

Estudo da dinâmica de crescimento de nanofios autosustentados do grupo III-V sobre substratos GaAs(100) e GaAs(111)B a partir de técnicas correlatas a epitaxia por feixes moleculares.



JOSE LUIS GONZALEZ ARANGO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Belo Horizonte
2008

**Estudo da dinâmica de crescimento de nanofios autosustentados do grupo
III-V sobre substratos GaAs(100) e GaAs(111)B a partir de técnicas
correlatas a epitaxia por feixes moleculares.**

JOSE LUIS GONZALEZ ARANGO

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA

Orientador
Professor Dr. Juan Carlos González Péres
Co-Orientador
Professor Dr. Marcus Vinicius Baeta Moreira

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Belo Horizonte
2008

Al Amparo de mi madre, padre y hermanos.

Ellos me labraron un camino fácil.

Gracias.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus sinceros agradecimientos a:

Profesor Juan Carlos González que me ofreció la oportunidad de conocer el mundo nanoscópico.

A mi padre, madre y hermanos que han forjado especialmente para mi un camino de adoquines labrados con sueños.

A mi angel Jhojana que siempre ha definido la geometría de mi espacio-tiempo y a todos los amigos que han viajado siempre dentro de mi cono de luz.

A lo térreo y lo divino, la razón y la irreflexión, la felicidad y la angustia que hacen soportable la insoportable levedad del ser.

Al Professor Marcus Vinicius Baeta, Rodrigo Ribeiro de Andrade, integrantes y ex-integrantes del grupo de epitaxia por hazes moleculares de la UFMG quienes han sido, son y serán los bloques constituyentes de arquitecturas científicas mas complejas.

A las agencias de desarrollo científico CNPq, CAPES y FAPEMIG por entender que el conocimiento es la mayor riqueza cultural de un pueblo.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	IV
Abstract	VIII
Resumo	IX
INTRODUÇÃO	x
1. Crescimento de nanofios auto-sustentados	1
1.1. Introdução	1
1.2. Descrição dos equipamentos e condições de crescimento	3
1.2.1. Sistema de MBE	3
1.2.2. Dinâmica na superfície de substratos semicondutores durante o crescimento por SSMBE	5
1.2.3. Sistema de CBE	6
1.2.4. Dinâmica na superfície de substratos semicondutores durante o crescimento CBE	6
1.3. Crescimento de nanofios por CBE e MBE	8

1.3.1.	Crescimento de nanofios de InP por CBE	8
1.3.2.	Crescimento de nanofios de InAs por MBE	10
2.	Caracterizações morfológica, estrutural e química dos nanofios	12
2.1.	Técnicas de caracterização	12
2.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura	13
2.1.2.	Microscopia eletrônica de transmissão	15
2.1.3.	Espectroscopia de raios-X dispersiva em energia	15
2.1.4.	Difração de raios-X	16
2.2.	Nanofios de InP crescido por CBE: morfologia, estrutura cristalina e composição química.	20
2.3.	Nanofios de InAs crescido por SS-MBE: morfologia, estrutura cristalina e composição química.	23
3.	Modelo clássico de crescimento de nanofios autosustentados: Vapor-Líquido-Sólido (VLS)	28
3.1.	Introdução	28
3.2.	Modelo Vapor-Líquido-Sólido de Wagner, Ellis e Givargizov	29
3.3.	Discussão caso NWs InP	34
4.	Modelo Vapor-Líquido-Sólido induzida por difusão (VLS-ID)	39
4.1.	Introdução	39

4.2. Aspectos gerais do modelo VLS-ID	40
4.3. Discussão para o caso de nanofios de InAs crescidos por SS-MBE	44
5. Conclusões	49
BIBLIOGRAFIA	50

LISTA DE FIGURAS

1.	Densidade eletrônica de estados em sistemas quânticos com diferentes dimensionalidades: 3D, 2D, 1D e 0D.	XI
1.1.	Foto do Sistema MBE <i>RIBER 2300 R&D</i> da UFMG	3
1.2.	Esquema mostrando os principais componentes de um sistema de MBE.	4
1.3.	Principais processos na superfície do substrato: (a) deposição (b) difusão (c) nucleação na superfície (d) ligação.	6
1.4.	Esquema do sistema CBE da Universidade Estadual de Campinas usado no crescimento de nanofios de InP.	7
1.5.	Principais processos químicos na superfície do substrato no CBE.	8
1.6.	Imagem de microscopia de força atômica da superfície de um substrato de GaAs (100) recoberto com nanopartículas de Au de 20 nm. O campo de visão corresponde a uma área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$	9
1.7.	Imagem <i>SEM</i> de nanofios de InP crescidos pela técnica CBE.	9
1.8.	Imagem <i>SEM</i> de nanofios de InAs crescidos pela técnica MBE.	11
2.1.	Diferentes sinais criados a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra	13

2.2. Representa-se: (a) O volume de interação e as regiões de onde se detectam os elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e raios-X. (b) A distribuição espacial dos elétrons secundários.	14
2.3. Processo de emissão de raios-X característicos devido à relaxação energética das capas internas do átomo ionizadas pelo feixe de elétrons incidentes.	16
2.4. Dedução da lei de Bragg. As ondas interferem construtivamente quando a diferença de caminhos ópticos difere num múltiplo do comprimento de onda.	17
2.5. Geometria utilizada para difração de raios-X coplanar.	18
2.6. Geometria de difração por incidência rasante (<i>GID</i>).	19
2.7. Imagem de <i>SEM</i> de NWs de InP crescidos sobre um substrato de GaAs (100).	20
2.8. Gráfico da correlação entre comprimento médio e diâmetro para nanofios de InP crescidos sobre um substrato de GaAs (100) por CBE.	21
2.9. (a) Imagem <i>TEM</i> de um nanofio de InP. (b) Padrão de difração de elétrons do nanofio.	22
2.10. Imagem de <i>HRTEM</i> do topo do nanofio de InP.	22
2.11. Espectro <i>EDS</i> do nanofio de InP.	23
2.12. Imagem <i>SEM</i> de nanofios auto-sustentados de InAs orientados verticalmente. A figura <i>SEM</i> complementar mostra a face superior (111) _B de um NW composto por seis facetas verticais $\{\bar{1}10\}$	24
2.13. Difratomogramas $\theta - 2\theta$ correspondente às reflexões $(2\bar{2}0)$, $(\bar{2}4\bar{2})$ e $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ de uma amostra de nanofios de InAs crescidos sobre um substrato de GaAs (111) _B por SSMBE.	25

2.14. Espectro de <i>EDS</i> de um nanofio individual de InAs.	26
2.15. Correlação entre a concentração X^{Ga} e a temperatura de crescimento.	27
3.1. (1) transporte de massa na fase vapor para a interface vapor-líquido, (2) reações químicas sobre a interface vapor-líquido, (3) dissolução e difusão através da fase líquida e (4) precipitação sobre a interface líquido-sólido e nucleação.	30
3.2. Tensões superficiais associadas às energias γ_{lv} , γ_{ls} e γ_{sv} nas interfaces líquido-vapor, líquido-sólido e sólido-vapor, respectivamente.	31
3.3. Diagrama de fase binário Au-In. Quando o catalisador tem uma porcentagem atômica de 25 % de Índio e temperatura de crescimento, T , a liga Au-In está na fase líquida.	35
3.4. Gráfico da correlação entre taxa de crescimento média e o diâmetro dos nanofios de InP crescidos sobre um substrato de GaAs (100) por CBE. A linha vermelha resulta do ajuste dos dados utilizando a (3.4) na qual $\Delta\mu_0 = 1,90926 \text{ ergios mol}^{-1} (k_B T)^{-1}$, $\alpha_{sv} = 94,9679 \text{ ergios cm}^{-2}$ e $K = 1,96204 \text{ nm s}^{-1}$ são os parâmetros de ajuste. As barras verticais indicam os erros experimentais.	36
3.5. A curva vermelha resulta do ajuste para os dados da figura (3.4), em coordenadas $(dL/dt)^{\frac{1}{2}}$ Versus $1/d$. O valor de $R_c = 25,9661 \text{ nm}$ é obtido a partir da extrapolação da curva. A inclinação da curva, $m = \frac{2\Omega_s\alpha_{sv}}{k_B T} K^{1/2}$, confirma o valor do coeficiente cinético K	37
3.6. Comportamento da taxa de crescimento e do raio crítico, R_c para diferentes valores da supersaturação na fase vapor, ξ_v . As curvas são obtidas a partir da equação (3.4) juntamente com os parâmetros do crescimento dos nanofios de InP.	37

-
- 4.1. Representação dos estágios no modelo de crescimento VLS-ID e os processos cinéticos básicos na superfície do substrato. Os processos sobre a superfície do substrato são adsorção, desorção, difusão e nucleação; os processos sobre a superfície lateral do nanofio são desorção e difusão; os processos no topo do nanofio são absorção e desorção na superfície da nanogota líquida e, finalmente, a nucleação bidimensional na superfície abaixo do catalisador. 41
- 4.2. (b) Diagrama de fase binário Au-Ga. Quando o catalisador tem uma porcentagem atômica de 25 % de Índio e Gálio a temperatura de crescimento, $T_c = 450^\circ C$, a liga Au-In e Au-Ga está na fase líquida. 45
- 4.3. Dependência da concentração, X^{Ga} , em $In_{1-x}Ga_xAs$ versus temperatura de crescimento. A linha vermelha representa o ajuste de dados utilizando a equação 4.14. Os parâmetros de ajuste são $E_{Ga} = 0,76 eV$ e $\chi = 9911,60$ 47
- 4.4. Comparação dos valores teóricos e experimentais da concentração percentual de Gálio X^{Ga} em $In_{1-x}Ga_xAs$ para as diferentes temperaturas de crescimento. 48

Abstract

In this work, we focus on the influence of the growth conditions on the morphology, crystal structure and chemical composition of vertically aligned free-standing III-V nanowires. In particular, the influence of surface diffusion of group III adatoms on the growth process of the nanowires was studied. The nanowires were grown by molecular beam epitaxy on GaAs (111)B , and chemical beam epitaxy on GaAs(100) substrates; using colloidal gold nanoparticles as catalysts. Several samples were grown varying the growth conditions. The morphology, structure, and chemical composition of the nanowires were characterized by scanning electron microscopy (*SEM*), transmission electron microscopy (*TEM*), energy dispersive x-ray spectroscopy (*EDS*), and x-ray diffraction (*XRD*). Based on the experimental results, a theoretical model to explain the growth mechanism of the nanowires is proposed. The model include not only the diffusion of group III adatoms from the primary molecular beam towards the nanowires, but also the contribution of group III adatoms from the first monolayers of the substrate in the area surrounding each nanowire.

Resumo

Neste trabalho, apresenta-se o estado da arte sobre o mecanismo de formação de nanofios semicondutores autosustentados, crescidos a partir de elementos da tabela periódica dos grupos III e V pela técnica de MBE. No primeiro capítulo, apresenta-se uma breve resenha das técnicas experimentais de crescimento de nanofios utilizadas. O segundo capítulo descreve a morfologia, estrutura cristalina e composição química de nanofios de InP crescidos pela técnica de CBE e nanofios de InAs crescidos pela técnica de MBE. O terceiro capítulo é dedicado à formalização do modelo VLS, e sua aplicação aos resultados experimentais, do crescimento dos nanofios de InP.

No quarto capítulo faz-se uma revisão do modelo de crescimento VLS induzido por difusão. Nessa etapa, também propõe-se uma generalização do modelo VLS-ID, incorporando o processo de interdifusão, onde átomos do material do substrato difundindo-se por suas monocamadas mais superficiais incorporam-se no nanofio. Ainda nesse capítulo, serão apresentados os dados experimentais que mostram a presença de átomos de Ga em nanofios na composição química nominal de InAs e o fenômeno de interdifusão durante o crescimento dos mesmos. Além disso, obteve-se a partir do modelo proposto uma expressão para a dependência da fração molar de GaAs nos nanofios em função da temperatura de crescimento.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os sistemas físicos de baixa dimensionalidade têm despertado um forte interesse na comunidade científica devido a novos fenômenos que se manifestam unicamente em estruturas nesta escala e que podem levar a novos desenvolvimentos tecnológicos. Essas nanoestruturas, são a base para construção de novos dispositivos funcionais abrindo possibilidades para a criação de arquiteturas mais complexas em nanosistemas ópticos e eletrônicos integrados.

Nas nanoestruturas os portadores de carga são confinados espacialmente numa escala que é da ordem do comprimento de onda de Broglie dos elétrons, onde os efeitos de quantização chegam a ser importantes. Diferentes nanoestruturas como pontos quânticos (QDs), fios quânticos (QWWs) e poços quânticos (QWs), confinam os portadores em três, duas ou uma dimensão espacial e por isso são respectivamente chamadas de estruturas ou sistemas (quando se fala das propriedades físicas básicas e não relacionadas a material algum) zero-, uni-, ou bi-dimensionais. Os sistemas volumétricos (*bulk*), onde os portadores de carga não são confinados quanticamente, são chamados de sistemas tridimensionais. Cada um desses sistemas possui uma densidade de estados característica que determina os estados energéticos permitidos para os portadores de carga. Dessa forma, ao trocar a dimensionalidade do sistema também mudam, fundamentalmente, as propriedades eletrônicas e ópticas do mesmo.

Dentre as nanoestruturas, os fios quânticos são as menores estruturas capazes de transportar portadores de carga. Por esse motivo, são ideais para movimentar cargas em sistemas integrados em nanoescalas diferentes. Além disso, essas nanoestruturas podem ser dispositivos em si [1]. Os nanofios semicondutores autosustentados (NWs, aqui se chamarão somente de nanofios) são um tipo de fio quântico que não está asso-

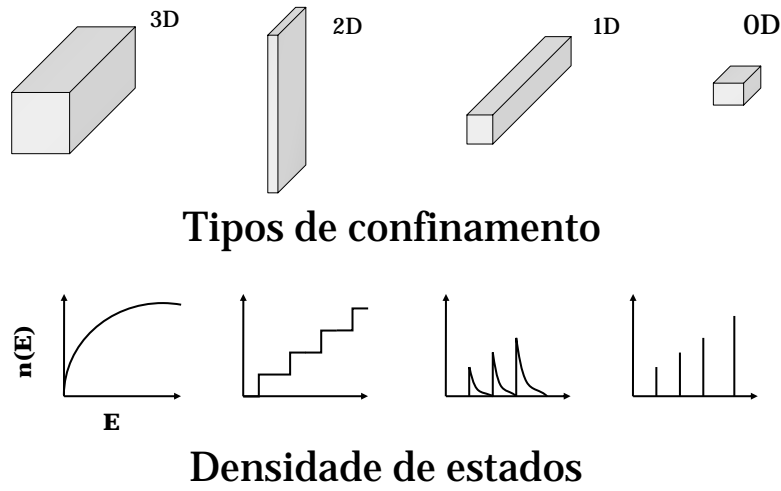


figura 1: Densidade eletrônica de estados em sistemas quânticos com diferentes dimensionalidades: 3D, 2D, 1D e 0D.

ciado ou dentro de uma matriz de outro material. Essas nanoestruturas foram usadas para a fabricação de FETs [1], LEDs [29], transistores de junção bipolar [55] [42], biosensores[8] e outros nanodispositivos eletrônicos e ópticos. A incorporação dos NWs em nanodispositivos requer fundamentalmente do entendimento da morfologia, estrutura cristalina, composição química e de suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Na atualidade, os nanofios são produzidos por muitas técnicas de síntese, entre elas destacam-se: ablação por laser [40], epitaxia de metalorgânicos na fase vapor (*MOVPE*) [31], deposição química na fase vapor (*CVD*) [56] e epitaxia por feixes moleculares (MBE) [36]. Desse conjunto, as técnicas de epitaxia por feixes moleculares têm sido as mais populares para a fabricação de nanofios semicondutores de alta qualidade. Em MBE, os elementos constituintes das camadas epitaxiais a serem crescidas são depositados, na forma de feixes moleculares, sobre um substrato cristalino aquecido a uma determinada temperatura. Esse processo é efetuado num ambiente de ultra alto vácuo (*UHV*, pressão do sistema menor do que 10^{-7} torr), possibilitando um alto grau de pureza desses constituintes e um elevado controle de parâmetros de crescimento, tais como, temperatura de crescimento e pressões parciais de cada constituinte. Isto, leva ao controle de parâmetros físicos importantes como: reconstrução superficial do substrato,

comprimento de difusão de átomos na superfície dos substratos, frações molares de diferentes compostos, concentração e perfil de dopantes, entre outros. Todos esses parâmetros são fundamentais nas propriedades físicas finais dos NWs.

Em geral, crescer materiais 1D significa ter duas dimensões numa escala nanométrica, enquanto a terceira estende-se para escalas micro ou macroscópicas. Para isso, se faz necessário o rompimento das ligações atômicas *isotrópicas* durante o crescimento, ou seja, quebrar a simetria do crescimento. Uma técnica consideravelmente utilizada para conseguir o crescimento 1D é a utilização de um nanocatalisador que serve como um sítio preferencial de absorção dos precursores. O nanocatalisador, que se considera como uma nanogota durante o crescimento, forma uma liga eutética com o material do nanofio, permitindo a ativação e nucleação na superfície abaixo da nanogota que cresce mais rápido do que as outras regiões do substrato. Devido às fases envolvidas nas reações que dão origem aos nanofios, esta aproximação é tipicamente definida como mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).

O mecanismo vapor-líquido-sólido foi proposto em 1964 por R.S Wagner e W.C. Ellis [53] para explicar o crescimento de cristais sobre superfícies de silício ativadas por uma camada fina de ouro. No ano de 1975 E.I Givargizov e A.A. Chernov [10] desenvolveram o modelo fenomenológico do crescimento VLS de nanofios baseados em leis empíricas. Nesse modelo, usualmente conhecido como modelo VLS clássico, os átomos que se incorporam na rede cristalina do nanofio provêm dos átomos precursores que atingem diretamente a superfície da nanogota e são absorvidos por ela. Embora, esse modelo explique satisfatoriamente alguns fatos experimentais, ele ainda não fornece uma explicação exaustiva dos processos físicos que governam o crescimento destas nanoestruturas.

Novos dados experimentais não explicados pelo modelo VLS clássico, levaram ao surgimento de novos modelos teóricos mais refinados do que o vapor-líquido-sólido [48], [44]. Nesses modelos consideram-se os fenômenos de difusão superficial de átomos provenientes da superfície do substrato e do próprio nanofios para o nanocatalisador. Esse processo estimula o crescimento dos nanofios e por isso o modelo é conhecido como modelo de crescimento vapor-líquido-sólido induzido por difusão (VLS-ID).

O objetivo deste trabalho é apresentar o estado da arte sobre o mecanismo de formação de nanofios semicondutores autosustentados crescidos a partir de elementos da tabela periódica dos grupos III e V pelas técnicas correlatas a MBE. No primeiro capítulo, apresenta-se uma breve resenha das técnicas experimentais de crescimento de nanofios utilizadas neste trabalho. O segundo capítulo consta de uma descrição da morfologia, estrutura cristalina e composição química de nanofios de InP crescidos pela técnica de epitaxia por feixes químicos CBE (uma variante da técnica MBE) e nanofios de InAs crescidos pela técnica de MBE. O terceiro capítulo é dedicado à formalização do modelo VLS e sua aplicação aos resultados experimentais do crescimento dos nanofios de InP.

No quarto capítulo faz-se uma revisão do modelo de crescimento VLS induzido por difusão. Nessa etapa, também propõe-se uma generalização do modelo VLS-ID, incorporando o processo de interdifusão¹, onde átomos do material do substrato difundindo-se por suas monocamadas mais superficiais incorporam-se no nanofio. Ainda nesse capítulo, serão apresentados os dados experimentais que mostram a presença de átomos de Ga em nanofios na composição química nominal de InAs e o fenômeno de interdifusão durante o crescimento dos mesmos. Além disso, obteve-se a partir do modelo proposto uma expressão para a dependência da fração molar de GaAs nos nanofios em função da temperatura de crescimento.

¹O termo, interdifusão, refere-se a átomos que escapam da rede cristalina do substrato e difundem até atingir a superfície do substrato, a base do nanofio e posteriormente o catalisador na ponta do nanofio.

1 Crescimento de nanofios auto-sustentados

1.1 Introdução

Epitaxia por feixes moleculares (MBE) é uma técnica versátil para o crescimento de camadas finas de materiais tais como semicondutores, metais e isolantes[43]. A técnica de MBE envolve a deposição de um filme fino, que pode ser dopado ou não, sobre uma matriz cristalina chamada de substrato. Em condições termodinâmicas apropriadas, o filme fino *reproduz* a estrutura cristalina do substrato formando o que se chama de filme epitaxial. As características fundamentais dessa técnica são: a grande pureza e qualidade cristalina dos filmes finos depositados, o controle da concentração de impurezas (dopantes ou não) desde níveis de $10^{14}cm^3$ até mais de $10^{20}cm^3$, a possibilidade de formação de ligas ternárias e quaternárias, com controle da composição da liga maior do que 1% atômico, o controle *in-situ* e em tempo real da maioria das variáveis de crescimento e a flexibilidade para o crescimento de heteroestruturas.

Nessa técnica, os processos de preparação da superfície do substrato e deposição são efetuados em condições de ultra-alto vácuo (*UHV*), garantindo uma deposição livre de altos níveis de impurezas. Os elementos, ou compostos, constituintes dos materiais a serem crescidos, são produzidos por evaporação ou sublimação de líquidos ou sólidos contidos em fontes precursoras. Esse processo cria feixes moleculares que em *UHV* não colidem durante o trajeto até o substrato. Por outro lado, o controle dos feixes por meio de obturadores rápidos, que cumprem a função de bloqueio físico dos feixes, permite produzir camadas de alta qualidade com interfaces atômicamente abruptas e ótimo controle da espessura, dopagem e composição química.

Inicialmente, a técnica de MBE foi desenvolvida a partir de fontes sólidas, que são fáceis de evaporar utilizando pequenos fornos (células) dentro do ambiente de *UHV* garantindo uma introdução mínima de impurezas durante sua operação. Essa técnica chamada de *solid source MBE (SSMBE)* tem o inconveniente de abrir ou expor o sistema ao ambiente do laboratório para a recarga das células, ao acabar o material dentro de alguma delas. A recuperação das condições de *UHV* e de limpeza química do sistema é um processo lento e complexo. Essas dificuldades levaram à utilização de fontes de gás no lugar das tradicionais fontes sólidas.

Na atualidade, novas fontes de gás têm sido montadas fora do equipamento de MBE, obtendo uma gama de técnicas correlatas. Os acrônimos para as diferentes alternativas foram definidos na *International Conference on CBE* realizada no Houston, Texas em 1989 [14]. *Gas source MBE (GSMBE)* foi utilizado para designar a técnica MBE onde os feixes moleculares do grupo III derivam da evaporação de fontes sólidas, entretanto, os feixes do grupo V resultam da decomposição térmica de hidretos. Quando a cinética do crescimento sobre a superfície do substrato for governada principalmente pelos elementos do grupo III, e relativamente independente dos elementos do grupo V, pode-se aproximar a cinética de crescimento do SSMBE convencional.

Metalorganic MBE (MOMBE) designa a técnica na qual os elementos do grupo III são derivados da pirólise de compostos organometálicos sobre a superfície do substrato aquecido e os elementos do grupo V provêm da evaporação de fontes sólidas. Finalmente, *Chemical Beam Epitaxy (CBE)* designa a técnica na qual todas as fontes são gasosas, sendo os elementos do grupo III derivados da pirólise de compostos organometálicos sobre a superfície do substrato aquecido e os feixes do grupo V resultam da decomposição térmica de hidretos. As cinéticas de crescimento de MOMBE e CBE são muito similares entre si e substancialmente diferentes do caso MBE.

Este trabalho concentra-se nas técnicas de CBE e SSMBE. No que segue, apresentam-se os aspectos e diferenças mais gerais dos equipamentos utilizados para o crescimento dos nanofios, assim como, as condições de crescimento utilizadas. Também, são abordadas as idéias básicas dos processos de difusão no substrato e, finalmente, descreve-se o método experimental de crescimento de nanofios.

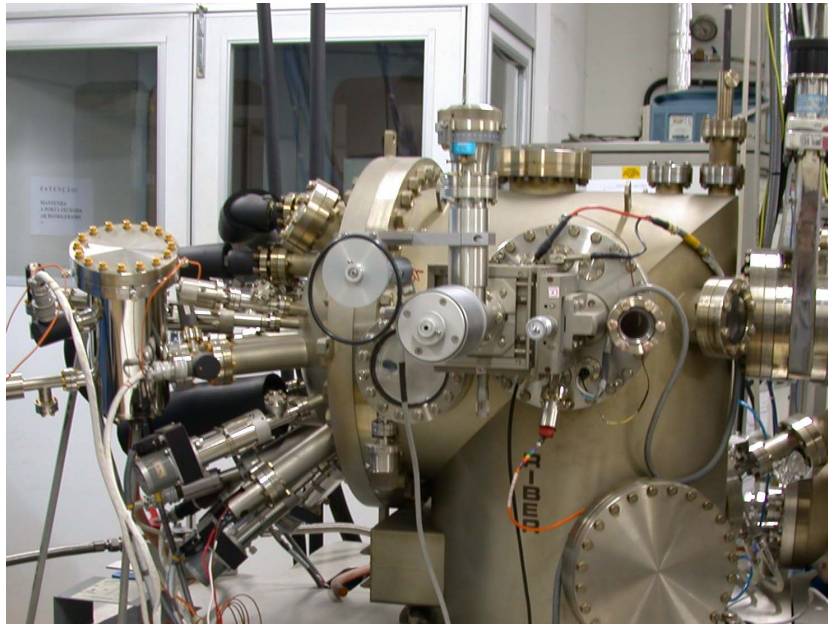


figura 1.1: Foto do Sistema MBE *RIBER* 2300 *R&D* da UFMG

1.2 Descrição dos equipamentos e condições de crescimento

1.2.1. Sistema de MBE

Na figura (1.1) apresenta-se um esquema geral do sistema MBE (modelo *RIBER* 2300 *R&D*) do laboratório de epitaxia por feixes moleculares da UFMG, utilizado para o crescimento de nanofios de InAs. Os diferentes componentes são indicados no esquema da figura (1.2).

Resumidamente, o sistema de MBE é uma grande câmara de *UHV* (pressão residual de gases $< 10^9$ torr), onde o substrato sobre o qual pretende-se fazer o crescimento é colocado num manipulador e aquecido à temperatura de crescimento (T_G). Os feixes moleculares, antes mencionados, são produzidos por células Knudsen que compreendem um cilindro contendo material (Ga, In, Al, etc.) na fase condensada que é aquecido resistivamente. Um termopar e um controlador de temperatura são os encarregados de monitorar, e controlar, a temperatura do cilindro de cada célula e, assim, o fluxo de cada feixe molecular. Os fluxos moleculares são acionados (ligados ou desligados) usando obturadores mecânicos de resposta rápida (tempo de accionamento $< 0,1$ s), o que permite a fabricação de heteroestruturas e perfis de dopagem abruptos. Tanto

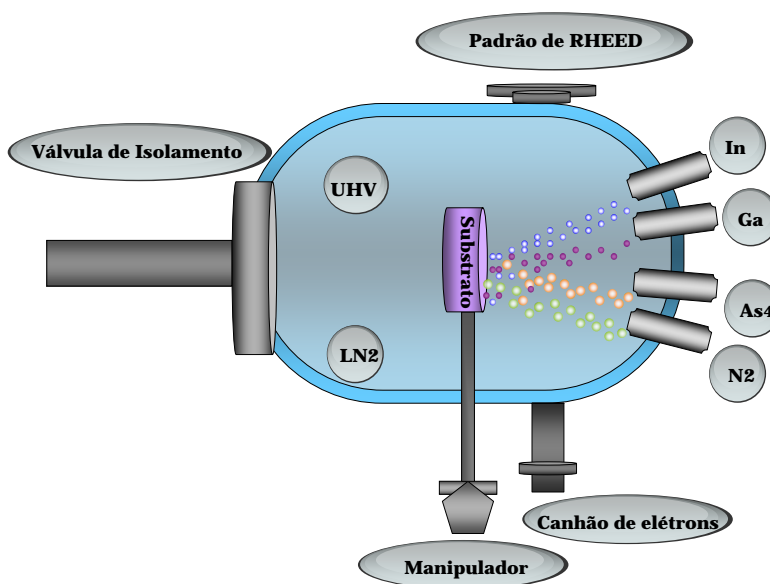


figura 1.2: Esquema mostrando os principais componentes de um sistema de MBE.

a pressão base do MBE, assim como, os fluxos moleculares são medidos utilizando medidores de vácuo por ionização do tipo catodo aberto. No caso dos fluxos moleculares mede-se uma pressão equivalente proporcional ao fluxo de moléculas no feixe, chamada *beam equivalent pressure (BEP)*.

Adicionalmente, o processo de crescimento pode ser monitorizado *in-situ* e em tempo real utilizando uma ferramenta de diagnostico chamada de *Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)*, que permite observar alterações na estrutura cristalina das camadas de átomos superficiais em função dos parâmetros de crescimento. Também, permite a calibração das taxas de crescimento e da composição química de ligas ternárias e quaternárias, além do monitoramento da espessura, tensões e composição química dos filmes finos durante o crescimento.

O ambiente de *UHV* é mantido dinamicamente por um complexo sistema de bombas de vácuo, primárias e secundárias, apropriadas para diferentes faixas de pressão, e também, por um grande painel criogênico que envolve toda a região das células de evaporação e onde circula nitrogênio líquido. Este painel, além de servir como uma grande bomba de vácuo para gases com ponto de condensação maior do que $80^{\circ}K$, evita a contaminação cruzada entre células de diferentes materiais.

1.2.2. Dinâmica na superfície de substratos semicondutores durante o crescimento por SSMBE

MBE de semicondutores III-V é feito em baixas temperaturas e baixas pressões em comparação a outras técnicas de crescimento epitaxial. Baixas temperaturas de crescimento resultam em mecanismos de crescimento que são dominados pela química e cinética superficial no substrato. A cinética e química superficial são, igualmente, fortemente influenciadas pela orientação do substrato, pela troca das espécies do grupo V (As_4 , As_2 , P_2 , AsH_3 , PH_3 , *etc.*), pela taxa de crescimento e pela interrupção do crescimento. Esses fatores, por sua vez, afetam a incorporação das impurezas, assim como, a geração de defeitos, as qualidades topográficas e químicas das superfícies e interfaces.

No processo de MBE distinguem-se duas etapas no crescimento. A primeira etapa relaciona-se com os processos superficiais de absorção química molecular, migração superficial e formação de ligações. A segunda etapa, ocorre nas 3 ou 4 últimas monocamadas atômicas abaixo da superfície do substrato, e consiste na interação termodinâmica e reordenamento das espécies para formar o cristal *Bulk*.

Uma certa quantidade das espécies moleculares que chegam ao substrato é absorvida na superfície e sofrem os seguintes processos [13]:

- (a) Migrar para um sítio na rede que seja energeticamente favorável e vincular-se nesse sítio (ligação química).
- (b) Acumular-se na monocamada superficial para formar defeitos ovais¹.
- (c) Formar aglomerações com espécies similares (nucleação).
- (d) Migrar ao redor da superfície e eventualmente desorverse.

Nesses processos, os átomos, ou moléculas, se movem como entidades independentes ao longo da superfície do substrato. Esse movimento é termicamente ativado.

¹Defeitos superficiais de forma oval que se podem atribuir à contaminação das fontes ou deslocações no substrato

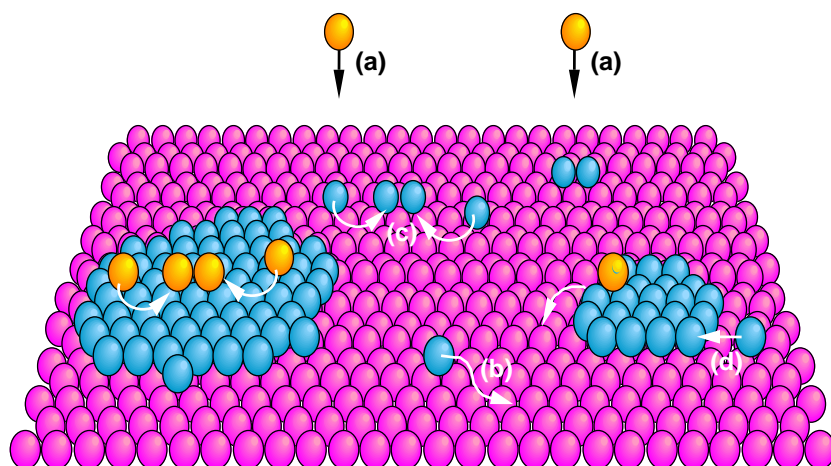


figura 1.3: Principais processos na superfície do substrato: (a) deposição (b) difusão (c) nucleação na superfície (d) ligação.

1.2.3. Sistema de CBE

Na figura 1.4 apresenta-se um esquema geral do sistema CBE RIBER 32 do Departamento de Física da Universidade Estadual de Campinas, utilizado para o crescimento de nanofios de InP. Seus diferentes componentes são indicados na figura.

No caso do CBE utilizam-se fontes gasosas de arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3) para os elementos do grupo V, que são termicamente dissociados em dímeros, As_2 , P_2 , H_2 e hidretos residuais. Os elementos do grupo III são produzidos pela pirólise na superfície do substrato de trimetilíndio (TMI_n) e trietilgálio ($TEGa$) diluídos em hidrogénio gasoso (H_2). O fluxo molecular de cada fonte é controlado utilizando um controlador de fluxo por massa.

1.2.4. Dinâmica na superfície de substratos semicondutores durante o crescimento CBE

Em CBE, os feixes moleculares do grupo III (TMI_n ou $TEGa$), chegam diretamente sobre o substrato aquecido como em MBE. Depois que uma molécula do Grupo

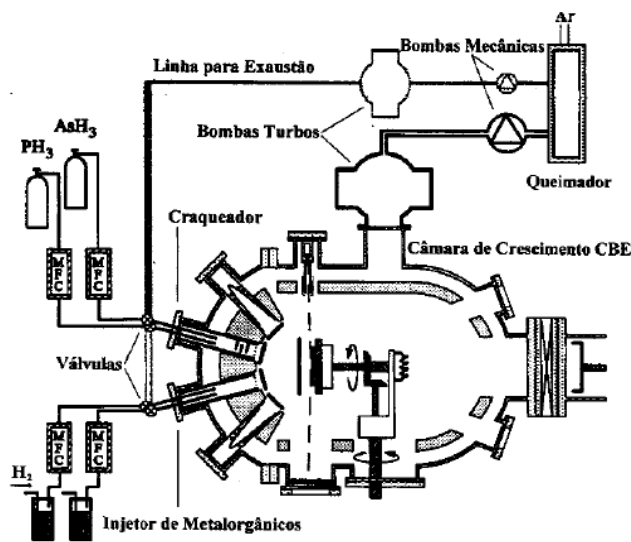


figura 1.4: Esquema do sistema CBE da Universidade Estadual de Campinas usado no crescimento de nanofios de InP.

III atingir a superfície do substrato, pode adquirir energia térmica suficiente a partir do substrato aquecido e dissociar-se em seus três radicais Alkyl deixando os elementos do grupo III: a) sobre o substrato (incorporação); b) re-evaporados sem dissociar-se (desorção); c) dissociados parcialmente [14]. A probabilidade que qualquer um desses processos ocorra depende da temperatura do substrato e da taxa de chegada dos compostos organometálicos. Assim, numa temperatura suficientemente alta do substrato, a taxa de crescimento é determinada pela taxa de chegada dos elementos Alkyl do grupo III, enquanto em temperaturas baixas do substrato, a taxa de crescimento é limitada pela taxa da pirólise.

No CBE, o uso de um feixe molecular de organometálicos introduz maior complexidade nas reações químicas e, conseqüentemente, a difusão superficial no substrato é muito menor, se comparada com a difusão superficial no processo de SS-MBE. O estabelecimento desta diferença é fundamental no estudo dos modelos de crescimento de NWs, devido a que, como se apresentara no capítulo 3 e 4, o modo como os átomos se incorporam à semente catalítica, no contexto do modelo VLS clássico e VLS-ID, definirá a taxa de crescimento do NWs.

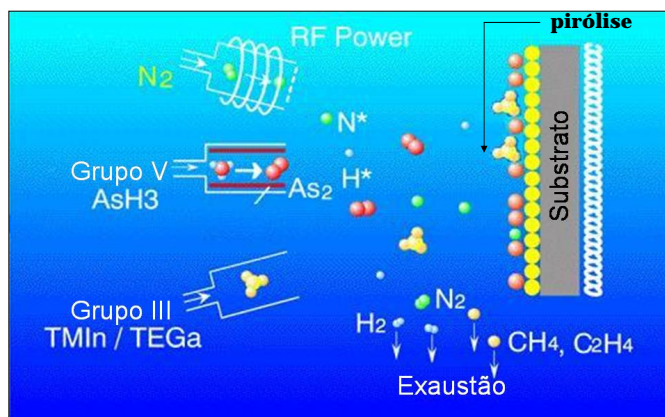


figura 1.5: Principais processos químicos na superfície do substrato no CBE.

1.3 Crescimento de nanofios por CBE e MBE

1.3.1. Crescimento de nanofios de InP por CBE

Os nanofios semicondutores de Fosfeto de Índio (InP) foram crescidos sobre um substrato de GaAs (100). Primeiro, nanopartículas coloidais de Ouro (Au), de 20 nm de diâmetro, foram depositadas sobre o substrato pela técnica *spin coating* a 5000 rpm. As nanopartículas depositadas servem como catalisadores do crescimento. A figura (1.6) mostra a superfície do substrato após a deposição das nanopartículas de Au.

Após da deposição dos catalisadores, o substrato é introduzido no sistema de CBE sendo degasado a 400°C por duas horas. Posteriormente, a camada de óxido da sua superfície é removida aquecendo-o a uma temperatura de 600°C durante 10 – 20 minutos na presença de um fluxo de P_2 . O processo de desoxidação é monitorizado com *RHEED*. A seguir, a temperatura do substrato é reduzida para 450°C e inicia-se o crescimento dos NWs expondo o substrato aos fluxos de P_2 e *TMIn*. O tempo de crescimento é de 20 minutos. A temperatura de crescimento escolhida garante que o catalizador esteja na fase líquida durante o crescimento dos nanofios.

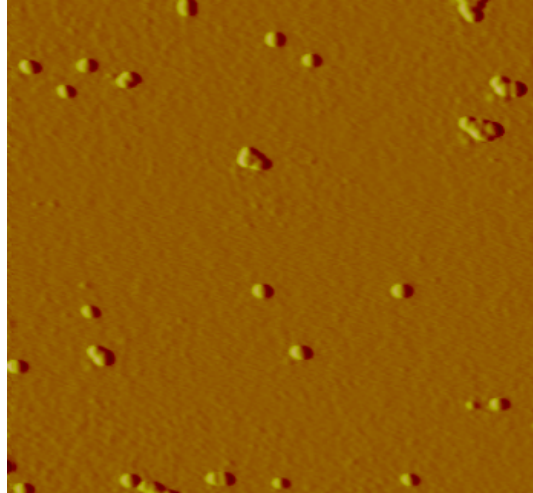


figura 1.6: Imagem de microscopia de força atômica da superfície de um substrato de GaAs (100) recoberto com nanopartículas de Au de 20 nm. O campo de visão corresponde a uma área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

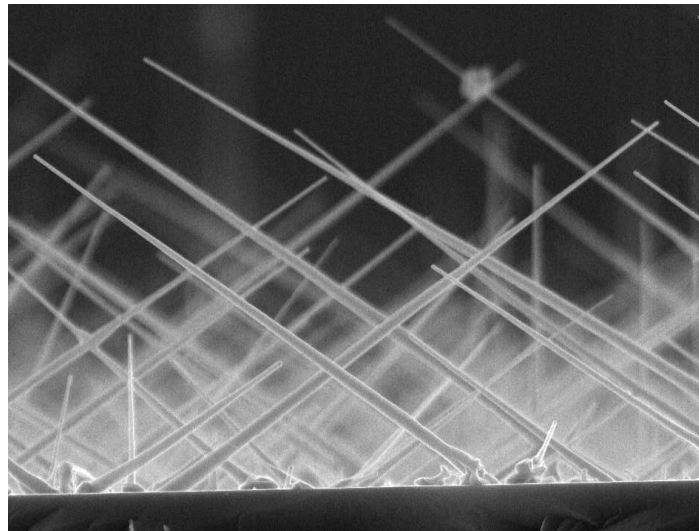


figura 1.7: Imagem *SEM* de nanofios de InP crescidos pela técnica CBE.

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas: microscopia eletrônica de varredura (*SEM*), microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*EDS*). Uma discussão sobre a caracterização das amostras será descrita no capítulo 2, mas como ilustração mostramos na figura (1.7) a morfologia dos nanofios de InP crescidos por CBE sobre um substrato de GaAs (100).

1.3.2. Crescimento de nanofios de InAs por MBE

Os nanofios semicondutores de Arseneto de Índio (InAs) foram crescidos sobre um substrato de GaAs (111)B. Primeiro, nanopartículas coloidais de Au, de 5 nm de diâmetro, depositaram-se sobre a superfície do substrato pela técnica *drop-coating*. A seguir, o substrato é introduzido no sistema de MBE, degasado a 400°C por duas horas e posteriormente a camada de óxido protector da sua superfície é removida aquecendo-o a uma temperatura de 620°C durante 20 minutos e na presença de um fluxo de As_4 . O processo de desoxidação é monitorizado com *RHEED*. Inmediatamente, a temperatura do substrato é reduzida e inicia-se o crescimento dos NWs expondo o substrato a fluxos de As_4 e In. O tempo de crescimento é de 20 minutos. Uma série de 4 amostras foram crescidas entre as temperaturas de crescimento, numa faixa térmica entre $T_G = 450^{\circ}\text{C}$ e $T_G = 530^{\circ}\text{C}$. Essas amostras foram caracterizadas pelas técnicas de *SEM*, difração de raios-X (*XRD*) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*EDS*). Uma discussão sobre a caracterização das amostras apresenta-se no capítulo 2. A título de ilustração mostra-se na 1.8 a morfologia dos nanofios de InAs crescidos por MBE sobre um substrato de GaAs (111)B.

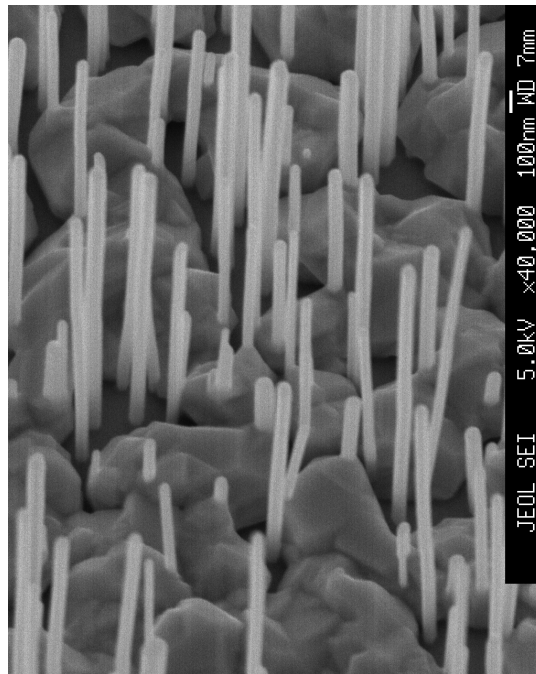


figura 1.8: Imagem *SEM* de nanofios de InAs crescidos pela técnica MBE.

2 Caracterizações morfológica, estrutural e química dos nanofios

2.1 Técnicas de caracterização

O desenvolvimento das nanoestruturas requer técnicas específicas com alta resolução espacial para conseguir entender as propriedades físicas e melhorar as estratégias de síntese [57]. Técnicas como a Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy - TEM*) são utilizadas para caracterizar a morfologia e a estrutura cristalina dos nanofios. Adicionalmente, a técnica de Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS*), associada a *SEM* e *TEM*, permite realizar análises químicas diretas da composição química local nessas nanoestruturas.

Adicionalmente, dados de morfologia, estrutura cristalina e composição química, promediados sobre um grande número de nanofios (tipicamente da ordem de centenas de milhares) são obtidas com técnicas de difração de raios-X (*X-Ray Diffraction - XRD*). A correlação entre os dados locais e globais obtidos, por esse conjunto de técnicas, permite criar uma imagem mais completa das propriedades físicas das amostras de nanofios e dos processos de crescimento dos mesmos.

Neste capítulo, apresentaremos brevemente os resultados da caracterização morfológica, estrutural e química de diferentes amostras de nanofios que serão necessários para o desenvolvimento dos próximos capítulos. Adicionalmente, apresentaremos de forma simples e abreviada o método de funcionamento e os principais conceitos físicos

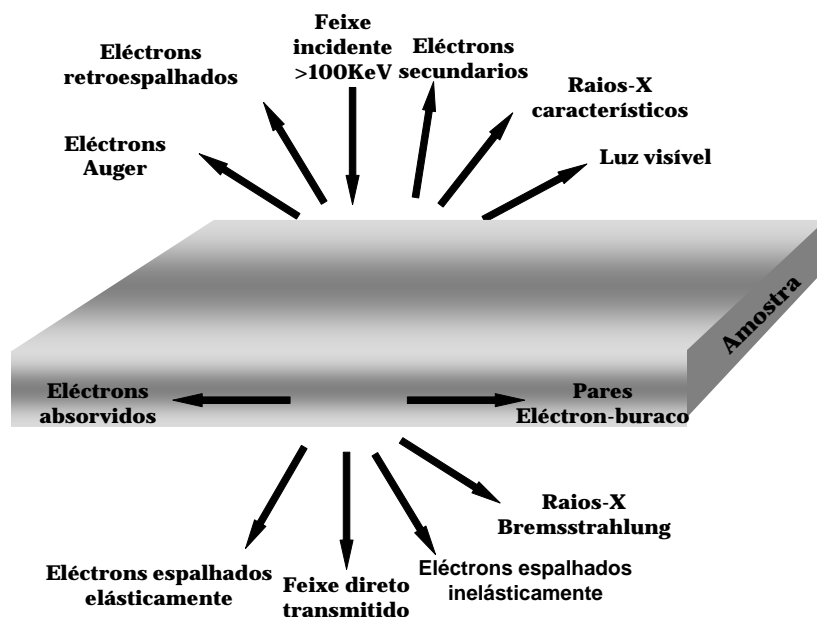


figura 2.1: Diferentes sinais criados a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra

envolvidos nas técnicas de caracterização antes mencionadas. Descrições mais detalhadas das técnicas aqui utilizadas podem ser encontradas na literatura [5] [18][16][17][57].

2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta bastante versátil na caracterização morfológica dos nanofios[17]. Basicamente, o método consiste em fazer incidir um feixe de elétrons, primário, sobre a superfície de uma amostra resultando na emissão de um conjunto de sinais produto da interação do feixe de elétrons com o sólido investigado (ver figura (2.1)). Ao se varrer a superfície da amostra com o feixe incidente, podem-se detectar um, ou vários, dos sinais e construir mapas da intensidade desse sinal numa dada área da superfície da amostras. Esses mapas são chamados de micrografias de *SEM*.

A região sobre a qual o feixe de elétrons interage com o sólido depositando sua energia, e produzindo radiações secundárias, é conhecida como volume de interação [16]. Nesse volume ocorrem processos de espalhamento elástico e inelástico que levam à produção de elétrons que se denominam secundários e retroespalhados usados para a

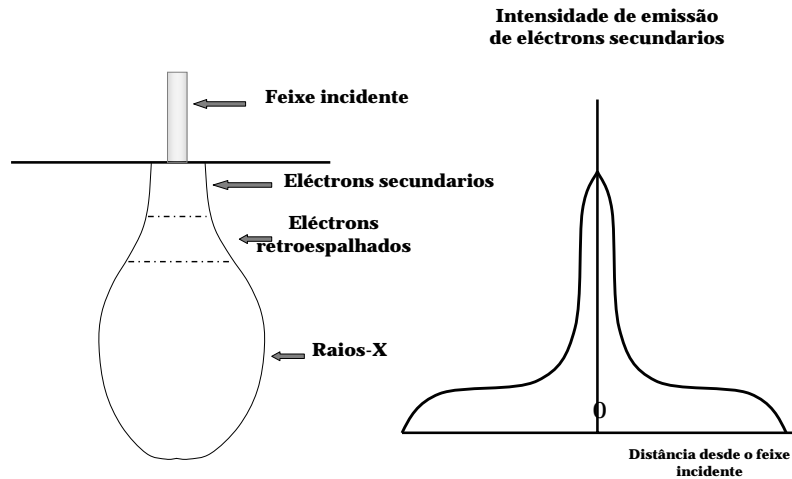


figura 2.2: Representa-se: (a) O volume de interação e as regiões de onde se detectam os elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e raios-X. (b) A distribuição espacial dos elétrons secundários.

construção de micrografias de *SEM*.

Os elétrons secundários, em sua maioria, aparecem pela interação inelástica entre o feixe de elétrons primário e as camadas atômicas que compreendem o volume de interação e, também, em menor medida, por elétrons retro-espalhados que se difundem por esse volume. Nessa interação, o feixe incidente transfere energia aos átomos da amostra, arrancando os elétrons da banda de condução mais debilmente ligados, que são, por sua vez, emitidos com energias cinéticas baixas atingindo valores de até 50 eV, aproximadamente. Por causa da sua baixa energia cinética, os elétrons secundários que escapam do material são oriundos de uma região mais superficial do volume de interação, como mostrado na figura (2.2). Adicionalmente, uma maior quantidade de elétrons secundários são emitidos na região da amostra próxima ao feixe incidente de elétrons. Essas características permitem o uso dos elétrons secundários para mapear a superfície da amostra com grande resolução espacial, usualmente da ordem de 1 a 3 nm em instrumentos modernos.

2.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão investiga a morfologia, composição química e estrutura cristalina das amostras, a partir dos sinais gerados pela interação de um feixe eletrônico de alta energia que atravessa a amostra [5]. A intensidade e distribuição angular do feixe transmitido é dependente de parâmetros como número atômico, estrutura cristalina, orientação relativa ao feixe e espessura da amostra, entre outros. A absorção na amostra dos elétrons do feixe incidente nos obriga a trabalhar com amostras muito finas. Adicionalmente amostras finas diminuem os efeitos dinâmicos (sucessivas interações dos elétrons com os átomos da amostra) no espalhamento dos elétrons do feixe incidente, facilitando a interpretação das micrografias de *TEM* e dos padrões de difração de elétrons.

Em virtude do comportamento corpuscular e ondulatório do elétron consideram-se dois processos fundamentais na interação amostra-elétron: como partícula, o elétron sofre espalhamento elástico e inelástico, dependendo da conservação do momento, pelos núcleos atômicos que compõem a estrutura cristalina da amostra fina; como onda, os elétrons difratam devido ao fato do espaçamento interatômico da rede cristalina ser comparável ao seu comprimento de onda, nas energias utilizadas no *TEM*. Dessas interações extraem-se informações estruturais e químicas importantes, na caracterização dos nanofios. Também, outra técnica complementar a *TEM* é *HRTEM* que fornece uma imagem de contraste de fases dos átomos na rede cristalina com maior resolução[25].

2.1.3. Espectroscopia de raios-X dispersiva em energia

Em *EDS* os elétrons espalhados inelásticamente são responsáveis pela emissão de raios-X característicos. Em geral, os elétrons primários altamente acelerados são capazes de remover alguns dos elétrons fortemente ligados de níveis eletrônicos mais internos dos átomos, da amostra irradiada. Esses elétrons removidos deixam uma lacuna que é ocupada por outro elétron para minimizar, dessa maneira, a configuração energética do sistema. A energia do fóton de raio-X emitido é a diferença de energia entre os estados inicial e final do elétron que sofreu a transição. Quantificando o valor dessa energia e

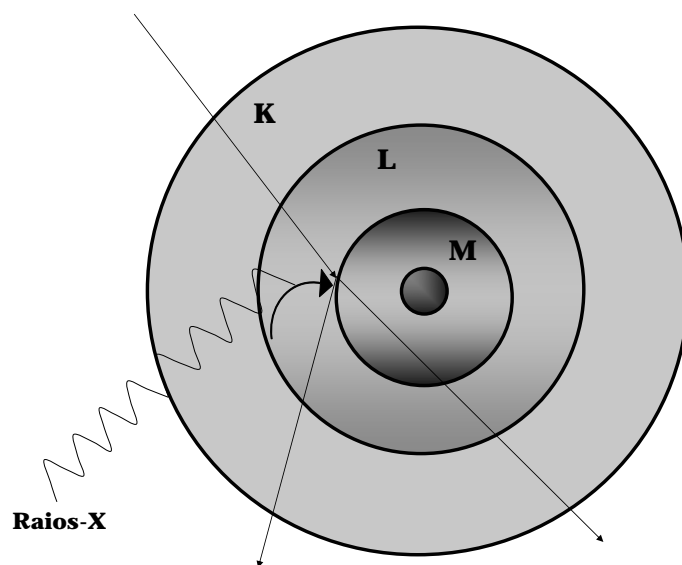


figura 2.3: Processo de emissão de raios-X característicos devido à relaxação energética das capas internas do átomo ionizadas pelo feixe de elétrons incidentes.

utilizando o fato de que os elétrons de um determinado átomo possuem energias com linhas de emissão de raios-X bem definidas, e possível determinar quais os elementos químicos estão presentes na região de incidência do feixe.

2.1.4. Difração de raios-X

Quando um feixe de raios-X atravessa um conjunto de átomos ele interage com a nuvem de elétrons, desses átomos, sofrendo espalhamento mediante processos elásticos e inelásticos. A maior parte da radiação é espalhada elasticamente formando o padrão de difração cujo estudo permite conhecer a distribuição espacial dos átomos dispersores.

Em geral, o padrão de difração depende do tipo de estrutura que apresenta a amostra. Assim, as posições dos máximos de difração dependem apenas das distâncias interplanares, ou seja, da distância entre os planos formados de átomos que compõem a estrutura de um material. As intensidades desses máximos dependem tanto da natureza química quanto da disposição dos átomos na rede cristalina. A compreensão dos conceitos físicos associados a esses fenômenos de difração é importante para o entendimento dos resultados experimentais no estudo de NWs.

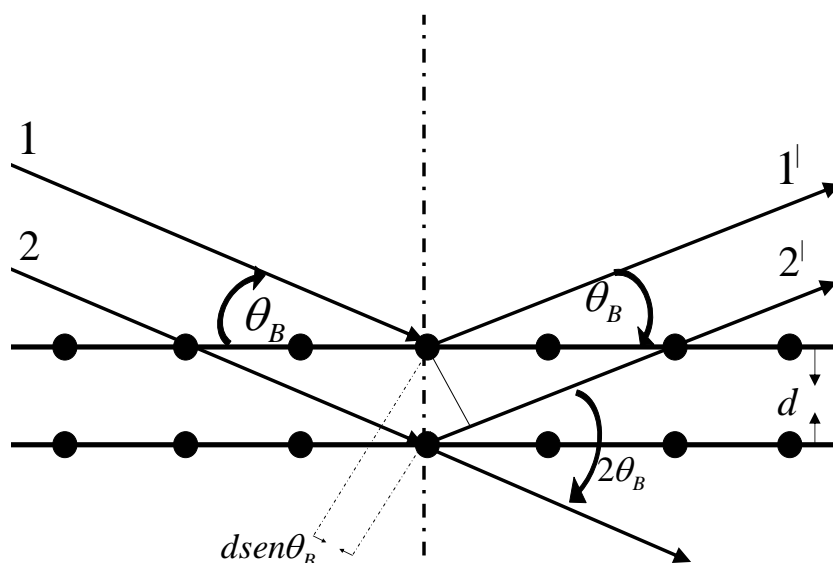


figura 2.4: Dedução da lei de Bragg. As ondas interferem construtivamente quando a diferença de caminhos ópticos difere num múltiplo do comprimento de onda.

A difração de raios-X num cristal pode ser estudada em diferentes níveis de aproximação. De um ponto de vista geométrico, a difração de raios-X interpreta-se como a *reflexão* dos raios-X pelos planos da rede cristalina. Esta reflexão acontece unicamente quando as ondas espalhadas pelos planos paralelos estão em fase, isto é, quando a diferença de caminho óptico das ondas espalhadas pelos planos vizinhos é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ , como expressa a conhecida lei de Bragg, $2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda$ [35].

A lei de Bragg vincula o ângulo de espalhamento θ com a distância interplanar d_{hkl} (figura 2.4). Entretanto, se a condição de Bragg não se cumpre, a soma das ondas defasadas resulta em uma intensidade nula. Deste modo, usando a lei de Bragg determinar-se a distância interplanar a partir de uma medida do ângulo dos raios difratados em relação ao plano atômico da rede cristalina com índices da rede direta (hkl). Outra formulação equivalente foi apresentada por Laue. Nela estuda-se a difração por um cristal em função da relação entre os vetores difratados e os vetores da rede recíproca [35].

Noutro nível de aproximação está a teoria cinemática onde se estuda a relação entre: a) a posição e intensidade dos máximos de difração e b) a forma do difratograma

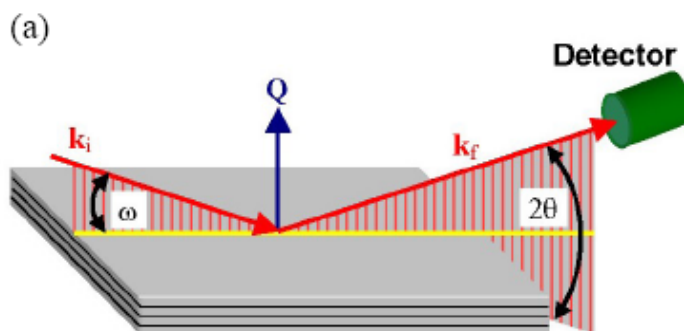


figura 2.5: Geometria utilizada para difração de raios-X coplanar.

e a estrutura em nível atômico. Assim, o cálculo da intensidade realiza-se somando todas as contribuições sucessivas do espalhamento da radiação incidente de raios-X por um único elétron, por todos os elétrons de um átomo (fator de espalhamento atômico) e, por fim, por todos os átomos de uma rede cristalina (fator de estrutura). Quando o cristal é regular, a largura do pico de difração fornece uma medida do comprimento de coerência do cristal que coincide com o tamanho do cristal ao longo da direção $[hkl]$ medida.

Além das informações - lei de Bragg, espalhamento por um elétron, fator de espalhamento atômico, fator de estrutura - que são fornecidas pelas aproximações anteriormente comentadas, as medidas de difração podem recorrer a diferentes geometrias de medida: a) a geometria coplanar e b) a geometria de difração por incidência rasante (*Grazing incident diffraction GID*).

Na geometria coplanar, o feixe de raios-X incide sob o ângulo θ , relativo à superfície da amostra, e a intensidade do feixe difratado é medido sob um ângulo 2θ relativo ao feixe incidente (figura 2.5). A difração do feixe incidente só ocorre quando a onda de raios-X incidente e os planos cristalinos estejam em condição de Bragg.

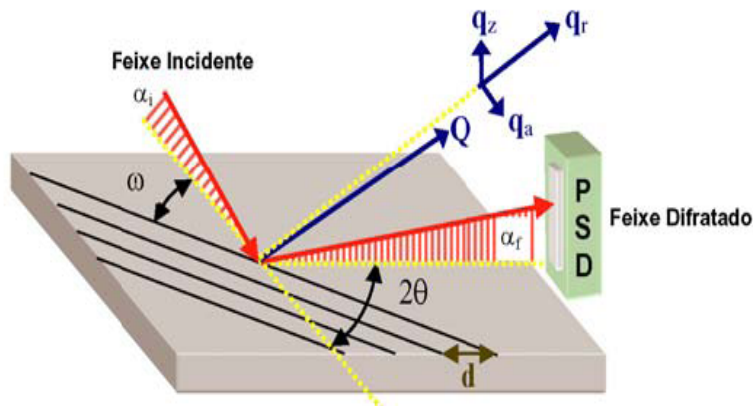


figura 2.6: Geometria de difração por incidência rasante (*GID*).

Por outro lado, a geometria *GID* combina as condições de Bragg com as condições para a reflexão total externa sobre superfícies cristalinas. A reflexão total externa sobre a superfície observa-se para os ângulos de incidência, α_i , menores que o ângulo crítico α_c , (figura 2.6). O ângulo crítico corresponde aproximadamente a $0,5^\circ$ para muitos sólidos, e é definido utilizando a lei de Snell e o fato do índice de refração para sólidos ser inferior ao índice de refração do ar ou do vácuo [18].

Nestas medidas o cristal é girado em torno do eixo normal à superfície até que um plano atômico perpendicular a este eixo obedeça à condição de Bragg. O feixe incidente se propaga numa onda evanescente com uma profundidade de penetração finita (1-10nm) dentro do *bulk*. Esta onda evanescente se conserva sob o ângulo crítico de reflexão externa total α_c . Então, o feixe especular difratado fornece um sinal que é coletado pelo detector obtendo-se, desta maneira, as informações concernentes às estruturas perto da superfície da amostra.

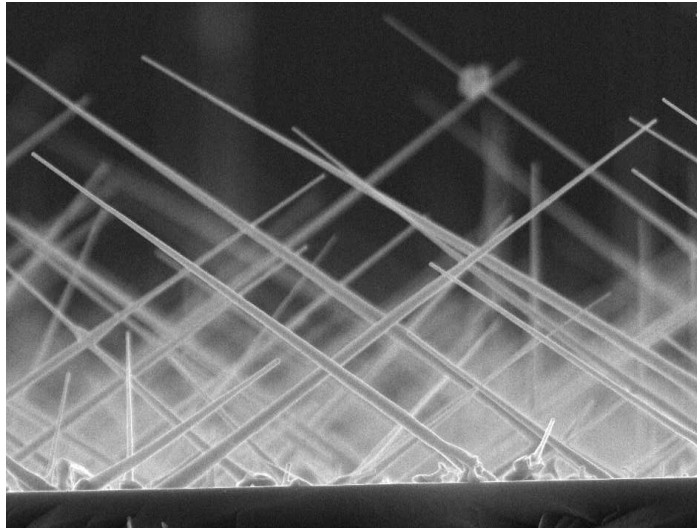


figura 2.7: Imagem de *SEM* de NWs de InP crescidos sobre um substrato de GaAs (100).

2.2 Nanofios de InP crescido por CBE: morfologia, estrutura cristalina e composição química.

A figura (2.7) apresenta uma imagem *SEM* de nanofios auto-sustentados de InP crescidos sobre um substrato GaAs (100). Infere-se da imagem que eles possuem uma forma levemente cônica e estão alinhados ao longo da direção $[111]B$ do substrato.

Uma pequena quantidade de NWs está orientada perpendicularmente à superfície do substrato. Também, pode ser observado que há algumas ilhas ou grãos entre as bases dos nanofios. Uma análise mais detalhada dessas imagens permite observar que fios de maior diâmetro são mais compridos. A figura (2.8) mostra um gráfico correspondente aos dados de comprimento médio (média do comprimento de vários fios com o mesmo diâmetro) em função do diâmetro da base dos nanofios.

Na figura (2.8) pode ser observado um aumento do comprimento médio dos NWs com o diâmetro da base. Como será explicado em detalhes no capítulo 3, este comportamento é característico de um modelo de crescimento por VLS clássico, onde a difusão superficial influencia fracamente a taxa de crescimentos dos NWs.

A figura (2.9 a direita) mostra uma micrografia de *TEM* de um NWs de InP.

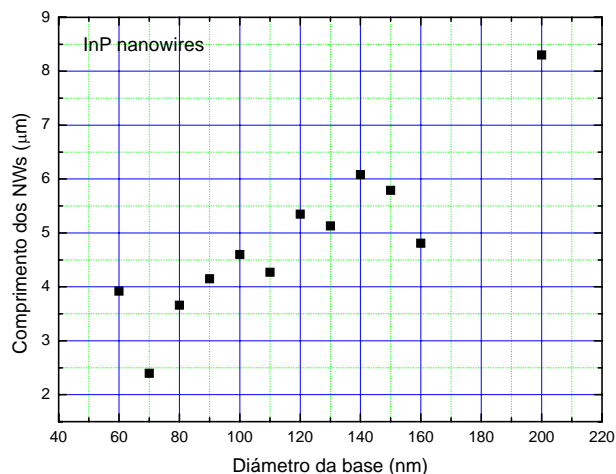


figura 2.8: Gráfico da correlação entre comprimento médio e diâmetro para nanofios de InP crescidos sobre um substrato de GaAs (100) por CBE.

Uma pequena semiesfera pode ser observada na ponta do NW. A conicidade do NW também pode ser observada claramente nesta figura. Na figura (2.9) apresenta-se um padrão de difração de elétrons de área selecionada dos NWs. Esse padrão é típico de um monocristal, e sua indexação permite estabelecer que os NWs de InP dessa amostra em particular apresentam uma estrutura blenda de zinco, sem distorções aparentes.

A figura (2.10) é uma micrografia de *HRTEM* dos nanofios de InP apresentado na figura (2.10). Visualiza-se a microestrutura do nanofio de InP na interface nanofio-catalisador. Conforme a imagem, o nanofio aparenta ser monocristalino sem apresentar defeitos estendidos. O catalisador, por sua vez, apresenta-se num formato semi-esférico e aparentemente policristalino.

A figura (2.11) mostra o espectro *EDS* do nanofio de InP das figuras anteriores. Do espectro pode-se deduzir que os fios são compostos quimicamente por In e P numa estequiometria InP. O elemento Cobre (Cu) aparece devido à grade utilizada para fazer a imagem *TEM* dos nanofios. É importante destacar que não foi detectada a presença de Ga ou As, vindos do substrato, no nanofio. O limite de detecção da técnica de *EDS* num

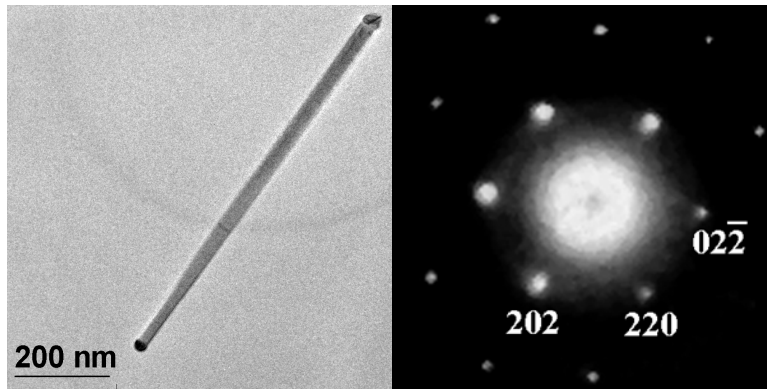


figura 2.9: (a) Imagem *TEM* de um nanofio de InP. (b) Padrão de difração de eletrons do nanofio.

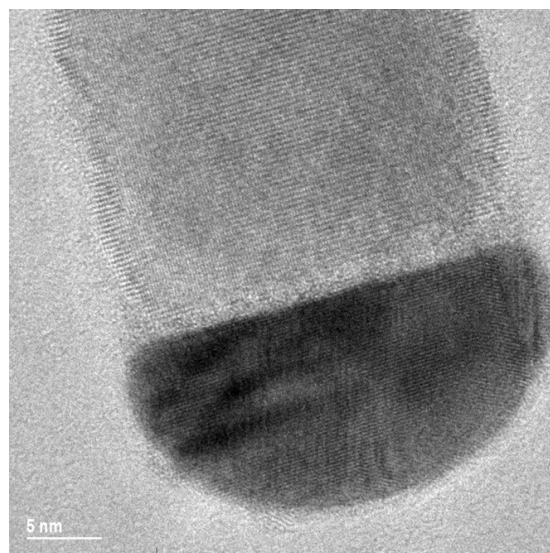


figura 2.10: Imagem de *HRTEM* do topo do nanofio de InP.

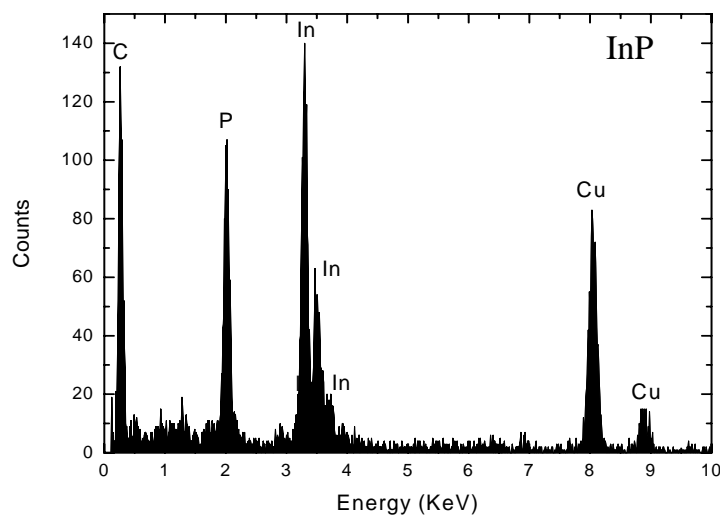


figura 2.11: Espectro *EDS* do nanofio de InP.

TEM é da ordem de 1% atômico.

Os mesmos estudos de *TEM*, *SAED*, *HR-TEM* e *EDS* foram realizado em mais de 20 nanofios individuais da mesma amostra de nanofios de InP crescidos sobre um substrato GaAs (100) por CBE. Todos os resultados indicam que os nanofios são monocristalinos, com estrutura cristalina blenda de zinco, sem distorções aparentes da rede cristalina e com composição química de InP.

2.3 Nanofios de InAs crescido por SS-MBE: morfologia, estrutura cristalina e composição química.

A figura (2.12) apresenta uma micrografia *SEM* de NWs de InAs crescidos sobre um substrato GaAs (111)B por SS-MBE. A medidas *SEM* exibem nanofios com diâmetro médio de $(46 \pm 13)nm$ verticalmente alinhados com a direção cristalográfica (111) do substrato. A figura *SEM* complementar mostra o topo do NWs. De acordo com essa imagem o nanofio é composto por seis facetas verticais $\bar{1}10$ e um plano (111)B no topo do NWs. Além disso, contempla-se uma grande formação de grãos ou ilhas na superfície do substrato, nas regiões entre os nanofios. A altura média das ilhas está na

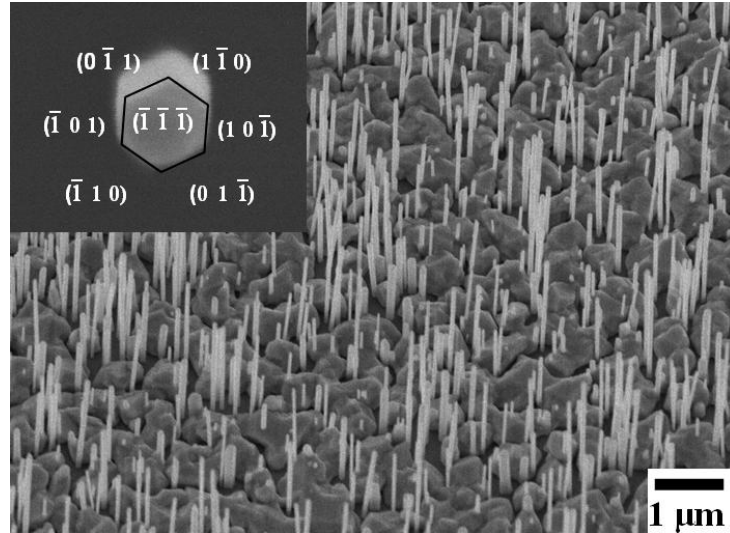


figura 2.12: Imagem *SEM* de nanofios auto-sustentados de InAs orientados verticalmente. A figura *SEM* complementar mostra a face superior $(111)B$ de um NW composto por seis facetas verticais $\{\bar{1}10\}$.

faixa de 400nm , entretanto, os nanofios maiores têm uma altura entre $1\text{-}2\ \mu\text{m}$.

A figura (2.13) mostra três difratogramas de XRD, na configuração $\theta - 2\theta$, correspondente às reflexões dos planos $(2\bar{2}0)$, $(\bar{2}4\bar{2})$ e $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ na região compreendida entre os picos volumétricos do InAs ($a = 6,058\text{\AA}$) e do GaAs ($a = 5,653\text{\AA}$). A reflexão $(2\bar{2}0)$, obtida na geometria *GID*, mede o parâmetro de rede local na direção perpendicular à faceta $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ do NWs. A reflexão $(\bar{2}4\bar{2})$, também obtida na geometria *GID*, mede o parâmetro de rede local ao longo de uma diagonal da seção transversal hexagonal do NWs. Entretanto, a reflexão coplanar $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ mede o parâmetro de rede local ao longo do nanofio.

Nesses difratogramas, além dos picos esperados nas posições volumétricas do InAs e do GaAs, observa-se, ligeiramente à esquerda, um ombro que indica a existência de material com um parâmetro de rede local de $5,999(7)\text{\AA}$. A largura, a meia altura de curvas $\omega - 2\theta$ medidas nas posições 2θ , correspondentes as 3 estruturas observadas nos difratogramas, foi utilizada para estimar o tamanho lateral dos cristalitos que difratam nessa posição. Essa avaliação mostra que os dois picos podem ser identificados como provindos do substrato e das ilhas de InAs. Porém, o ombro observado do lado de menor

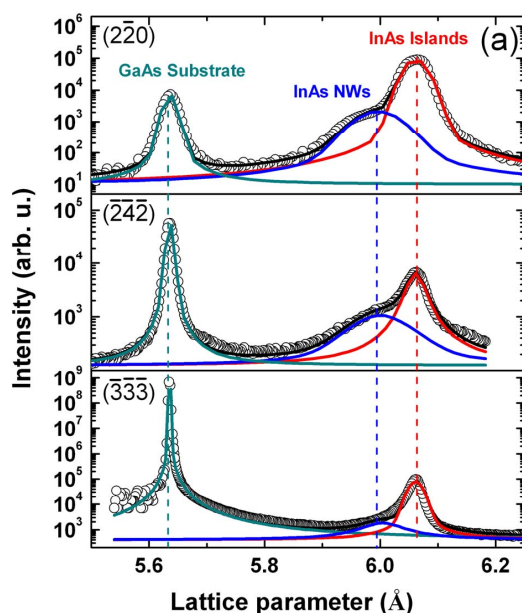


figura 2.13: Difratoogramas $\theta - 2\theta$ correspondente às reflexões $(2\bar{2}0)$, $(\bar{2}4\bar{2})$ e $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ de uma amostra de nanofios de InAs crescidos sobre um substrato de GaAs (111)B por SSMBE.

parâmetro de rede do pico de InAs corresponde aos nanofios

Nesse ponto, deve-se discutir porque os nanofios de InAs apresentam um parâmetro de rede menor do que o do InAs volumétrico. Como se observa na figura (2.13) os nanofios apresentam o mesmo parâmetro de rede local em 3 direções espacialmente não coplanares e não paralelas. Isso indica que a simetria cúbica do InAs volumétrico não foi fortemente distorcida. Adicionalmente, ao imaginar que a diminuição do parâmetro de rede local dos NWs no plano do substrato -ombro nas reflexões $(2\bar{2}0)$ e $(\bar{2}4\bar{2})$ - é devido a uma contração biaxial da estrutura cristalina dos nanofios, causada pela diferença de parâmetros de rede entre o substrato GaAs e os nanofios de InAs, deveria-se esperar uma expansão uniaxial do parâmetro de rede local ao longo dos nanofios e, conseqüentemente, um ombro (ou pico) do lado de maior parâmetro de rede do pico de InAs na reflexão $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$. Contrariamente ao observado experimentalmente.

Esses dois argumentos são suficientes para mostrar que os nanofios preservam a simetria cúbica da sua rede cristalina, sem grandes distorções devidas a deformações elásticas durante o crescimento. Desta forma, a única hipótese restante é que durante o crescimento parte do material do substrato tenha sido incorporado aos nanofios forman-

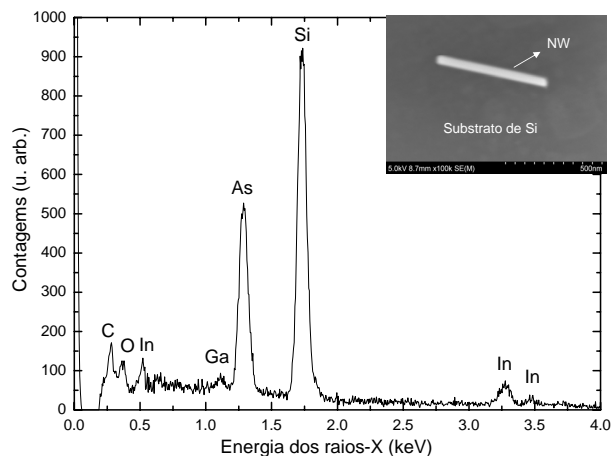


figura 2.14: Espectro de *EDS* de um nanofio individual de InAs.

do uma liga ternária de InGaAs com simetria cúbica e parâmetro de rede intermediário entre o InAs e o GaAs volumétricos. Este fenômeno, denominado de interdifusão, já tem sido observado em outras nanoestruturas auto-sustentadas como pontos quânticos, fios-quânticos e anéis-quânticos [33][28], embora, nunca tenha sido reportado para nanofios. A partir da lei de Vegar [26] e do parâmetro de rede local obtido por meio de ajustes dos três difratogramas da figura (2.13) podemos obter uma composição de $In_{0,88}Ga_{0,12}As$ nos nanofios.

A existência de Ga nos nanofios pode ser diretamente comprovada utilizando a técnica de *EDS*. A figura (2.14) mostra um espectro de *EDS*, medido num *SEM*, de um fio individual de InAs arrancado do substrato de GaAs (111)B e depositado sobre um substrato de Si(111). A presença de Ga é claramente observada nesse espectro. Uma análise semi-quantitativo do espectro leva a estimar a fração molar de GaAs em torno de 10%. Neste ponto, devem-se destacar que a geometria de medida utilizada não permite utilizar os modelos de quantificação de espectros de *EDS* com acurácia [16]. Essas medidas foram repetidas em vários nanofios e sempre foram obtidos os mesmos resultados.

Finalmente, na figura (2.15), mostra-se a correlação entre a concentração X_{Ga} e a

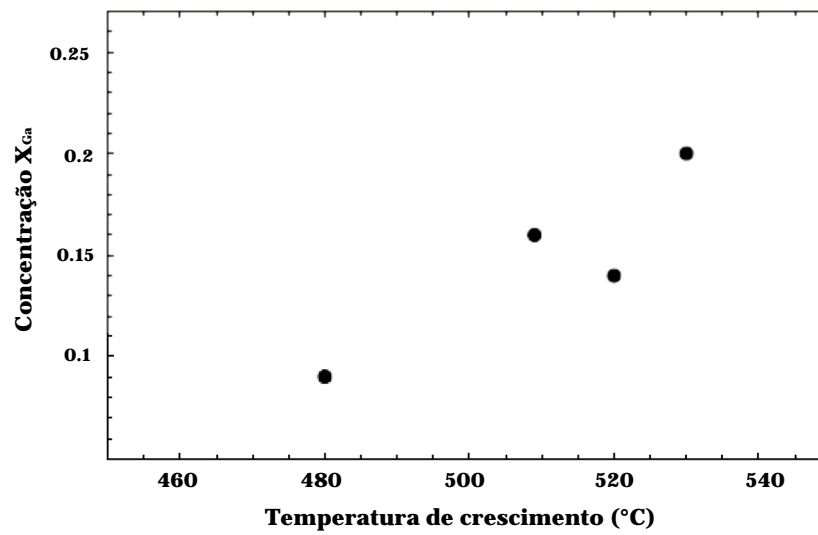


figura 2.15: Correlação entre a concentração X^{Ga} e a temperatura de crescimento.

temperatura de crescimento. Um análise sobre este comportamento funcional utilizando o modelo VLS-ID será feito no capítulo 4.

3 Modelo clássico de crescimento de nanofios autosustentados: Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

3.1 Introdução

No crescimento de cristais a partir da fase vapor, dois processos podem ocorrer: a deposição das espécies diretamente sobre o substrato num sistema vapor-sólido e, segundo, a deposição das espécies sobre uma fase intermediária entre a fase vapor e o cristal, num sistema vapor-líquido-sólido ou vapor-sólido-sólido [39].

Em muitos casos, o crescimento de nanoestruturas monocristalinas unidimensionais, como os nanofios, podem ser modelados baseados no mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido [38][9][10][6]. Nesse mecanismo, a presença de uma impureza na fase líquida atua como catalisador do crescimento. Usualmente, nanopartículas metálicas de Au, Ag, Fe, entre outros, são utilizadas [15][22][12][3][21], embora alguns trabalhos reportem crescimento pelo mecanismo VLS sem a inclusão dessa impureza [37][30].

Em contraste, outro mecanismo para o crescimento de nanofios é proposto na literatura, é o chamado mecanismo vapor-sólido-sólido (VSS)[24][2]. Diferentes formalismos teóricos baseados no mecanismo VLS, que pretendem ser mais rigorosos que o modelo VLS clássico, também têm-se desenvolvido [54][44][32][46][47][51]. Até hoje a discussão segue em aberto, por essa razão a análise da validade dos formalismos, sob o contexto de condições experimentais de crescimento particulares de NWs, é fundamental para o entendimento dos conceitos físicos envolvidos.

O objetivo fundamental deste capítulo é apresentar os conceitos físicos essenciais contidos no mecanismo vapor-líquido-sólido clássico para o caso específico de cresci-

mento de nanofios. Em primeira instância, os conceitos fundamentais introduzidos por R. S. Wagner (1964) e o formalismo posteriormente desenvolvido por E.I. Givargizov (1975) são apresentados. Em seguida, os resultados experimentais obtidos dos NWs de InP são analisados e confrontados com o modelo teórico.

3.2 Modelo Vapor-Líquido-Sólido de Wagner, Ellis e Givargizov

O mecanismo de crescimento de cristais, na qual a fase vapor, líquida e sólida estão envolvidas, é conhecido como mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido VLS [38]. No caso particular de crescimento de NWs, a fase líquida intermediária entre a fase vapor e o cristal é formada por uma liga entre uma impureza e os elementos que constituirão o cristal. A impureza é tal que os elementos constituintes podem se diluir nela e a sua tarefa principal é produzir um efeito de catalisação das reações que ocorrem durante o processo de crescimento.

O processo de crescimento de NWs pelo mecanismo VLS consiste em 4 etapas fundamentais: (1) transporte de massa das espécies fundamentais que compõem o nanofio na fase vapor para a interface vapor-líquido; (2) reações químicas sobre a interface vapor-líquido; (3) dissolução e difusão através da fase líquida; (4) precipitação sobre a interface líquido-sólido e nucleação [11].

Na primeira etapa, para o caso de MBE e CBE, feixes atômicos, ou moleculares, são transportados desde as células de efusão até a interface vapor-líquido. A segunda etapa ocorre na região da interface vapor-líquido, onde, sob condições apropriadas, o catalisador pode absorver material da fase vapor. Os parâmetros que permitem obter um controle nessa etapa são: (i) a temperatura do crescimento e (ii) a pressão de vapor, associada à supersaturação na fase vapor, definida como [53]: $\xi^v = p/p_0$, em que p é a pressão de vapor e p_0 é a pressão de vapor no equilíbrio do sólido à temperatura T .

A terceira etapa envolve os processos que ocorrem na impureza em fase líquida, isto é, no catalisador. A função do catalisador é reduzir a energia de ativação das reações químicas que ocorrem na interface vapor-líquido, assim como reduzir a energia de ati-

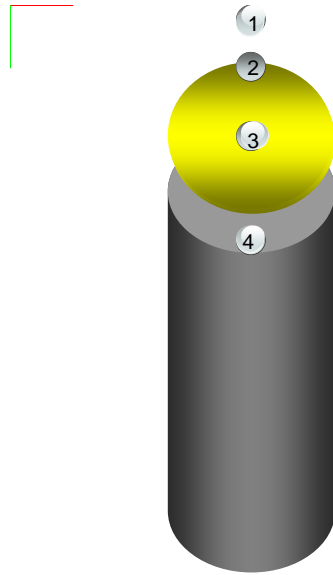


figura 3.1: (1) transporte de massa na fase vapor para a interface vapor-líquido, (2) reações químicas sobre a interface vapor-líquido, (3) dissolução e difusão através da fase líquida e (4) precipitação sobre a interface líquido-sólido e nucleação.

vação da nucleação na interface líquido-sólido. Ao estar na fase líquida, o catalisador possui coeficiente de acomodação atômica (fração de átomos que aderem e se acomodam na superfície) grande, se comparado com a superfície sólida, tornando-se um sítio preferencial para a deposição dos átomos dos gases precursores e dessa maneira, diminuindo a taxa de desorção atômica durante o processo de crescimento.

A quarta etapa começa no momento em que a solução líquida se torna supersaturada. O excesso de material se precipita da solução líquida supersaturada para a interface líquido-sólido, levando ao crescimento do cristal num processo de nucleação bidimensional. A superfície preferencial para a nucleação encontra-se logo abaixo do catalisador. Ela oferece aos elementos atômicos sítios favoráveis energeticamente que lhes permitem a incorporação ao cristal. Portanto, é necessário que a interface sólido-líquido seja bem definida cristalograficamente. O efeito da tensão superficial, que resulta da pressão entre as duas fases líquida-sólida sobre uma superfície curvada, faz com que a segregação do material seja, preferencialmente, em direção à interface de maneira que o sistema possa chegar a um estado de energia livre mínima.

A tensão superficial entre as fases, quando a superfície entre elas é curvada, causa

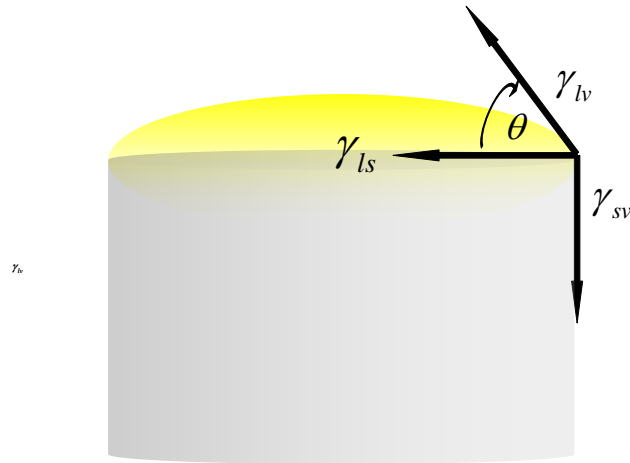


figura 3.2: Tensões superficiais associadas às energias γ_{lv} , γ_{ls} e γ_{sv} nas interfaces líquido-vapor, líquido-sólido e sólido-vapor, respectivamente.

um aumento no potencial químico na interface. Esse efeito é conhecido como efeito Gibbs-Thompson (figura 3.2) e sua presença é de vital importância no modelo VLS clássico, pois estabelece relações entre as energias das interfaces com a geometria na fronteira catalisador-cristal.

Neste ponto, as características do catalisador, no contexto do modelo VLS clássico, estão bem definidas: a curvatura necessária na interface líquido-sólido para que o efeito Gibbs-Thompson seja comensurável, a sua fase deve permanecer líquida no processo de crescimento do nanofio e, por fim, o catalisador deve ser formado por uma impureza, de forma que as espécies precursoras possam se diluir nele. Assim, usualmente o catalisador é definido como uma nanogota formada por uma liga, ou solução, na fase líquida.

Em geral, o catalisador é escolhido de tal maneira que forme uma fase eutética com o precursor -uma liga com temperatura de fusão mais baixa que o catalisador na fase cristalográfica pura. Além disso, a nanogota deve ter estabilidade para o mecanismo VLS operar [53]. Este fato impõe uma limitação sobre o raio crítico, R_c : a estabilidade de uma gota líquida (idealmente esférica) de curvatura, R , com a fase vapor, depende do grau de supersaturação, ξ^v [41] de forma que o raio crítico mínimo deve ser tal que

$$R_c = \frac{2\alpha_{lv}\Omega_l}{RT \ln \xi^v}, \quad (3.1)$$

nesta expressão, α_{lv} é a energia interfacial líquido-vapor, Ω_l é o volume molar líquido, R é a constante dos gases e T é a temperatura.

Até este ponto, infere-se que a força motriz do crescimento de nanofios no mecanismo VLS clássico está determinada por: (a) a supersaturação do catalisador desde a fase vapor sobre a interfase vapor-líquido e (b) a anisotropia da energia interfacial devido à curvatura do catalisador na fronteira sólido-líquido, que define um aumento no potencial químico e que propicia o crescimento unidirecional (efeito Gibbs-Thomson).

Os argumentos expostos acima, junto com evidências experimentais, serão o cenário de fundo para descrever o formalismo sobre a dinâmica de crescimento de nanofios autosustentados no modelo VLS clássico. O primeiro objetivo, é encontrar uma relação para a taxa de crescimento dos NWs, a partir dos parâmetros incluídos na descrição fenomenológica, isto é, estabelecer as relações entre: a supersaturação, geometria na interface líquido-sólido (raio do catalisador) e energias interfaciais (efeito Gibbs-Thompson).

Em acordo com o efeito Gibbs-Thompson, o decrescimento da supersaturação como função do diâmetro do nanofio pode ser escrito como[11].

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - \frac{4\Omega_s\alpha_{sv}}{d}, \quad (3.2)$$

em que $\Delta\mu$ é a diferença entre os potenciais químicos do precursor na fase vapor e o NWs, $\Delta\mu_0$ é a mesma diferença sobre o plano na fronteira ($d \rightarrow \infty$), α_{sv} é a energia livre específica na fronteira sólido-vapor (por unidade de área) e Ω_s é o volume atômico do precursor no cristal.

A dependência entre a taxa de crescimento com a supersaturação é desconhecida, embora seja possível determiná-la a partir dos dados experimentais. Uma relação experimental foi estabelecida por E. I. Givargizov para o caso de microfios de Sílica (SiO_2) crescidos sobre Si(111) também aplicável em outros casos. Utilizando diferentes

supersaturações e estabelecendo uma relação a partir do ajuste de dados, encontrou uma relação experimental entre a taxa de crescimento e a supersaturação efetiva da forma

$$\frac{dL}{dt} = K \frac{\Delta\mu}{k_B T}, \quad (3.3)$$

em que K é um coeficiente de proporcionalidade independente da supersaturação. Na expressão (3.3) a supersaturação efetiva foi definida como $\xi = \Delta\mu/k_B T$, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura de crescimento.

Substituindo $\Delta\mu$ da equação (3.2) em (3.3), obtem-se uma expressão para a taxa de crescimento do nanofio como segue

$$\frac{dL}{dt} = K \left[\frac{\Delta\mu_0}{k_B T} - \frac{2\Omega_l \alpha_{sv}}{k_B T} \right]^2, \quad (3.4)$$

nesta expressão L é a comprimento do nanofio, K é um coeficiente de cristalização, $\Delta\mu_0$ é a diferença efetiva entre os potenciais químicos na fase vapor e na fase sólida, Ω_l é o volume atômico das espécies precursoras no cristal, α_{sv} é a energia livre específica da superfície do nanofio, R é o raio do catalizador, k_B é a constante de Boltzman e T a temperatura de crescimento.

A equação (3.3) e (3.4) apresenta a dependência da taxa de crescimento do nanofio com o raio do catalisador e estabelece uma relação direta entre a taxa de crescimento e a supersaturação efetiva. A expressão leva em conta o efeito Gibbs-Thompson e, também, inclui um coeficiente de cristalização independente da supersaturação.

Neste modelo, no caso particular em que a taxa de crescimento é zero, pode-se encontrar um raio crítico. Para o raio crítico, R_c , e uma supersaturação na fase vapor definida, ξ_v , o processo de crescimento VLS não acontece. Isso ocorre pois a supersaturação real na interface líquido-sólido é nula, logo pode ser considerado como o raio do núcleo crítico e é determinado por

$$\frac{\Delta\mu_0}{k_B T} = \frac{2\Omega_s \alpha_{sv}}{k_B T} \frac{1}{R_c}, \quad (3.5)$$

a equação acima, está em concordância com a equação (3.1), além disso, permite encontrar a supersaturação efectiva, ξ , a partir de α_{sv} e R_c fornecidos pelos dados experimentais.

3.3 Discussão caso NWs InP

Para estabelecer qual é o mecanismo de crescimento de nanofios de InP, em primeira instância, devemos examinar o diagrama de fase em equilíbrio que corresponde a liga dos elementos envolvidos. Estritamente, o catalisador deveria obedecer a um diagrama de fase quaternário tipo Au-III-V, embora pela dificuldade de obter esses diagramas de fase, trabalhamos sob a suposição na qual o catalisador é formado por uma liga Au-III. Desse modo, o diagrama de fase em equilíbrio Au-In será o encarregado de proporcionar o comportamento da temperatura de fusão como uma função da composição do catalisador.

Por inspeção do diagrama de fase (figura 3.3), observa-se que para a temperatura de crescimento, $T_c = 450^{\circ}C$, e uma porcentagem atômica próxima de 25% de Índio, a liga Au-In está na fase líquida. De fato, vários trabalhos [23][4][45][52] revelam que à temperatura de fusão de nanopartículas é inferior a temperatura de fusão do *Bulk* devido a sua grande área superficial em relação a seu volume[6]. Assim, é evidente que o catalisador está na fase líquida durante o crescimento dos NWs de InP.

Em segunda instância, tendo como premissa que o mecanismo do crescimento é VLS, deve-se identificar qual formalismo prediz o comportamento dinâmico durante o crescimento dos NWs. Como já foi discutida, a dinâmica sobre o substrato no crescimento CBE é dominada pelas reações químicas e, conseqüentemente, a probabilidade de difusão de átomos sobre a superfície é pequena. Assim, os átomos que contribuem, em maior medida, com o crescimento do nanofio são aqueles que atingem diretamente o catalisador.

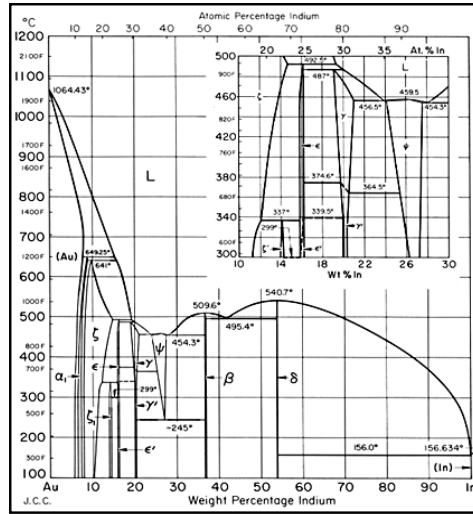


figura 3.3: Diagrama de fase binário Au-In. Quando o catalisador tem uma porcentagem atômica de 25% de Índio e temperatura de crescimento, T , a liga Au-In está na fase líquida.

Sugere-se, neste caso, que o modelo VLS clássico de E. I. Givargizov deve prever o comportamento dinâmico dos nanofios de InP. Uma evidência direta é o comportamento da taxa de crescimento com respeito ao diâmetro do nanofio (figura 3.4). O ajuste dos dados confirma a relação funcional típica do crescimento VLS clássico (3.4). Desse modo, é evidente que os nanofios de InP crescidos pela técnica CBE nas condições experimentais específicas no capítulo 1, obedecem ao mecanismo VLS clássico e devem ser analisados nesse contexto.

A partir da equação de ajuste, extrai-se valiosa informação sobre os parâmetros envolvidos no processo de crescimento $\Delta\mu_0$, α_{sv} e K . Os dois primeiros parâmetros, determinam o valor da supersaturação efetiva, ξ , além disso, proporcionam um valor teórico (3.1) do raio crítico, R_c . O coeficiente cinético, K , sendo um coeficiente independente da supersaturação, provê informação sobre a velocidade de cristalização do material, por isso suas unidades são as de taxa de crescimento.

Para a determinação de R_c a partir dos dados experimentais, utilizou-se o procedimento sugerido por E. I. Givargizov [10] no qual deve-se ajustar uma curva para os dados na figura (3.4), em coordenadas $(dL/dt)^{\frac{1}{2}}$ Versus $1/d$. Em seguida, extrapola-se a curva para obter o corte com o eixo $1/d$ e, dessa maneira, R_c é calculado.

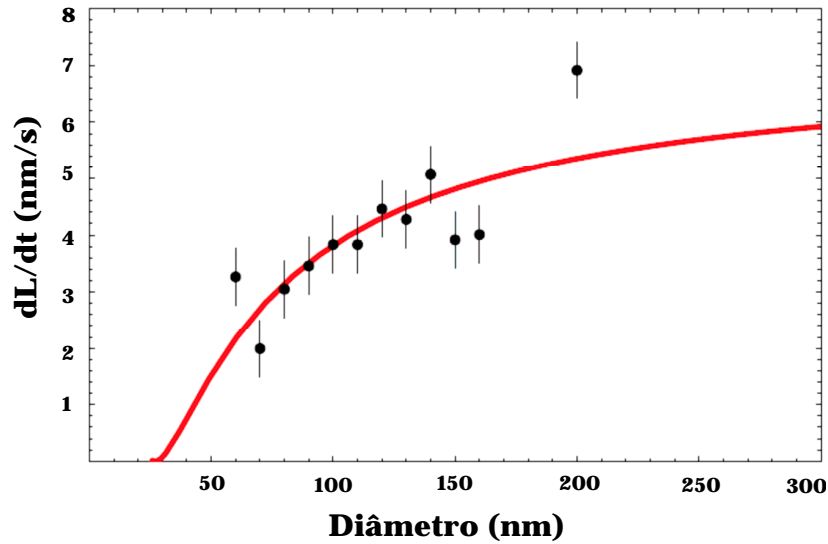


figura 3.4: Gráfico da correlação entre taxa de crescimento média e o diâmetro dos nanofios de InP crescidos sobre um substrato de GaAs (100) por CBE. A linha vermelha resulta do ajuste dos dados utilizando a (3.4) na qual $\Delta\mu_0 = 1,90926 \text{ ergios mol}^{-1} (k_B T)^{-1}$, $\alpha_{sv} = 94,9679 \text{ ergios cm}^{-2}$ e $K = 1,96204 \text{ nm s}^{-1}$ são os parâmetros de ajuste. As barras verticais indicam os erros experimentais.

A figura (3.5) mostra a curva de ajuste.

Finalmente, na figura (3.6), é apresentada uma estimativa do comportamento da taxa de crescimento e do raio crítico, R_c , para diferentes valores da supersaturação na fase vapor, ξ_v . As curvas são obtidas a partir de (3.4) juntamente com os parâmetros do crescimento dos nanofios de InP. Estes resultados contribuem para a melhor compreensão da importância dos parâmetros de controle no crescimento dos nanofios. Claramente, o aumento da supersaturação resulta na diminuição do raio crítico e no aumento da taxa de crescimento, conforme previsto pelas equações (3.1) e (3.4) respectivamente.

Em conclusão, analisando o comportamento dos dados experimentais da taxa de crescimento *versus* diâmetro dos nanofios, foi possível estabelecer o formalismo apropriado para modelá-los. Claramente, o formalismo de E. I. Givargizov prediz o comportamento dinâmico do crescimento. Além disso, permite fazer uma avaliação crítica de todos os parâmetros envolvidos no crescimento. Nesse caso, os parâmetros que permitem o controle do crescimento de nanofios são: (a) o diâmetro do catalisador, (b) a supersaturação na fase vapor que, basicamente, é controlada pelo fluxo dos precur-

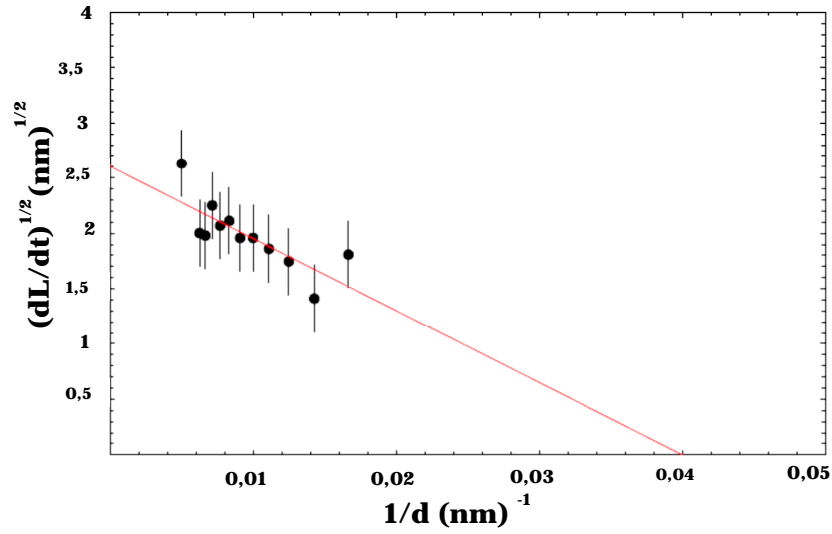


figura 3.5: A curva vermelha resulta do ajuste para os dados da figura (3.4), em coordenadas $(dL/dt)^{1/2}$ Versus $1/d$. O valor de $R_c = 25,9661 \text{ nm}$ é obtido a partir da extrapolação da curva. A inclinação da curva, $m = \frac{2\Omega_s\alpha_{sv}}{k_B T} K^{1/2}$, confirma o valor do coeficiente cinético K .

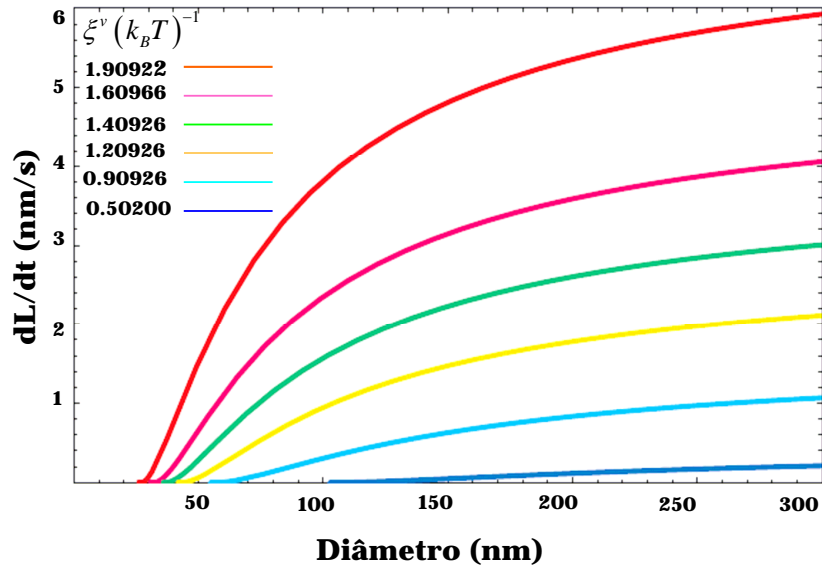


figura 3.6: Comportamento da taxa de crescimento e do raio crítico, R_c para diferentes valores da supersaturação na fase vapor, ξ_v . As curvas são obtidas a partir da equação (3.4) juntamente com os parâmetros do crescimento dos nanofios de InP.

sores e (c) a temperatura de crescimento, como consta nas equações (1) e (3). Assim, o modelo VLS clássico, ainda que não forneça uma explicação estrita, pode ser uma ferramenta poderosa para o estudo, *a priori*, da cinética de crescimento de nanofios.

Uma consequência interessante do formalismo VLS clássico, e até agora não demonstrado teoricamente, é que o aumento da supersaturação no catalisador permite a existência de nanofios de menores diâmetros. Em outras palavras, desde o ponto de vista experimental, nanofios mais finos, e por conseguinte com propriedades nanoscópicas mais pronunciadas, podem ser obtidos aumentando a pressão parcial ou o fluxo dos precursores para temperaturas fixas de crescimento. A diminuição da temperatura de crescimento causa um efeito similar, porém limitada pelo valor da temperatura de fusão do catalisador.

4 Modelo Vapor-Líquido-Sólido induzida por difusão (VLS-ID)

4.1 Introdução

No capítulo 3 apresentaram-se a fenomenologia e o formalismo envolvidos no mecanismo de crescimento VLS-clássico. Além disso, o modelo foi utilizado para descrever a dinâmica de crescimento de nanofios de InP crescidos sobre GaAs(100) pela técnica CBE. Embora o modelo se comporta satisfatoriamente neste caso particular, evidências experimentais[49] mostram outra classe de comportamento dinâmico em relação à taxa de crescimento em outros nanofios. Por tanto, o modelo VLS-clássico resulta inadequado para o estudo de crescimento de nanofios em certas condições experimentais. Desse modo, é de extrema necessidade utilizar outro formalismo que permita realizar previsões para o comportamento dinâmico dos nanofios.

Ao contrário do modelo VLS-clássico - onde a maior contribuição dos átomos que formam o NWs provêm do fluxo de precursores que atingem diretamente a superfície do catalisador - um modelo para o crescimento dos nanofios, conhecido como vapor-líquido-sólido induzido por difusão (VLS-ID), explica de maneira satisfatória novos resultados experimentais obtidos para crescimento de NWs desde a fase vapor. Nele, os processos de difusão de adátomos que ocorrem durante o crescimento tem uma contribuição apreciável que determinarão a composição final dos nanofios.

Neste capítulo serão discutidos os elementos fundamentais que constituem o modelo VLS-ID. Também, a partir deste modelo, e baseado nos resultados experimentais apresentados no capítulo 2 para o crescimento de nanofios de InAs, será exposto um

modelo para o mecanismo de crescimento. O modelo, além de incluir a difusão de adátomos de Índio, leva em conta a difusão de adátomos de Gálio que provêm das primeiras monocamadas do substrato e se incorporam ao nanofio. Finalmente, será apresentada uma expressão que reflete a dependência da composição molar X^{Ga} em $In_{1-x}Ga_xAs$ com a temperatura do crescimento e será discutida a validade da expressão com respeito aos dados experimentais.

4.2 Aspectos gerais do modelo VLS-ID

No cenário em que acontece o crescimento dos nanofios está claramente determinado que a força motriz do crescimento é a diferença dos potenciais químicos entre as fases vapor, líquido e sólido associados fisicamente a fenômenos de supersaturação [47]. Assim, o processo de crescimento sob o catalisador ocorre unicamente quando a liga líquida se torna supersaturada. Claramente, a supersaturação da liga líquida depende do excesso de material que se dilui nele. Portanto, entender de que maneira os átomos precursores do nanofio atingem o catalisador é imensamente importante.

No modelo VLS-ID os átomos implicados no crescimento dos nanofios, além de serem fornecidos pelos feixes moleculares que alcançam a interface vapor-sólido sobre o catalisador, também chegam desde a superfície do substrato através de um processo de difusão. Assim, as diferenças fundamentais entre o modelo VLS-clássico e o VLS-DI estriba-se, unicamente, na maneira pela qual os precursores atingem o catalisador. Evidentemente, o movimento de difusão desde a superfície do substrato até a nanogota catalisadora só acontece quando a supersaturação de adátomos sobre a superfície do substrato, σ , é maior que a supersaturação na fase líquida.

Em maior grau de especificidade, os processos envolvidos no crescimento dos nanofios são: (a) sobre a superfície do substrato: adsorção, desorção, difusão e nucleação; (b) sobre a superfície lateral do nanofio: desorção e difusão; (c) no topo do nanofio: absorção e desorção na superfície da nanogota líquida e (d) a nucleação bidimensional na superfície abaixo do catalisador (figura 31).

Para descrever a dinâmica do crescimento recorre-se à equação de balanço de

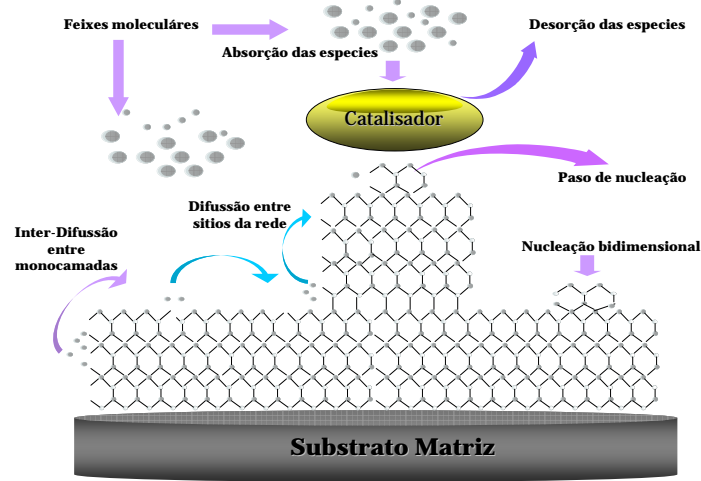


figura 4.1: Representação dos estágios no modelo de crescimento VLS-ID e os processos cinéticos básicos na superfície do substrato. Os processos sobre a superfície do substrato são adsorção, desorção, difusão e nucleação; os processos sobre a superfície lateral do nanofio são desorção e difusão; os processos no topo do nanofio são absorção e desorção na superfície da nanogota líquida e, finalmente, a nucleação bidimensional na superfície abaixo do catalisador.

material associada à taxa de crescimento do nanofio. Ela leva em conta todas as fontes de átomos que contribuem com material do nanofio sendo dada por [49]

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \pi R^2 \left[\frac{(V - V_s)}{\Omega_s} - \frac{2Cr_l}{\tau_l} \right]_{VLS-clássico} + [J_L^{tip}]_{VLS-DI}, \quad (4.1)$$

onde, V é a taxa de deposição de material, V_s é a taxa de crescimento da superfície em ausência de catalisador, C é o volume de concentração da nanogota, r_l é a distância interatômica na fase líquida, τ_l é o tempo de vida meio dos átomos no catalisador, Ω_s é o volume atômico das espécies precursoras no cristal e J_L^{tip} é o fluxo de adátomos que se difundem para o topo de nanofio através das suas paredes laterais.

O primeiro e segundo termo à direita na expressão (4.1) representam a competição entre a adsorção e absorção sobre a superfície líquida. O terceiro termo descreve a contribuição devida à difusão para a taxa de crescimento. Quando o último termo em (4.1) é dominante pode-se inferir que:

$$\left[(V - V_s) - \frac{2Cr_l}{\pi} \right]_{VLS-clássico} \ll \left[\frac{\Omega_s}{\pi R^2} J_L^{tip} \right]_{VLS-DI} \Rightarrow \frac{dL}{dt} \propto J_L^{tip}, \quad (4.2)$$

isto é, a taxa de crescimento depende principalmente do fluxo de adátomos. Portanto, deve-se encontrar uma expressão que permita calcular J_L^{tip} como função dos parâmetros de crescimento. Para isto recorre-se a um modelo de difusão.

É universalmente reconhecido que as partículas depositadas no substrato são primeiro localizadas nos sítios da rede cristalina sobre o substrato e os processos de difusão representam o salto de uma partícula adsorvida desde um sitio a outro[19]. Assim, considerando a difusão superficial de adátomos na parede lateral do nanofio como um problema unidimensional, a equação de difusão básica para a concentração, n^i , de adátomos da espécie i difundindo-se ao longo da parede lateral do nanofio é [7]

$$\frac{dn^i}{dt} = D_f^i \frac{d^2 n^i}{dz^2} + J^i \sin \alpha - \frac{n^i}{\tau_s^i} \quad (4.3)$$

nesta expressão, D_f^i é o coeficiente de difusão da espécie na parede lateral do nanofio, J^i é o fluxo de material da espécie i incidente na parede lateral do nanofio, τ_s^i é o tempo de residência dos adátomos da espécie i antes de serem desorvidos.

No MBE, o fluxo das espécies que atingem o substrato pode ser considerado constante durante o proceso de crescimento. Logo, assume-se que a concentração de adátomos na superfície dos NWs permanece constante ao longo do tempo deixando a equação (4.3) na forma

$$D_f^i \frac{d^2 n^i}{dz^2} + J^i \sin \alpha - \frac{n^i}{\tau_s^i} = 0. \quad (4.4)$$

A partir desta equação encontra-se a concentração de adátomos na parede lateral do nanofio.

A solução mais geral da equação (4.4) é [27]

$$n^i(z) = J^i \sin\alpha + C_{1i} \cosh\left(\frac{z}{\lambda^i}\right) + C_{2i} \sinh\left(\frac{z}{\lambda^i}\right), \quad (4.5)$$

em que λ^i é o comprimento de difusão dos adátomos da espécie i na parede lateral do nanofio e se define como $\lambda^i = \sqrt{D_f^i \tau^i}$. O primeiro termo à direita na equação (4.5) é desprezível, devido ao fluxo dos precursores no MBE ser perpendicular à superfície do substrato, ou seja, paralelo à superfície de onde se difundem os adátomos, isto é, $\alpha = 0$. As constantes C_{1i} e C_{2i} devem ser encontradas a partir das condições de fronteira entre a superfície do substrato e a superfície da parede lateral do nanofio. Nesta fronteira, o fluxo de adátomos das espécies i que se difundem para a base do nanofio é proporcional á taxa de acoplamento dos adátomos.

A taxa de acoplamento está associada à supersaturação de adátomos, σ^i , na forma [49] [39]

$$J^i|_{z=0} = -D_f^i n_{eq}^i 2\pi R \frac{dn^i}{dz}|_{z=0} = \frac{l_s}{4t_s} 2\pi R N_{eq}^i \sigma^i, \quad (4.6)$$

nesta expressão, l_s é o comprimento de salto difusivo sobre a superfície do substrato, t_s é o tempo característico entre dois saltos consecutivos, R é o raio do nanofio, n_{eq}^i e N_{eq}^i são a concentração de equilíbrio de adátomos da espécie i na parede lateral do nanofio e na superfície do substrato, respectivamente.

Como segunda condição para a equação (4.5), se assume que a concentração de adátomos em $z = L$ é nula, posto que quando os adátomos alcançam o topo do nanofio eles se incorporam à solução da nanogota catalisadora. Dessa maneira, em $z = L$, a concentração deve-se anular

$$n^i(z = L) \approx 0. \quad (4.7)$$

As expressões (4.5)-(4.6) permitem calcular o fluxo de adátomos das espécies i para a ponta do nanofio, donde ocorre o proceso de incorporação dos adátomos ao cristal pelo mecanismo VLS. A expressão geral para o fluxo de adátomos será então

$$J_L^{tip} = \sum_{i=espécies} -D_f^i n_{eq}^i 2\pi R \frac{dn^i}{dz} \Big|_{z=L}, \quad (4.8)$$

a expressão acima permite, de uma maneira aproximada, calcular o fluxo de adátomos de i espécies que se difundem desde a base do nanofio até o seu extremo em $z = L$.

4.3 Discussão para o caso de nanofios de InAs crescidos por SS-MBE

No capítulo 2, demonstrou-se experimentalmente que durante o crescimento de nanofios de InAs ocorre uma incorporação de Ga. Este fenômeno tem como resultado que a composição dos nanofios, e como consequência, que as suas propriedades se afetam de maneira ostensível. Assim, a partir da lei de Vergard, achou-se a composição dos nanofios numa estequiometria de $In_{1-x}Ga_xAs$. Este fato experimental deve ser analisado. Para isto, e a partir das idéias expostas na seção anterior, encontra-se uma expressão para a fração molar X^{Ga} em função dos parâmetros de controle do crescimento.

Utilizando os mesmos argumentos para o caso dos nanofios de InP crescidos por CBE (capítulo 3), infere-se a partir dos diagramas de fase binários que o catalisador formado por uma liga Au-In ou Au-Ga está líquido quando as suas concentrações são de aproximadamente 25 % de Ga ou In. Portanto o modelo VLS é, sem dúvida, aplicável ao crescimento de nanofios de InAs em baixas temperaturas. Associada a esta análise serão aplicadas as idéias expostas até agora para encontrar uma expressão que forneça alguma predição ligada à composição do nanofio.

Como foi discutido anteriormente, a taxa de crescimento dos nanofios, no contexto VLS-ID, depende principalmente da difusão dos adátomos desde a base do nanofio até o topo, em $z = L$. Desse modo, a concentração molar de Gálio, X^{Ga} , em $In_{1-x}Ga_xAs$ depende estritamente dos fluxos dos precursores que alcançam o topo do nanofio. A expressão que relaciona a concentração molar do Ga com o fluxo dos precursores é dada por [7]

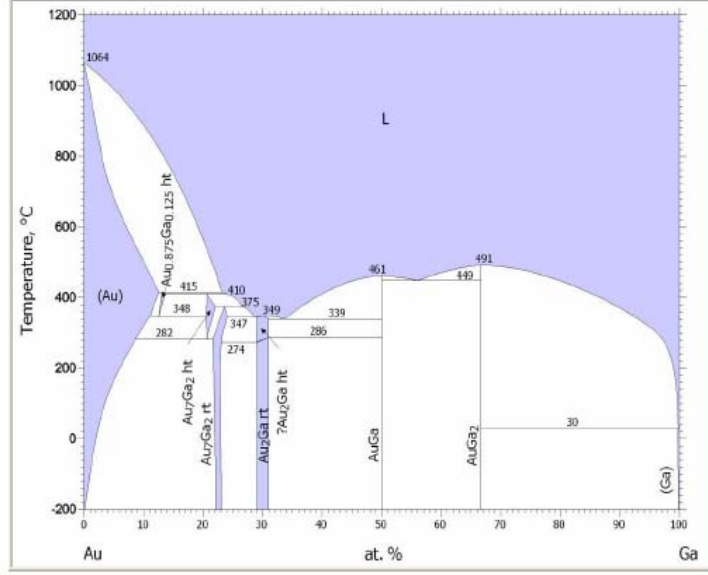


figura 4.2: (b) Diagrama de fase binário Au-Ga. Quando o catalisador tem uma porcentagem atômica de 25% de Índio e Gálio a temperatura de crescimento, $T_c = 450^\circ\text{C}$, a liga Au-In e Au-Ga está na fase líquida.

$$X^{Ga} = \frac{J^{Ga}}{J_L^{tip}}, \quad (4.9)$$

onde J_L^{tip} é dado pela equação (4.8). No caso particular em que duas espécies, Índio e Gálio, estão se difundindo ao longo das paredes laterais do nanofio, a equação (4.8) explicitamente tem a forma

$$J_L^{tip} = \frac{l_s \pi R}{2t_s} \left(N_{eq}^{Ga} \sigma^{Ga} \operatorname{sech} \left(\frac{L}{\lambda^{Ga}} \right) + N_{eq}^{In} \sigma^{In} \operatorname{sech} \left(\frac{L}{\lambda^{In}} \right) \right), \quad (4.10)$$

Utilizando (4.8)-(4.10) encontra-se uma expressão para a fração molar de Ga no nanofio

$$X^{Ga} = \frac{N_{eq}^{Ga} \sigma^{Ga} \cosh \left(\frac{L}{\lambda^{In}} \right)}{N_{eq}^{In} \sigma^{In} \cosh \left(\frac{L}{\lambda^{Ga}} \right) + N_{eq}^{Ga} \sigma^{Ga} \cosh \left(\frac{L}{\lambda^{In}} \right)} \quad (4.11)$$

As quantidades na equação (4.11) estão definidas como $N_{eq}^{Ga} = \nu_0^{Ga} \operatorname{Exp}[-E_{Ga}/k_B T]$,

onde ν_0^{Ga} são os sítios equivalentes por unidade de superfície que podem ser ocupados pelo Gálio. Já E_{Ga} é a energia necessária para criar um adátomo de Gálio[20]. Por outro lado, $N_{eq}^{In} \propto$ Fluxo de Índio que atinge o substrato nas vizinhanças de cada nanofio provenientes da célula Knudsen. Assim, a expressão para a fração molar, X^{Ga} , finalmente tem a forma:

$$X^{Ga} = \frac{1}{\beta[\cosh(\lambda_{eff}^{Ga} \operatorname{sech}(\lambda_{eff}^{In})) + 1]}, \quad (4.12)$$

em que

$$\beta = \frac{1}{\chi} \operatorname{Exp} \left[\frac{E_{Ga}}{k_B T} \right], \quad (4.13)$$

onde $1/\chi = \left(\frac{\sigma^{In}}{\sigma^{Ga}} \frac{1}{\nu_0^{Ga}} \right) N_{eq}^{In}$. Também, $\lambda_{eff}^{Ga} = L/\lambda^{Ga}$ e $\lambda_{eff}^{In} = L/\lambda^{In}$ representam os comprimentos de difusão efetivos dos adátomos que se difundem através das paredes laterais do nanofio. Assim, a expressão acima fornece as informações físicas que determinam a concentração dos adátomos de Gálio no nanofio.

O comprimento dos nanofios não supera as $5\mu m$. Por tal motivo dois casos podem se apresentar: (a) $\lambda_{eff}^{Ga} \ll 1$, $\lambda_{eff}^{In} \ll 1$ e (b) $\lambda_{eff}^{Ga} \approx 1$, $\lambda_{eff}^{In} \approx 1$. Um exame do comportamento da equação (4.12) para os casos (a) e (b), resulta na seguinte aproximação: $\beta[\cosh(\lambda_{eff}^{Ga} \operatorname{sech}(\lambda_{eff}^{In})) + 1] \approx \beta$. Portanto, usando essa aproximação na equação (4.13), a expressão para a concentração molar obedece uma relação tipo Arrhenius:

$$X^{Ga} = \chi e^{\frac{-E_{Ga}}{k_B T}}, \quad (4.14)$$

onde,

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{\sigma^{In}}{\sigma^{Ga}} \frac{1}{\nu_0^{Ga}} \right) N_{eq}^{In} \quad (4.15)$$

A equação acima depende explicitamente de quatro parâmetros: o primeiro, $\left(\frac{\sigma^{In}}{\sigma^{Ga}} \frac{1}{\nu_0^{Ga}} \right)$

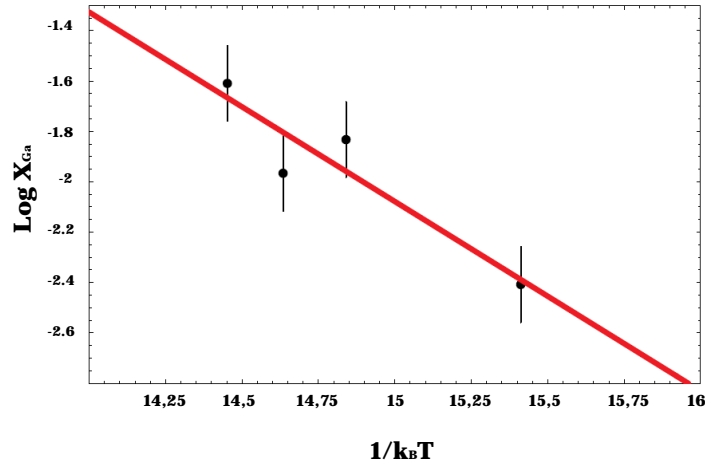


figura 4.3: Dependência da concentração, X^{Ga} , em $In_{1-x}Ga_xAs$ versus temperatura de crescimento. A linha vermelha representa o ajuste de dados utilizando a equação 4.14. Os parâmetros de ajuste são $E_{Ga} = 0,76 \text{ eV}$ e $\chi = 9911,60$.

é um coeficiente estatístico que depende da supersaturação de adátomos de cada espécie na base dos nanofios, assim como dos sítios disponíveis para cada Gálio neste lugar. O segundo, N_{eq}^{In} , representa a concentração em equilíbrio do Índio que, em primeira aproximação, depende do fluxo de Índio que atinge ao substrato nas vizinhanças de cada nanofio proveniente da célula Knudsen. O terceiro parâmetro, E_{Ga} , representa a energia de ativação necessária para o Gálio se-difundir, isto é, a energia necessária para criar um adátomo de Gálio[20]. Finalmente, o quarto termo é T que representa a temperatura de crescimento.

Para verificar a validade da expressão (4.14) utilizaram-se os dados do capítulo 2 que contém a dependência da concentração versus temperatura de crescimento (figura(2.15)). A figura (4.3) mostra a dependência funcional dos dados experimentais confrontadas com a previsão teórica. A linha vermelha representa o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação (4.14) com os parâmetros e definidos a partir do ajuste. Também, na tabela (4.4), apresentam-se os dados da comparação dos valores teóricos e experimentais da concentração de Gálio, X^{Ga} em $In_{1-x}Ga_xAs$ para as diferentes temperaturas de crescimento, T .

Finalmente, ainda que se tenha uma expressão satisfatória que representa a con-

T_G °C	Valor Teórico da X^{Ga} Eq(4.14).	Valor experimental X^{Ga}	Error percentual (%)
480	0.091811	0.090000	1.972520
509	0.141107	0.140000	0.784773
520	0.164732	0.160000	0.784773
530	0.188929	0.200000	-5.860150

figura 4.4: Comparação dos valores teóricos e experimentais da concentração percentual de Gálio X^{Ga} em $In_{1-x}Ga_xAs$ para as diferentes temperaturas de crescimento.

concentração molar de Ga nos nanofios há que ressaltar, no entanto, algumas particularidades:

(a) E_{Ga} , representa a energia de ativação necessária para o Gálio se-difundir, isto é, a energia necessária para criar um adátomo de Gálio [20]. Essa energia de ativação, por sua vez, foi definida por Tersoff *et al.* como $E_{Ga} = B_{GaAs} - B_{Ga} - B_m$, em que B_{Ga} é a energia de ligação química de um átomo de Gálio que está livre na superfície, B_{GaAs} é a energia de coesão do GaAs para dois átomos, B_m é a energia de coesão por átomo de Arsênio. No caso dos nanofios descritos nesse trabalho, para utilizar esta definição deve-se considerar primeiramente que o Gálio tem de escapar do substrato (que implica grande B_{GaAs}), única fonte possível deste precursor. Além disso, a influência do fluxo de Índio sobre o termo E_{Ga} também deve ser levada em consideração, entretanto, incluir esses fatores na dinâmica do crescimento dos nanofios é muito complexo exigindo o desenvolvimento de um modelo muito mais elaborado e com características microscópicas. Vê-se aqui uma proposta para a continuação desse trabalho.

(b) Quando o Gálio vence a barreira de potencial para se difundir sobre o substrato ele ainda deve ter a suficiente mobilidade para atingir a base do nanofio e depois o catalisador. Logo, depois de incorporado ao catalisador ele deve assumir uma posição dentro da estrutura cristalina do nanofio.

Contudo, ainda estão abertas discussões transcendentais relativas ao mecanismo: que permite que o Gálio escape do substrato e se difunda para a base do nanofio. E, segundo, em qual estágio do crescimento, e em qual posição na estrutura cristalina do nanofio, o Gálio é incorporado.

5 Conclusões

Pela sua própria complexidade ainda há muito que se conhecer dos mecanismos envolvidos no crescimento de nanofios semicondutores III-V. De maneira geral, este trabalho explorou a aplicação de diferentes formalismos teóricos para o crescimento de nanofios semicondutores. De maneira específica, baseando-se na análise de dados acerca do comportamento experimental da taxa de crescimento *versus* diâmetro dos nanofios de InP crescidos sobre GaAs(100) pela técnica CBE concluímos que o formalismo de E. I. Givargizov prevê satisfatoriamente o comportamento dinâmico do crescimento. Além disso, permite fazer uma avaliação crítica de todos os parâmetros envolvidos no crescimento. Assim, o modelo VLS clássico, ainda que não forneça uma explicação estrita de todos os parâmetros, pode ser uma ferramenta poderosa para o estudo, *a priori*, da cinética de crescimento de nanofios em condições de crescimento específicas.

Quanto aos nanofios de InAs crescidos sobre um substrato GaAs(111)B pela técnica MBE, os resultados experimentais mostram a incorporação de Gálio nos nanofios em um processo de interdifusão. Além disso, foi proposto, a partir do modelo de crescimento VLS-ID, uma expressão mais geral para calcular o fluxo de i adátomos que se difundem através das paredes laterais do nanofio e se incorporam na sua estrutura cristalina. Finalmente, esta expressão serviu para calcular, de maneira satisfatória, uma expressão para a dependência da fração molar de GaAs nos nanofios em função da temperatura de crescimento. Contudo, estes resultados, no contexto do modelo VLS-ID, refletem a eficácia com que o modelo VLS-ID descreve a dinâmica de crescimento dos nanofios de InAs em condições de crescimento específicas. Finalmente, ofereceram-se ao exame questões fundamentais que deixam abertas futuras perspectivas de trabalho para que seja dada continuidade ao estudo deste fenômeno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.B. Greytal, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, and C.M. Lieber, *Appl. Phys. Letter.* 84 (2000) 173111.
- [2] A.I Persson, M.W. Larsson, S. Stenström, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, and L.R. Wallenberg *Nat. Mater* 3 (2004) 2004677.
- [3] B.J. Ohlsson, M.T. Björk, M.H. Magnusson, K. Deppert and L. Samuelson, *Appl. Phys. Letters* 79 (2001) 3335.
- [4] C.J. Coombes, *J. Phys F: Metal Phys* 2 (1972) 441.
- [5] D. B. Williams, C. B. Carter (1996) *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York.
- [6] D.N.McIlroy, A. Alkhateeb, D. Zhang, D.E. Aston, A.C. Marcy and M.G. Norton, *J.Phys.:Condens. Matter* 16 (2004) R415.
- [7] D.T.J. Hurle (1994) *Handbook of Crystal Growth*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- [8] E. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 101 (2004) 14017
- [9] E.I. Givargizov, *Journal of Crystal Growth* 20 (1973) 217.
- [10] E.I. Givargizov, *Journal of Crystal Growth* 31 (1975) 20.
- [11] E.I Givargizov (1987). *Highly Anisotropic Crystal*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands.

- [12] E.J. Linus, M.T. Björk, S. Jeppesen, A.I. Person, B.J. Ohlsson, and L. Samuelson, *Nanoletters*. 4 (2004) 1961.
- [13] Farrow, R.F. (1995). *Molecular beam epitaxy applications to key materials*. Noyes publications, New Jersey.
- [14] Foord, J. S. (1997). *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*. Wiley publication, New York.
- [15] G.A.Bootsma, H.J.Gassen, *Journal of Crystal Growth* 10 (1971) 223.
- [16] Goldstein, J.I. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum press, New York.
- [17] Goodhew, P.J. (2001). *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, London.
- [18] H. Dosh, (1986). *Critical phenomena at surface and interface. Evanescent X-ray and neutron scattering*. Springer, Berlin.
- [19] H.J. Kreuzer, *Surf. Sci.* 231 (1990) 213.
- [20] J. Tersoff, M.D. Johnson, B.G. Orr, *Physical Review Letters* 78 (1997) 282.
- [21] J.C. Haramand, G. Patriarche, N. Péré-Laperme, M.N. Mérat-Combes, L. Travers, and F. Glas, *Appl. Phys. Letters* 87 (2005) 203101.
- [22] K. Hiruma, M. Yazakawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, and Kakibayashi, *J.Appl. Phys.* 77 (1995) 447.
- [23] K.K. Nanda, F.E. Kruis, and H. Fissan, *Physical Review Letters* 89 (2002) 256103.
- [24] L.C. Campos, M tonezer, A. S. Ferlauto, V. Grillo, R. Magalhães-Paniago, S. Oliveira, L. O. Ladeira, and R. G. Lacerda, *Advanced Materials* 20 (2008) 1499.
- [25] L.Reimer (1989) *Transmission electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin.
- [26] L. Vergard, *Physik* 5 (1921) 17.

- [27] M. Abramowitz and I. A. Stegun (1979) *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York.
- [28] M. Sztuckia, T.H. Metzger, V. Chamard, A. Hesse, V. Holý *Appl. Phys. Letters* 99 (2006) 033519.
- [29] M.T. Bjork, B.J. Ohlsson, T. Sass, et al., *Appl. Phys. Letter.* 80 (2002)1058.
- [30] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriache, J.C. Harmand, Le Si Dang, J. Renard, B. Gayral, L Nevou, and F. Julien, *Nanotechnology* 18 (2007) 385306.
- [31] N.H. Karam, A. Mastrovito, V. Haven, K. Ismail, S. Pennycook, and H.I. Smith, *Journal of Crystal Growth* 107 (1991) 591.
- [32] N. Zakharov, P. Werner, L. Sokolov, U. Gösele, *Physica E* 37 (2007) 148.
- [33] O. G. Schmidt and K. Eberl, *Phys. Review B* 61 (2000) 13721.
- [34] Parker, E. H. (1985). *The technology and physics of molecular beam epitaxy*. Plenum Press, New York and London.
- [35] Pávlov, P.V. (1987). *Física del Estado Sólido*. Editorial Mir, Moscú.
- [36] P. Finnie and Y. Homma, *Journal of Crystal Growth* 201 (1999) 604.
- [37] R.K. Debnath, R. Meijers, T. Ritcher, T. Stoica, R. Calarco, and H. Lüth, *Appl. Phys. Letters* 90 (2007) 123117.
- [38] R.S. Wagner and W.C.Ellis, *Appl. Phys. Letters* 4 (1964) 89.
- [39] S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, *Prog. Surf. Sci.* 51 (1996) 1.
- [40] S. De Franceschi¹, J. A. van Dam¹, E. P. A. M. Bakkers², L. F. Feiner², L. Gurevich¹, and L. P. Kouwenhoven¹ *Appl. Phys. Letter.* 83 (2003) 344.
- [41] Sears, F.W. (1953). *Thermodynamics, kinetic theory, and statistical thermodynamics*. Ed. Wesley. New York.
- [42] S. Gadecak, F. Quin, Y. Li, et al., *Appl. Phys. Letter.* 87 (2005) 173111.

- [43] Sitter. H. (1996). *Molecular beam epitaxy*. Springer publications. New York.
- [44] S.P. Roper, S.H. Davis, S.A. Norris, and A.A. Golovin, *J.Appl. Phys.* 102 (2007) 034304.
- [45] T. Castro and R. Reifenberger, *Phys. Review B* 42 (1990)8548
- [46] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibiriev, and G.E. Cirilin, *Technical Physics Letters* 30 (204) 41.
- [47] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibiriev, *Phys. Review E* 70 (2004) 031604.
- [48] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibiriev, R.A. Suris, G.E. Cirilin, V.M. Ustinov, M. Tchernysheva, and J.C. Harmand *Low-Dimensional Systems* 40 (2006) 1075.
- [49] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirilin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibiriev, Yu.B. Samsonenko, and V.M. Ustinov, *Phys. Review B* 71 (2005) 205325.
- [50] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibiriev, G.E. Cirilin, J.C. Harmand and V.M. Ustinov, *Phys. Review E* 73 (2006) 021603.
- [51] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele, *Phys. Review B* 75 (2007) 045335.
- [52] W.H. Qi, *Physca B* 368 (2005) 46.
- [53] Wagner, R.S (1970). *Whisker Technology*. Wiley, New York.
- [54] X.L. Chen, Y.C. Lan, J.Y. Li, Y.G. Cao, M. He, *Journal of Crystal Growth* 222 (2001) 586.
- [55] Y.Cui and C.M. Lieber, *Science*. 291 (2001)851
- [56] Y.Cui, J.L. Lauthon, M.S. Gudiksen, J. Wang, and C.M. Lieber, *Appl. Phys. Letter*. 78 (2001) 2214.
- [57] Zhou, W. (2006). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, New York.