em seguida, a emissão foi dispersada na grade de difração de 300 linhas/mm do espectrômetro Jobin Yvon T64000, que é equipado com um CCD (refrigerado por nitrogênio líquido). O sistema é acoplado a um computador onde foram gerados os espectros. Ainda, para controlar a potência do bombeamento, utilizamos um atenuador e um *power meter* e para variar a polarização do campo incidente uma placa $\lambda/2$. Também, um prisma polarizador Glan-Thompson foi posicionado na entrada do espectrômetro para selecionar a componente da emissão que queríamos analisar. O esquema da montagem experimental utilizada é mostrado na figura 4.1.

As medidas de SHG foram realizadas à temperatura ambiente; e a amostra permaneceu durante todas as medidas no plano horizontal do microscópio. Para excitar o NW foi necessário otimizar o sistema, de modo a achar uma potência e um tamanho máximo para o *spot*, que não ocasionavam o aquecimento e, conseqüentemente, a perda da amostra. O LASER foi desfocalizado para um *spot* maior que $5 \mu\text{m}$ e a potência máxima foi avaliada em 30 mW. Medidas preliminares foram realizadas para confirmar que a amostra estava gerando segundo harmônico. Para tal, o LASER foi sintonizado em aproximadamente 815 nm e o espectro de emissão da amostra está mostrado na figura 4.2. Como visto na seção 3.1.3 o substrato da amostra não gera segundo harmônico, dessa forma, esse espectro corresponde ao segundo harmônico gerado pelo NW.

⁸Mais detalhes no apêndice A.

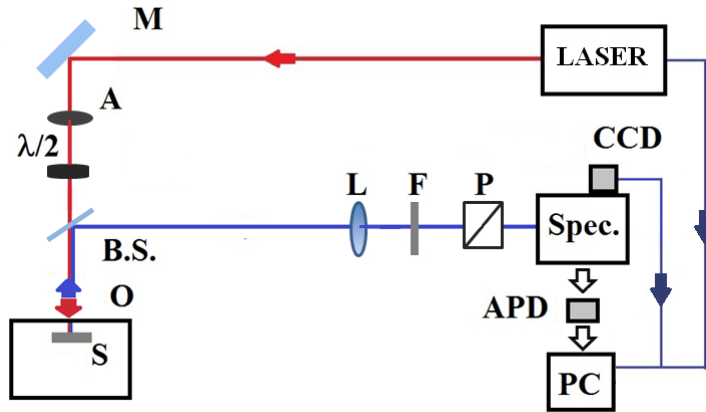


Figura 4.1: Esquema da montagem experimental utilizada. Temos a amostra (S) posicionada no microscópio com uma objetiva (O) focalizando o feixe do LASER. Ainda, no caminho óptico temos um atenuador de potência (A), um *beam splitter* ($B.S.$), um filtro passa faixa (F), uma lente (L), um espelho (M), um prisma polarizador (P) e uma placa de meia onda ($\lambda/2$).

A emissão da amostra está em aproximadamente $\lambda = 407$ nm e apresenta um perfil gaussiano, com largura de linha da emissão $\delta_{FWHM} \sim 5$ nm, que é muito inferior à do campo incidente, $\delta_{FWHM} \sim 12$ nm.

Entretanto, quão maior o *spot* do LASER, menor a precisão e, assim, o sinal do SHG foi considerado como uma grande contribuição de ambos os seguimentos WZ e ZB ao longo NW.

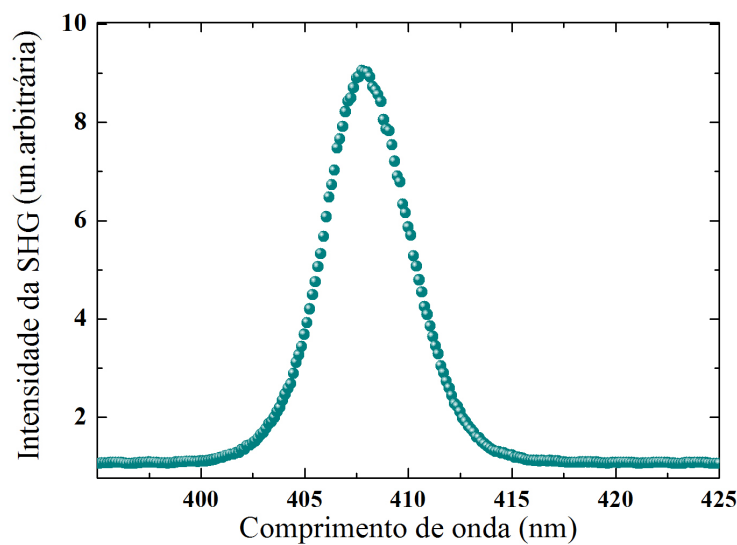


Figura 4.2: Espectro do SHG para o NW para uma excitação com o LASER sintonizado em 815nm.

Para investigar a relação entre a potência do campo incidente e a intensidade do SHG, executamos medidas variando a potência do bombeamento. Essa variação foi feita por meio de um atenuador que estava posicionado após o LASER e era verificada por meio de um *power meter* que media a potência imediatamente antes do feixe atingir a amostra, como mostra a figura 4.1. Desse modo, considerávamos todas as perdas (absorção por elementos ópticos) devido ao caminho percorrido pelo feixe. Como sobretudo, a variação da potência deu-se de, aproximadamente, 5 em 5 mW, tendo início em aproximadamente 4 mW e indo até aproximadamente 23 mW, sendo que, esses valores limites foram definidos experimentalmente. O valor inferior foi estabelecido como o primeiro em que a intensidade do SHG era relevante em comparação ao ruído e o superior como aquele em que a amostra ainda emitia sem ser “queimada”. Por fim, todos os espectros foram coletados e enviados para o computador.

Além disso, realizamos medidas de variação do ângulo de polarização do campo aplicado (θ). A potência manteve-se fixa em aproximadamente 20mW, e θ variou de, aproximadamente, 5 em 5 graus com auxílio da placa de meia onda, que percorreu 210°. Como o campo elétrico se localizava no plano em que o NW se encontrava, o ângulo θ foi associado a aquele entre o eixo de crescimento do NW (“c”) e o vetor \vec{E} . Tendo isso em mente, essas medidas foram repetidas duas vezes, uma para a componente paralela e outra para a perpendicular em relação à “c”. Essa seleção das componentes foi feita através do prisma polarizador⁹. E, novamente, os espectros foram enviados para o computador.

Por fim, como sabíamos que a intensidade do LASER transmitida pelo *beam splitter* mudava devido à variação do ângulo da polarização do campo, fizemos medidas para encontrar esse comportamento variando θ com a placa $\lambda/2$. O comportamento do LASER é apresentado no gráfico 4.4.

⁹Maiores detalhes a respeito do funcionamento dos principais elementos ópticos se encontram no apêndice A.

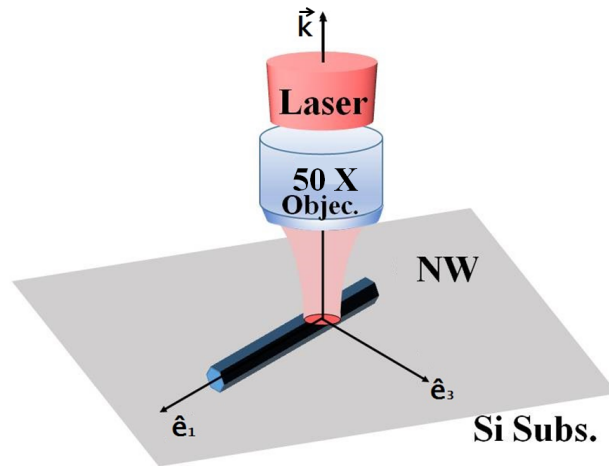


Figura 4.3: Esquema da incidência do LASER na amostra.

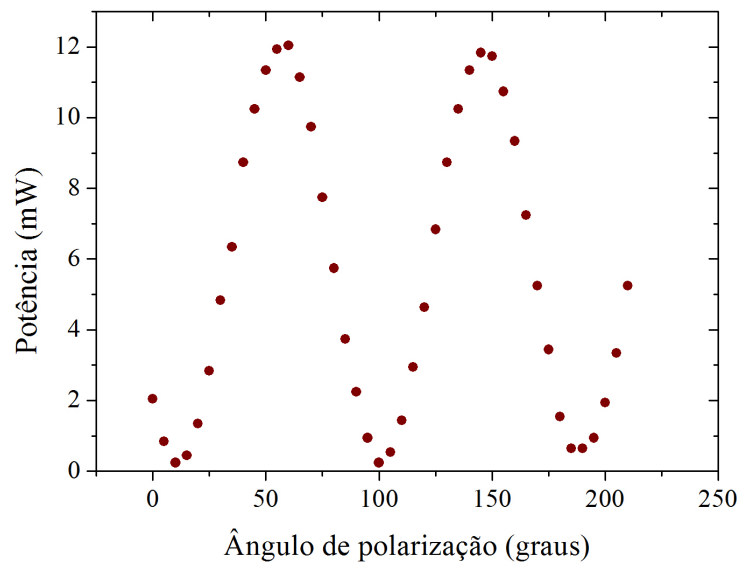


Figura 4.4: Gráfico da variação da potência do LASER em função da variação do ângulo de polarização θ .

4.3 Resultados e Discussão

O GaAs é um material semiconductor que possui uma expressiva resposta não linear para ambas fases cristalinas, WZ e ZB, uma vez que, seus tensores susceptibilidade possuem valores significativos se comparados a outros compostos da mesma classe. A evidência fundamental de que o NW de GaAs possui SHG é representada no gráfico da relação da intensidade versus potência, figura 4.5. Podemos observar o comportamento quadrático do segundo harmônico com a potência a partir da inclinação da curva. Cons-

tatamos que a inclinação possui valor aproximado a dois para potências mais baixas. Notamos, também, que a curva começa a saturar à medida que a potência ultrapassa um determinado valor, o que se justifica pelo aquecimento da amostra. Esse aquecimento ocorre, pois o contato da amostra com o substrato de Si não é suficiente para dissipar o calor gerado pelo pulso do LASER.

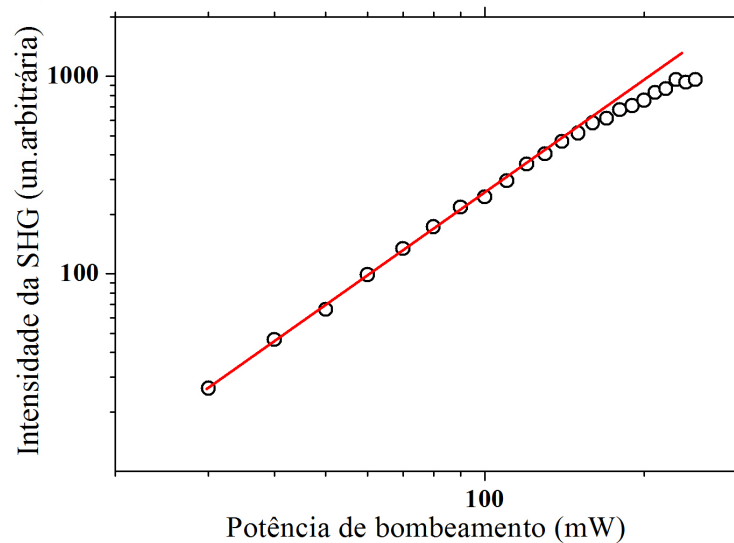


Figura 4.5: Intensidade do espectro de SHG como uma função da potência de excitação do LASER.

Conforme foi deduzido na seção 3.2, cada fase cristalina contribuirá para a intensidade do SHG segundo as simetrias de ponto relacionadas às suas redes. De acordo com as considerações feitas, devemos esperar que os gráficos para as medidas variando θ sejam uma superposição linear das curvas para contribuição de cada fase. Podemos verificar, a partir dos gráficos 4.6 e 4.7, que a aproximação da intensidade total como uma soma das intensidades é válida, já que, os dados experimentais correspondem bem às curvas teóricas.

Inicialmente, foram feitas simulações no *Mathcad* com as expressões teóricas para as componentes perpendicular e paralela. Para os gráficos teóricos consideramos que houvesse um desvio no ângulo e, portanto, para essas predições acrescentamos um θ_0 que levaria em conta esse deslocamento. Confrontando os gráficos teóricos aos experimentais, constatamos um desvio de 35° que, provavelmente, é originário do desalinhamento

do nanofio no substrato com relação ao feixe incidente. Ainda, fizemos correções na intensidade dos gráficos levando em conta o comportamento do LASER ao mudar o ângulo de polarização. Após todas essas revisões, deparamos com os gráficos finais que são mostrados nas figuras 4.6 e 4.7.

Para a intensidade do SHG, quando analisamos somente a sua componente paralela a “c”, podemos escrever, para cada fase, uma relação da seguinte maneira:

$$I_{ZB\parallel} \propto I_L^2 \chi_{14}^2(2\omega, \omega) \left[\cos^2(\theta) - \frac{1}{2} \sin^2(\theta) \right]^2 \quad e \quad (4.3)$$

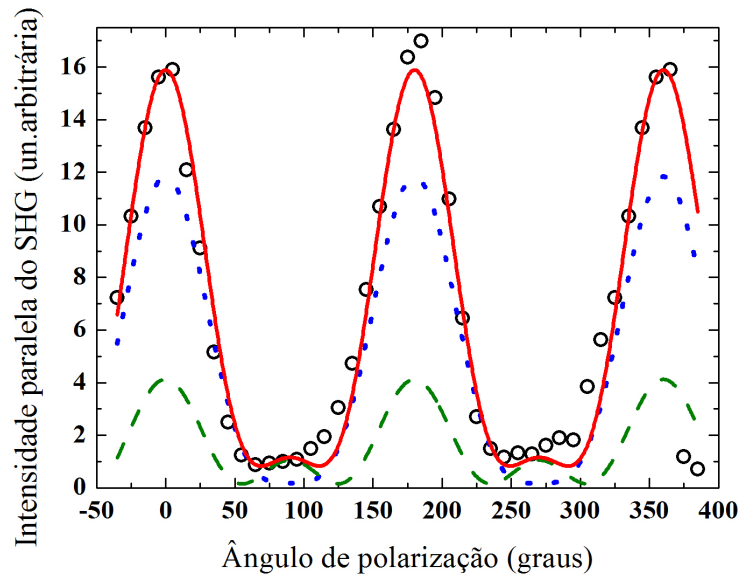
$$I_{WZ\parallel} \propto I_L^2 [\chi_{33}(2\omega, \omega) \cos^2(\theta) + \chi_{31}(2\omega, \omega) \sin^2(\theta)]^2. \quad (4.4)$$

Onde chamamos de I_L a intensidade do LASER, $\chi_{14}(2\omega, \omega)$ o elemento do tensor susceptibilidade da ZB e $\chi_{33}(2\omega, \omega)$ e $\chi_{31}(2\omega, \omega)$ da WZ. Por essa expressão, vemos que a contribuição da WZ depende de dois, dos três elementos não nulos, do seu tensor susceptibilidade de segunda ordem e, portanto, o elemento $\chi_{15}(2\omega, \omega)$ não contribui para a SHG nessa direção. O $\chi_{33}(2\omega, \omega)$ é dominante nos ângulos onde $\cos^2(\theta)$ é máximo e $\chi_{31}(2\omega, \omega)$ se comporta de forma oposta, tendo seus máximos em $(2n + 1)\pi/2$, com $n \in \mathbb{N}$. Daí, a amplitude dos máximos será ditada pelos valores numéricos desses elementos. Para a ZB, como ambos $\cos^2(\theta)$ e $\sin^2(\theta)$ estão multiplicados pelo mesmo elemento, $\chi_{14}(2\omega, \omega)$ (o único não nulo para essa simetria), assim a intensidade dos máximos estarão relacionadas ao mesmo elemento do tensor, porém a contribuição que acompanha o $\cos(\theta)$ será quatro vezes maior que àquela que acompanha o $\sin(\theta)$. Nesse caso, ambas as contribuições, da ZB e da WZ, se comportam de forma semelhante, de modo que no gráfico resultante das colaborações das duas fases não é possível distinguir uma fase da outra.

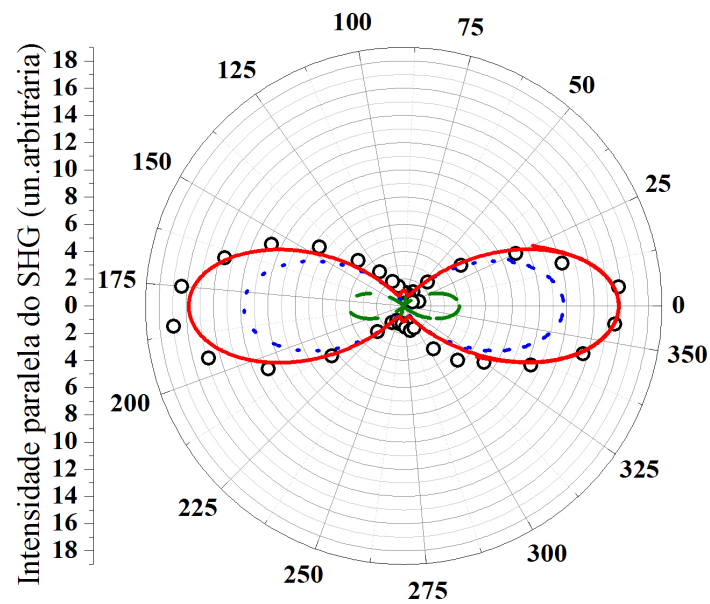
Por outro lado, quando nos atentamos para a componente perpendicular, temos:

$$I_{ZB\perp} \propto I_L^2 \chi_{14}^2(2\omega, \omega) \{ \alpha [\cos(\theta) \sin(\theta) - t_1 \sin^2(\theta)]^2 + (1 - \alpha) [\cos(\theta) \sin(\theta) - t_2 \sin^2(\theta)]^2 \} \quad e \quad (4.5)$$

$$I_{WZ\perp} \propto I_L^2 \chi_{15}^2(2\omega, \omega) \cos^2(\theta) \sin^2(\theta). \quad (4.6)$$



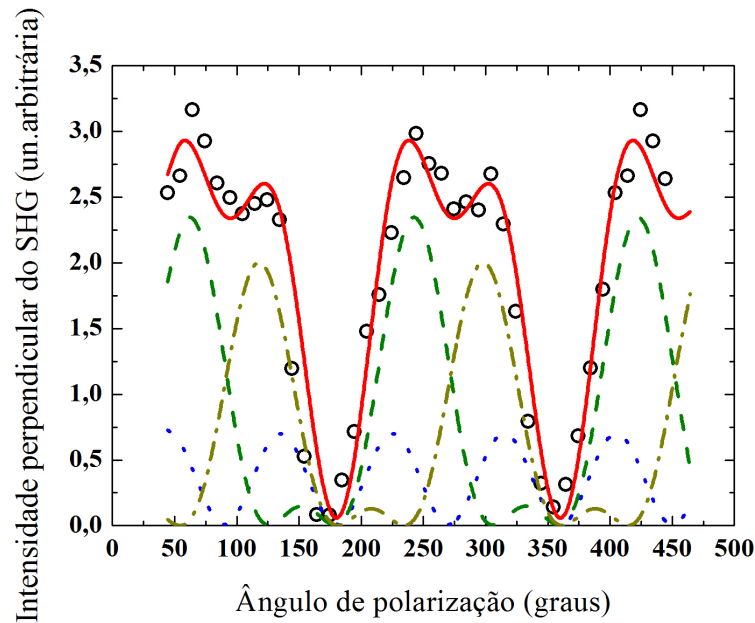
(a)



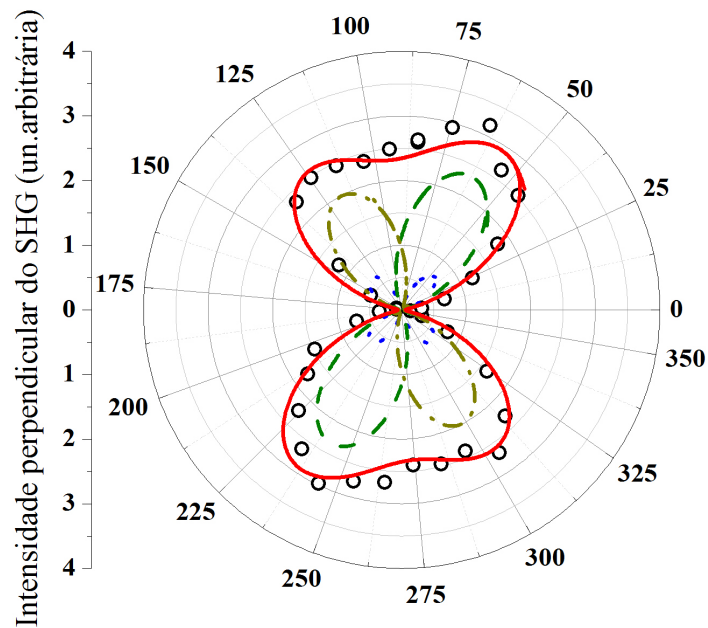
(b)

Figura 4.6: Intensidade do SHG em função do θ . Os gráficos (a) e (b) referem-se à medida da emissão paralela ao eixo de crescimento do cristal, sendo o último em um perfil polar. A linha sólida representa os ajustes dos dados e as linhas tracejadas às curvas teóricas para a WZ e ZB. Sendo que, a linha vermelha descreve a soma das contribuições de ambas as fases, a azul é a curva teórica para WZ, a curva em verde para o segmento de ZB e os círculos consistem dos dados experimentais. Em (b) temos uma representação da mesma curva em um perfil polar.

Onde chamamos de I_L a intensidade do LASER, $\chi_{14}(2\omega, \omega)$ e $\chi_{15}(2\omega, \omega)$ os elementos dos tensores susceptibilidade da ZB e da WZ, respectivamente. Além desse fato, α



(a)



(b)

Figura 4.7: Intensidade do SHG em função do θ . Os gráficos (a) e (b) referem-se à medida da emissão perpendicular ao eixo de crescimento do cristal. A linha sólida representa os ajustes dos dados e as linhas tracejadas às curvas teóricas para a WZ e ZB. Sendo que, a linha vermelha descreve a soma das contribuições de ambas as fases, a azul é a curva teórica para WZ, as curvas em verdes para os segmentos de ZB e os círculos consistem dos dados experimentais. Em (b) temos uma representação da mesma curva em um perfil polar.

representa a fração de volume do material, com respeito ao volume total do material na fase ZB, em uma determinada orientação dentro da região iluminada, t_1 e t_2 às dire-

ções de incidência do LASER ¹⁰. Analisando, novamente, as contribuições individuais, percebemos que, para a WZ os picos de máximos da intensidade ocorrem com a mesma amplitude e nos ângulos de 45°, 135°, e que os mínimos estão nos pontos onde $\sin(\theta)$ e $\cos(\theta)$ se anulam. Em contrapartida, além do termo $\sin(\theta)\cos(\theta)$, a ZB possui uma parcela que contribui nas regiões onde $\sin(\theta)$ é máximo. Essa contribuição é a evidência mais forte da presença da fase ZB ao longo do NW, uma vez que ela aparece em regiões onde a fase WZ é nula.

Com base nos dados experimentais, a razão entre os elementos não lineares do tensor de segunda ordem para a WZ, foi estimada. De acordo com a equação que descreve seu comportamento, temos que:

$$I_{\parallel} \propto I_L^2 \left[\chi_{33}^2(2\omega, \omega) \cos^4(\theta) + 2\chi_{33}(2\omega, \omega)\chi_{31}(2\omega, \omega) \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) + \chi_{31}^2(2\omega, \omega) \sin^4(\theta) \right] + I_L^2 \chi_{14}^2(2\omega, \omega) \left[\cos^4(\theta) - \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) + \frac{1}{4} \sin^4(\theta) \right] \quad (4.7)$$

ou seja, se supomos um valor para a contribuição da ZB, a razão entre os máximos para os cossenos e senos, nos fornece uma estimativa do valor da relação entre os elementos da WZ. Encontramos para o nosso NW, uma razão de $\chi_{33}(2\omega, \omega)/\chi_{31}(2\omega, \omega) \approx 10$, para a frequência de bombeamento utilizada. Que revela uma razão elevada desses elementos do tensor susceptibilidade para a amostra estudada.

A partir dos ajustes para a componente perpendicular da intensidade do SHG, os parâmetros da relação da ZB foram determinados. As contribuições individuais foram plotadas para propósito de comparação. Os valores obtidos para t_1 e t_2 foram -0,69 e 0,68, nesta ordem. Esses valores praticamente iguais e com sinais distintos mostram que os planos aos quais pertencem estão rotacionados de 180° um em relação ao outro. Isso concorda com as medidas de TEM para as rotações dos segmentos de ZB. Também, fomos capazes de precisar o parâmetro que chamamos por α , que correspondeu a um valor de 0,53, ou seja, a fração de volume para cada um dos segmentos é aproximadamente igual. Isso indica que os segmentos são distribuídos igualmente entre as duas

¹⁰Maiores detalhes foram expostos na seção 3.2.1 deste trabalho.

orientações cristalinas ao longo do NW.

Capítulo 5

Conclusão

O trabalho que foi apresentado, teve como objetivo principal, estudar a SHG de um nanofio de GaAs com politipismo. Como o GaAs é um material não centrossimétrico para ambas fases cristalinas, averiguamos, já de início, que o mesmo possui SHG e, portanto, a contribuição dos dipolos são predominantes em relação a multipolos elétricos, como por exemplo, quadrupolos. Além disso, como o comprimento de coerência do LASER é muito maior ($2,7\mu\text{m}$) que o tamanho do nanofio, podemos considerá-lo como emissor de dipolos na frequência do segundo harmônico.

Uma consequência direta das medidas foi a verificação da presença das fases ZB e WZ ao longo do nanofio. Pelo fato de conhecermos as predições teóricas para cada uma delas e pela análise dos gráficos para a componente paralela da intensidade, foi possível certificar a contribuição da ZB, bem como da WZ. Quando comparamos os tensores para cada uma dessas fases percebemos que a WZ possui mais elementos não nulos que a ZB, o que leva a uma colaboração mais expressiva ao SHG. Assim, provamos que a SHG é uma boa técnica para verificar o politipismo nessa amostra.

Outro fato interessante, é que os resultados experimentais indicam, fortemente, que a SHG proveniente do *bulk* é um efeito dominante em relação aos efeitos das assimetrias das superfícies. O grande acordo entre os dados e as aproximações teóricas mostra que a SHG para o nanofio possui uma dependência que concorda com as regras de seleção para o *bulk*, tanto para a ZB como para a WZ. Deduzimos, então, que considerar apenas as contribuições do interior do NW é uma aproximação razoável para nosso nanofio.

Ainda a respeito das suposições teóricas, percebemos que simplesmente somar as contribuições particulares, desprezar a presença de outros campos externos e menosprezar os efeitos nas interfaces onde ocorrem as mudanças dos segmentos, são considerações válidas para nosso modelo. Isso se corrobora pela grande concordância entre os dados experimentais e as simulações.

E, por fim, concluímos que a partir dessas medidas, é possível constatar também a presença dos segmentos de ZB rotacionados um em relação ao outro. Pelos valores encontrados, $t_1 = -0,69$ e $t_2 = 0,68$, nós confirmamos esse tipo de falha de empilhamento. E se não bastasse, presumimos a fração de volume desses segmentos, inferindo que eles se distribuem quase que 50% em cada orientação ao longo do nanofio. Já para a fase WZ, o resultado mais interessante que extraímos das medidas foi a estimativa da razão entre dois elementos do seu tensor susceptibilidade, $\chi_{33}(2\omega, \omega)/\chi_{31}(2\omega, \omega)$ que foi aproximadamente igual a 10, sendo assim, duas vezes maior que a razão encontrada para um *nanoneedle* crescido apenas na fase WZ [52]. Lembrando que, para o grupo pontual ao qual a mesma pertence, o tensor possui apenas 5 elementos não nulos, sendo que dentre esses, existem apenas três valores distintos.

Em vista de todos os resultados obtidos, deduzimos que a técnica de SHG é uma maneira eficiente, simples e não destrutiva de estudar características cristalográficas de nanoestruturas, tais como nanofios. Como perspectivas futuras para esse trabalho, podemos aprofundar o estudo e analisar os efeitos da superfície na intensidade do sinal [51], além de investigar efeitos excitônicos na SHG, isto é, como a presença de éxcitons altera as polarizabilidades do nanofio [53].

Referências Bibliográficas

- [1] P. Yang, R. Yan, and M. Fardy, “Semiconductor nanowire: what’s next?,” *Nano letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1529–1536, 2010.
- [2] A. Cho, “Film deposition by Molecular-Beam techniques,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 8, no. 5, pp. S31–S38, 1971.
- [3] “An Introduction to MBE Growth.” <http://lase.ece.utexas.edu/mbe.php>. Accessed: 2016-01-08.
- [4] J. Johansson, K. Dick, P. Caroff, M. Messing, J. Bolinsson, K. Deppert, and L. Samuelson, “Diameter dependence of the wurtzite-zinc blende transition in InAs nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 9, pp. 3837–3842, 2010.
- [5] B. Falcao, J. Leitão, M. Correia, M. Soares, F. Morales, J. Manuel, R. Garcia, A. Gustafsson, M. Moreira, A. de Oliveira, *et al.*, “Structural and optical characterization of Mg-doped GaAs nanowires grown on GaAs and Si substrates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 18, p. 183508, 2013.
- [6] A. C. S. Pimenta, D. C. Teles Ferreira, D. B. Roa, M. V. Moreira, A. G. de Oliveira, J. C. Gonzalez, M. De Giorgi, D. Sanvitto, and F. M. Matinaga, “Linear and Nonlinear Optical Properties of Single GaAs Nanowires with Polytypism,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 30, pp. 17046–17051, 2016.
- [7] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic press, 2003.

-
- [8] A. Fazio and K. Watari, *Introdução à Teoria de Grupos com Aplicações em Moleculas e Sólidos*. Editora UFSM, Santa Maria, 1998.
- [9] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford university press, 1985.
- [10] M. Björk, B. Ohlsson, T. Sass, A. Persson, C. Thelander, M. Magnusson, K. Depert, L. Wallenberg, and L. Samuelson, “One-dimensional Heterostructures in Semiconductor Nanowhiskers,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 6, pp. 1058–1060, 2002.
- [11] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, “Electrical detection of single viruses,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, no. 39, pp. 14017–14022, 2004.
- [12] R. R. de Andrade, *Crescimento de Nanofios Auto-Sustentados de Arseneto de Índio por Epitaxia por Feixes Moleculares*. PhD thesis, 2010.
- [13] E. Butkov, *Mathematical Physics*. Courier Corporation, 1973.
- [14] M. Persson and H. Xu, “Electronic structure of nanometer-scale GaAs whiskers,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 7, pp. 1309–1311, 2002.
- [15] “Density of States.” http://www.garlandscience.com/res/pdf/9780815344247_ch09.pdf. Accessed: 2016-02-18.
- [16] “Physical Properties of Gallium Arsenide.” <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/semicond/GaAs/basic.html>. Accessed: 2016-11-20.
- [17] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, and Z. Ren, “Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode,” *Nano letters*, vol. 6, no. 8, pp. 1719–1722, 2006.
- [18] J. Chen, G. Cheng, E. Stern, M. A. Reed, and P. Avouris, “Electrically excited infrared emission from InN nanowire transistors,” *Nano letters*, vol. 7, no. 8, pp. 2276–2280, 2007.

- [19] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, “Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers,” *Science*, vol. 292, no. 5523, pp. 1897–1899, 2001.
- [20] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber, “Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices,” *Nature*, vol. 409, no. 6816, pp. 66–69, 2001.
- [21] A. B. Greytak, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, and C. M. Lieber, “Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 21, pp. 4176–4178, 2004.
- [22] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, G. Sifer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, *et al.*, “InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit,” *Science*, vol. 339, no. 6123, pp. 1057–1060, 2013.
- [23] T. Cohen-Karni, B. P. Timko, L. E. Weiss, and C. M. Lieber, “Flexible electrical recording from cells using nanowire transistor arrays,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 18, pp. 7309–7313, 2009.
- [24] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011.
- [25] S. Adachi, *Properties of Aluminium Gallium Arsenide*. No. 7, IET, 1993.
- [26] J. Blakemore, “Semiconducting and other major properties of gallium arsenide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 10, pp. R123–R181, 1982.
- [27] L. Pavesi and M. Guzzi, “Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 10, 1994.
- [28] R. J. Tilley, *Crystals and crystal structures*. John Wiley & Sons, 2006.
- [29] “Wikimedia commons - sphalerite polyhedra.” https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sphalerite_polyhedra.png. Accessed: 2016-11-24.

- [30] A. De and C. E. Pryor, “Predicted Band Structures of III-V semiconductors in the Wurtzite Phase,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 15, p. 155210, 2010.
- [31] P. Kusch, *Band Gap and Symmetry of Wurtzite GaAs: A Resonant Raman Study*. PhD thesis, 2014.
- [32] “Wikimedia commons - wurtzite polyhedra.” https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png. Accessed: 2016-11-24.
- [33] P. Kusch, E. Grelich, C. Somaschini, E. Luna, M. Ramsteiner, L. Geelhaar, H. Riechert, and S. Reich, “Type-II band alignment of zinc-blende and wurtzite segments in GaAs nanowires: A combined photoluminescence and resonant Raman scattering study,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 4, p. 045310, 2014.
- [34] T. B. Hoang, A. Moses, H. Zhou, D. Dheeraj, B. Fimland, and H. Weman, “Observation of free exciton photoluminescence emission from single wurtzite GaAs nanowires,” *Applied physics letters*, vol. 94, no. 13, p. 133105, 2009.
- [35] H. Limborço, “Caracterização óptica e elétrica de filmes finos de GaAs dopados com Mg crescidos pela técnica de MBE,” Master’s thesis, Departamento de Física, ICEX, UFMG, 2013.
- [36] J. L. G. Arango, “Estudo da dinâmica de crescimento de nanofios autossustentados do grupo III-V sobre substratos GaAs(100) e GaAs(111)B a partir de técnicas correlatas a epitaxia por feixes moleculares,” Master’s thesis, Departamento de Física, ICEX, UFMG, 2008.
- [37] P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, and L. Samuelson, “Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires,” *Nature nanotechnology*, vol. 4, no. 1, pp. 50–55, 2009.
- [38] V. Dubrovskii and N. Sibirev, “Growth thermodynamics of nanowires and its application to polytypism of zinc blende III-V nanowires,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 3, p. 035414, 2008.

-
- [39] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [40] U. Jahn, J. Lähnemann, C. Pfüller, O. Brandt, S. Breuer, B. Jenichen, M. Rams-teiner, L. Geelhaar, and H. Riechert, “Luminescence of GaAs nanowires consisting of wurtzite and zinc-blende segments,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 4, p. 045323, 2012.
- [41] S. C. Zílio, *Óptica Moderna: Fundamentos e Aplicações*. Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- [42] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*. Courier Corporation, 2012.
- [43] Y.-R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1984.
- [44] A. Yariv, “Quantum Electronics, 3rd,” *Edn. (John Wiley & Sons, New York, 1988)*, vol. 389, 1989.
- [45] T. V. de Alencar Souza, *Espectroscopia de femtossegundos e propriedades ópticas não-lineares em nanomateriais bidimensionais*. PhD thesis.
- [46] V. Vedral, *Modern Foundations of Quantum Optics*. Imperial College Press, 2005.
- [47] C. B. Pinheiro, *Fragmentos de Cristalografia*. Departamento de Física, UFMG, 2012.
- [48] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*. INSPEC, University of Virginia, USA, 1999.
- [49] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press Oxford, 2009.
- [50] Z. Lu, W. Zhu, T. Lu, and W. Wang, “Does the FCC phase exist in the Fe BCC–HCP transition? A conclusion from first-principles studies,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 22, no. 2, p. 025007, 2014.

- [51] W. Liu, K. Wang, Z. Liu, G. Shen, and P. Lu, “Laterally emitted surface second harmonic generation in a single ZnTe nanowire,” *Nano letters*, vol. 13, no. 9, pp. 4224–4229, 2013.
- [52] R. Chen, S. Crankshaw, T. Tran, L. C. Chuang, M. Moewe, and C. Chang-Hasnain, “Second-harmonic generation from a single wurtzite GaAs nanoneedle,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 5, p. 051110, 2010.
- [53] E. K. Chang, E. L. Shirley, and Z. H. Levine, “Excitonic effects on optical second-harmonic polarizabilities of semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 3, p. 035205, 2001.
- [54] “Teoria Eletromagnética da Polarização da Luz.” http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/3955/3955_3.PDF. Accessed: 2016-02-16.
- [55] “Polarization.” <https://http://www.newport.com/Polarization/144921/1033/content.aspx>. Accessed: 2016-02-18.
- [56] E. Hecht and A. Zajac, *Optics*. 1974.
- [57] “Glan-Thomson Prism.” https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Glan%E2%80%93Thompson_prism&oldid=639906727. Accessed: 2016-02-15.

Apêndice A

Polarização Linear e Elementos Ópticos

A.1 Polarização Linear

Para uma onda eletromagnética que se propaga na direção z , por exemplo, podemos escrever o campo elétrico da seguinte maneira:

$$\vec{E}(z,t) = E_x(t)\hat{x} + E_y(t)\hat{y} \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{E}(z,t) = E_{x_0}[\cos(\omega t - kz + \phi_x)]\hat{x} + E_{y_0}[\cos(\omega t - kz + \phi_y)]\hat{y} \quad (\text{A.2})$$

onde, \hat{x} e \hat{y} são os vetores unitários nas direções x e y , \vec{k} é o vetor de onda da propagação, ω é a frequência angular de oscilação e ϕ_x , ϕ_y são as fases relativas de cada componente à origem do sistema de coordenadas. O que define qual é o tipo de polarização do campo \vec{E} é a razão entre suas amplitudes e as fases relativas. Quando não existe diferença de fase entre as oscilações das componentes x e y do campo elétrico, ou seja, $\phi_x - \phi_y = 0$ (ou um múltiplo de π), o campo elétrico aponta sempre na mesma direção. Dizemos assim, que a luz é linearmente polarizada e a direção de polarização da onda é a direção de oscilação do campo elétrico. A luz pode ser linearmente polarizada na direção y , quando a componente E_{x_0} do campo é sempre nula. Dessa maneira, a cada instante de

tempo, o módulo do campo elétrico varia harmonicamente, mas sua direção é sempre a do eixo y . Assim temos:

$$\vec{E}_x(t) = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{E}_y(t) = E_{y0}[\cos(\omega t - kz)]\hat{y}. \quad (\text{A.4})$$

Analogamente, temos o caso em que ela é dita ser linearmente polarizada na direção x , como mostrado nas figuras em A.1. Além disso, quando ambas as componentes e

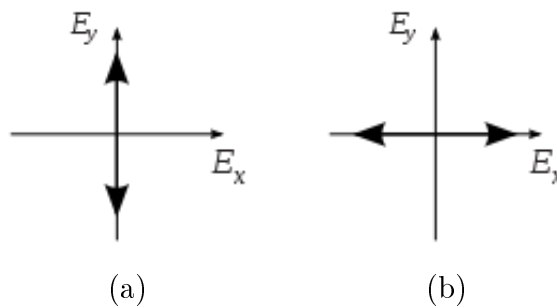


Figura A.1: Em **(a)** é a polarização linear na direção y e em **(b)** na direção x .

fases são não nulas, considerando $\phi_x = \phi_y = \phi$, o campo será expresso por:

$$\vec{E}(t) = E_{x0}[\cos(\omega t - kz + \phi)]\hat{x}, \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{E}(t) = E_{y0}[\cos(\omega t - kz + \phi)]\hat{y}. \quad (\text{A.6})$$

onde o campo elétrico se localiza no plano x - y , como mostrado na figura A.2.[54]

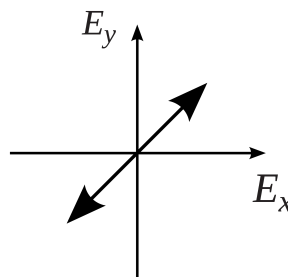


Figura A.2: Polarização linear.

A.2 Elementos Ópticos: Placa de meia onda e Prisma polarizador Glan-Thomson

Ao se propagar em um meio anisotrópico, independente do estado inicial de polarização, a direção de oscilação do campo elétrico pode ser decomposta em: ordinária, que é paralela à direção do eixo óptico e a extraordinária que é perpendicular à direção do eixo óptico. Essas componentes viajam com velocidades diferentes e possuem distintos índices de refração. Materiais que possuem essa característica são denominados birrefringentes. Essa propriedade é muito utilizada na engenharia de elementos ópticos, um exemplo disso são os retardadores e prismas polarizadores.

A.2.1 Placa de meia onda

Os retardadores são uma classe de elementos ópticos utilizados para alterar a polarização da onda incidente. Um exemplo, é a placa de meia onda que introduz uma diferença de fase relativa entre as ondas extraordinária e ordinária de π radianos. Supondo que o plano de oscilação de um feixe de entrada, de uma luz linear, faça um ângulo θ com o eixo rápido, ao emergir da placa existirá uma fase relativa entre as componentes de $\lambda_0/2$, o que resulta em uma rotação em 2θ em \vec{E} , como mostrado na figura A.3.

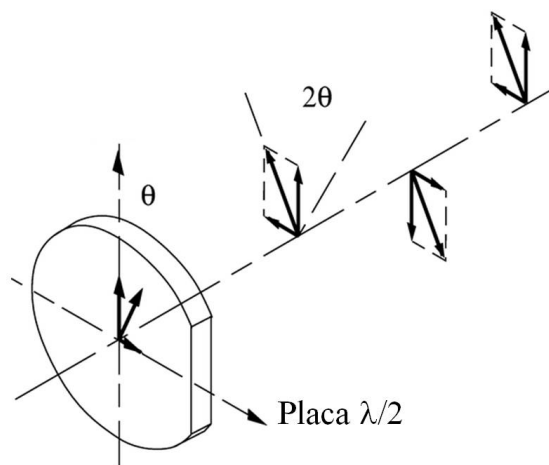


Figura A.3: Funcionamento de uma placa de meia onda [55].

Como as componentes ordinária e extraordinária continuam propagando através da

placa, sua fase relativa vai aumentando e, conseqüentemente, o estado de polarização da onda muda de um ponto ao próximo ponto na placa. Para que um retardador funcione como uma placa de meia onda, deve-se obedecer a seguinte relação, que leva em conta a espessura do material:

$$d(|n_o - n_e|) = (2m + 1) \frac{\lambda_0}{2} \quad (\text{A.7})$$

onde n_o e n_e são os índices de refração para os raios ordinário e extraordinários, respectivamente, λ_0 é o comprimento de onda do feixe incidente no vácuo e $m = 0, 1, 2, \dots$. Assim, $\Delta\varphi = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots$, pois:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} d(|n_o - n_e|) = \pi(2m + 1). \quad (\text{A.8})$$

A.2.2 Prisma polarizador Glan-Thomson

O prisma de Glan-Thompson é um tipo de prisma óptico polarizador semelhante ao prisma de Nicol ¹¹. Consiste de dois prismas triangulares retos de calcita unidos na hipotenusa. Os ângulos dos cristais são paralelos entre si e perpendiculares ao plano de reflexão. A luz incidente se divide em dois feixes que experimentam índices de refração diferentes, birrefringência. O raio ordinário sofre reflexão interna total e o raio extraordinário é totalmente transmitido, sendo assim, considerado um divisor de feixes de polarização, como mostrado na figura A.4.[57]

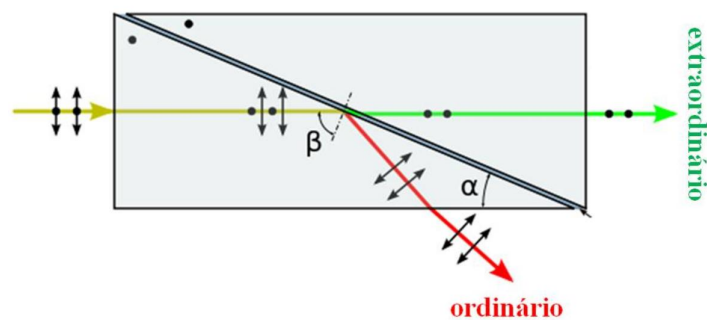


Figura A.4: Funcionamento de uma prisma polarizador Glan-Thomson [57].

¹¹Mais informações na seção 8.4.3 da referência [56].

Apêndice B

Linear and Nonlinear Optical

Properties of Single GaAs Nanowires

with Polytypism

Linear and Nonlinear Optical Properties of Single GaAs Nanowires with Polytypism

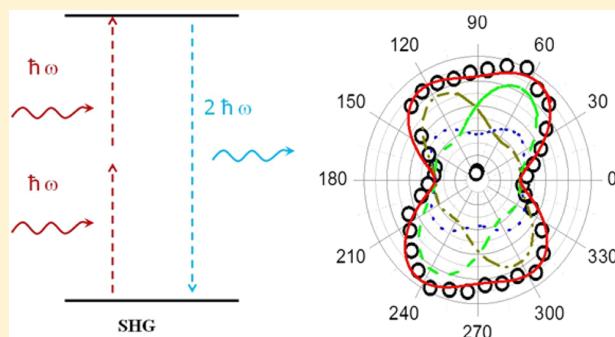
A. C. S. Pimenta,[†] D. C. Teles Ferreira,[†] D. B. Roa,[‡] M. V. B. Moreira,[‡] A. G. de Oliveira,[‡] J. C. González,[‡] M. De Giorgi,[§] D. Sanvitto,[§] and F. M. Matinaga^{*,†}

[†]Photonic Lab., Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Brazil

[‡]Molecular Beam Epitaxy lab., Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Brazil

[§]CNR Nanotec—Istituto di Nanotecnologia, via Monteroni 73100, Lecce, Italy

ABSTRACT: We report the linear and nonlinear optical properties of single GaAs nanowires with polytypism effect. Electron transmission microscopy experiments show that the nanowires contain wurtzite segments as well as zinc blende segments with two different crystallographic orientations. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of single nanowires shows ultrafast radiative recombination lifetimes in the range of 20–70 ps as a consequence of the charge scattering in the type-II band alignment between WZ and ZB segments and/or by the high surface area of the nanowires. Polarization resolved second harmonic generation in the nanowires found to be highly sensitive to the crystallography of the nanowires. All three crystal axes orientations of the nanowires were determined. Furthermore, the volume fraction of the ZB segments oriented in the $[0-11]$ and in the $[01-1]$ directions was precisely determined for the first time by optical measurement besides the TEM technique.



INTRODUCTION

Polytypism is commonly observed as coexisting segments of zinc blende (ZB) and wurtzite (WZ) phases in III–V nanowires (NWs), although typically only the ZB phase is observed in bulk GaAs epitaxial layers.^{1,2} The ZB–WZ polytypism has shown to strongly modify the electronic and optical properties of III–V NWs.^{3–5} Although a lot of effort has been dedicated to study the linear^{6–9} and nonlinear^{10,11} optical properties of III–V NWs, the photoluminescence (PL) dynamics need additional clarifications. At room temperature, the carrier recombination is governed by nonradiative decay process,¹² which indicate a direct consequence of the high surface/volume relationship in these NWs. Such a fast decay comes in opposition to the quantum well wires (QWR) decay time on the order of 310 ps.^{13,14} These issues have motivated many groups to work on the engineering of the WZ and ZB phases and on the control of nonradiative process on the surface of the NWs, as in the work in core–shell passivated NWs.^{12,15} These linear and nonlinear optical properties are deterministic factors for the application of semiconductor NWs in optoelectronics.^{16,17}

In addition to the polytypic segments, ZB segments can also rotate around the growth axis of the NWs creating two different ZB plates that are well characterized by TEM measurements, however such twinning is not yet observed in linear and nonlinear optical process broadly applied to study single

semiconductor NWs (SNW) over the past decade.^{10,11,18,19}

Besides the application on higher energy coherent light generation, SHG have the advantage of optically test structural properties of single nanostructures, like its crystallographic orientation,^{11,19} due to the high sensitivity to the excitation intensity as well as to the emission light polarization angle properties of the SNWs.

GaAs ZB structure with $\bar{4}3m$ symmetry is one of the highest possible asymmetric semiconductor crystals with the nonlinear d_{14} susceptibility coefficient ($d_{14} = 8 \times 10^{-22}$ MKS).²⁰ On the past decade, GaAs NW have been studied by experimental^{11,18,19,21,22} as well as by the theory¹⁰ groups, however there is still many controversial results around nonlinear coefficient dependence with the band structures^{10,23} as well as the linear optical crystal energy gap^{4,5} and also on the energy relation between the ZB and WZ phases presented in SNWs.⁷

In this work we show experimental results for time-resolved photoluminescence (TRPL) and SHG for GaAs single nanowires grown by molecular beam epitaxy (MBE), containing ZB and WZ phases. Very fast PL excitonic decay time (20 to 70 ps) followed by a slow (~ 250 ps) PL decay were observed. Such results, to our knowledge, are almost an order

Received: May 3, 2016

Revised: July 1, 2016

Published: July 1, 2016

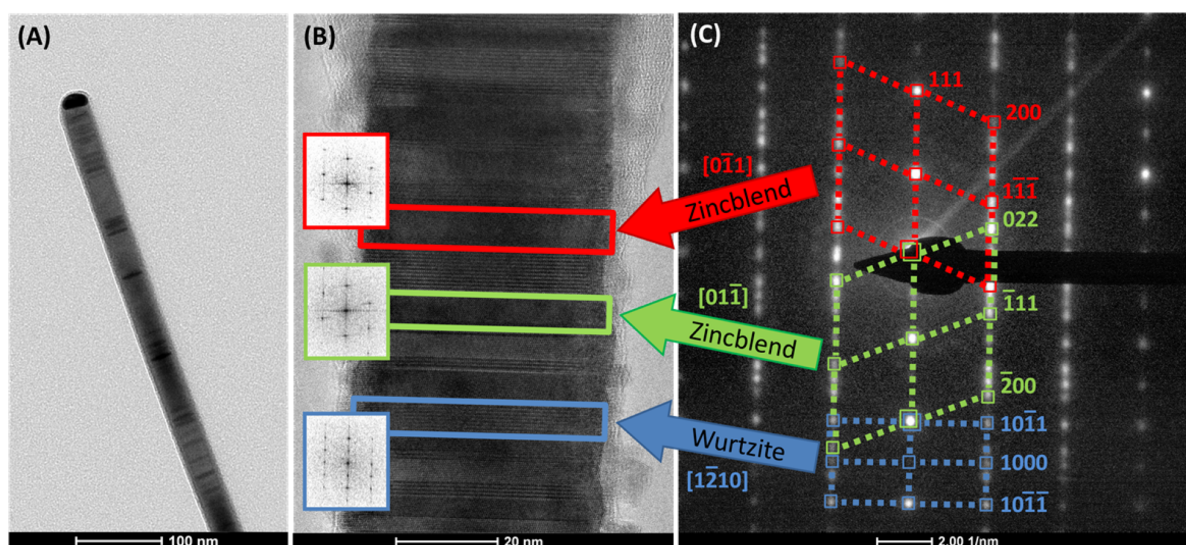


Figure 1. (a) TEM image of a GaAs NW. (b) HRTEM image of the NW. (c) SAED pattern.

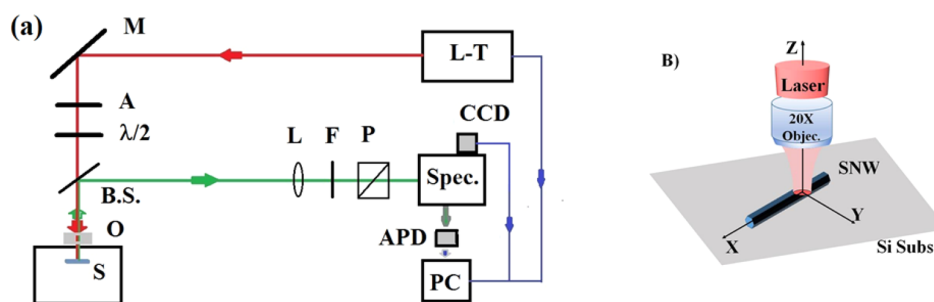


Figure 2. (a) Optical spectroscopy setup used for TRPL and SHG experiments with the sample (S), objective lens (O), beam splitter (B.S.), lens (L), filter (F), prism polarizer (P), half wave plate ($\lambda/2$), attenuator (A), mirrors (M), Ti:Sapphire laser (L-T), cryostat (C), computer (PC), avalanche photodiode (APD) and spectrometer (Spec.) with components (CCD). (b) NW grows (“c” orientation aligned to “x” coordinate, used as reference to the laser excitation angle.

smaller than the reported results at 4 K. The SHG blue (~ 415 nm) emission dependence with the excitation polarization angle in relation to the crystal axis “c”, shows clearly the crystallography of SNW by identifying the presence of WZ phase and ZB phase segments with two distinct crystallographic orientations. These results are in excellent agreement with high resolution transmission electron measurements (HRTEM) of the SNWs,²⁴ and this correlation of the SHG with ZB orientation twinning never has been reported.

EXPERIMENTAL SECTION

Free standing GaAs NWs were grown by the Au assisted vapor–liquid–solid (VLS) mechanism on Si (111) substrates by MBE in a Riber 2300 R&D system. The growth was performed at 500 °C during 90 min, with an As_4 BEP of 3.4×10^{-5} Torr, a Ga BEP of 7.2×10^{-7} Torr and at a nominal growth rate of 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Prior to the deposition, a fraction of the surface of the substrate was drop coated with Au colloidal nanoparticles (average diameter of (5 ± 1) nm) which promoted the growth of NWs of around tenths of a nanometer thick and several micrometers in lengths as described somewhere.²⁵ To study a SNW, the grown sample was mechanically wiped onto a clean Si flat substrate to facilitate optical characterization.

The crystalline structure of the NWs was investigated by transmission electron microscopy (TEM) by using a *Tecnai G2–20 SuperTwin FEI* high resolution electron microscope. Figure 1a shows a TEM image of a 40 nm thick GaAs NW. A high resolution TEM (HRTEM) image and corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern of the NW are shown in parts b and c of Figure 1, respectively. This diffraction pattern is actually a composition of three different patterns corresponding to ZB segments with zone axes $[0-11]$, WZ segments with zone axis $[1-210]$ and ZB segments with zone axis $[01-1]$. Therefore, not only alternated ZB/WZ regions exist in the GaAs NWs, but there is also ZB segments rotated with respect to each other. By correlating the SAED patterns of Figure 1c with the fast Fourier transform (FFT) of the region of interest in the HRTEM image (inserts of Figure 1b), it is possible to identify the structure and orientation of any segment along the NW.

A silicon substrate with several transferred GaAs NWs was mounted in a closed He gas flow cryostat and cooled down to 4 K. PL experiments were performed by using a micro-photoluminescence ($\mu\text{-PL}$) setup coupled to a Jobin Yvon spectrometer (IHR-320) with a Hamamatsu EM-CCD. A 100 \times objective lens were used to focus/collect the laser/emitted light.

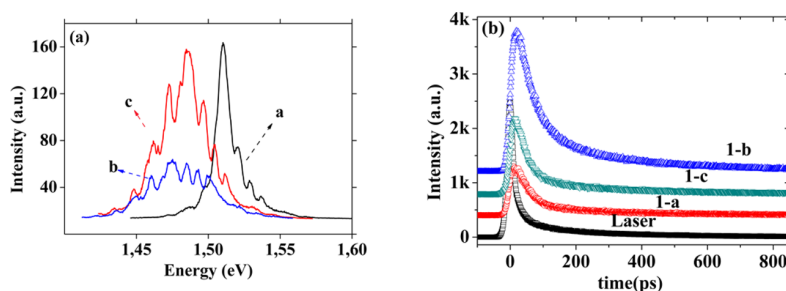


Figure 3. (a) PL spectra taken at three different positions (a, b and c) of SNW 1. (b) TRPL decay curves acquired at the PL peak energy and positions a, b and c of SNW 1. The laser pulse response curve is also shown for comparison purposes.

The sample was nonresonantly excited by a 100 fs Ti:sapphire laser tuned at 720 nm. In order to measure the temporal dynamic of a selected spectrum, the laser was synchronized with a Si avalanche photodiode (APD) (Figure 2) coupled on the output of the same spectrometer with a time resolution of 23 ps limited by system response.

For the SHG experiments, a similar μ -PL setup was used. A pulsed Ti:sapphire laser (FWHM = 50 fs) at 830 nm was defocused to a spot larger than 5 μ m, in order to avoid SNW heating, with a 20 \times –0.4 NA objective lens. The backscattered laser light from the SNW was filtered and the violet (415 nm) SHG emission was collected by the same objective lens and dispersed with the 300 1/mm grating of a spectrometer equipped with a liquid nitrogen cooled silicon charge coupled detector (CCD). The SNW was kept at room temperature, always remaining in a horizontal plane.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3a shows the measured PL spectra at 4K. We measured three different positions (a: left, b: medium and c: right) of SNW 1, with energy peaks from 1.48 to 1.52 eV (see values also SNW 2 position a:left and b:right in Table 1). Some peak

Table 1. PL and TRPL Data for Two Single GaAs NW

position	SNW 1			SNW 2	
	a	b	c	a	b
τ_1 (ps)	27	36	21	73	46
τ_2 (ps)	280	205	256	298	329
E_p (eV)	1.51	1.48	1.48	1.52	1.51
FWHM (meV)	16	39	53	16	17

energy values are below the ZB energy gap (E_g^{ZB}) and WZ energy gap (E_g^{WZ}), in agreement with the reported type II band alignment^{4,5,7} between the ZB and WZ segments in the NWs. The periodic oscillations observed in the PL peaks are artifacts due to the Etalon effect, which is a characteristic issue of back-illuminated CCD camera.²⁶

Figure 3(b) shows the time decay curve measured at the PL energy peak of the SNW 1, as well as the pulse response curve of the laser. All SNW PL decay curves show a double exponential decay which can be fitted by using the equation

$$I_{\text{PL}}(t) = A \times \exp(-t/\tau_1) + B \times \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

where A and B are constants and $\tau_{1,2}$ are the characteristics PL decay times.

Table 1 summarizes the values of τ_1 , τ_2 obtained by fitting eq 1 to the TRPL decay curve of the NWs after a deconvolution with the laser response curve and the peak energy (E_p) and full

width at half-maximum (FWHM) of the PL emission for each position of both NWs.

Those results represent a recombination decay time and the PL peak energy for two GaAs SNWs, showing the PL emitted by a NW piece smaller than a micrometer of length (spot size of the laser across the objective lens). The very fast luminescence decay ($\tau_1 = 21$ –73 ps) followed by the usual longer time decay ($\tau_2 > 200$ ps), this second longer decay behavior are observed in mesa stripe type nanowires,¹³ and in core–shell type GaAs nanowires.¹⁵ In our NWs, characterized by a ZB/WZ phase polytypism, the existence of regions with μ -PL peak energy smaller than ZB/WZ energy gap ($E_{\text{ZB}}/E_{\text{WZ}}$) along the NWs (see Table 1) comes in agreement with the recombination process presented in type II band alignment^{4,5,7} as illustrated in Figure 4.

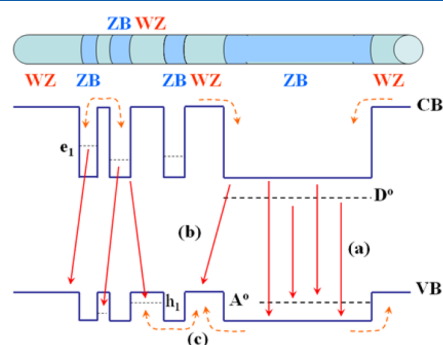


Figure 4. Band alignment model for a WZ/ZB polytypic GaAs NW, showing the direct (a) and indirect (b) transitions, as well as the carrier scattering routes (c) that generate different recombination channels.

The excited carriers in such band alignment spread very quickly in many channels (Figure 4, route c by ballistic transfer (<0.1 ps)¹³ and the trapped carrier along the channels explain the PL spectrum in the range of 1.48–1.52 eV (transitions a and b in Figure 4). This carrier spreading can be understood mainly in terms of absorption of the excitation light by the ZB segments and a ultrafast scattering of those charge carrier along the wire; i.e., there is not a single, but many possible decay channels, resulting in a quasi-continuum energy line broadening (16–53 meV) for the excited energy band due to the width differences between WZ and ZB segments along the NW.⁶ Such exciton spreading with acoustic phonons is much more efficient in these crystal-phase disks than in structures like (Al,Ga)As/GaAs quantum wells.⁶

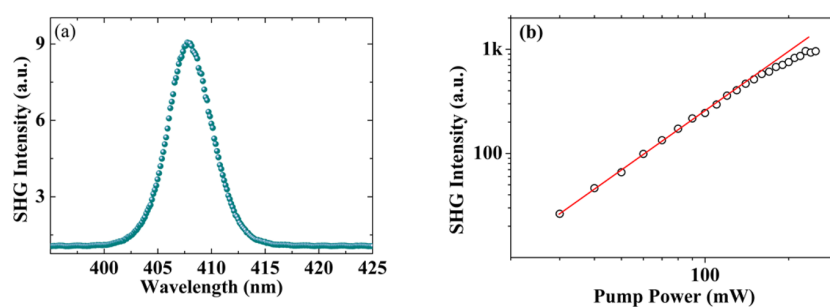


Figure 5. (a) SHG light spectra generated by a SNW and (b) nonlinear SHG intensity and laser power relation, the linear solid line representing the data fitting with a slope close to 2 at low pump power.

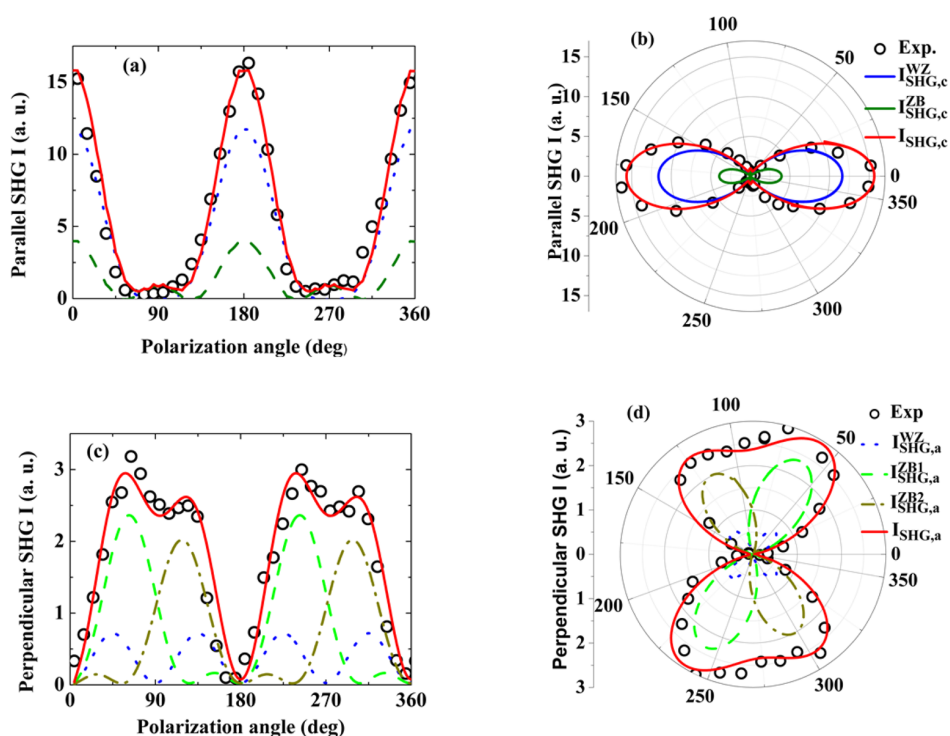


Figure 6. SHG intensity as a function of the pump light linear polarization angle for the parallel (a, b) and perpendicular (c, d) polarization emission in relation to the NW crystal axis “c”, with the fitting data in a red solid line. The b and d plots show the respective SHG emission in a polar view.

On the other side, the fast exciton scattering determines the exciton coherence volume, which acts directly on the exciton recombination time,^{6,27} moreover, the multiple segments act like multiple quantum well structures, enhancing the exciton longitudinal-transversal splitting.²⁸ Such dynamic would result in an ultrafast radiative recombination time (τ_r) in the range of 21–73 ps observed for our GaAs single NWs.

In spite of rough comparative data of different structural and growing process, our measured values are almost an order smaller than the excitonic recombination time observed on GaAs QWR studied previously^{7,13} as well as quantum well structures.²⁷ Furthermore, the lowest activation energy for nonradiative recombination channels in our NWs is 1.1 meV,²⁵ which would be activated at temperature above 13.5 K, so the present PL results would come mainly from radiative recombination decay process. Therefore, we conclude that the differences in peak energy and recombination time are a result of the polytypic distributions of the WZ and ZB phases at each corresponding measured region of the SNW.

Figure 5a) shows the SHG spectrum of a SNW, with a Gaussian shape and a bandwidth of $\Delta_{FWHM} \sim 5$ nm smaller than the excitation pulse laser $\Delta_{FWHM} \sim 12$ at 815 nm. Figure 5b) shows the intensity of the SHG spectrum as a function of the power of the excitation laser. A slope of ~ 2 was obtained for low pump power, while a saturation of the curve due to sample heating can be observed at high pump power.

The SHG integrated spectrum data as a function of the pump light polarization angle θ (see Figure 2) is shown in Figure 6. A Glan Thompson prism polarizer in the entrance path of the spectrometer guarantee that we measured only the SHG polarization emission component parallel to the SNW growth “c” axis (Figure 6a) and after rotating the prism, the perpendicular “y” axis component were measured (Figure 6c).

Since a large laser spot size was used, the measured SHG intensity comes from a large quantity of both ZB and WZ segments along the SNW. The total SHG emission can be considered as a sum of all contributions from WZ and ZB segments. However, the ZB segments present contributions

from two segments with rotated axis observed in the TEM images. Therefore, the emission polarized parallel to the “c” axis of the SNW for the WZ segments is proportional to¹⁹

$$I_{\text{SHG,c}}^{\text{WZ}} \propto I_{\text{L}}^2 \times [\cos(\theta)^4 \times \chi_{33}^{(2)2} + \sin(\theta)^4 \times \chi_{31}^{(2)2}] \quad (2)$$

where I_{L} is the laser intensity and $\chi_{33}^{(2)}$ and $\chi_{31}^{(2)}$ are second order nonlinear elements of the 6 nm WZ optical susceptibility tensor.

The emission polarized parallel to the “c” axis of the SNW for the ZB segments is proportional to^{16,18}

$$I_{\text{SHG,c}}^{\text{ZB}} \propto I_{\text{L}}^2 \times \chi_{14}^{(2)2} \times [\cos(\theta)^2 - 0.5 \times \sin(\theta)^2]^2 \quad (3)$$

where $\chi_{14}^{(2)}$ is the second order nonlinear elements of ZB optical susceptibility tensor.

The perpendicular emission, parallel to the “y” axis, for the WZ segments is proportional to²¹

$$I_{\text{SHG,a}}^{\text{WZ}} \propto I_{\text{L}}^2 \times \chi_{15}^{(2)2} \times \sin(\theta)^2 \times \cos(\theta)^2 \quad (4)$$

where $\chi_{15}^{(2)}$ is a second order nonlinear elements of the 6 nm WZ optical susceptibility tensor.

The perpendicular emission, parallel to the “y” axis, for the ZB segments is proportional to^{16,18}

$$I_{\text{SHG,a}}^{\text{ZB}} \propto I_{\text{L}}^2 \times \chi_{14}^{(2)2} \times \{f \times [\sin(\theta) \times \cos(\theta) - t_1 \times \sin(\theta)^2]^2 + (1 - f) \times [\sin(\theta) \times \cos(\theta) - t_2 \sin(\theta)^2]^2\} \quad (5)$$

where t_i ($i = 1, 2$) is a laser incidence direction factor that takes the values of -0.707 for incidence along $[0-11]$ and 0.707 for incidence along $[01-1]$ and f is the fraction of the volume of material in the ZB segments with one particular orientation (corresponding to $i = 1$ or 2) with respect to the total material volume of ZB material in the illuminated region of the SNW under study.

Figure 6b) shows the fitting of the angle resolved “c” axis component of the SHG intensity with the sum of eq 2 and eq 3. The individual WZ (eq 2, dotted curve) and ZB (eq 3, dashed curve) contributions are also plotted for comparison purposes.

The values of the second order nonlinear elements of the optical susceptibility tensors cannot be extracted from our relative intensity measurements. However, we have obtained $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)} = 10.5$, that is approximately two times larger than the values reported for WZ GaAs nanoneedles²¹ which could be an indication of larger surface or/and interface effects in our polytype SNW.

The fitting of the angle resolved “y” axis component of the SHG intensity with the sum of eq 4 and eq 5 are shown in Figure 6, parts c and d. The individual WZ (eq 4, dotted curve) and the two ZB (eq 5, dashed and dot-dashed curves) contributions are also plotted for comparison purpose. The values obtained for $t_1 = -0.69$ and $t_2 = 0.68$ are in very good agreement with the TEM observations of rotation of the two ZB segments. The obtained value of $f = 0.53$ shows that the ZB segments are approximately equally distributed between the two crystallographic orientations observed in the TEM analysis. This result also shows that SHG is very sensitive to the crystallographic orientation of the NWs.

CONCLUSION

In summary, we report the strong influence of polytypism in the linear and nonlinear optical properties of SNWs. PL spectroscopy of SNW at 4K shows that the PL emission is dominated by indirect optical transitions due to the type-II band alignment of WZ and ZB segments along the SNW. This peculiarity is also responsible for enhancing the exciton longitudinal-transversal splitting, resulting in an ultrafast radiative recombination time (τ_r) in the range of 21 to 73 ps in the NWs. That supposition is supported by the NW polytypic structure with a periodicity of $\sim 3-4$ nm revealed by TEM measurements.

Because of the GaAs lacks of inversion symmetry, higher-order multipole processes like electric quadrupole are much weaker than the dipole allowed process. Also, the SHG coherence lengths ($\sim 2.7 \mu\text{m}$) are larger than those dipoles, so the SNWs can be regarded as electrical dipoles that oscillate at the SHG frequency.²⁹

Furthermore, the SNW size/optical mode small ratio contributes to a high efficiency of the SHG around blue light (400 nm) spectrum besides its high absorption rate. The polarization resolved SHG responses, analyzed along the “x” and “y” axis of the SNW, were interpreted as a superposition of the contribution from WZ segments as well as from ZB with two different crystallographic orientations. On the basis of the SHG method, all three crystal axes orientations of the GaAs SNW were precisely determined. Furthermore, the volume fraction of the ZB segments oriented in the $[0-11]$ and in the $[01-1]$ directions was precisely determined too. To the best of our knowledge, this analysis of the contribution of different crystallographic phases and orientations present in a SNW was done by the first time. Furthermore, it provides a simple and nondestructive all-optical method for crystallographic studies of single nanostructures.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*(F.M.M.) Telephone: 55 3134095681. E-mail: matinaga@fisica.ufmg.br.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Fapemig, CNPq, CAPES, and to the ERC project POLAFLOW (Grant 308136) and the authors also thank Prof. L. A. Cury for helping on the TRPL data treatment and Prof. L. Malard for insightful discussions.

REFERENCES

- (1) Adachi, S. *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconductor and Superlattice Properties*; World Scientific: Singapore, 1994.
- (2) Spirkoska, D.; Arbiol, J.; Gustafsson, A.; Conesa-Boj, S.; Glas, F.; Zardo, L.; Heigoldt, M.; Gass, M. H.; Bleloch, A. L.; Estrade, S.; et al. A. Structural and Optical Properties of High Quality Zinc-Blende/Wurtzite GaAs Nanowire Heterostructures. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, 245325.
- (3) Corfdir, P.; Van Hattem, B.; Uccelli, E.; Fontcuberta i Morral, A.; Phillips, R. T. Charge Carrier Generation, Relaxation, and Recombination in Polytypic GaAs Nanowires Studied by Photoluminescence Excitation Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 133109.
- (4) Falcão, B. P.; Leitão, J. P.; Correia, M. R.; Leitão, M. F.; Soares, M. R.; Moreira, M. V. B.; de Oliveira, A. G.; Matinaga, F. M.; González, J. C. New Insights into the Temperature-Dependent

- Photoluminescence of Mg-doped GaAs Nanowires and Epilayers. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7104–7110.
- (5) Kusch, P.; Grelich, E.; Somaschini, C.; Luna, E.; Ramsteiner, M.; Geelhaar, L.; Riechert, H.; Reich, S. Type-II Band Alignment of Zinc-Blende and Wurtzite Segments in GaAs Nanowires: A Combined Photoluminescence and Resonant Raman Scattering Study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 045310.
- (6) Graham, A. M.; Corfdir, P.; Heiss, M.; Conesa-Boj, S.; Uccelli, E.; Fontcuberta i Morral, A.; Phillips, R. T. Exciton Localization Mechanisms in Wurtzite/Zinc-Blende GaAs Nanowires. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 125304.
- (7) Jahn, U.; Lahnmann, J.; Pfüller, C.; Brandt, O.; Breuer, S.; Jenichen, B.; Ramsteiner, M.; Geelhaar, L.; Riechert, H. Luminescence of GaAs Nanowires Consisting of Wurtzite and Zinc-Blende Segments. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 045323.
- (8) Chang, C. C.; Chi, C. Y.; Yao, M.; Huang, N.; Chen, C. C.; Theiss, J.; Bushmaker, A. W.; LaLumondiere, S.; Yeh, T. W.; Povinelli, M. L.; Zhou, C.; Dapkus, P. D.; Cronin, S. B. Electrical and Optical Characterization of Surface Passivation in GaAs Nanowires. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4484–4489.
- (9) Lopez-Richard, V.; González, J. C.; Matinaga, F. M.; Trallero-Giner, C.; Ribeiro, E.; Sousa Dias, M. R.; Villegas-Lelovsky, L.; Marques, G. E. Markovian and Non-Markovian Light-Emission Channels in Strained Quantum Wires. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3129–3136.
- (10) Bergfeld, S.; Daum, W. Second-Harmonic Generation in GaAs: Experiment Versus Theoretical Predictions of χ_{xyz}^2 . *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 036801.
- (11) Long, J. P.; Simpkins, B. S.; Rowenhorst, D. J.; Pehrsson, P. E. Far-Field Imaging Second-Harmonic GaN Nanowires. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 831–836.
- (12) Chen, S. L.; Filippov, S.; Ishikawa, F.; Chen, W. M.; Buyanova, I. A. Origin of Radiative Recombination and Manifestations of Localization Effects in GaAs/GaNAs Core/Shell Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 253106.
- (13) Christen, J.; Grundmann, M.; Kapon, E.; Colas, E.; Hwang, D. M.; Bimberg, D. Ultrafast Carrier Capture and Long Recombination Lifetimes in GaAs Quantum Wires Grown on Nonplanar Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 67.
- (14) Alderighi, D.; Zamfirescu, M.; Vinattieri, A.; Gurioli, M.; Sanguinetti, S.; Povolotskyi, M.; Gleize, J.; Di Carlo, A.; Lugli, P.; Nötzel, R. Dynamical Nonlinearity in Strained InGaAs 0.311A Sidewall Quantum Wires. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 786.
- (15) Perera, S.; Fickenscher, M. A.; Jackson, H. E.; Smith, L. M.; Yarrison-Rice, J. M.; Joyce, H. J.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C.; Zhang, X.; Zou, J. Nearly Intrinsic Exciton Lifetimes in Single Twin-Free GaAs/AlGaAs Core-Shell Nanowire Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 053110.
- (16) Hu, H.; Wang, K.; Long, H.; Liu, W.; Wang, B.; Lu, P. Precise Determination of the Crystallographic Orientations in Single ZnS Nanowires by Second-Harmonic Generation Microscopy. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3351–3357.
- (17) Saxena, D.; Mokkapat, S.; Parkinson, P.; Jiang, N.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C. Optically Pumped Room-Temperature GaAs Nanowire Lasers. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 963–968.
- (18) Liu, W.; Wang, K.; Liu, Z.; Shen, G.; Lu, P. Laterally Emitted Surface Second Harmonic Generation in a Single ZnTe Nanowire. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4224–4229.
- (19) Grange, R.; Brönstrup, G.; Kiometzis, M.; Sergeyev, A.; Richter, J.; Leiterer, C.; Fritzsche, W.; Gutsche, C.; Lysov, A.; Prost, W.; et al. Far-Field Imaging for Direct Visualization of Light Interferences in GaAs Nanowires. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5412–5417.
- (20) Yariv, A. *Quantum Electronics*, 2nd ed.; California Institute of Technology and John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1975.
- (21) Chen, R.; Crankshaw, S.; Tran, T.; Chuang, L. C.; Moewe, M.; Chang-Hasnain, C. Second-Harmonic Generation from a Single Wurtzite GaAs Nanoneedle. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 051110.
- (22) Duchesne, D.; Rutkowska, K. A.; Volatier, M.; Légaré, F.; Delprat, S.; Chaker, M.; Modotto, D.; Locatelli, A.; De Angelis, C.; Sorel, M.; et al. Second Harmonic Generation in AlGaAs Photonic Wires Using Low Power Continuous Wave Light. *Opt. Express* **2011**, *19*, 12408–12417.
- (23) Leitsmann, R.; Schmidt, W. G.; Hahn, P. H.; Bechstedt, F. Second-Harmonic Polarizability Including Electron-Hole Attraction from Band-Structure Theory. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 195209.
- (24) Chang, E. K.; Shirley, E. L.; Levine, Z. H. Excitonic Effects on Optical Second-Harmonic Polarizabilities of Semiconductors. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *65*, 035205.
- (25) Falcão, B. P.; Leitão, J. P.; Correia, M. R.; Soares, M. R.; Morales, F. M.; Manuel, J. M.; Garcia, R.; Gustafsson, A.; Moreira, M. V. B.; de Oliveira, A. G.; et al. Structural and Optical Characterization of Mg-Doped GaAs Nanowires Grown on GaAs and Si Substrates. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 183508.
- (26) Hernandez, G. *Fabry-Pérot Interferometers*, Cambridge Studies in Modern Optics; Cambridge University Press: 1986.
- (27) Feldmann, J.; Peter, G.; Gobel, E. O.; Dawson, P.; Moore, K.; Foxon, C.; Elliott, R. J. Linewidth Dependence of Radiative Exciton Lifetimes in Quantum Wells. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 2337–2340.
- (28) Nakayama, M. Theory of the Excitonic Polariton of the Quantum well. *Solid State Commun.* **1985**, *55*, 1053–1056.
- (29) Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1962.