

**Crescimento de Nanofios Auto-
Sustentados de Arseneto de Gálio e
Índio por Epitaxia por Feixes
Moleculares**

Rodrigo Ribeiro de Andrade

Fevereiro 2010

**Crescimento de Nanofios Auto-
Sustentados de Arseneto de Gálio e
Índio por Epitaxia por Feixes
Moleculares**

Autor: Rodrigo Ribeiro de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Baeta Moreira

Tese de Doutorado apresentada
ao Departamento de Física da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial
para obtenção do grau de Doutor
em Física.

Belo Horizonte – MG – Brasil

Fevereiro de 2010

Dedico este trabalho à minha admirável mãe que desenvolveu uma ampla visão de mundo sendo capaz de conduzir sozinha todos os seus filhos na busca desse verdadeiro instrumento de revolução: a educação.

Agradecimentos

À orientação do Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez e co-orientação do Prof. Dr. Marcus Vinícius Baeta Moreira pela dedicação e apoio ao desenvolvimento deste trabalho sem os quais sua realização seria impossível.

Ao pesquisador do LNLS, Ângelo Malachias de Souza, pela sua fundamental e relevante colaboração nas medidas, tratamento e análise dos dados da difração de raios-X.

Ao Dr. Guinther Kellerman pela indispensável colaboração e excelente companhia durante as medidas de difração de raio-X no LNLS.

À Prof^a. Dr^a Letícia Coelho da UnB pelo suporte e incrível colaboração durante as medidas realizadas no LNLS.

Ao Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues pelas sugestões e conselhos.

À Prof^a. Dr^a Karla Balzuweit pela acolhida e integral apoio durante os trabalhos realizados no Centro de Microscopia da UFMG.

Ao técnico do laboratório de MBE, Messias Renato, pelo suporte durante a produção das amostras e outras necessidades laboratoriais.

Ao técnico do Depto. de Física Júlio César de Souza pelos esforços iniciais dedicados neste trabalho.

Ao Pádua pela colaboração e dedicação dispensadas durante as demandas na Sala Limpa.

Ao Sr. João e todos os outros trabalhadores da oficina mecânica pelos relevantes préstimos na confecção de peças mecânicas necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

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

Aos integrantes da secretaria do Depto. de Física: Perpétua, Sebastião, Edina,

Idalina (*in memoriam*) e Júlio.

Às secretárias da Pós-Graduação Marluce e Ieda.

Ao Clóvis do Laboratório de Criogenia e Rubens da Eletrônica.

Ao colega de laboratório e de trabalho Jose Luiz Gonzalez Arango pelas relevantes discussões sobre o trabalho e pelos momentos de descontração durante os trabalhos no laboratório de MBE.

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFMG: Breno, Douglas Miquita, Érico, Jésus, Roger e Wesller pelo suporte durante as medidas de microscopia.

Às amigas cultivadas neste excelente Departamento de Física: Indhira Maciel (Indhira), Pablo e Júlia (Sr. e Sr^a Saldanha), Leonardo Antônio (Diagonal), Ana Paula (Lôra), Fabiano Cardoso (Gordinho), Geórgia Joana (Geórgia), Elizabeth Agudelo (Shakira), Thiago Mattos (Teagreen) e Ingrid Ibagon (Shakirita), Daniel Bretas (Bretas), Além-Mar (Além-Mar), Déborah Alvarenga (Déborah), Prof. Dr. Marcelo França (Prof. Marcelinho), Braulio Archanjo (Bráulio), Daniel Elias (Dandan), Jaqueline Soares (Jaque), Leandro Malard (Xubaca), Rosa Marques (Rosalina e/ou Rosalva), Ricardo Falcão (Custela), João Carlos, Dr^a Denise Assafrão e André Lima, Prof. Dr. Mário Mazzoni, Mônica (colombiana), Célio (Batata) e Antônio Arapiraca (Ará).

Às pessoas com as quais tive a honra de compartilhar residência durante minha estada nesta cidade por ocasião de todo meu processo de formação profissional: Adriano Barbosa, Lauro Barbosa (Baiano), Carlos Parra e Alex Ferreira.

Aos amigos Jailson Lopes, Marco Aurélio, Gislene Martins e Cécile Fleury.

Às pessoas que prestaram importante ajuda no início de minha carreira: Vera Lúcia (minha prima) e Fernando, Margarida Marques C. Lemes, Moema Possidonio, Gerty Vilhena, Sérgio D. de Castro e Antônio José O. Guerreiro.

Aos meus irmãos Sérgio, Paulo, Alexandre, Daniele, André e Fátima.

Um particular agradecimento à Sirlene Aredes, uma pessoa muito importante na

minha vida e que tem a capacidade de tornar cada momento dela muito especial e marcante. A ela dedico mais do que este modesto trabalho.

E todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o bom desenvolvimento deste trabalho, mas que minha mente esquecida impediu-me de acrescentar nessa lista.

Ao Centro de Microscopia da UFMG.

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

*“Meu tempo tornou-se escasso para debater rótulos, quero a essência,
minha alma tem pressa...*

*Sem muitas jabuticabas na bacia, quero viver ao lado de gente
humana, muito humana; que sabe rir de seus tropeços...*

não se considera eleita antes da hora,

não foge da mortalidade,

defende a dignidade dos marginalizados,

e deseja tão somente andar ao lado do que é justo.”

O tempo e as jabuticabas

Rubem Alves

RESUMO

Esta TESE resume os estudos experimentais e teóricos relacionados ao crescimento e à caracterização de nanofios auto-sustentados crescidos por Epitaxia por Feixes Moleculares. Os mecanismos de crescimento de nanofios auto-sustentados são pouco conhecidos e explorados nos seus aspectos fundamentais. Os modelos teóricos que explicam a formação de nanofios auto-sustentados são baseados no modelo clássico “vapor -líquido-sólido” (VLS), sugerido por Wagner e Ellis na década de 1960, ou pelo modelo de difusão superficial de adátomos para o topo do nanofio, desenvolvido na última década por vários autores.

Neste trabalho, nanofios de arseneto de gálio e índio foram crescidos através da técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE) sobre substratos de GaAs(111)B recobertos com nanopartículas de Au com diâmetro médio de 5nm, os catalisadores da reação. A morfologia, a composição química e estrutura cristalina de nanofios individuais foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*). As mesmas propriedades foram estudadas sistematicamente para grandes conjuntos de nanofios com as técnicas de difração de raios-X nas geometrias coplanar e incidência rasante (GID – *Grazing Incidence Diffraction*). Esses estudos foram complementados com difração anômala de raios-X.

Nossos resultados mostram que os nanofios apresentam estrutura cristalina com simetria cúbica do tipo esfarelita ("*zinc blende*") crescendo na direção [111]B na forma de barras hexagonais com facetas $\{1\bar{1}0\}$. Análises da composição química dos nanofios revelaram que eles eram compostos dos elementos índio, gálio e arsênio, todos distribuídos homogeneamente ao longo do nanofio. A presença de Ga na composição química do nanofio foi um resultado surpreendente porque os precursores utilizados no crescimento das amostras foram apenas o In e o As. A fonte de Ga no interior do reator

de *MBE* permaneceu fria e bloqueada durante todo o processo de crescimento. Nossas análises indicam a ocorrência de uma forte interdifusão do material do substrato de GaAs que, durante o crescimento, é responsável pela formação de nanofios compostos de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$. Adicionalmente, a fração molar de GaAs nos nanofios aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da pressão parcial de As_4 . A formação da liga ternária é atribuída à criação térmica e difusão de adátomos de gálio das camadas superficiais do substrato, através das paredes laterais do nanofio, na direção da gota catalisadora localizada no seu topo.

Para explicar estes resultados nós generalizamos os modelos de crescimento de nanofios auto-sustentados atualmente reportados na literatura considerando a contribuição dos adátomos de gálio termicamente criados na superfície do substrato para o crescimento dos nanofios. Esse modelo generalizado, chamado de "Vapor-Líquido-Sólido por Interdifusão" (*VLS-IDI*) considera a criação térmica de adátomos de Ga na superfície do GaAs e sua difusão na direção do topo do nanofio incorporando na gota catalisadora e contribuindo para a sua taxa de crescimento. Assim, é possível explicar satisfatoriamente a formação da liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ nos nanofios. Este trabalho mostra que a difusão de adátomos vindos do substrato pode modificar significativamente o mecanismo de crescimento de nanofios auto-sustentados crescidos por técnicas de crescimento epitaxial nas quais são satisfeitas, ao menos, as condições de alta temperatura de crescimento e grande difusão superficial de adátomos.

ABSTRACT

This Thesis reports the experimental and theoretical works related to the growth and characterization of free-standing gallium indium arsenide nanowires grown by Molecular Beam Epitaxy (*MBE*). The growth mechanisms of free-standing nanowires remain barely known and explored in its fundamental aspects. The theoretical models of the formation of free-standing nanowires are based on the classical “vapor-solid-liquid” (*VLS*) mechanism suggested by Wagner and Ellis in the 1960 decade or on the surface diffusion of precursor’s adatoms towards the nanowire top, developed in the last decade by several authors.

In this study, gallium indium arsenide nanowires were grown by Molecular Beam Epitaxy (*MBE*) on GaAs (111)B substrates coated with Au nanoparticles catalytic. This Au nanoparticles has an average diameter of 5nm. The Scanning Electron Microscopy (*SEM*) and Energy Dispersive Spectroscopy (*EDS*) were use to characterize morphology, chemical composition and crystalline structure of individual nanowires. We use the diffraction of X-rays in coplanar and grazing incidence geometry (*GID – Grazing Incidence Diffraction*) to analyze a large nanowires set. The anomalous diffraction of X-rays analysis complemented these studies.

Our results show that the nanowires has a cubic symmetry like spharelite (zinc blende) oriented along [111]B in the shape of hexagonal bars surrounded by six vertical $\{\bar{1}10\}$ facets. Chemical composition analysis shows that they were composed of the indium, gallium and arsenic elements, all homogeneously distributed along the nanowire. The presence of Ga in the chemical composition of the nanowire was surprising because only indium and arsenide were used as precursors during the growth. The MBE Ga source remained cold and locked during the nanowire growth. Our results has been found that a strong interdiffusion of substrate material occurs during growth, creating a ternary

$\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ alloy in the nanowires. The GaAs molar fraction was found to increase with the growth temperature and decreases with the As_4 beam. This ternary alloy has been attributed to the interdiffusion of Ga adatoms coming from the top substrate monolayers and diffusing towards the sidewalls to nanowires. To explain these results we developed a complementary growth model of free-standing nanowires to include the creation and diffusion of Ga adatoms from the substrate, well explaining the formation of the ternary alloy. This work shows that the diffusion of substrate adatoms strongly modifies the growth mechanisms of nanowires grown by vapor phase epitaxy techniques.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1.....	5
NANOFIOS SEMICONDUTORES.....	5
1.1 INTRODUÇÃO	5
1.2 POR QUÊ ESTUDAR NANOFIOS SEMICONDUTORES?.....	6
1.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS NANOFIOS SEMICONDUTORES	8
1.4 PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DO GaAs, InAs e InGaAs	11
Capítulo 2.....	15
CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS	15
2.1 INTRODUÇÃO	15
2.2 TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE NANOFIOS SEMICONDUTORES	16
2.3 CRESCIMENTO POR EPITAXIA POR FEIXES MOLECULARES	19
2.4 PROCEDIMENTOS DE PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS.....	22
Capítulo 3.....	27
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	27
3.1 INTRODUÇÃO	27
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA	27
3.2-1 A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	28
3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X DISPERSIVA EM ENERGIA (EDS)	31
3.4 RAIOS-X E RADIAÇÃO SÍNCROTRON	35
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)	38
3.5-1 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UM ELÉTRON.....	38
3.5-2 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UM ÁTOMO E ESPALHAMENTO RESSONANTE.	40

3.5-3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM INCIDÊNCIA RASANTE (GID).....	48
Capítulo 4.....	52
MODELOS DE CRESCIMENTO DE NANOFIOS	52
4.1 INTRODUÇÃO	52
4.1 O MODELO VLS CLÁSSICO.....	52
4.2 MODELO DE CRESCIMENTO VLS-DI.....	55
4.3 MODELO VLS-DI E O EFEITO GIBBS-THOMSON.....	66
Capítulo 5.....	72
RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	72
5.1 INTRODUÇÃO	72
5.2 MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS	72
5.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS NANOFIOS: ANÁLISE DE EDS	76
5.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLOGIA DOS NANOFIOS: ESTUDOS DE XRD.....	79
5.5-1 DEPENDÊNCIA DA FRAÇÃO MOLAR DE GaAs NOS NANOFIOS COM AS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO.....	91
Capítulo 6.....	94
MODELO DE CRESCIMENTO IDI	94
6.1 INTRODUÇÃO	94
6.2 PROPOSTA DO MODELO DE CRESCIMENTO POR INTERDIFUSÃO (IDI).....	94
CONCLUSÃO.....	109
APÊNDICE I.....	112
APÊNDICE II.....	120
REFERÊNCIAS.....	122

INTRODUÇÃO

Em retrospecto, o início do século 21 poderia ser classificado como a “Era Nano”, assim como a primeira e a segunda metade do século 20 foram classificadas como a “Era Industrial” e a “Era Atômica”, respectivamente. Conduzida pela redução das suas dimensões na microeletrônica, a tecnologia de fabricação de semicondutores caminha rapidamente na direção do desenvolvimento de dispositivos em dimensões nanométricas. Essa redução não é motivada apenas pela construção de vários dispositivos numa pequena área, mas também pela possibilidade de fazer uso de fenômenos e características físicas que se manifestam em escalas muito pequenas. Entre os parâmetros físicos que possuem comprimentos característicos numa faixa entre 1 e 500nm podemos citar: o raio de Bohr, o livre caminho médio dos fótons e dos elétrons na matéria e o comprimento de Debye* (Law, 2004). Também são fenômenos sensíveis às pequenas escalas as falhas mecânicas, causadas por defeitos existentes num cristal, que se reduzem em subdomínios nanométricos.

Apesar das perspectivas oferecidas, os desenvolvimentos científicos e tecnológicos na área “nano” ainda estão nas etapas iniciais. Os conceitos básicos que os governam não são conhecidos em sua plenitude exigindo maiores explorações. Nos estágios iniciais das pesquisas nesse campo era suficiente a simples apresentação da

* Distância na qual o campo elétrico das cargas no interior de um plasma se anula.

descoberta ou síntese de novas nanoestruturas e a caracterização das suas principais propriedades físicas. Atualmente, com o avanço das ferramentas de estudo e da compreensão das propriedades físicas dos materiais em escalas nanométricas, é necessário aprofundar o conhecimento nos mecanismos de controle das propriedades e da fabricação dessas nanoestruturas.

Um exemplo dessas nanoestruturas são os nanofios cujo diâmetro está na escala do nanômetro. O interesse nesse tipo de estrutura começou em 1960 quando Wagner e Ellis produziram objetos na forma de agulhas com dimensões micrométricas que chamaram de "*whiskers*" (Wagner, 1964). Eles identificaram a relação dessas estruturas com a presença de um catalisador que está na fase líquida durante todo o processo de crescimento. O crescimento dessas estruturas é dependente da incidência direta dos precursores neste catalisador. Esse modelo recebeu o nome de "vapor-líquido-sólido" (*VLS*) e, mais tarde, E. I. Givargizov (Givargizov, 1975) deu sua contribuição tanto no campo teórico, contribuindo para o desenvolvimento do modelo de crescimento equacionando a dependência da taxa de crescimento com o raio dessas estruturas, quanto no campo da tecnologia, sugerindo o crescimento destes objetos a partir de semicondutores do tipo III-V*, além da formação de heteroestruturas e outras aplicações. Mais tarde, nanofios também foram produzidos tendo como base este modelo (Hirurma, 1995). Apesar de ser tradicional, este modelo não é exaustivamente aplicável a todas as técnicas de crescimento. Por exemplo, quando os nanofios crescem num regime de ampla difusão de adátomos na superfície do substrato o modelo *VLS* falha. Para levar em consideração a contribuição da difusão superficial de adátomos dos precursores primários no crescimento dos nanofios V.G. Dubrovskii (Dubrovskii, 2005) desenvolveu o modelo

* Essa denominação refere-se aos semicondutores formados a partir das ligações iônicas entre os elementos dos grupos III e V da tabela periódica (ex.: InAs, GaAs, InP, etc.).

por difusão induzida (*VLS-DI*) onde não apenas os precursores que incidem diretamente no catalisador contribuem para o crescimento, mas também os adátomos que difundem pela superfície do substrato e nas paredes laterais dos nanofios são incorporados no catalisador contribuindo para o crescimento.

Esses modelos têm contribuído bastante na compreensão dos mecanismos envolvidos na síntese de nanofio apresentando grandes avanços, mas apesar disso, a dependência estrutural e morfológica deles com os parâmetros de crescimento tais como os fluxos dos elementos precursores e a temperatura de crescimento ainda são questões pouco esclarecidas. Essas dependências são de particular importância em nanofios de ligas ternárias, na qual um fino controle da composição química é necessário para aplicações em dispositivos.

Dessa maneira, o objetivo deste trabalho é o de contribuir para um melhor entendimento dos processos e mecanismos envolvidos no crescimento dos nanofios e da sua dependência com as condições de crescimento. Sob essa óptica foram estudados nanofios de arseneto de gálio e índio crescidos através da técnica de *Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE)* em substratos de GaAs (111)B recobertos com nanopartículas de Au com diâmetro médio de 5nm usadas como catalisador do crescimento. A morfologia e a composição química de nanofios individuais foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (*SEM–Scanning Electron Microscopy*) e por Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (*EDS–Energy Dispersive Spectroscopy*) no Centro de Microscopia da UFMG. Essas mesmas propriedades foram estudadas sistematicamente em grandes conjuntos de nanofios através da técnica de difração de raios-X nas geometrias coplanar e de incidência rasante (*GID–Grazing Incidence Diffraction*) e, de forma complementar, foi empregada a técnica de difração anômala de raios-X. Todas essas medidas foram realizadas no LNLS. Nesse âmbito, esta TESE se divide em sete capítulos. Depois dessa introdução o Capítulo 1 fornece um panorama geral sobre os nanofios, suas propriedades

e suas aplicações. O Capítulo 2 resume as principais características das técnicas de crescimento epitaxial empregadas no crescimento de nanofios tendo como foco a técnica de *Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE)* que foi utilizada na produção das amostras estudadas neste trabalho. Nele se encontra uma descrição do método utilizado na produção das amostras. O conteúdo do Capítulo 3 é relativo às técnicas empregadas no estudo dessas nanoestruturas reunindo a *Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)*, a *Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (EDS)*, a *Difração de Raios-X (XRD)* nas geometrias *coplanar* e de *incidência rasante (GID)*, além da *difração anômala*. Antes da descrição dos resultados experimentais passamos ao Capítulo 4 onde se encontram descritos os principais modelos de crescimento de nanofios encontrados na literatura. Segue então os Capítulos 5, que discute os resultados experimentais obtidos em nossas amostras de nanofios, e o 6, que propõe uma generalização dos atuais modelos de crescimento de nanofios capaz de explicar os resultados experimentais obtidos. Finalmente, o capítulo de Conclusão sintetiza as principais idéias e resultados obtidos neste trabalho.

Capítulo 1

NANOFIOS SEMICONDUTORES

1.1 INTRODUÇÃO

Muitos esforços estão sendo dedicados na síntese e caracterização de nanoestruturas de tamanhos cada vez menores. Aliada à descoberta de uma nova classe de materiais como os pontos quânticos, os anéis quânticos e os fios quânticos estão propriedades físicas fascinantes decorrentes do confinamento quântico e da alta razão superfície-volume, derivadas das dimensões em escalas nanométricas e sub-nanométricas em que se encontram estes objetos.

Essas nanoestruturas supracitadas podem ser obtidas via rotas de síntese química (Meulenkamp, 1998), biológica (Huang, 2007), através das técnicas de litografia (Chen, 2006, p. 3903) ou podem ser naturalmente formadas depois de dadas as condições cinéticas e termodinâmicas adequadas para seu crescimento. Essa última é chamada de estrutura *auto-construída*. Como exemplos de estruturas *auto-construídas* podemos citar os pontos quânticos, os anéis quânticos e os fios quânticos. Essas nanoestruturas auto-construídas formam-se preferencialmente ao longo de degraus atômicos na superfície de substratos cristalinos, devido à ação das tensões provocadas pela diferença entre o parâmetro de rede do material do substrato e das nanoestruturas. Porém, outras

nanoestruturas auto-construídas como os nanotubos, nanofitas e nanofios não precisam de um substrato* para sua formação e por isso são chamadas de nanoestruturas *auto-sustentadas*. Essas nanoestruturas podem ser crescidas através das técnicas de Epitaxia por Feixes Químicos (*Chemical Beam Epitaxy - CBE*), da Epitaxia por Organometálicos na Fase Vapor (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE*) e da Epitaxia por Feixes Moleculares (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*). Essas técnicas são comuns ao crescimento de heteroestruturas, super-redes e estruturas similares. Todas essas estruturas demandam técnicas de crescimento que possibilitem alta pureza, baixa densidade de defeitos, interfaces abruptas, perfis controlados de dopagem, uniformidade espacial, reprodutibilidade, economia e segurança na operação.

1.2 POR QUÊ ESTUDAR NANOFIOS SEMICONDUTORES?

Materiais semicondutores na forma de nanofios se comportam como um poço de potencial que confina os elétrons ao longo das direções espaciais que possuem dimensão da ordem do comprimento de *de Broglie*. Nos nanofios, em particular, os elétrons se movem livremente ao longo do eixo longitudinal do nanofio com o vetor de onda k_z podendo assumir qualquer valor. Por outro lado, como o diâmetro do nanofio é da ordem do comprimento de onda de *de Broglie*, os valores do vetor de onda do elétron no plano da seção transversal do fio ($k_{r,\phi}$) apresentará restrições nos seus valores. Considerando o nanofio como um poço de potencial cilíndrico infinito ($U = 0$ para $0 \leq r \leq a$ e $U = \infty$ para $r > a$, onde a é o raio do fio) as auto-energias podem ser calculadas a partir dos zeros das funções de Bessel do primeiro tipo de ordem l , $J_l(ka) = 0$, onde $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$.

* Embora a presença de um substrato não seja uma condição necessária para a formação das nanoestruturas auto-sustentadas ele pode modificar sensivelmente as suas propriedades como a orientação, a estrutura cristalina, a composição química, as propriedades ópticas e elétricas.

Portanto, as auto-energias são da forma $E_{l,n} = \frac{\hbar^2 j_{l,n}^2}{2ma^2}$ sendo $j_{l,n}^2$ os zeros da função de Bessel ($j_{0,1}=2.4048, j_{0,2}=5.5201, j_{0,3}=8.6537, j_{1,1}=3.8317, j_{1,2}=7.0156$, etc.). De início, observe que as energias apresentam dependência inversa com o diâmetro do nanofio. Esse tipo de confinamento eletrônico tem como consequência que a densidade de estados $D(E) = \sum_{l,n} \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} / (E - E_{l,n})} = \frac{2ma}{\pi\hbar} \sum_{l,n} \sqrt{\frac{1}{(2ma^2 E - \hbar^2 j_{l,n}^2)}}$ para um nanofio apresenta uma singularidade quando a energia do elétron é equivalente a uma auto-energia $E_{l,n}$ decaindo como $\sim 1/x$ quando a energia se distancia deste valor, conforme mostramos na Figura 1. 1(c). Alterando o diâmetro do nanofio alteramos a diferença entre as auto-energias cuja consequência pode ser tanto quantitativa, na alteração do *gap* do nanofio, quanto qualitativa, na mudança de um *gap* direto para um *gap* indireto como já foi mostrado por M. P. Persson *et al.* (Persson, 2002). Outra propriedade dos nanofios é a sua grande razão superfície-volume que os tornam muito sensíveis às mudanças de estados de superfície. Essa propriedade pode ser explorada em sensores de espécies químicas e biológicas, brevemente descritos adiante (McAlpine, 2007) (Talin, 2006) (Patolsky, 2006, p. 51).

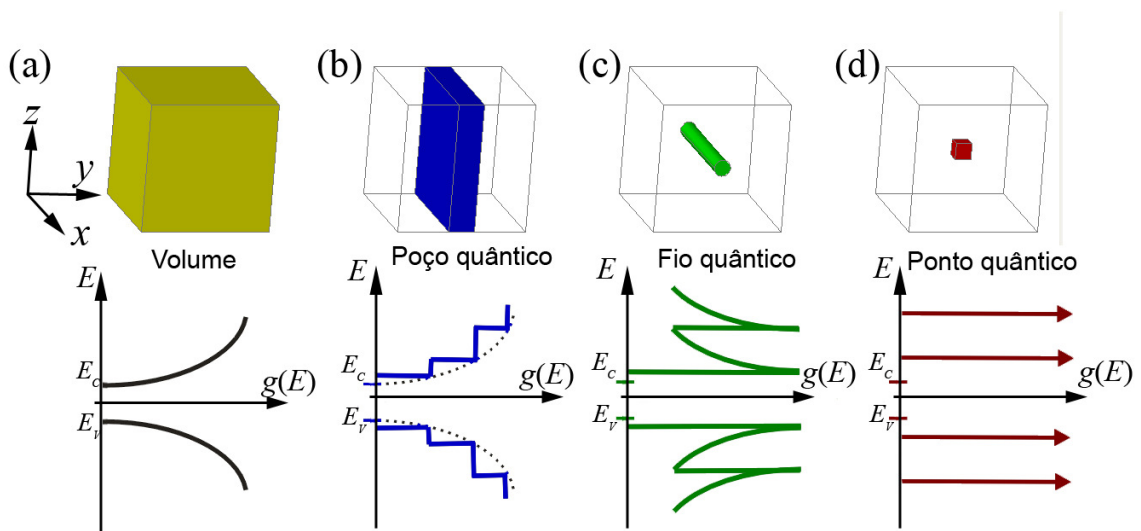


Figura 1. 1: Densidade eletrônica de estados em sistemas quânticos confinados em (a) nenhuma dimensão (3D), (b) em uma dimensão (2D), (c) em duas dimensões (1D) ou (d) nas três dimensões (0D).

1.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS NANOFIOS SEMICONDUTORES

Com base nas propriedades físicas dos nanofios semicondutores, diversos tipos de dispositivos podem ser construídos. A dependência dos níveis energéticos com o diâmetro do nanofio possibilita a fabricação de LED's (*Light Emmiting Diode*) e LASER's (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) que emitem em diversos comprimentos de onda. A sua reduzida densidade de estados em relação aos sistemas bidimensionais (Figura 1. 1) reduz o número de decaimentos eletrônicos no qual o elétron pode sofrer variação de momento ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$) tendo como consequência um aumento na eficiência de foto-emissão em dispositivos ópticos baseados em nanofios. Dessa forma, estes dispositivos nanométricos podem apresentar maior eficiência quântica de emissão do que aqueles construídos a partir de filmes finos que formam camadas bidimensionais. A emissão de luz em LASER's de nanofios de óxido de zinco (Huang, 2001, p.1897), de sulfeto de cádmio (Duan, 2003) e de nitreto de gálio (Johnson, 2002) já foram reportadas na literatura, assim como a construção de LEDs a partir dessas nanoestruturas mas essas pesquisas estão nos estágios iniciais (Bao, 2006) (Chen, 2007). Finalmente, nanofios também podem ser utilizados em células solares flexíveis e de alta eficiência devido à alta absorção que apresentam tais dispositivos (Law, 2005).

Outra propriedade física dos nanofios que pode ser explorada é a relação entre seu comprimento e o livre caminho médio dos elétrons. O livre caminho médio é a distância que um elétron percorre no interior de um material sem sofrer espalhamento por impurezas, por defeitos ou pela vibração da rede cristalina. Quando a dimensão do fio é inferior ao livre caminho médio dos elétrons chamamos o transporte dos elétrons no interior do material de *balístico*. Quando as dimensões laterais dos nanofios são reduzidas, a distância entre as sub-bandas de energia aumenta. Dessa forma, surgem

pequenas faixas contínuas de estados energéticos em torno das auto-energias onde os elétrons se transportam, ou *canais de condução*. Isso foi observado por Muller *et al.* (Muller, 1996) em fios muito curtos. Por outro lado, quando elétrons viajam ao longo de um fio com um comprimento maior que o livre caminho médio dos elétrons eles são espalhados inúmeras vezes por fônons, por defeitos e pelas impurezas atômicas presentes na estrutura cristalina do fio caracterizando um regime de espalhamento difuso. Essas propriedades de transporte dos nanofios semicondutores têm sido investigadas por muitos pesquisadores e diferentes aplicações foram sugeridas como a junção p-n (Duan, 2001), os transistores de efeito de campo (Greytak, 2004) e os dispositivos lógicos (Huang, 2001, p. 1313). Além destes, dispositivos de memória baseados em nanofios de super-redes apresentam considerável aumento na velocidade de armazenamento comparado às atuais memórias flash (Thelander, 2005) podendo resultar num dispositivo de memória mais eficiente no futuro.

Nanofios também podem apresentar característica piezelétrica. Piezeletricidade refere-se ao surgimento de um campo elétrico no interior de determinados materiais quando lhes são aplicadas forças mecânicas. Se um campo elétrico alternado é aplicado nestes materiais ocorre uma vibração mecânica. Materiais como o ZnO (Zhou, 2006), o BaTiO₃ (Zhaoyu, 2007), todos os III-V crescidos na direção (111) e as super-redes de InAs/InP (Zervos, 2004) e de InAs/GaAs (Niquet, 2007) estão entre os materiais utilizados para a fabricação de nanofios com essa propriedade. Essa propriedade abre margem para a utilização dos nanofios em sensores para medir partículas de pequenas massas (Huang, 2006), geradores de energia (Gao, 2007) e na produção de FETs (Wang, 2006).

Nanofios também podem ser utilizados na conversão de energia térmica em elétrica possibilitando a construção de refrigeradores termoelétricos ou bombas de calor (Venkatasubramanian, 2001). Em sistemas 3D há um limite para a eficiência de

dispositivos termoelétricos decorrente da dependência (i) da razão entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica com a temperatura e (ii) da baixa condutividade elétrica quando esses materiais apresentam alto coeficiente Seebeck* (Kittel, 2004). Para contornar essas limitações propõe-se o uso de nanofios para aumentar o coeficiente Seebeck (Dresselhaus, 1999).

Aplicações químicas exploram a vantagem dos nanofios possuírem uma grande área superficial. Law *et al.* (Law, 2006) construíram sensores moleculares utilizando nanofios. Sensores de pH construídos com nanofios de Si também já foram demonstrados (Chen, 2006, p. 223512).

Grandes esforços estão sendo feitos também na área interdisciplinar que envolve a nanociência e a biologia. Nanofios são elementos quase ideais na fabricação de bio-dispositivos porque seu tamanho está na mesma escala das macromoléculas biológicas. Os objetivos atuais nesse campo vão desde os estudos que envolvem o limite de detecção dentro do sistema biológico até projetos de aplicação de dispositivos de grande importância biológica como a detecção de doenças e agentes patogênicos. Lieber e seu grupo** tornaram-se referência nas pesquisas com bio-dispositivos baseados em nanofios. Eles têm investigado os limites fundamentais de detecção de bio-dispositivos baseados em nanofios usando efeito de campo com o objetivo de desenvolver um sistema elétrico de detecção de uma única molécula. Também têm mostrado avanços no desenvolvimento de sensores baseados em matriz de nanofios e têm explorado o uso desses sensores na detecção de vários tipos de marcadores biológicos que podem ser usados para diagnósticos em tempo real de doenças como o câncer (Cohen-Karni, 2009) (Patolsky, 2007) (Patolsky, 2006, p. 51) (Patolsky, 2006, p. 1100).

* Coeficiente Seebeck é uma medida da potência termoelétrica. É definido como dV/dT sendo V a diferença de potencial e T a temperatura.

** Lieber Research Group: <http://cmliris.harvard.edu/index.php>

Essas e outras aplicações ilustram a versatilidade e as potencialidades dos nanofios semicondutores para seu uso em nanodispositivos. Muitas dessas potencialidades estão baseadas em três características fundamentais: i) sistema quase unidimensional com alta razão de aspecto*, ii) grande relação área/volume e iii) nanoestruturas de menor dimensionalidade que permitem o transporte elétrico. Todas essas aplicações envolvem novos fenômenos físicos de grande interesse científico, acadêmico e tecnológico.

1.4 PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DO GaAs, InAs e InGaAs

Os materiais semicondutores III-V são fundamentais para uma grande variedade de tecnologias comerciais bem estabelecidas e que utilizam dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos de vanguarda. As características operacionais desses dispositivos dependem das propriedades físicas de seus constituintes que são frequentemente combinados em heteroestruturas quânticas contendo portadores de carga confinados em dimensões de ordem nanométrica. Os principais fatores que atraíram o interesse para esses materiais foram: i) a sua baixa massa efetiva, revelada pela alta mobilidade dos elétrons nesses materiais, ii) a ocorrência de um *gap* direto e iii) a possibilidade da formação de ligas ternárias e quaternárias com esses materiais alterando as propriedades físicas do novo material. Como exemplo desse último caso podemos citar a mobilidade eletrônica e o valor do *gap* que se alteram na medida em que a concentração de um dos componentes da liga é alterada. Na Figura 1. 2 podemos observar a variação do *gap* das ligas de semicondutores III-V. Note que o InAs, por exemplo, tem um *gap* direto de 0.35eV e na medida em que acrescentamos GaAs para formar uma liga ternária do tipo

* Razão de Aspecto de um objeto é a razão entre a maior e menor dimensão deste.

$\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ tanto o valor do *gap* quanto do parâmetro de rede da célula unitária variam e tendem ao valor do GaAs puro (1.42eV).

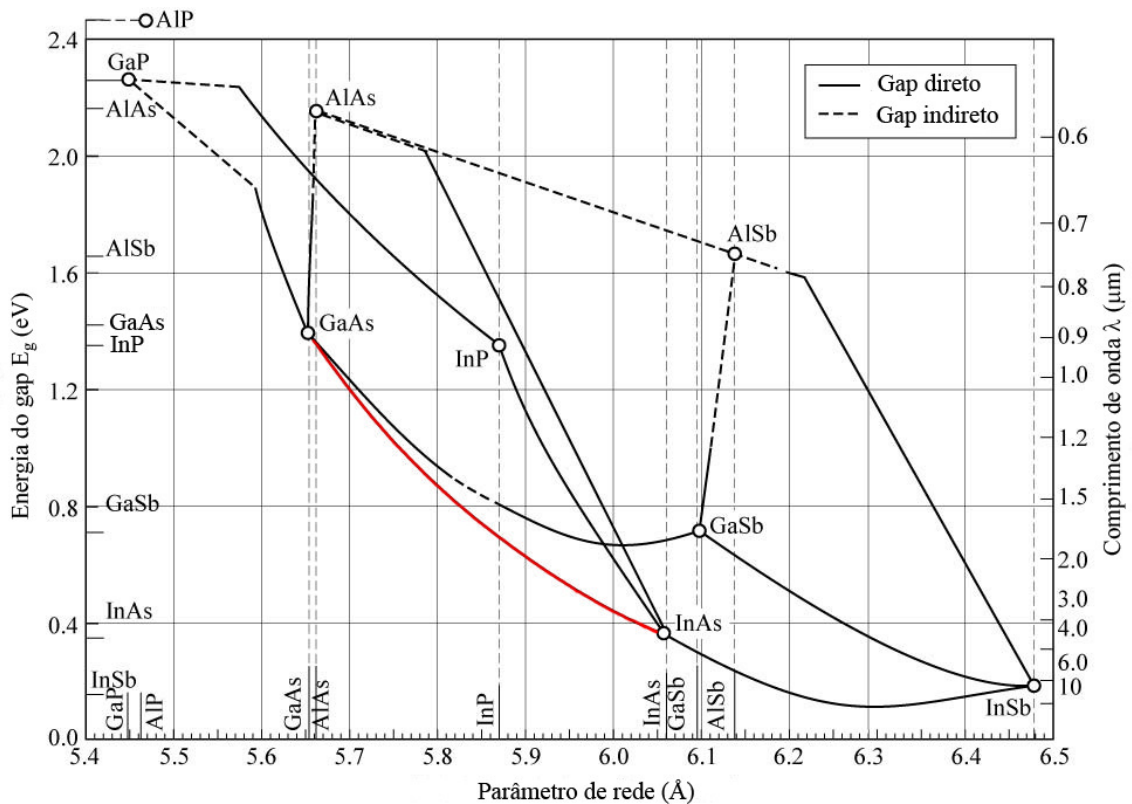


Figura 1. 2: Relação entre a energia do *gap* e o parâmetro de rede para vários semicondutores do tipo III-V medidos à temperatura ambiente (adaptada de Schubert, 2003, p. 206).

O GaAs é um dos semicondutores mais estudados pela sua importância tecnológica (Adachi, 1994). Algumas de suas propriedades são superiores às do silício tais como o *gap* direto (1.42eV a 300K), a alta mobilidade dos portadores de carga ($8500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para elétrons e $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para buracos, ambos a 300K*) e uma alta tensão de ruptura ($4 \times 10^5 \text{ V/cm}$). O InAs adquiriu grande importância com o desenvolvimento de heteroestruturas como os poços quânticos para dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (Meyer, 1998). Ele é um semiconductor de *gap* direto (0.35eV a 300K) com mobilidade de elétrons cerca de 4,7 vezes maior que do GaAs

* <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/electric.html>

(40000 cm² V⁻¹ s⁻¹ para elétrons e 500 cm² V⁻¹ s⁻¹, ambos a 300K^{*}). Essas propriedades do GaAs e do InAs são interessantes na fabricação de dispositivos optoeletrônicos de alta eficiência. As mobilidades dos portadores de carga nesses materiais os habilitam a compor transistores que operam em alta frequência e geram menos ruído.

O GaAs, assim como o InAs, cristaliza em baixas temperaturas numa fase estável com estrutura tipo blenda (ZB) (esfarelita) com os átomos de gálio (ou índio) e arsênio ocupando duas sub-redes cúbicas de face centrada (f.c.c.) deslocadas ao longo da diagonal das sub-redes em (1/4, 1/4, 1/4). A célula unitária da estrutura esfarelita pode ser observada na Figura 1. 3(a). Nota-se que cada átomo de arsênio possui ligação tetragonal com quatro átomos de gálio (ou índio). As dimensões das células unitárias ZB são de 5.6532Å e 6.0583Å para o GaAs e InAs, respectivamente. Além disso, esses materiais podem compor uma liga pseudobinária conhecida por obedecer a lei de Vegard (Vegard, 1921) onde o parâmetro de rede da liga é a média aritmética dos parâmetros de rede dos cristais de InAs e GaAs pesado pela fração molar x desses no cristal de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$. Se imaginarmos uma liga composta de um “*cristal virtual*” onde cada átomo está situado em uma posição exata dos sítios da rede ZB então seu parâmetro de rede será (Tsao, 1992):

$$a_{\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}} = (1-x) \cdot a_{\text{InAs}} + x \cdot a_{\text{GaAs}} \quad \text{eq. 1. 1}$$

onde $(1-x)$ é a fração molar de InAs e x é a fração molar de GaAs. Como cada binário é estequiométrico, a fração atômica de In na liga será $0.5(1-x)$ e de Ga será de $0.5x$.

Além da estrutura esfarelita, o InAs pode cristalizar em baixas temperaturas numa estrutura hexagonal metaestável do tipo wurtizita (WZ). O InAs WZ tem parâmetro de rede $a=4.284\text{Å}$ e $c=6.996\text{Å}$, com grupo espacial $P6_3mc$ (186) (Larsson, 2007)

* <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/electric.html>

(Mariager, 2009).

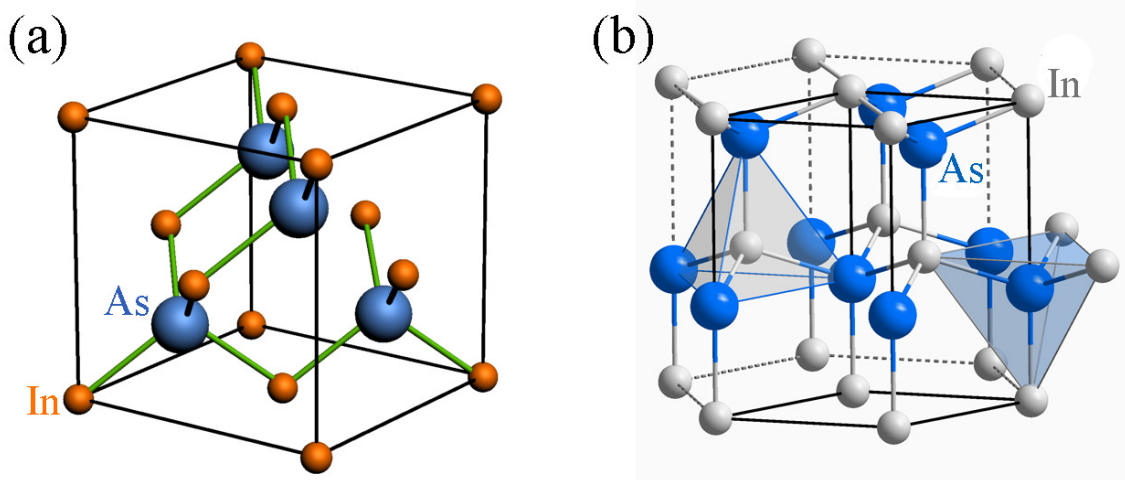


Figura 1. 3: Células unitárias do InAs nas estrutura (a) esfarelita (ZB) e (b) wurtizita (WZ).

Capítulo 2

CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS

2.1 INTRODUÇÃO

Processos epitaxiais* são essenciais no crescimento de semicondutores III-V tanto na pesquisa quanto na indústria de fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Esses processos são utilizados na fabricação de estruturas elaboradas como heterojunções, pontos quânticos, poços quânticos, super-redes e nanofios. Em particular, os processos de crescimento envolvendo a fase vapor têm se tornado padrão e, neste capítulo, vamos expor algumas dessas técnicas de crescimento. A distinção entre as várias técnicas de crescimento é fundamentada no estado físico dos precursores (sólidos, líquidos ou gases) e nas pressões de trabalho (alta pressão, pressão atmosférica, vácuo, ultra-alto-vácuo, etc.) utilizadas nos reatores, ou câmaras de crescimento, embora outros quesitos também são levados em consideração. A ênfase aqui estará na distinção fundamental entre as técnicas com particular atenção às características relacionadas com a técnica de *Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE)*, usada na produção dos nanofios estudados neste trabalho.

* Epitaxia (do grego “*epi*” – acima e “*taxis*” – de forma ordenada) denomina o processo de crescimento de uma fina camada cristalina sobre um substrato monocristalino onde os átomos da camada crescida replicam o arranjo cristalino do substrato.

2.2 TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE NANOFIOS SEMICONDUTORES

A Epitaxia por Feixes Químicos (*Chemical Beam Epitaxy - CBE*), a Epitaxia por Organometálicos na Fase Vapor (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE*) e a Epitaxia por Feixes Moleculares (*MBE*^{*}) são as técnicas mais comuns de crescimento de semicondutores. Todas essas técnicas fazem uso de processos epitaxiais na fase vapor para o crescimento de semicondutores III-V envolvendo o transporte dos elementos desses grupos nas suas formas elementares ou ligados em um ou mais dos radicais H-, Cl-, CH₃- (metil), C₂H₅- (etil), C₃H₇- (propil), C₄H₉- (butil), entre outros. Esses gases são denominados hidretos e organometálicos. A técnica de *MBE* é a única que não utiliza esses gases porque o crescimento se dá a partir de feixes atômicos (In, Ga, Al) e moleculares (As₂, As₄ e P₄) que são evaporados em altas temperaturas a partir de fontes sólidas. Uma das técnicas que utiliza organometálicos é o *MOVPE* (John, 2007) cujo ancestral surgiu em 1968 (Hitchman, 2009) com Manasevit e Simpson com a publicação do primeiro de uma longa série de artigos descrevendo o crescimento de vários semicondutores usando a técnica que eles chamaram de *Metal Organic Chemical Vapor Deposition – MOCVD*. O primeiro trabalho (Manasevit, 1968) descreve a deposição de GaAs através da pirólise^{**} dos gases Et₃Ga e AsH₃ em um tubo aberto e usando H₂ como gás de arraste. Os trabalhos iniciais de Manasevit referiam-se a crescimentos não epitaxiais, entretanto, em 1969 foi demonstrado o crescimento epitaxial de GaAs sobre um substrato de GaAs surgindo, então, a técnica de MOVPE (Manasevit, 1969). O

*Usaremos aqui o termo MBE como denominação da técnica Epitaxia por Feixes Moleculares a partir de fontes sólidas.

**Pirólise: processo onde ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação da temperatura em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio.

crescimento por *MOVPE* envolve uma série de gases* e superfícies reagentes. Embora o processo seja bastante complexo podemos dividi-lo em algumas etapas: (a) o transporte de massa, ou seja, o transporte do vapor para a superfície do substrato, (b) a decomposição das moléculas precursoras, (c) adsorção atômica, difusão do átomo na superfície do substrato, desorção da superfície do substrato e (d) a remoção dos resíduos da reação de decomposição do interior da câmara de crescimento. Um fator significativo no *MOVPE* é a presença de uma camada de gás aquecido imediatamente acima do substrato, chamada de *camada de interface*, onde acontecem as reações entre os gases e tem um papel significativo no processo de deposição. As dificuldades associadas com o *MOVPE* vão além da contaminação por carbono, proveniente dos resíduos dos gases precursores, incluindo o enorme problema prático relacionado à manipulação de gases tóxicos que gera um aumento nos custos de produção e manutenção. Há também limitações na taxa de crescimento devido às restrições na difusão das moléculas do grupo III no substrato. O crescimento de camadas de materiais diferentes é limitado pela memória da mistura na câmara de crescimento resultando em contaminação e interfaces menos abruptas. Na tentativa de solucionar esse problema os crescimentos são realizados em baixas pressões que tem como consequência a redução na taxa de crescimento. Apesar das dificuldades, o *MOVPE* tem a reputação de produzir bons dispositivos e sua facilidade de operação tem favorecido seu uso para uma produção em larga escala.

Outra técnica usada na deposição de camadas epitaxiais semicondutoras é o *CBE*. O crescimento por *CBE* é realizado em ultra-alto-vácuo** e a pirólise dos precursores do grupo III ocorre em um substrato aquecido (450-600°C) na presença de átomos do grupo V. Os elementos do grupo V são obtidos da decomposição de hidretos depois de entrarem

* Os precursores mais comuns no *MOVPE* são o trimetilgálio (TMGa - Ga(CH₃)₃), trimetilíndio (TMIn - In(CH₃)₃) e a arsina (AsH₃). O gás hidrogênio é usado para o arraste desses compostos.

** Ultra-Alto-Vácuo (UHV) é a condição de operação onde a pressão é igual ou inferior a 10⁻⁹ Torr.

numa região com temperatura entre 950 e 1200°C, logo depois de deixarem a fonte. Sob condições de ultra-alto-vácuo a camada de interface é ausente e as interações químicas estão limitadas à superfície do substrato resultando, em princípio, em uma maior uniformidade das camadas do semicondutor formando interfaces mais abruptas. O *CBE* foi primeiro demonstrado por W. T. Tsang em 1984 (Tsang, 1984). Neste trabalho, InP e GaAs foram crescidos usando gases organometálicos dos grupos III e V. Enquanto no *MOVPE* o transporte do gás ocorre no regime viscoso e os compostos químicos alcançam a superfície por difusão, no *CBE*, devido às condições de ultra-alto-vácuo, o transporte ocorre no regime molecular.

A única técnica de crescimento de semicondutor que não faz uso de gases formados pelos elementos dos grupos III e V ligados a radicais é a de *MBE*. Nessa técnica, os feixes de átomos ou moléculas do grupo III-V são evaporados de células de efusão dirigindo-se até o substrato que está em alta temperatura e em condições de ultra-alto-vácuo. É nele onde ocorrem as reações entre os elementos III e V responsáveis pela formação dos filmes epitaxiais. A temperatura da célula de efusão controla o fluxo do feixe molecular enquanto obturadores mecânicos na frente das células permitem uma rápida troca das espécies, promovendo a mudança abrupta na composição da camada e na dopagem. Essa grande vantagem de controlar o perfil da composição e dopagem das estruturas crescidas tornou essa técnica bastante popular. Além disso, o *MBE* não usa fontes na fase gasosa, por isso ele oferece menores riscos ao operador e reduz os custos no que tange à segurança e à manutenção quando comparado ao *CBE*. Essa técnica de crescimento encontra-se disponível no Depto. de Física da UFMG e foi empregada no crescimento dos nanofios estudados neste trabalho.

2.3 CRESCIMENTO POR EPITAXIA POR FEIXES MOLECULARES

A técnica de epitaxia por feixes moleculares consiste na condensação sobre um substrato monocristalino dos fluxos atômicos ou moleculares dos elementos precursores obtidos da evaporação de fontes sólidas. As principais vantagens da técnica de *MBE* em comparação com outras técnicas de crescimento epitaxial são: o alto grau de controle, tanto na composição quanto na dopagem das ligas dos semicondutores do tipo III-V, as baixas taxas de crescimento ($\sim 0.1-2.0\mu\text{m}/\text{min}$), que permitem a migração ao longo da superfície das espécies que são depositadas, e a possibilidade de iniciar e interromper os feixes moleculares repentinamente produzindo interfaces abruptas dos materiais além de perfis de dopantes bem definidos.

O diagrama típico de um sistema de *MBE* é mostrado na Figura 2. 1(a). Ele consiste basicamente de uma câmara de ultra-alto-vácuo, um porta-amostra para sustentar e aquecer os substratos e fornos para aquecer e evaporar os elementos precursores. A condição de ultra-alto-vácuo é necessária, principalmente, para que a camada atômica formada seja livre de impurezas e o livre caminho médio das partículas seja maior que o tamanho geométrico da câmara – assim os feixes moleculares atingem a superfície do substrato sem interação anterior, embora essa condição também possa ser atingida em condição de médio vácuo ($10^{-3} \leq \text{pressão} \leq 10^{-9}$ Torr) (Herman, 1996). A câmara de ultra-alto-vácuo é refrigerada com nitrogênio líquido que preenche o espaço entre as paredes duplas de aço inox que formam a câmara de crescimento, transformando suas paredes internas numa bomba de adsorção criogênica. Dessa forma, a câmara de crescimento do sistema de *MBE* funciona como um reservatório de baixa pressão que garante as condições necessárias para o crescimento. Os fornos (células de Knudsen) contêm os materiais sólidos dos elementos III (In, Ga ou Al) em alto grau de pureza que serão evaporados na forma de fluxos atômicos. A fonte do elemento V (As), conhecida como célula “*cracker*”, evapora feixes moleculares na forma de moléculas tetratômicas (As_4)

ou diatômicas (As_2). Essa célula constitui-se de dois estágios: o primeiro estágio é simplesmente uma célula de efusão de grande capacidade térmica, responsável pela sublimação do arsênio que ocorrerá na sua forma mais estável As_4 . O segundo estágio é uma fonte tubular mantida numa temperatura mais elevada que forma uma zona de quebra, ou “*cracking zone*”, responsável pela pirólise do material do fluxo oriundo do primeiro estágio (Parker, 1985).

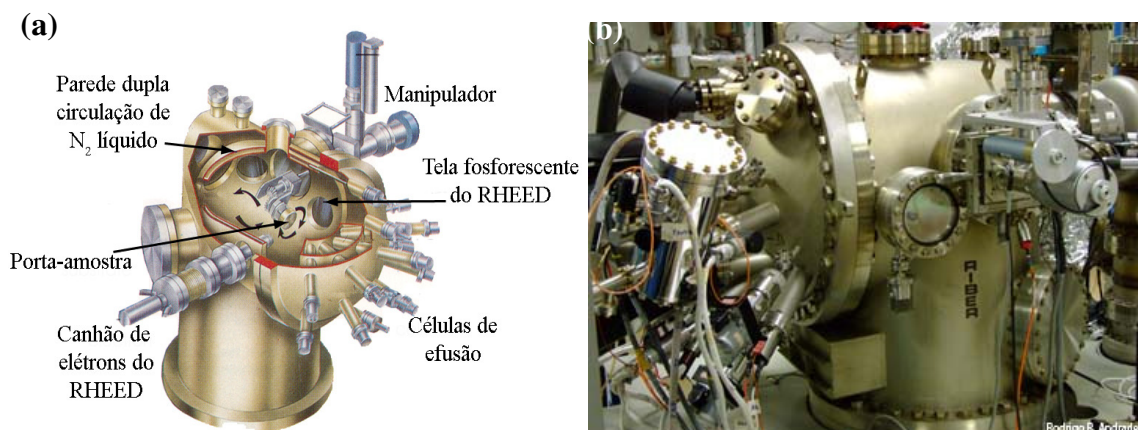


Figura 2. 1: (a) Diagrama de um sistema de *MBE*; (b) imagem da câmara de crescimento do sistema de *MBE* Riber 2300 R&D existente no Depto. de Física da UFMG.

O crescimento por *MBE* de semicondutores III-V é feito em baixas temperaturas ($\sim 450^{\circ}$ – $680^{\circ}C$) (Joyce, 1995) e em baixas pressões, resultando em mecanismos de crescimento que são dominados por fenômenos químicos e cinéticos que ocorrem na superfície do substrato. Tais fenômenos sofrem bastante influência do arranjo atômico na superfície do substrato (dado pela orientação cristalina do substrato e a reconstrução da sua superfície), do fluxo das espécies do grupo V, da temperatura do substrato, da taxa de crescimento e da interrupção do crescimento. Esses fatores, por sua vez, afetam a incorporação das impurezas, assim como, a geração de defeitos, além das qualidades topográficas e químicas das superfícies e interfaces. Os experimentos com *MBE* geraram uma teoria baseada na adsorção das espécies moleculares que chegam ao substrato e sofrem os seguintes processos (Figura 2. 2) (Farrow, 1995): (a) deposição dos precursores, (b) migração ao longo da superfície, processo conhecido como difusão, e

eventual desorção, (c) nucleação, ou seja, a formação de aglomerados com espécies similares, (d) ligação em um sítio da rede cristalina que seja energeticamente favorável (ligação química) e (e) interdifusão. No caso de compostos binários a imagem real do crescimento é mais complexa e não pode ser normalizada por simples aproximações. Por exemplo, a probabilidade de saltos de átomos de gálio entre os sítios na superfície do cristal depende do número e da configuração das ligações com os átomos de As em cada sítio específico (Madhukar, 1983). Os modelos de crescimento mais simples ignoram o desprendimento dos átomos dos núcleos (ou aglomerados) e da superfície, a geração térmica de vacâncias na superfície, a concentração de adátomos na superfície, a desorção de átomos de gálio assim como processos associados com adsorção, segregação, desorção e possíveis reações de impurezas.

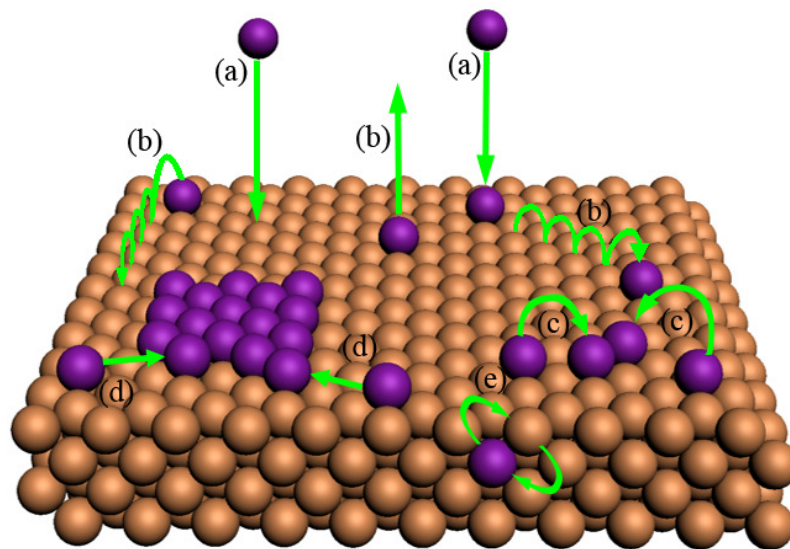


Figura 2. 2: Principais processos que ocorrem na superfície de um substrato durante o crescimento epitaxial: (a) deposição, (b) difusão, (c) nucleação na superfície, (d) ligação e (e) interdifusão.

Existe uma vasta literatura sobre modelos de crescimento de filmes finos e nanoestruturas por *MBE* que exploram alguns ou vários dos fenômenos acima descritos descrevendo em detalhes crescimentos em condições muito particulares, em grandes taxas ou em condições mais gerais (Farrow, 1995) (Kashchiev, 2000).

2.4 PROCEDIMENTOS DE PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Os substratos escolhidos para o crescimento dos nanofios foram de GaAs terminados na superfície polar $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, comumente chamada de (111)B. Essa superfície é completamente recoberta por átomos de As (Figura 2. 3(a)), mas dentro das condições de crescimento utilizadas para o crescimento dos nanofios deste trabalho a superfície do GaAs sofre uma reconstrução 2x2 que expõe uma grande densidade de átomos de Ga tornando-a mais reativa (Figura 2. 3(b)) (Ohtake, 2001) (Thornton, 1998) (Herman, 1996).

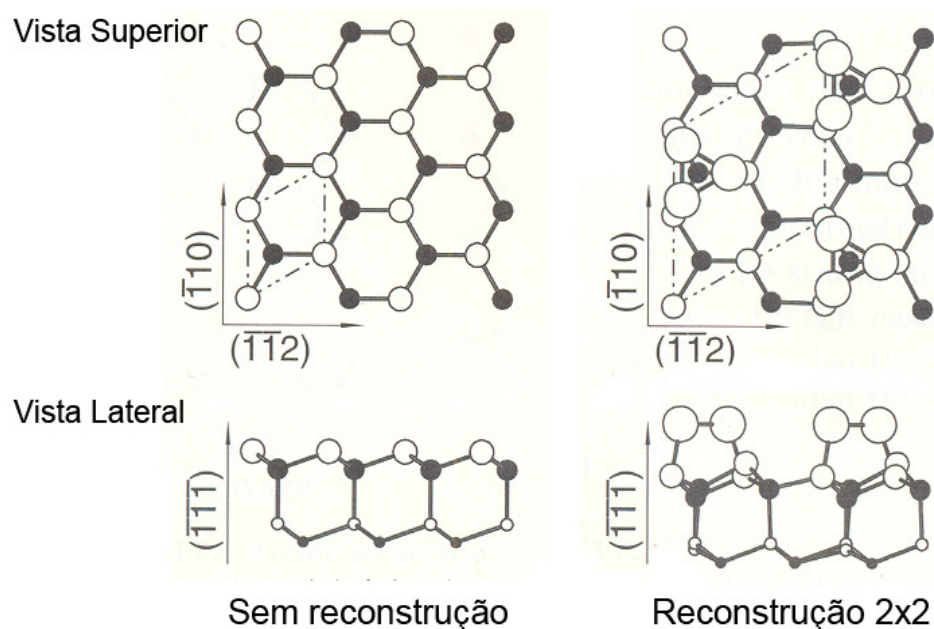


Figura 2. 3: (a) Estrutura atômica da superfície $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ do GaAs sem reconstrução e (b) em uma reconstrução 2x2. Os círculos abertos representam os átomos de As e os círculos pretos representam os átomos de Ga. O tamanho dos círculos é proporcional à sua proximidade com a superfície (adaptada de Herman, 1996).

De posse desses substratos neles foram depositadas, pela técnica *drop-coating*, as nanopartículas coloidais de Au dispersas em água com diâmetro médio de 5nm e largura da distribuição de tamanhos inferior a 10%*. As nanopartículas foram depositadas na

* As nanopartículas de Au foram gentilmente cedidas pela Dr^a Daniela Zanchet do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas/SP.

superfície do substrato através de uma seringa criando gotinhas com diâmetro de aproximadamente 1mm, conforme disposição mostrada na Figura 2. 4(a). Após o recobrimento, o substrato foi mantido em condições de ambiente por 2h para secagem e, em seguida, foram introduzidos no sistema de *MBE* na câmara de estocagem (comumente chamada de *câmara Buffer*) onde passou pelo processo de degasagem* a 400°C durante duas horas. Posteriormente, os substratos foram transferidos para a câmara de crescimento e, antes do crescimento, eles foram submetidos ao processo de remoção da camada de óxido que recobre sua superfície. Para isso, foram aquecidos desde a temperatura ambiente até a temperatura de desoxidação através em rampas sob diferentes fluxos de As_4 . Inicialmente, os substratos foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 400°C a uma taxa de 10°C/min sob fluxo de As_4 com pressão parcial igual a $7,5 \times 10^{-6}$ Torr. Na segunda rampa de aquecimento a temperatura dos substratos subiu de 400°C para 580°C na mesma taxa, mas sob uma pressão parcial de As_4 de $2,5 \times 10^{-5}$ Torr. A última rampa elevou a temperatura dos substratos até a temperatura de desoxidação (655°C) a uma taxa de 10°C/min sob pressão parcial de As_4 de $3,4 \times 10^{-5}$ Torr. Quando a temperatura dos substratos atingiu a temperatura de desoxidação deu-se início à contagem do tempo de desoxidação que durou o total de 20min. Os substratos foram então resfriados a uma taxa de 10°C/min até 580°C sob pressão parcial de As_4 igual àquela usada durante a desoxidação. A temperatura foi novamente reduzida de 580°C até a temperatura de crescimento (Tabela 2. 1) sob pressão parcial de As_4 de $2,5 \times 10^{-5}$ Torr. Antes de iniciar o crescimento os substratos são mantidos nessas condições durante 5min para estabilização das mesmas. A pressão parcial de As_4 foi regulada para a pressão que será utilizada durante o crescimento e deixada estabilizar durante 1min. Em seguida, o obturador do In

* Degasagem é o processo de remoção de vapor de água e gases adsorvidos na superfície através do aquecimento do material em ambiente de vácuo.

foi aberto dando início ao processo de crescimento. O tempo típico de crescimento foi de 20 minutos. Terminado esse intervalo de tempo o obturador de In foi fechado encerrando o crescimento. A temperatura dos substratos foi reduzida até 150°C a uma taxa de 10°C/min sob pressão parcial de As_4 idêntica àquela utilizada durante o processo de crescimento. Por fim, o fluxo de As_4 foi interrompido e a temperatura foi reduzida até a temperatura ambiente e, em seguida, as amostras foram removidas do reator. Simultaneamente às amostras de nanofios, sempre foi crescida uma amostra de controle em um substrato não recoberto com nanopartículas de Au. Nas Figura 2. 4(b) e (c) podemos constatar a diferença na morfologia entre a amostra recoberta com nanopartículas de Au (b) e de controle (c).

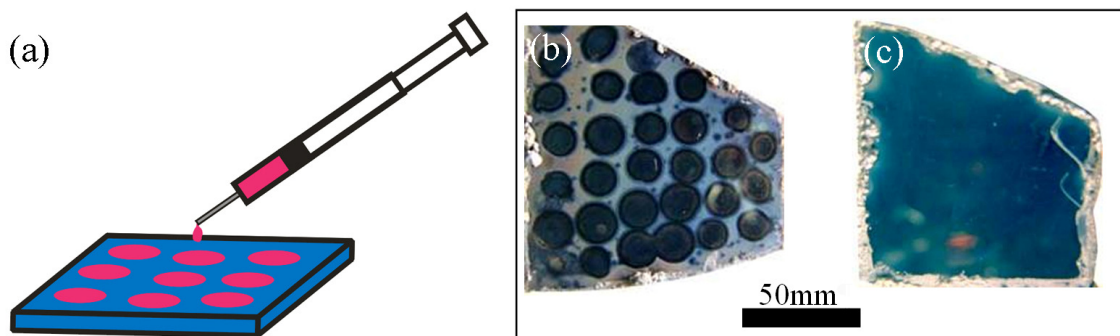


Figura 2. 4: Morfologia da amostra BH0802 depois do crescimento. Em (a) temos uma figura ilustrativa do processo de *drop-coating*. Depois do crescimento a morfologia da amostra com nanofios pode ser vista em (b) e da amostra de controle em (c).

São destaques duas séries de amostras (AP e BP) crescidas sob diferentes pressões parciais de As_4 e diversas temperaturas de crescimento em cada uma delas. A série AP refere-se ao conjunto de amostras crescidas sob pressão parcial de As_4 igual a $1,2 \times 10^{-5}$ Torr e as amostras da série BP foram crescidas em uma pressão parcial de arsênio aproximadamente dez vezes menor. As condições de crescimento das amostras utilizadas neste trabalho estão resumidamente apresentadas na Tabela 2. 1. Foram crescidas 33 amostras para a realização deste trabalho. Porém, nessa tabela apresentamos apenas as condições de crescimento da fração considerada mais relevante.

Tabela 2. 1: Condições de crescimento das amostras estudadas neste trabalho.

Série	Amostra	Desoxidação		Crescimento			
		Pressão de As ₄ (Torr)	T _{desox} (°C)	Pressão de As ₄ (Torr)	Pressão de In (Torr)	T _{cresc.} (°C)	Taxa de Dep. (ML/s)
	BH0415	3.7x10 ⁻⁵	620	5.8x10 ⁻⁵	3.1x10 ⁻⁷	510	0.19
	BH0703	3.1x10 ⁻⁵	620	1.7x10 ⁻⁵	1.7x10 ⁻⁷	530	0.13
AP	BH0802	3.4x10 ⁻⁵	655	1.2x10 ⁻⁵	2.8x10 ⁻⁷	500	0.17
	BH0828	3.4x10 ⁻⁵	655	1.2x10 ⁻⁵	2.8x10 ⁻⁷	515	0.16
	BH0829	3.4x10 ⁻⁵	655	1.2x10 ⁻⁵	2.8x10 ⁻⁷	560	0.14
BP	BH0819	3.4x10 ⁻⁵	655	1.0x10 ⁻⁶	2.8x10 ⁻⁷	485	0.18
	BH0822	3.4x10 ⁻⁵	655	1.0x10 ⁻⁶	2.8x10 ⁻⁷	530	0.15

Na Figura 2. 5 podemos observar com mais detalhe as diferenças morfológicas entre as amostras recobertas com nanopartículas de Au (Figura 2. 5(a)) e de controle (Figura 2. 5(b)). Observe na amostra recoberta com nanopartículas de Au a presença ilhas, ou grãos, e chamamos atenção para a formação de nanofios nos espaços entre esses grãos (Figura 2. 5(a)). Na amostra de controle (Figura 2. 5(b)) pode-se ver apenas os grãos recobrindo toda a amostra. Voltando para a amostra recoberta com nanopartículas de Au a morfologia das regiões inicialmente não recobertas pelo catalisador é semelhante à da amostra de controle. Esses grãos, observados nas amostras contendo nanofios, ainda que menores, têm o mesmo aspecto dos grãos observados na amostra de controle. No detalhe da Figura 2. 5(a) podemos observar a presença da nanopartícula de Au no topo do nanofio e que eles têm a forma de barras hexagonais.

É importante destacar aqui que o InAs apresenta uma grande diferença de parâmetro de rede em relação ao GaAs (7%). Como consequência dessa disparidade o crescimento epitaxial de InAs sobre substratos de GaAs acontece no modo Stranskii-Krastanow (Zinke-Allmang, 1992), no qual uma fina camada de InAs é formada sobre a superfície do GaAs replicando a estrutura desse e, depois da sua formação, o excesso de InAs se aglomera na forma de ilhas, ou grãos. Na medida em que o crescimento segue essas ilhas aumentam de volume relaxando para sua própria estrutura. Então coalescem formando um filme de InAs rugoso que não reproduz mais a estrutura do substrato de

GaAs. Esse mecanismo de minimização de energia elástica por enrugamento (Tsao, 1992) foi amplamente explorado na fabricação de pontos quânticos auto-organizados de InAs sendo responsável pelo aparecimento das ilhas observadas entre os nanofios nas nossas amostras.

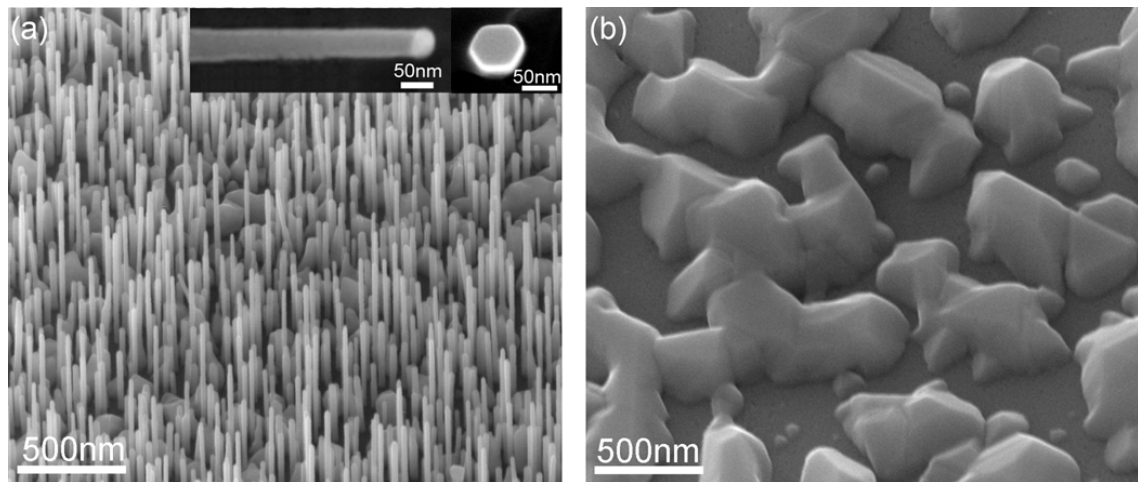


Figura 2. 5: Morfologia das amostras após o crescimento. (a) imagem de SEM de uma amostra na qual foram crescidos nanofios de InAs, e (b) imagem de SEM da amostra de referência correspondente.

Capítulo 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Nosso objetivo é abordar os aspectos essenciais para a compreensão e estudo das propriedades morfológicas, químicas e estruturais dos nanofios de forma a correlacioná-las com as variáveis de crescimento.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

O maior fator de sucesso no avanço da tecnologia e das pesquisas nas escalas micro e nanométrica é a capacidade de visualizar e realizar medidas de propriedades físicas e químicas nessas escalas. A invenção do microscópio eletrônico abriu as portas para um mundo de instrumentos de imagens com maior resolução que as alcançadas pelos microscópios ópticos. Por um longo tempo, apenas os microscópios de varredura (*SEM*) e transmissão (*TEM*) eram capazes de alcançar resolução nanométrica. Mais tarde, o microscópio de varredura por sonda (*SPM*) também conseguiu tal proeza. Os microscópios eletrônicos continuam evoluindo desde a sua criação e conservam sua importância não apenas no campo da nanotecnologia, mas também nas áreas da eletrônica, geologia, ciência e engenharia de materiais, ciências da vida, etc. Nas páginas seguintes os princípios de funcionamento dos microscópios eletrônicos de varredura

serão descritos. Esses microscópios foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Também será discutida a técnica de espectroscopia de raios-x dispersiva em energia associada a essas microscopias e utilizada aqui na determinação da composição química dos nanofios.

3.2-1 A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta que permite obter informações morfológicas, topográficas, estruturais, magnéticas, mecânicas, óticas e químicas de uma região de uma amostra. Para isso, o microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons de alta energia que incide na amostra provocando a emissão de diversas partículas como elétrons, fótons de raios-X e fótons de luz cujos sinais são coletados por detectores específicos. A imagem é construída mapeando-se a intensidade do sinal gerado em cada ponto da amostra bombardeado pelo feixe de elétrons. Uma imagem é criada a partir do conjunto de todos os pontos contidos na área de varredura do feixe incidente, de forma similar à construção de uma imagem em um tubo de raios catódicos. A capacidade de um microscópio de distinguir em uma imagem dois pontos adjacentes de um objeto é conhecida como *poder de resolução*, ou simplesmente, resolução. A facilidade de focalizar um feixe de elétrons em um pequeno ponto usando campos magnéticos gerados dentro de bobinas, somada à forte interação dos elétrons com a matéria concentrada em um pequeno volume no material, resulta no maior poder de resolução dos *SEMs*, quando comparados aos microscópios ópticos. Porém, a resolução do *SEM* depende não somente do tamanho e da energia do feixe de elétrons, mas também, em grande medida, do tipo de sinal a ser mapeado e das características da amostra.

Na Figura 3. 1 podemos observar um diagrama de um *SEM*. Ele é construído basicamente com uma **fonte de elétrons**, também conhecida como **canhão de elétrons**, que gera e acelera os elétrons até energias que variam de centenas de elétron-volt até

dezenas de quilo elétrons-volt (30-40KeV é a energia máxima geralmente disponível). Os elétrons são injetados na **coluna ótica** que contém um conjunto de lentes eletromagnéticas cujas funções são: demagnificar* a imagem do feixe formada logo após o canhão de elétrons, no ponto de primeiro cruzamento, focalizar o feixe de elétrons novamente na superfície da amostra, realizar uma varredura do feixe de elétrons focalizado sobre a amostra e corrigir o seu astigmatismo. Um conjunto de aberturas posicionadas na lente condensadora é usado para reduzir a aberração esférica do sistema óptico. A amostra é presa num **estágio** responsável pelo movimento, inclinação e aterramento da amostra. Os sinais emitidos pela amostras são coletados por **detectores** utilizados na geração de imagens e análise química.

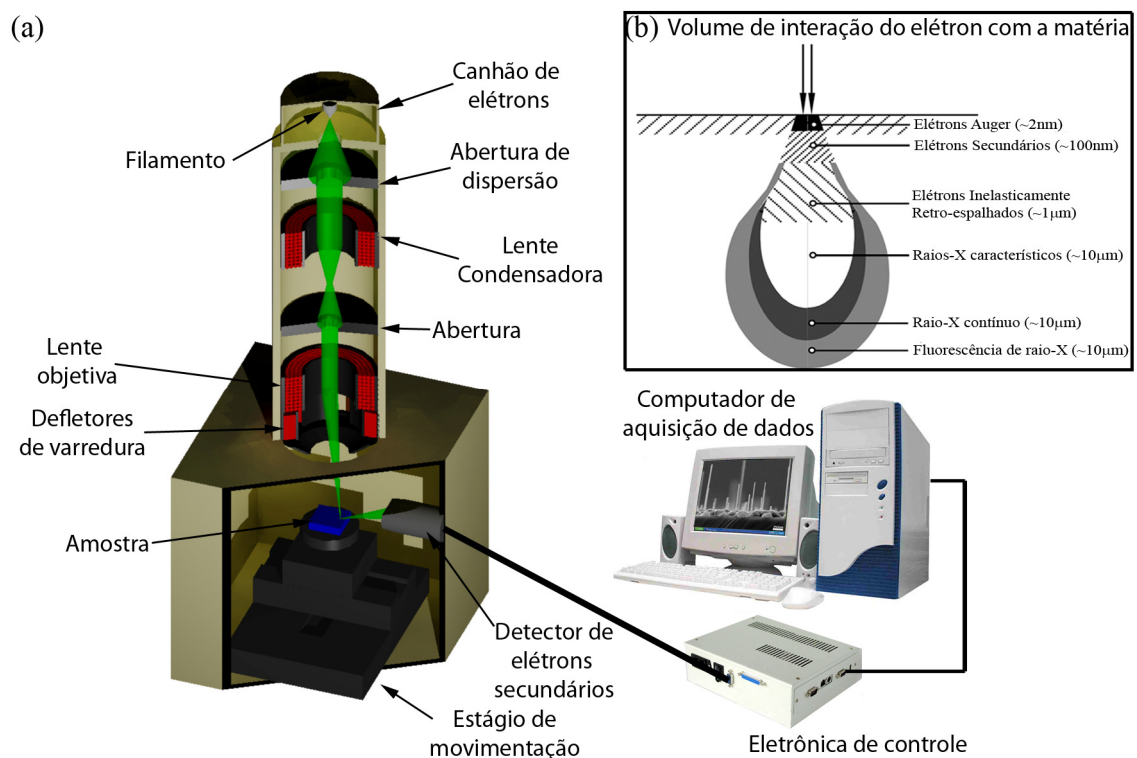


Figura 3. 1: Em (a) temos o diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. O feixe de elétrons atinge a amostra e interage num volume semelhante ao mostrado na figura (b) produzindo diferentes sinais.

* O termo *demagnificar* refere-se à redução do diâmetro do feixe eletrônico.

Quando o feixe eletrônico de alta energia incide na amostra, os elétrons primários são espalhados de duas maneiras: elástica e inelasticamente. Os elétrons do feixe incidente que penetram na amostra e interagem com o núcleo e a nuvem eletrônica dos átomos perdendo energia são os elétrons espalhados inelasticamente. Nesse processo de espalhamento inelástico, diferentes tipos de interações podem ocorrer destacando-se (Kittel 2004) (Goldstein 1992) (Reimer 1997): excitação de plasmon, formação de elétrons secundários, ionização dos átomos, emissão de Bremsstrahlung (ou raios-X contínuos), emissão de raios-X característicos, emissão de luz, excitação de fônons, etc. Devida à sua baixa energia (<200eV) os elétrons secundários observados no *SEM* são criados em uma região muito próxima ao feixe incidente e na superfície da amostra. Esse sinal é então ideal para estudar a morfologia da superfície da amostra com alta resolução.

Em outro tipo de espalhamento, o espalhamento elástico, os elétrons do feixe incidente penetram no átomo alcançando seu núcleo e sofrendo alteração na direção da sua velocidade inicial devido à carga de sinal oposta do núcleo. Nesse tipo de interação, conhecida como espalhamento Rutherford, a força que atua sobre o elétron é a força de Coulomb que é proporcional ao número atômico (Z). Como a massa do núcleo é maior do que a massa do elétron, seu momento é pouco alterado comparado à variação do momento do elétron nesse tipo de interação. O resultado é a geração de elétrons retroespalhados que deixam a amostra carregando informação química, já que a distribuição dos elétrons espalhados é dependente dos diferentes núcleos atômicos (Z) que compõem a amostra. Como há conservação do momento e energia nesse tipo de interação o espalhamento é dito elástico.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho foi um FEI DualBeam Quanta 3D FEG do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG) mostrado na Figura 3. 2.

Atualmente o SEM é um instrumento imprescindível no estudo das nanoestruturas.

Ao leitor interessado em enriquecer seus conhecimentos sobre a microscopia eletrônica de varredura recomendamos a leitura de Reimer (Reimer 1998).

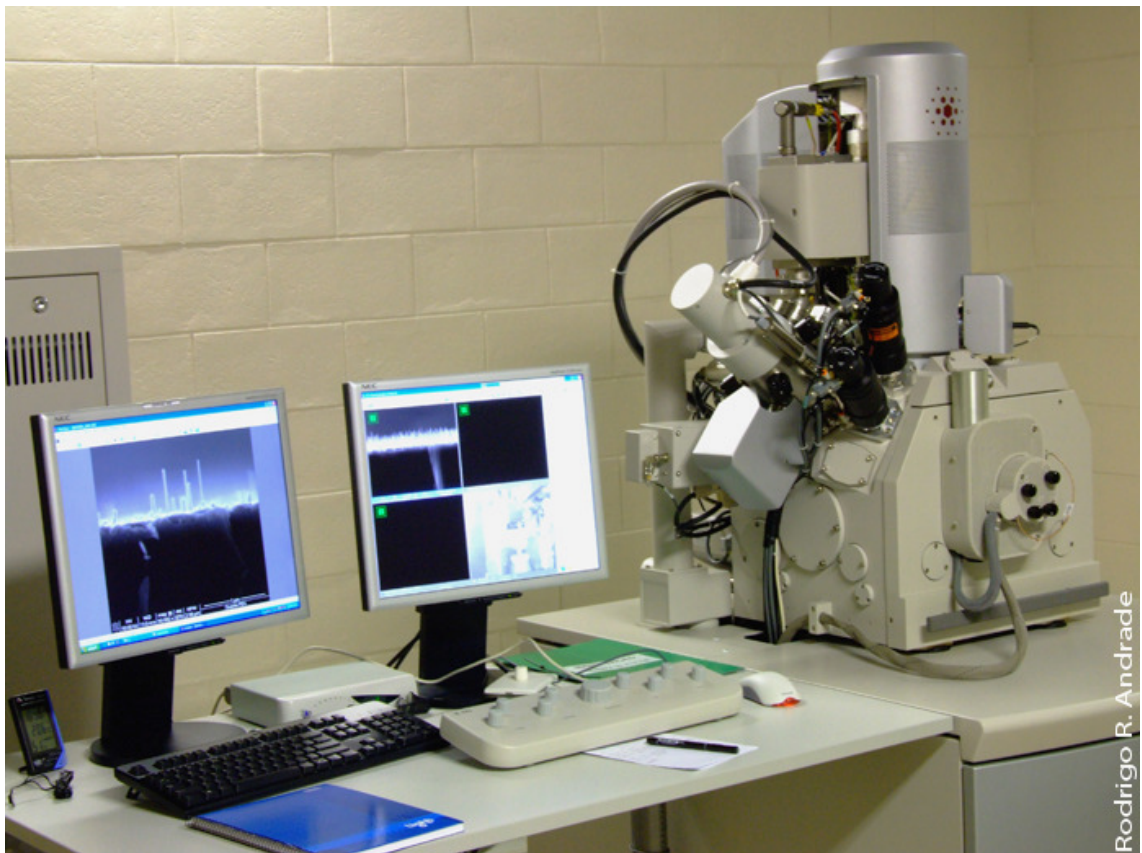


Figura 3. 2: Microscópio Eletrônico de Varredura FEI DualBeam Quanta 3D do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFGM).

3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X DISPERSIVA EM ENERGIA

(EDS)

A Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia, conhecida pelas siglas *EDS* (*Energy Dispersive Spectroscopy*) ou *EDX* (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é uma técnica de microanálise química usada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura ou transmissão. Nessa técnica, os raios-X característicos emitidos da amostra durante seu bombardeamento com o feixe de elétrons são analisados e usados para caracterizar a composição química da amostra dentro do volume de interação. Na seção 3.2-1 vimos que entre as diversas interações dos elétrons do feixe incidente e a amostra

encontramos a emissão de raios-X característicos. Nessa interação o feixe incidente transfere energia suficiente para ejetar elétrons dos átomos da amostra. A vacância resultante é preenchida por elétrons de níveis energéticos mais elevados do átomo acompanhada da emissão de um fóton de raios-X para balancear a diferença energética entre os dois estados envolvidos. A energia desse fóton é característica da transição eletrônica e, conseqüentemente, do elemento químico do qual foi emitido (Figura 3. 3). O detector de *EDS* discrimina o número de fótons de raios-X emitidos da amostra em função da sua energia. Esse detector é basicamente um diodo de silício polarizado inversamente por uma tensão, tipicamente, de várias centenas de volts. Quando atingido por um raio-X é gerado um pulso de corrente de amplitude proporcional à energia dos raios-X coletados pelo detector. Esses pulsos são amplificados e registrados através de uma eletrônica. Essa eletrônica de registro contabiliza a energia de raios-X e seu número de ocorrência criando um histograma que chamamos de *espectro de EDS* (Lund, 1995) (Williams-Carter, 1997) (Friel, 1999).

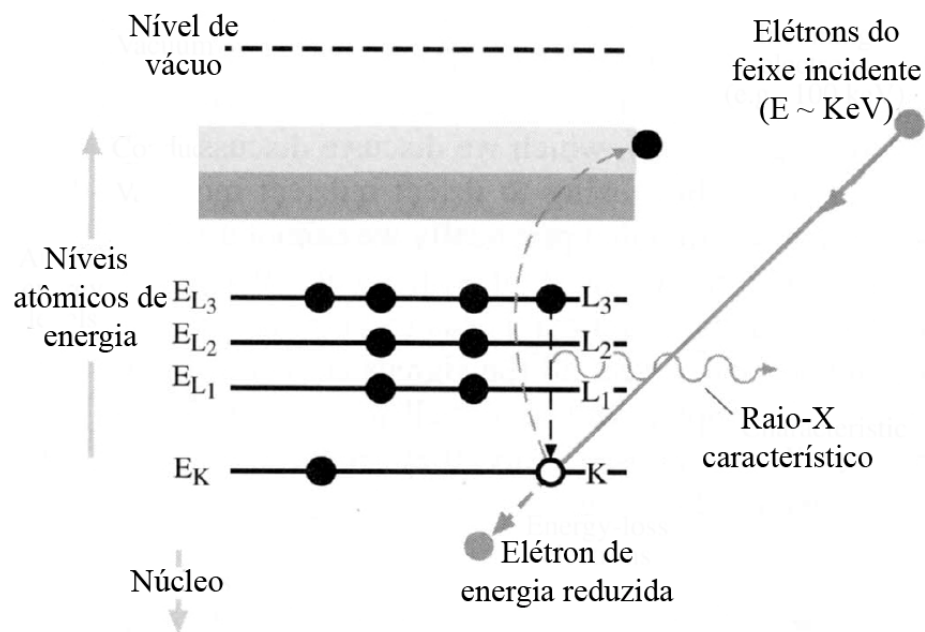


Figura 3. 3: Processo de ionização. Um elétron do nível de caroço (K) é ejetado do átomo devido à alta energia do feixe incidente. Quando o buraco na camada K é preenchida por um elétron do nível L a emissão de raio-X característico K_{α} ocorre (Williams-Carter, 1997).

Através da espectroscopia de *EDS* é possível discriminar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra. Tal possibilidade foi primeiramente descrita por Hillier e Baker (1944) (Hillier, 1944), mas somente em 1951 é que ela se tornou concreta com o trabalho de Casting (Casting, 1951) (Casting, 1960). Além de desenvolver a instrumentação necessária, Casting também construiu toda a escada que permitiu chegar à quantificação dos elementos do material estudado. Sua proposta foi de que a concentração C_i de um elemento i da amostra produz uma intensidade de raios-X I_i . Como é difícil determinar de forma exata essa relação, Casting lançou mão de um padrão com valor conhecido de concentração $C_i^{(P)}$ do elemento i . A razão entre as concentrações do elemento i na amostra e no padrão será igual ao produto da razão entre as intensidades dos raios-X característico da amostra I_i e no padrão $I_i^{(P)}$ pelo fator de sensibilidade $[K]$:

$$\frac{C_i}{C_i^{(P)}} = [K] \frac{I_i}{I_i^{(P)}}; \quad \text{eq. 3.1}$$

O fator de sensibilidade leva em conta a diferença entre a intensidade dos raios-X gerados e medidos para o padrão e para a amostra. As contribuições para o valor de $[K]$ originam-se de três efeitos: i) o número atômico do elemento i (Z), ii) a absorção de raios-X pela amostra (A) e iii) a fluorescência de raios-X (F) (Williams-Carter, 1997) (Reimer, 1997). Em 1975 Cliff e Lorimer (Cliff, 1975) mostraram que a quantificação de elementos é possível usando uma simplificação da equação original de Casting (eq. 3.1) na qual não há necessidade de incorporar dados de intensidade de um padrão, mas simplesmente a razão entre as intensidades medidas de dois elementos simultaneamente. As bases desse conceito estão em medir as intensidades I_A e I_B simultaneamente acima do sinal de fundo e em uma amostra de pequena espessura que possibilite ignorar efeitos de absorção e fluorescência. Dessa forma, as concentrações C_A e C_B estão relacionadas com as intensidades pela *equação de Cliff-Lorimer*:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}; \quad \text{eq. 3. 2}$$

O termo k_{AB} é conhecido como *fator de Cliff-Lorimer* e está relacionado com o fator de correção do número atômico do elemento (Z), com a absorção (A) pelos elementos e pela fluorescência (F). Ele pode ser determinado experimentalmente usando amostras padrão de concentração dos elementos A e B conhecidas ou calculadas teoricamente (Williams-Carter, 1997) (Reimer, 1997). Por fim, para obter o valor absoluto das concentrações desses elementos é necessária uma segunda equação, essa facilmente dedutível considerando um sistema binário:

$$C_A + C_B = 1; \quad \text{eq. 3. 3}$$

Pode-se facilmente estender essas equações para um sistema ternário e de altas ordens simplesmente reescrevendo as equações na forma:

$$\frac{C_B}{C_C} = k_{BC} \frac{I_B}{I_C}; \quad \text{eq. 3. 4}$$

e

$$C_A + C_B + C_C = 1; \quad \text{eq. 3. 5}$$

Na Figura 3. 4 podemos ver os espectros *EDS* das amostras padrão de InAs e de GaAs. Essas amostras foram utilizadas para determinar os fatores de Cliff-Lorimer que permitiu obter a concentração de In, Ga e As em uma amostra composta de uma liga de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ com fração molar de GaAs previamente conhecida.

O detector utilizado na técnica de *EDS* é um acessório do microscópio eletrônico essencial no estudo de materiais. Com ele é possível identificar a composição química em nível micrométrico ou sub-micrométrico, dependendo do tipo de amostra e do microscópio utilizado (varredura ou transmissão), permitindo a construção de mapas químicos com resolução na composição química em torno de 1% ou menor, quando

utilizados microscópios especificamente desenvolvidos para esse objetivo. Além disso, para uma grande parte das amostras na área da ciência dos materiais esses ensaios são não destrutivos, caráter fundamental quando se emprega diferentes técnicas de caracterização para abordar um problema. Para maiores informações sobre a técnica de *EDS* recomendamos os livros do Reimer (Reimer, 1997) e do Williams e Carter (Williams-Carter, 1997).

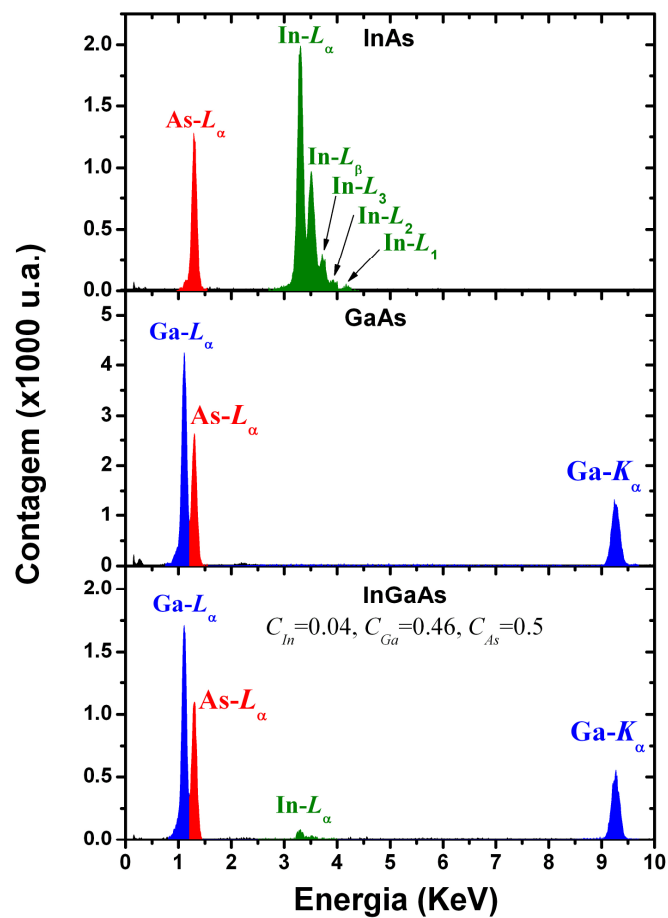


Figura 3. 4: Espectro de *EDS* das amostras de (a) InAs e (b) GaAs puros, padrões para determinar a concentração de In e Ga na amostra composta de uma liga de (c) $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$.

3.4 RAIOS-X E RADIAÇÃO SÍNCROTRON

Em 1895, enquanto W.C. Röntgen realizava suas pesquisas em tubos de raios catódicos observou que uma placa de platino cianeto de bário (material fluorescente), disposta próxima desse tubo, brilhava toda vez que ele era ligado. Tal brilho ocorria mesmo que fossem colocados anteparos como folhas de papel, livros e até uma folha de

alumínio entre o tubo e a placa fluorescente. Foi então que no dia 22 de dezembro ele fez a radiação atravessar a mão da sua mulher Bertha, atingindo uma chapa fotográfica que, depois de revelada, foi possível ver as sombras dos seus ossos. Fascinado, mas ainda confuso, Röntgen decidiu chamar essa misteriosa radiação de raios-X. Passados mais de 100 anos, não só os raios-X deixaram de ser obscuros como ajudaram a revelar muitas questões científicas como a estrutura dos materiais, as explosões que incendeiam o Sol e até curiosidades sobre o método de trabalho do pintor Van Gogh ou o torcicolo de múmias egípcias.

Logo após o trabalho pioneiro de Röntgen, Liénard (1898) e Schott (1912) estabeleceram efetivamente os fundamentos para o desenvolvimento da teoria eletrodinâmica da radiação síncrotron. Esse trabalho foi de grande importância no avanço e no desenvolvimento dos aceleradores de partículas. Durante os anos 40 e 50, os físicos produziram partículas carregadas de alta energia usando aceleradores ciclotron onde o movimento das partículas carregadas está confinado em órbitas circulares através de campos magnéticos. Nessa época, já se sabia que a principal causa de perda de energia durante o processo de aceleração dessas partículas era devido à emissão de radiação eletromagnética, a radiação síncrotron. No final da década de 1940 a primeira observação direta da radiação síncrotron, durante a aceleração de elétrons, havia sido feita por Blewett, Elder e outros representando o início da era da radiação síncrotron.

No início dessa era, uma propriedade específica da radiação síncrotron que mais atraiu a atenção dos cientistas foi o espectro contínuo de sua emissão. A faixa desse espectro se estendia desde o infravermelho até os raios-X (Figura 3. 5) e possibilitava uma oportunidade única no desenvolvimento da espectroscopia atômica e molecular em um regime de energias de fótons onde as fontes, ou não existiam, ou eram excepcionalmente difíceis de serem usadas e mantidas. O primeiro síncrotron dedicado à pesquisa da radiação síncrotron foi o Tantalus, construído em 1968 em Wisconsin (USA),

mas a primeira fonte dedicada ao uso de raios-X foi operacionalizada em Daresbury (Reino Unido) em 1981.

A radiação síncrotron é produzida quando ocorre a aceleração de elétrons (ou pósitrons) confinados em uma órbita fechada. Inicialmente, os elétrons são acelerados linearmente e injetados em um anel que está sob ultra-alto-vácuo. Ao longo desse anel estão dispostos magnetos, responsáveis pela alteração na direção do movimento desses elétrons, produzindo conseqüentemente radiação. O número de elétrons contidos no pacote injetado no anel está, em geral, em torno de 10^{12} e, devido à alta frequência desse pacote no interior do anel ($\sim 10^{19}$ Hz), o intervalo entre pulsos de emissão da radiação é extremamente curto podendo ser considerada contínua. A radiação emitida quando o magneto altera a direção do movimento dos elétrons é tangencial à órbita do anel. Além disso, a radiação é produzida com um alto grau de colimação, polarização linear no plano da órbita dos elétrons, estrutura temporal bem definida, além da intensidade e posição extremamente estáveis. Outra vantagem é que a intensidade na região de raios-X duros ($0.5\text{\AA} - 2\text{\AA}$) chega a ser 10^{18} vezes maior que em fontes convencionais possibilitando a realização de experiências de difração em nanoestruturas.

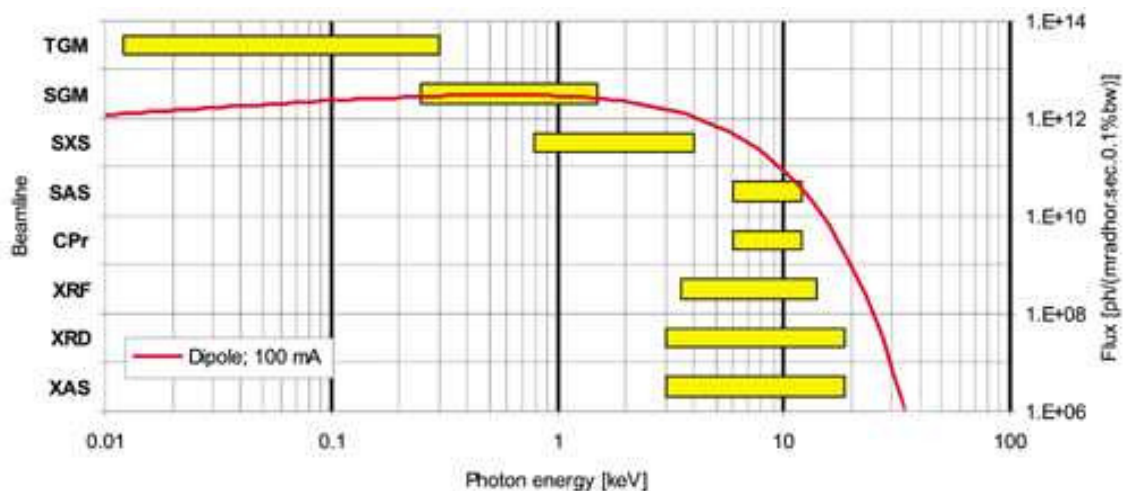


Figura 3. 5: Espectro de radiação síncrotron emitido no anel de luz do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas/SP – Brasil). As barras amarelas indicam as janelas de energia de trabalho das diversas linhas de luz. (Fonte: <http://www.lnls.br/lnls/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=154>)

O Brasil tem seu próprio anel de luz síncrotron localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instalado em Campinas/SP. Foi o primeiro no Hemisfério Sul e o único existente ainda hoje em toda a América Latina. Desde 1997 suas instalações estão abertas àqueles que necessitem utilizar a fonte brasileira de luz síncrotron para realizar suas pesquisas (Figura 3. 6).

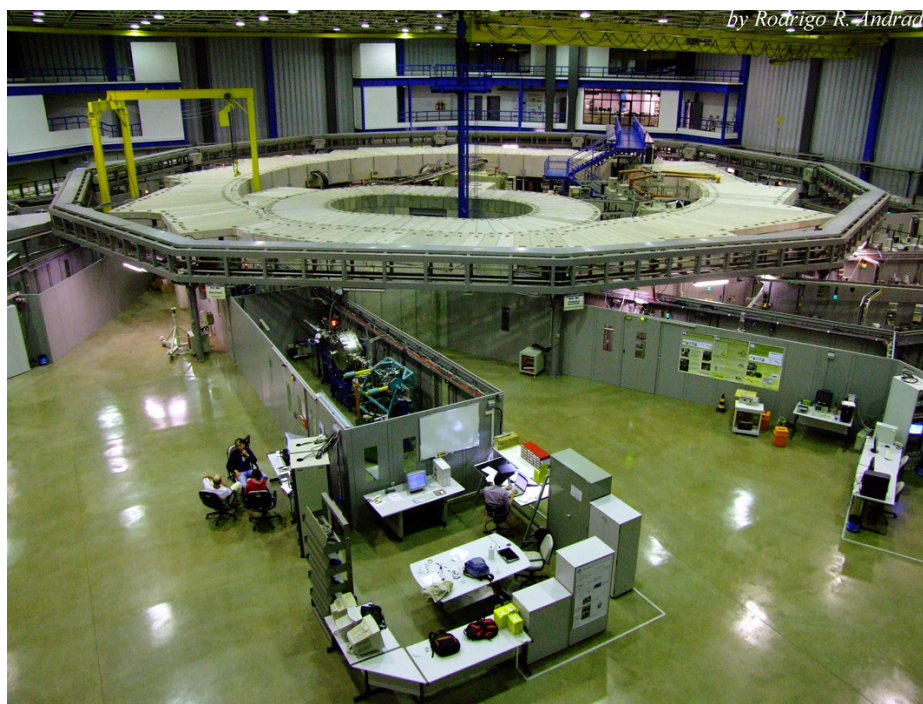


Figura 3. 6: Foto do anel de luz síncrotron e linha de luz XRD1, ao centro, do Laboratório Nacional de luz Síncrotron (Campinas/SP – Brasil)

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

3.5-1 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UM ELÉTRON

As técnicas relacionadas com a difração de raios-X permitem extrair informação sobre a estrutura cristalina, a composição química e propriedades físicas dos materiais. Essas técnicas são baseadas na observação da intensidade dos raios-X espalhados em função do ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado ou em função da energia do feixe incidente. Quando o feixe incidente de raios-X atinge a amostra, essencialmente, dois tipos de interação podem ocorrer: (a) os fótons de raios-X podem ser absorvidos pelos átomos com ejeção de um elétron ou (b) podem sofrer espalhamento. Para entender

o processo de espalhamento de raios-X por um cristal vamos analisar, inicialmente, o processo de espalhamento de raios-X por um único elétron. Numa descrição clássica desse processo de espalhamento um elétron sujeito à ação de um campo eletromagnético $\vec{E}_{in} = \vec{E}_o e^{i\omega t}$ estará sujeito a uma aceleração dada por (Als-Nielsen , 2001):

$$\ddot{\vec{r}} = \frac{\vec{F}}{m} = \frac{q\vec{E}_o e^{i\omega t}}{m}; \quad \text{eq. 3.6}$$

Sendo a densidade de energia irradiada pela carga acelerada proporcional ao quadrado do campo elétrico da radiação \vec{E}_{rad} e, apelando à conservação de energia do campo elétrico da radiação \vec{E}_{rad} ($\int \vec{E}_{rad} \vec{E}_{rad}^* R^2 \sin \theta dR d\theta d\phi = \text{constante}$), o campo elétrico \vec{E}_{rad} deve decair com $1/R$ já que a densidade de energia deve decair com $1/R^2$. Considerando-se também que a aceleração do elétron medida pelo observador refere-se ao valor dado no instante anterior $t - R/c$ [$\ddot{\vec{r}}(t - R/c)$], o campo é proporcional à carga do elétron ($-e$) e como a radiação se propaga em uma velocidade igual à velocidade da luz c , temos:

$$\vec{E}_{rad}(R, t) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \ddot{\vec{r}}(t - R/c); \quad \text{eq. 3.7}$$

Substituindo $\ddot{\vec{r}}(t - R/c)$ na eq. 3.7 pela aceleração calculada na eq. 3.6, a razão entre o campo elétrico produzido pela aceleração do elétron e o campo da radiação incidente será dada por:

$$\frac{\vec{E}_{rad}(R, t)}{\vec{E}_{in}} = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}\right) \frac{e^{ikR}}{R} \cos\psi; \quad \text{eq. 3.8}$$

onde $k = \omega/c$ e $\vec{E}_{in} = \vec{E}_o e^{i\omega t}$. O termo $\cos\psi$ contabiliza a posição do observador em relação à direção de aceleração do elétron. O termo $e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2 = r_o$ é conhecido como comprimento de espalhamento de Thomson ou raio clássico do elétron.

3.5-2 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UM ÁTOMO E ESPALHAMENTO RESSONANTE.

Para analisar o espalhamento de uma onda eletromagnética por um átomo devemos considerar que ele possui uma distribuição $\rho(\vec{r})$ de carga eletrônica (Als-Nielsen, 2001). A amplitude da onda espalhada será dada pela soma das contribuições dos espalhamentos em cada um dos elementos de carga $-\epsilon\rho(\vec{r})d\vec{r}$. Por ora, para contabilizar a amplitude da onda espalhada é necessário computar a mudança de fase entre a onda incidente depois de interagir com um elemento de carga situado na origem e em uma posição \vec{r} . Arremetendo à Figura 3. 7(a), que ilustra essa discussão, conclui-se que a diferença de fase é $(\vec{k} - \vec{k}_o) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$, ou seja, é a diferença de caminho percorrido pela onda que espalha na origem e em \vec{r} . Dessa forma, o elemento de carga $-\epsilon\rho(\vec{r})d\vec{r}$ localizado em \vec{r} contribui para o espalhamento com um fator de fase igual a $e^{i(\vec{k}-\vec{k}_o)\cdot\vec{r}}$. Levando-se em conta a contribuição na fase de todos os elétrons pertencentes ao átomo, deparamos com o chamado *fator de espalhamento atômico*:

$$f(\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_o) = \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}_o)\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad \text{eq. 3. 9}$$

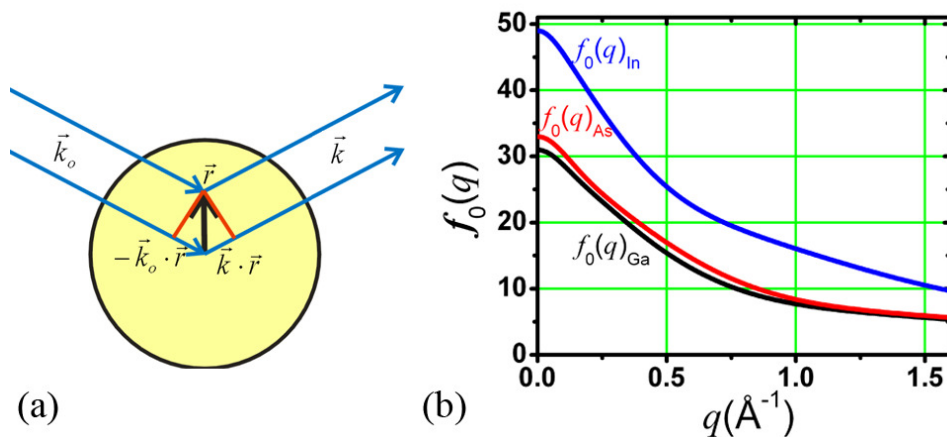


Figura 3. 7: (a) Espalhamento por um átomo. Uma onda com vetor de onda \vec{k}_o é espalhada pelo átomo em uma direção \vec{k} . A diferença de caminho entre a onda espalhada na origem e em \vec{r} é $(\vec{k} - \vec{k}_o) \cdot \vec{r}$. Em (b) o fator de espalhamento atômico computados para os átomos de gálio, índio e arsênio (adaptada de Warren, 1969).

Nesse modelo clássico para o espalhamento de raios-X consideramos o átomo como uma nuvem de elétrons livres envolvendo um núcleo. Entretanto, na realidade, os elétrons estão ligados e respondem ao campo elétrico como um oscilador harmônico amortecido. Portanto, o modelo clássico para o espalhamento de raios-X é um bom modelo quando a energia da radiação incidente é muito maior que a energia de qualquer banda de absorção de um átomo. Quando essa condição não é satisfeita a resposta dos elétrons do átomo ao feixe de raios-X incidente é derivada da equação de movimento de um oscilador harmônico forçado com amortecimento. Como consequência do desenvolvimento desse novo modelo, na eq. 3.9 acrescenta-se um termo de correção real e um imaginário, ou seja, *as correções de dispersão* f' e f'' de forma que o fator de espalhamento atômico passa a ser escrito como uma parte dependente do momento $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ e uma correção dependente da energia ($E = \hbar\omega$) (Als-Nielsen, 2001):

$$f(\vec{q}, \hbar\omega) = f_0(\vec{q}) + f'(\hbar\omega) + if''(\hbar\omega) = |f|e^{i\varphi}; \quad \text{eq. 3. 10}$$

com

$$|f| = \sqrt{(f_0 + f')^2 + f''^2}; \quad \text{eq. 3. 11}$$

$$\varphi = \arctan \frac{f''}{f_0 + f'}; \quad \text{eq. 3. 12}$$

A intensidade de um feixe difratado em um cristal depende não apenas das peculiaridades da estrutura atômica expressas acima como também da distribuição dos átomos dentro da célula unitária do cristal. Essa dependência é expressa pelo *fator de estrutura* F_{hkl} . As posições atômicas são expressas através dos vetores da rede cristalina $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ como $\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3$ onde as *coordenadas fracionárias* x_j , y_j e z_j , como o próprio nome indica, assumem valores entre 0 e 1. A partir dos vetores da rede cristalina podemos gerar uma rede recíproca cujos vetores da base são:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \quad \text{eq. 3. 13}$$

e qualquer vetor nessa rede pode ser escrito como $\vec{G} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$ sendo h, k, l números inteiros, são os chamados *índices de Miller*. Por fim, o fator de estrutura é expresso como:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\vec{q}, \hbar\omega) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j)} = \sum_j f_j(\vec{q}, \hbar\omega) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}; \quad \text{eq. 3. 14}$$

A intensidade do campo elétrico espalhado pelo cristal é dado por (Warren, 1969):

$$E = \frac{E_0 e^2}{mc^2 R} F_{hkl}; \quad \text{eq. 3. 15}$$

Como a única quantidade passível de ser medida é a intensidade $I = c|E|^2/8\pi$, ela será proporcional a $F_{hkl} F_{hkl}^*$. Portanto, se o fator de estrutura de uma determinada reflexão hkl for nulo não há intensidade nessa reflexão.

Lançando mão dos cristais estudados aqui neste trabalho (GaAs e InAs) com estruturas do tipo esfarelita, que pode ser construída a partir de uma estrutura do tipo cúbica de face centrada (FCC) conforme citado seção 1.4, as suas coordenadas fracionárias são (Warren, 1969):

$$\text{Ga (ou In)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}; \quad \text{As} = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 3/4 & 3/4 & 1/4 \\ 3/4 & 1/4 & 3/4 \\ 1/4 & 3/4 & 3/4 \end{pmatrix};$$

Substituindo esses valores na eq. 3.14, o fator de estrutura será:

$$F_{hkl} = 4 \left[f_{\text{Ga(In)}} + f_{\text{As}} e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right]; \quad \text{eq. 3. 16}$$

Se o termo $1/2(h+k+l)$ for igual a um número inteiro m , então $e^{i\pi m} = (-1)^m$. Sendo assim, determinadas reflexões terão o módulo ao quadrado do fator de estrutura

($|F_{hkl}|^2 = F_{hkl}^* F_{hkl}$) proporcional à diferença entre os fatores de espalhamento atômico do Ga(In) e do As.

No caso de cristalização em uma estrutura do tipo wurtizita as coordenadas fracionárias dos átomos são (Birkholz, 2006) (Warren, 1969):

$$\text{Ga (ou In)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/3 & 2/3 & 1/2 \end{pmatrix} \quad \text{As} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 3/8 \\ 1/3 & 2/3 & 7/8 \end{pmatrix}$$

O fator de estrutura do GaAs (ou InAs) wurtizita será:

$$F_{hkl} = \left[1 + e^{2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right] \left[f_{\text{Ga(In)}} + f_{\text{As}} e^{\pi i \frac{3l}{4}} \right]; \quad \text{eq. 3. 17}$$

Tabela 3. 1: Fatores de estrutura para o GaAs e o InAs nas estruturas esfarelita e wurtizita (Warren 1969) (Birkholz, 2006):

Estrutura	hkl	$ F_{hkl} ^2$
Esfarelita	$(h+k+l)=2(2n+1)$	$16 f_{\text{Ga(In)}}(\vec{q}, E) - f_{\text{As}}(\vec{q}, E) ^2$
	$(h+k+l)=4n$	$16 f_{\text{Ga(As)}}(\vec{q}, E) + f_{\text{As}}(\vec{q}, E) ^2$
	h, k, l ímpares	$16 \left(f_{\text{Ga(In)}}(\vec{q}, E) ^2 + f_{\text{As}}(\vec{q}, E) ^2 \right)$
	h, k, l misturados	0
Wurtizita	$h+2k=3n\pm 1, l$ par	$\left(f_{\text{Ga(In)}} ^2 + f_{\text{Ga(In)}} f_{\text{As}}^* e^{\pi i \frac{3l}{4}} + f_{\text{Ga(In)}}^* f_{\text{As}} e^{-\pi i \frac{3l}{4}} + f_{\text{As}} ^2 \right)$
	$h+2k=3n\pm 1, l$ ímpar	$3 \left(f_{\text{Ga(In)}} ^2 + f_{\text{Ga(In)}} f_{\text{As}}^* e^{\pi i \frac{3l}{4}} + f_{\text{Ga(In)}}^* f_{\text{As}} e^{-\pi i \frac{3l}{4}} + f_{\text{As}} ^2 \right)$
	$h+2k=3n, l$ par	$4 \left(f_{\text{Ga(In)}} ^2 + f_{\text{Ga(In)}} f_{\text{As}}^* e^{\pi i \frac{3l}{4}} + f_{\text{Ga(In)}}^* f_{\text{As}} e^{-\pi i \frac{3l}{4}} + f_{\text{As}} ^2 \right)$
	$h+2k=3n, l$ ímpar	0

Como a intensidade da reflexão é proporcional a $|F_{hkl}|^2$ e os fatores de espalhamento atômico dependem da energia do feixe incidente, é possível reduzir consideravelmente a intensidade de determinadas reflexões ajustando a energia do raio-X (Sztucki, 2004). Para determinar seu valor de $|F_{hkl}|^2$ faremos uso das correções de dispersão anômala f' e f'' . Valores de $f_0(\vec{q})$, $f'(\hbar\omega)$ e $f''(\hbar\omega)$ são tabelados

(<http://ipro.msl.titech.ac.jp/scatfac/scatfac.html>) (Sasaki, 1989, p.1). Entretanto, f' depende fortemente do estado químico do elemento em questão. Dessa maneira, para uma avaliação mais precisa do comportamento das correções de dispersão anômala com a energia, vamos determinar f' a partir da relação de Kramers-Kronig (Jackson, 1999) usando medidas de fluorescência de raios-X na amostra que será estudada, na vizinhança da borda de interesse. Assim, temos:

$$f'(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'; \quad \text{eq. 3. 18}$$

Os dados experimentais de fluorescência de raios-X foram coletados fazendo uma varredura em energia do feixe incidente direcionado para a amostra cujo substrato é de GaAs. Através dessas medidas, temos diretamente os valores de f'' . A dificuldade está em obter os dados experimentais em uma faixa energética que varia de $\omega=0$ até $\omega=\infty$ como exigido pela relação 3.18. É possível contornar esse obstáculo combinando os valores experimentais obtidos com alta resolução em frequência próximos da borda de absorção com os valores tabelados de f'' deduzidos de cálculos teóricos auto-consistentes para sistemas de muitos elétrons (Malachias, 2005). Esses últimos existem em uma faixa de frequência bastante grande. Os valores tabelados de f'' são substituídos pelos valores experimentais com intensidade re-normalizada dentro da faixa energética na qual a medida foi realizada. Em seguida, foram inseridos em um programa desenvolvido pelo Dr. Tobias Schüllli* que realiza a integração da eq. 3.18 e gera os valores de f' (Schüllli, 2003). De posse dessas correções de dispersão, e usando as equações 3.11-3.12 e 3.16, determinamos os valores do fator de estrutura do GaAs e do InAs em função da

* O programa desenvolvido pelo Dr. Tobias Schüllli para a realização da integral de Kramers-Kronig está disponível gratuitamente nesta página da internet: <http://www.schuelli.com/physics/kkpage.html>

energia do feixe incidente. Como exemplo vamos tomar a reflexão (002) do GaAs. A dependência dos valores de $|f|$ e de ϕ com a energia podem ser conferidos na Figura 3. 8(a) e (b), respectivamente. O fator de estrutura dos planos (002) do GaAs $|F_{002}|^2$ está mostrado na Figura 3. 8(c). Voltando na Tabela 3. 1 e observando a primeira relação para o fator de estrutura, válida para a reflexão (002), e atentando para a eq. 3.10, torna-se claro que uma vez que os valores absolutos dos fatores de estrutura e de suas fases são iguais a amplitude é completamente aniquilada (Sztucki, 2004). Como podemos ver na Figura 3. 8, os valores absolutos de $|f_{Ga}|$ e $|f_{As}|$ são iguais em duas energias: 11,482KeV e 12,564KeV, acima e abaixo da borda K do As. Entretanto, uma completa aniquilação não é possível porque a fase deve ser levada em conta.

Para analisar os efeitos práticos dessa dependência do fator de estrutura com a energia, consideremos uma liga pseudobinária de $In_{(1-x)}Ga_xAs$, dentro da aproximação do “*crystal virtual*” (Tsao, 1992) conforme descrita na seção 1.4, formada por uma distribuição aleatória de células unitárias de InAs e de GaAs com frações molares médias $(1-x)$ e x , respectivamente. Comparando o fator de estrutura do GaAs e do InAs entre as energias na borda do As (11,859KeV) e depois dela (12,564KeV), a contribuição do feixe espalhado pelas células unitárias de GaAs para a intensidade da reflexão (002) em função da energia deve variar mais significativamente do que a contribuição das células unitárias de InAs. Assumindo que, a partir da aproximação do cristal virtual, o fator de estrutura da liga $In_{(1-x)}Ga_xAs$ pode ser calculado através da média dos fatores de estruturas dos cristais de InAs e GaAs pesado pela fração molar x desses, obtemos:

$$F_{In_{(1-x)}Ga_xAs}(h, k, l, \hbar\omega, x) = x \cdot F_{GaAs}(h, k, l, \hbar\omega) + (1-x) \cdot F_{InAs}(h, k, l, \hbar\omega); \quad \text{eq. 3. 19}$$

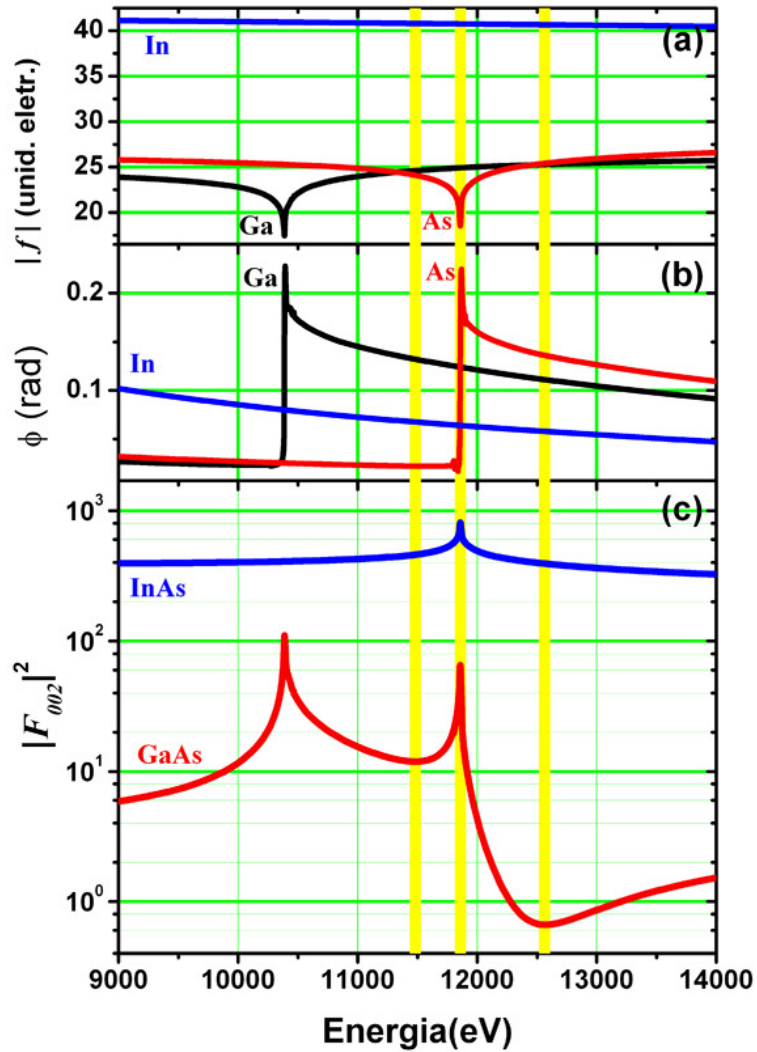


Figura 3. 8: No primeiro gráfico observamos os valores de $|f_{\text{Ga}}|$, $|f_{\text{In}}|$ e $|f_{\text{As}}|$ em função da energia. O gráfico de ϕ_{Ga} , ϕ_{In} e ϕ_{As} pode ser visto abaixo em (b). Em (c) temos o fator de estrutura para a reflexão (002) do GaAs e InAs. As linhas em amarelo indicam, respectivamente, as energias 11,482KeV, 11,859KeV e 12,564KeV (Sztucki, 2004).

O lucro da eq. 3.19 está em permitir determinar a concentração em uma liga pseudobinária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ medindo a mudança na intensidade do feixe difratado quando a energia do feixe incidente é alterada. Para isso, vamos definir o *contraste de intensidade* como sendo a razão entre as intensidades medidas em duas energias diferentes em uma dada reflexão hkl :

$$c(E_1, E_2, x, h, k, l) = \frac{\left| F_{\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}}(E_1, x, h, k, l) \right|^2}{\left| F_{\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}}(E_2, x, h, k, l) \right|^2}; \quad \text{eq. 3. 20}$$

De acordo com a eq. 3.20 o contraste pode ser calculado para qualquer reflexão

hkl , mas entre as reflexões medidas a (002) é quem apresenta maior variação no seu fator de estrutura conforme se vê na Figura 3. 9 e, conseqüentemente, o maior contraste está entre as medidas na borda do As (11,859KeV) e 0,705KeV acima da borda, no valor mínimo do fator de estrutura do GaAs. Dessa forma, medindo-se o contraste entre as intensidades do feixe difratado nos planos (002) e lançando mão das curvas mostradas na Figura 3. 10 é possível determinar a concentração dos componentes na liga.

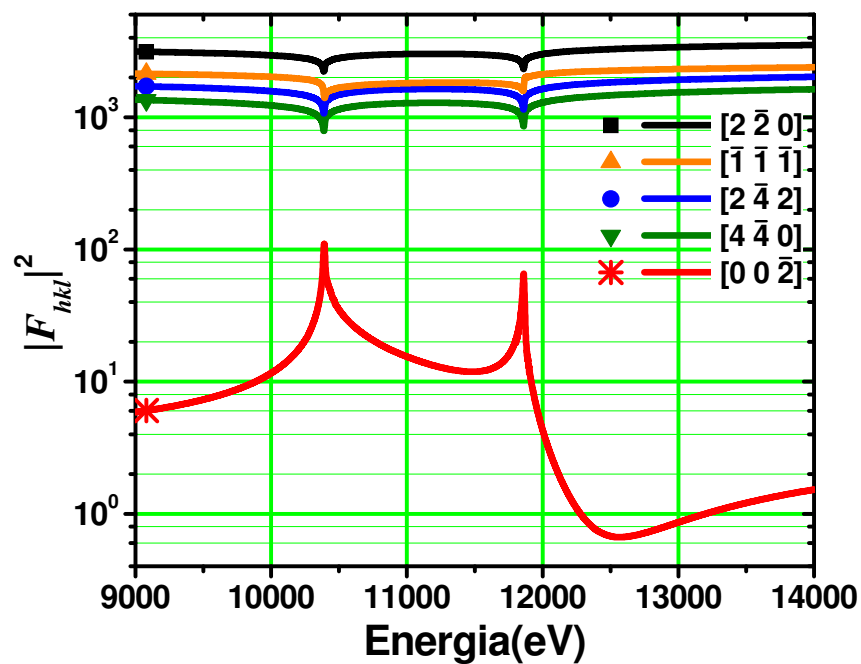


Figura 3. 9: Fator de estrutura do GaAs calculado para as direções $[2\bar{2}0]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[2\bar{4}2]$, $[4\bar{4}0]$ e $[00\bar{2}]$.

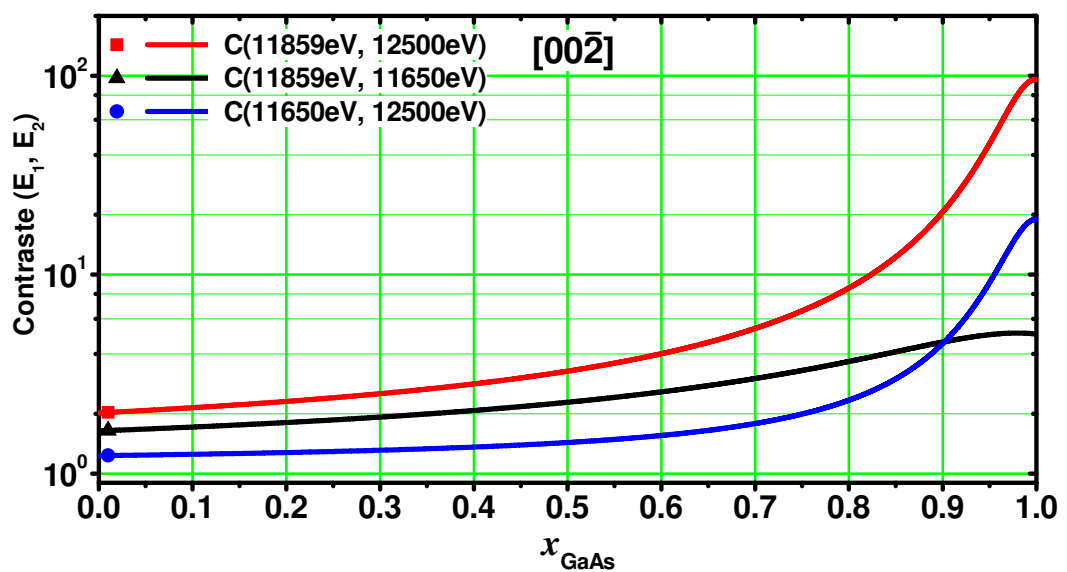


Figura 3. 10: Dependência do contraste entre os fatores de estruturas da reflexão $(00\bar{2})$ nas energias 11650eV, 11859eV e 12500eV em função da concentração de GaAs na liga.

3.5-3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM INCIDÊNCIA RASANTE

(GID)

A difração de raios-X em incidência rasante é uma técnica que utiliza um pequeno ângulo de incidência do feixe de raios-X em relação à superfície da amostra. Dessa forma, a profundidade de penetração dos raios-X na amostra é pequena, tornando a difração bastante sensível à superfície e permitindo ao feixe difratar nos planos perpendiculares à superfície do cristal. Comparada com outras geometrias de difração de raios-X ela é muito propícia no estudo de superfícies (Dosch, 1992). Essa sensibilidade à superfície é oriunda da pequena diferença entre o índice de refração dos sólidos e o índice de refração do ar (ou do vácuo, $n = 1$), sendo o primeiro ligeiramente menor que o segundo. O índice de refração do material é dado por $n = 1 - \delta - i\beta$, onde δ é a correção de dispersão e β é a correção de absorção (Vineyard, 1982) cujos valores são da ordem de 10^{-5} . O ângulo crítico de incidência para reflexão total externa (α_c) pode ser calculado a partir da lei de Snell considerando que não há absorção no material ($\beta \approx 0$). A equação para α_c (eq. 3.21) é dependente apenas da correção de dispersão e o valor do ângulo crítico de incidência para reflexão total externa gira em torno de 0.5° para a maioria dos materiais.

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}; \quad \text{eq. 3. 21}$$

Quando o feixe de raios-X incide no material em um ângulo $\alpha_i < \alpha_c$ uma onda evanescente se propaga paralelamente à superfície do material com sua amplitude decaindo exponencialmente com a profundidade. O limite de penetração da onda evanescente no material é dado por:

$$L = \frac{\lambda}{2\pi\delta}; \quad \text{eq. 3. 22}$$

com

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (2\delta + \sin^2 \alpha_i) + \left[(\sin^2 \alpha_i - 2\delta)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}; \quad \text{eq. 3. 23}$$

O limite mínimo para a profundidade no interior do material na qual a onda evanescente se propaga é cerca de 50Å quando $\alpha_i \rightarrow 0$.

Na técnica de *GID*, Figura 3. 11, um feixe de raios-X incide sobre um cristal em um ângulo α_i menor que o ângulo crítico α_c . Em seguida, gira-se o cristal em torno do eixo perpendicular à superfície até que seja encontrado um plano cristalino perpendicular à superfície, que satisfaça a lei de Bragg e tenha fator de estrutura não nulo. Os raios-X difratados são coletados por um detector sensível à posição (PSD) disposto perpendicularmente em relação à superfície do substrato que mede a intensidade dos vetores de onda \vec{k}_f , ou seja, mede a intensidade em função do ângulo de saída α_f em um intervalo que varia de 0 até 1° (Figura 3. 11(b)). Os resultados das medidas podem ser apresentados em um sistema de coordenadas relativo como indicado na Figura 3. 11(c): (a) \vec{q}_r é a transferência de momento radial que mede a distância em relação à origem do espaço recíproco ($q_r = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(2\theta)$), (b) \vec{q}_a é a transferência de momento angular relacionado ao desvio $\Delta\omega$ do cristal da condição de Bragg ($q_a = q_r \cdot \sin(\Delta\omega)$) e (c) $q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin\alpha_i + \sin\alpha_f)$. Uma foto do difratômetro Hubber da linha de luz XRD2 do LNLS pode ser vista na Figura 3. 11(d).

Ao leitor interessado em obter maior conhecimento sobre a técnica de *GID* recomendamos a leitura de Martin Schmidbauer (Schmidbauer, 2004).

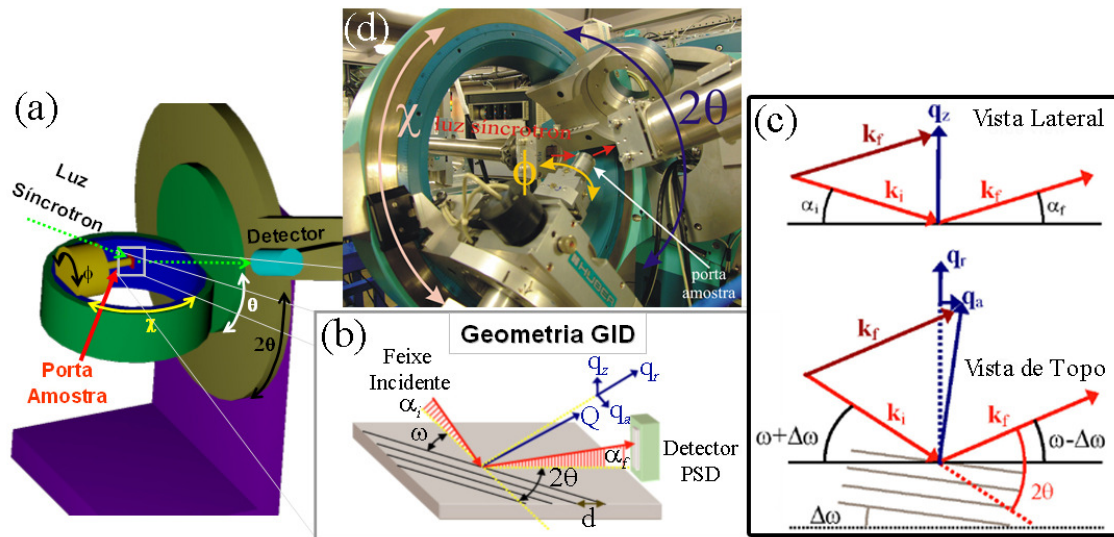


Figura 3. 11: (a) Disposição do difratômetro Hubber para a realização das medidas de difração de raios-X por incidência rasante (GID). (b) Observem nessa figura as componentes do vetor transferência de momento radial (\vec{q}_r), angular (\vec{q}_a) e vertical (\vec{q}_z) mostradas no detalhe (c). Uma foto do difratômetro Hubber da linha de luz XRD2 do LNL5 pode ser vista em (d) (adaptada de Malachias, 2005).

Utilizando a técnica de *GID* podemos medir o parâmetro de rede local* e distorções da rede cristalina dos nanofios em direções perpendiculares à direção de crescimento $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, ou seja, paralelas ao diâmetro dos nanofios. Essas informações são complementadas com medidas em geometria coplanar que são sensíveis ao parâmetro de rede local e às distorções na rede cristalina dos nanofios na direção de crescimento $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, essa paralela ao eixo dos nanofios. Adicionalmente, também podemos estudar o parâmetro de rede local e distorções da rede cristalina dos nanofios em direções assimétricas como a $[00\bar{2}]$. Uma representação gráfica que ilustra as relações angulares entre as reflexões medidas nessas geometrias e a geometria do nanofio é mostrada na Figura 3. 12.

* O parâmetro de rede das células unitárias do nanofio pode variar ao longo da sua estrutura e, nesse caso, a difração de raios-X medirá esses diferentes valores. Denominamos esses valores específicos do parâmetro de rede em diferentes regiões do nanofio de *parâmetro de rede local*.

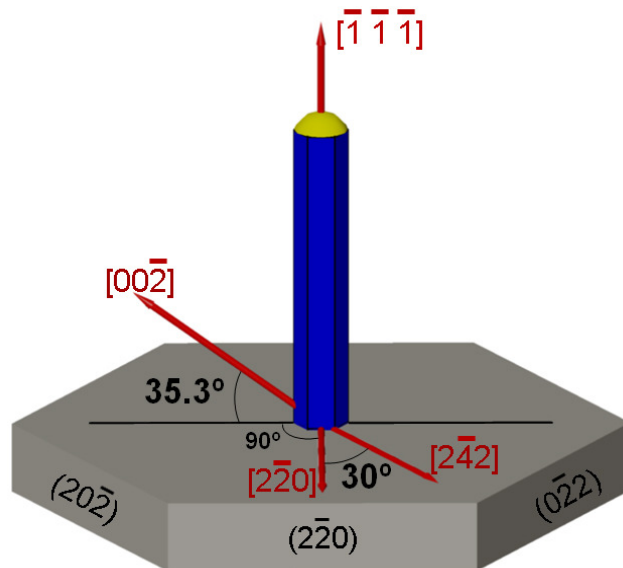


Figura 3. 12: Representação da orientação dos nanofios em relação ao substrato e dos vetores $[00\bar{2}]$, $[2\bar{2}0]$, $[2\bar{4}2]$ e $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ do espaço recíproco.

Capítulo 4

MODELOS DE CRESCIMENTO DE NANOFIOS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos de forma simplificada os dois modelos de crescimento de nanofios usualmente encontrados na literatura. Apresentaremos primeiramente o modelo Vapor-Líquido-Sólido (*VLS-clássico*) que é o mais tradicional para explicar a formação de nanofios auto-sustentados. Porém, o modelo *VLS-clássico* falha para os nanofios crescidos sobre substratos que permitem uma ampla difusão de adátomos na sua superfície. A contribuição da difusão superficial de adátomos dos precursores primários no crescimento dos nanofios é considerada, posteriormente, dentro do modelo de difusão induzida (*VLS-DI*). O domínio das principais características desses modelos é necessário para a compreensão do problema da interdifusão de Ga em nanofios de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ crescidos por *MBE* e para uma posterior extensão do modelo.

4.1 O MODELO VLS CLÁSSICO

As propriedades morfológicas de um arranjo de nanofios em um sistema particular de materiais são controladas através das condições de deposição do semiconductor e do arranjo de gotas catalisadora que atuam como centros de nucleação

dos nanofios. As propriedades morfológicas do arranjo de gotas catalisadoras dependem tanto do processo de deposição do catalisador na superfície do substrato quanto do processo de aquecimento do mesmo. Por sua vez, as diferentes condições de deposição dos precursores dependem dos parâmetros do processo epitaxial como temperatura de crescimento, taxa de deposição, espessura do material depositado, relação entre os fluxos de precursores, etc. O crescimento controlado de um conjunto de nanofios com propriedades estruturais desejadas exige um estudo sistemático da formação dos mesmos. Dados alguns parâmetros de controle, o desenvolvimento de modelos teóricos para o processo de crescimento possibilita simular a dinâmica do crescimento de nanofios e prever a dependência de suas propriedades com as condições de crescimento.

O primeiro modelo conhecido de crescimento de nanofios é chamado de vapor-líquido-sólido, ou *VLS-clássico*, e foi sugerido por Wagner e Ellis (Wagner, 1964) e posteriormente desenvolvido por Givargizov (Givargizov, 1973 p.89) (Givargizov, 1973 p. 147) (Givargizov, 1975). No modelo *VLS-clássico* considera-se que os feixes moleculares dos precursores primários incidem sobre uma gota de um catalisador (comumente um metal). Os precursores são adsorvidos e dissolvidos nessa gota até a solução líquida tornar-se supersaturada. A partir desse momento a supersaturação induz centros de nucleação cristalinos que, no caso de crescimento sobre um substrato, surgem na interface líquido-sólido imediatamente abaixo da gota. Mantendo a supersaturação constante, o excesso de material será sucessivamente depositado de forma cristalina na região de nucleação limitada pela borda da gota, na interface líquido-sólido. O catalisador permanece líquido e supersaturado durante todo o processo de crescimento e move-se para cima a uma taxa igual à taxa de crescimento axial do fio. O mecanismo *VLS-clássico* foi primeiro sugerido para descrever o crescimento de cristais micrométricos (Wagner, 1964) e posteriormente usado para descrever as várias formas de nanofios (Hirurma, 1995). Embora o conceito do modelo *VLS-clássico* seja muito comum ele não é um

modelo exaustivamente aplicável a todos os métodos de crescimento de nanofios. Por exemplo, no caso de nanofios de InAs tendo o Au como catalisador o crescimento foi experimentalmente observado em temperaturas abaixo do ponto de fusão da liga In-As-Au. Essa observação estimulou o desenvolvimento de modelos de crescimento tipo vapor-sólido-sólido (VSS) (Persson, 2004). Porém, as temperaturas de crescimento utilizadas neste trabalho são muito superiores aos pontos eutéticos das ligas formadas durante o crescimento (Bauer, 2008) e, portanto, não detalharemos o mecanismo (VSS).

No modelo *VLS-clássico* a dependência da taxa de crescimento dL/dt do nanofio com seu raio R é dado por (Givargizov, 1975):

$$\frac{dL}{dt} = k_1 \left(\frac{\Delta\mu_0}{k_B T} - \frac{k_2}{R} \right)^2; \quad \text{eq. 4. 1}$$

onde $\Delta\mu_0$ é a supersaturação na fase vapor, k_B é a constante de Boltzmann, k_1 é o coeficiente de cristalização da solução líquida supersaturada na gota, $k_2 = 2\gamma_{sv}\Omega_S / k_B T$, γ_{sv} é a energia de superfície na interface entre a fase gasosa e a fase sólida e Ω_S é o volume atômico na fase sólida. O termo dependente em R na fórmula de Givargizov leva em conta o efeito de tamanho Gibbs-Thomson (*GT*) associado com a curvatura da gota catalisadora de raio R . O efeito *GT* relaciona a curvatura da superfície com a pressão de vapor e potencial químico, sendo uma consequência da tensão superficial. Ele resulta do fato de que pequenas gotas líquidas, ou seja, partículas com grande curvatura superficial, exibem alta pressão de vapor (Shewmon, 1970). Esse efeito é responsável pelo aumento na pressão de vapor de equilíbrio acima da superfície da gota catalisadora.

Esse modelo prevê a existência de um raio mínimo abaixo do qual o crescimento do nanofio não ocorre, ou seja, a taxa de crescimento é zero. Isso é decorrente do fato da supersaturação real na interface líquido-sólido se anular. Logo R_{\min} pode ser determinado por:

$$R_{\min}^{VLS} = \frac{2\gamma_{sv}\Omega_s}{\Delta\mu_0}; \quad \text{eq. 4.2}$$

Givargizov (Givargizov, 1975) mostrou que esse modelo é bastante satisfatório para explicar o crescimento de nanofios*. Em seu trabalho com nanofios de silício crescidos por *CVD* a curva para a taxa de crescimento dada pela eq. 4.1 descreve bem o comportamento dos dados experimentais conforme mostramos na Figura 4. 1, usando os valores, $k_I=4.5\mu\text{m/s}$, $R_{\min}=55\text{nm}$, $\Delta\mu_0/k_B T=0.069$.

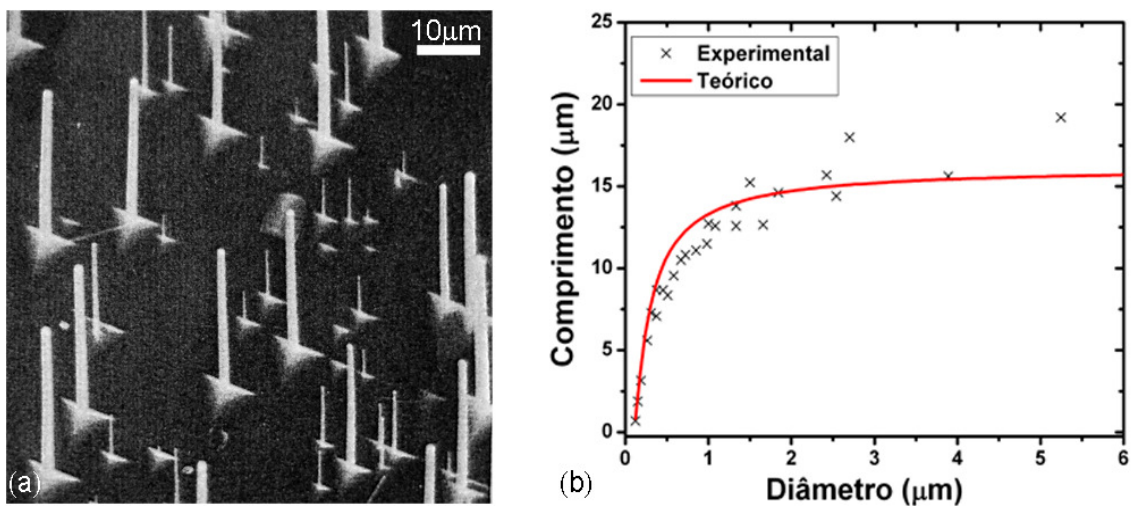


Figura 4. 1: Em (a) vemos uma imagem de SEM de fios de Si produzidos por Givargizov cujos dados do comprimento (L) em função do diâmetro (D) estão mostrados em (b). A curva em vermelho é o ajuste por desvios mínimos quadrados da eq. 4.1 (Givargizov, 1975).

4.2 MODELO DE CRESCIMENTO VLS-DI

Os vanguardistas do modelo de crescimento *VLS-clássico* (Wagner, 1964) (Givargizov, 1975) levaram em conta tanto o efeito de tamanho Gibbs-Thomson quanto a teoria de nucleação para calcular os coeficientes cinéticos de cristalização para uma supersaturação constante da solução. Isso forneceu a dependência do comprimento com o raio $L(R)$ permitindo concluir que o comprimento do nanofio aumenta com seu diâmetro.

* As estruturas unidimensionais crescidas por Givargizov são de diâmetros micrométricos e sub-micrométricos, mas as chamaremos aqui de nanofios, por simplicidade.

Esse modelo é aplicado satisfatoriamente em nanofios crescidos por diversas técnicas que têm em comum o crescimento em elevadas pressões ou baixo vácuo e até sem substratos para suportar os catalisadores e os nanofios (Bhunia, 2004) (Huang, 2006) (Larsson, 2007) (Law, 2004). Porém, nos últimos anos apareceram evidências experimentais de que a taxa de crescimento de nanofios crescidos por técnicas que utilizam ultra-alto-vácuo diminuía com o aumento do diâmetro dos mesmos (Dubrovskii, 2005) (Dubrovskii, 2006 p. 1075). Adicionalmente, em crescimentos por *MBE* em baixas temperaturas, o crescimento da superfície não ativa – sem catalisador – pode ocorrer numa taxa igual, ou comparável, à taxa de deposição. Então, segundo o modelo *VLS-clássico*, o comprimento dos nanofios deveria ser da ordem, ou menor, que a espessura do material depositado entre os nanofios. Esse fato nunca foi observado experimentalmente e, contrariamente, os nanofios sempre são mais altos do que o material depositado entre eles. Tais contradições impulsionaram os trabalhos em um segundo grupo de modelos que leva em consideração, além do crescimento *VLS-clássico*, a contribuição para a taxa de crescimento da difusão superficial de adátomos dos precursores primários desde a superfície do substrato até o topo dos nanofios. Os modelos desse segundo grupo são denominados de modelo de difusão induzida (*DI* ou *VLS-DI*).

O crescimento por difusão em cristais foi tratado teoricamente mesmo antes de se desenvolver o conceito de *VLS* (Sears, 1955) (Dittmar, 1958). A fórmula para a descrição do *VLS-DI* (Bhunia, 2004) considera que o fluxo de partículas na fase vapor que chega na gota é proporcional à área da gota ($\propto R^2$) e que o fluxo de difusão para o topo do nanofio é proporcional ao perímetro ($\propto R$):

$$R^2 \frac{dL}{dt} = c_1 R^2 + c_2 R \quad \Rightarrow \quad \frac{dL}{dt} = c_1 + \frac{c_2}{R}; \quad \text{eq. 4.3}$$

onde aparece um termo independente de R e outro inversamente proporcional. Isso significa que nanofios mais finos crescem mais rápido. Na realidade a dependência em R

acima corresponde a um caso particular do modelo *VLS-DI*.

Um modelo mais elaborado foi proposto por Dubrovskii (Dubrovskii, 2005) (Dubrovskii, 2006, p. 1075) (Dubrovskii, 2007, p. 865) e envolve os seguintes processos indicados na Figura 4. 2:

- i) adsorção na superfície da gota com intensidade igual a $J = V / \Omega_s$ onde V é a taxa de deposição do material semiconductor e Ω_s é o volume atômico na fase sólida;
- ii) desorção na superfície da gota com probabilidade igual a $1/\tau_l$ (τ_l é o tempo de vida médio dos átomos no catalisador);
- iii) crescimento de um filme fino numa taxa igual a V_s ;
- iv) difusão pelas paredes laterais em direção ao topo do nanofio de um fluxo de adátomos $j_{diff}(L)$.

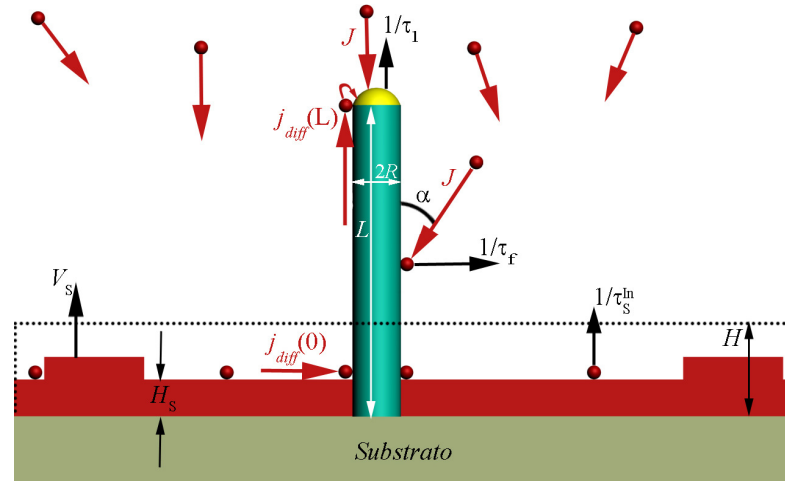


Figura 4. 2: Representação esquemática da formação de um nanofio de raio R . O comprimento L é formado em um tempo t . $H=Vt$ é a espessura efetiva do material depositado, $H_s=V_s t$ é a espessura média da camada crescida no substrato, $j_{diff}(0)$ é o fluxo de adátomos do substrato na direção da base do nanofio e $j_{diff}(L)$ é o fluxo na direção do topo.

Para o desenvolvimento do modelo *VLS-DI* vamos considerar, inicialmente, que todos os átomos que chegam ao topo do nanofio são desorvidos ou contribuem para o crescimento e desprezemos tanto o efeito de tamanho Gibbs-Thomson quanto o efeito da polinucleação na face de crescimento para a taxa de crescimento.

No fluxo de adátomos que alcançam o topo do nanofio temos a contribuição de adátomos adsorvidos diretamente na parede lateral do nanofio, com intensidade igual a $J_{sen}(\alpha)$ mais o fluxo de adátomos aportados pelos precursores primários que incidem nas regiões do substrato entre os nanofios. Esses adátomos difundem pela superfície do substrato e na parede lateral do nanofio. No caso dos nanofios de materiais III-V crescidos por *MBE* sobre substratos III-V (111)B, o ângulo α entre o fluxo de precursores primários e o eixo dos nanofios é aproximadamente zero, motivo pelo qual o primeiro termo $J_{sen}(\alpha)$ da corrente de difusão é nulo.

A taxa de crescimento do nanofio é baseada na equação de balanço de material que considera todas as fontes de átomos que contribuem para o crescimento do nanofio (Dubrovskii, 2007, p. 865):

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_S} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_S}{\Omega_S} - \frac{2C_{eq}^l r_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + j_{diff}(L); \quad \text{eq. 4. 4}$$

onde C_{eq}^l é a concentração volumétrica de equilíbrio da gota catalisadora, r_l é a distância interatômica na fase líquida, V é a taxa de deposição e V_S é a taxa de crescimento do material na superfície do substrato. O primeiro termo na equação acima correspondente à adsorção na superfície do catalisador, o segundo termo à desorção no mesmo e o último está relacionado com a contribuição da difusão na taxa de crescimento.

A concentração de adátomos n_f na parede lateral do nanofio é definida a partir do termo de supersaturação η_f de adátomos na parede lateral do nanofio e na superfície do substrato η_S :

$$\eta_f = \frac{n_f}{n_{eq,f}} - 1; \quad \text{eq. 4. 5}$$

$$\eta_S = \frac{n_S}{n_{eq,S}} - 1; \quad \text{eq. 4. 6}$$

onde $n_{eq,f}$ e $n_{eq,S}$ são as concentrações de equilíbrio* na parede lateral do nanofio e na superfície do substrato, respectivamente.

De acordo com os processos anteriormente listados que envolvem o crescimento dos nanofios, a supersaturação na parede lateral do nanofio pode ser descrita pela seguinte equação de difusão (Dubrovskii, 2006 p. 1075):

$$\frac{d\eta_f}{dt} = D_f \frac{d^2\eta_f}{dz^2} - \frac{\eta_f}{\tau_f}; \quad \text{eq. 4. 7}$$

onde D_f é o coeficiente de difusão na parede lateral do nanofio; $1/\tau_f$ é a probabilidade de desorção da espécie na parede lateral do nanofio; z é o eixo coordenado ortogonal à superfície do substrato ao longo do eixo axial do nanofio.

Durante o crescimento por *MBE*, após o estabelecimento de um estado estacionário, o fluxo das espécies que atingem o substrato pode ser considerado constante durante todo o processo. Levando isso em consideração, a concentração de adátomos na parede lateral do nanofio é independente do tempo: $d\eta_f / dt = 0$.

A solução mais geral da eq. 4.7 é (Abramowitz, 1979):

$$\eta_f(z) = a_1 \cosh\left(\frac{z}{\lambda_f}\right) + a_2 \sinh\left(\frac{z}{\lambda_f}\right); \quad \text{eq. 4. 8}$$

A primeira condição de contorno para determinar as constantes a_1 e a_2 da equação acima é obtida da equação de continuidade que equaliza o fluxo de adátomos que difundem através do substrato e chegam à base do nanofio com o número de adátomos na parede lateral do nanofio em $z=0$ (Dubrovskii, 2005) (Kukushkin, 1996):

* Por simplicidade usaremos no restante do texto as denominações *condição estacionária* ou *equilíbrio* indistintamente quando nos referirmos às condições de crescimento que atingiram o estado estacionário ainda que, durante o crescimento epitaxial por *MBE* em ultra-alto-vácuo, não seja rigorosamente possível falar de equilíbrio termodinâmico.

$$j_{diff}(z=0) = -D_f n_{eq,f} 2\pi R \left. \frac{d\eta_f}{dz} \right|_{z=0} = \frac{l_s}{4t_s} 2\pi R n_{eq,s} \eta_s; \quad \text{eq. 4. 9}$$

onde l_s e t_s são, respectivamente, o comprimento de salto do adátomo durante a difusão ao longo da superfície do substrato e o tempo característico entre dois saltos consecutivos.

A segunda condição de contorno é tomada considerando que os todos os adátomos que atingem o topo do nanofio são incorporados na gota supersaturando-a. Dessa maneira:

$$\eta_f(z=L) = \zeta; \quad \text{eq. 4. 10}$$

sendo $\zeta = C^l/C_{eq}^l - 1$ a supersaturação na gota com C^l a concentração de precursores na gota catalisadora e C_{eq}^l a concentração de equilíbrio.

A solução da eq. 4.8 usando as condições de contorno supracitadas permite determinar o fluxo de difusão de adátomos no topo do nanofio dado por (Dubrovskii, 2005):

$$j_{diff}(L) = -D_f n_{eq,f} 2\pi R \left. \frac{d\eta_f}{dz} \right|_{z=L} = \beta \left[\frac{\alpha \eta_s}{\cosh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right)} - (\zeta + 1) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right) \right]; \quad \text{eq. 4. 11}$$

onde $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$ é o comprimento de difusão dos adátomos na parede lateral do nanofio, $\beta = (D_f n_{eq,f} 2\pi R) / \lambda_f$ e $\alpha = (l_s \lambda_f n_{eq,s}) / (4t_s D_f n_{eq,f})$.

A eq. 4.11 pode ser escrita em termos de $j_{diff}(0)$ (eq. 4.9) como:

$$j_{diff}(L) = j_{diff}(0) \left[\frac{1}{\cosh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right)} - c(\zeta + 1) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right) \right]; \quad \text{eq. 4. 12}$$

com $c = 4t_s D_f n_{eq,f} / l_s \lambda_f n_{eq,s} \eta_s$.

Vamos considerar o coeficiente de difusão como sendo $D_f \cong l_f^2 / t_f$, onde l_f e t_f são, respectivamente, o comprimento de salto na difusão ao longo da parede do nanofio e o tempo característico entre dois saltos consecutivos durante a difusão, além de que as concentrações de equilíbrio de adátomos nas paredes laterais do nanofio e na superfície do substrato são da mesma ordem $n_{eq,f} \sim n_{eq,s}$. Também vamos considerar que $l_f \sim l_s$ e $t_f \sim t_s$. Sendo assim, o valor da constante c será da ordem de $4l_f / \lambda_f \sim 10^{-3}$ (Dubrovskii, 2005). Além disso, como a supersaturação na superfície η_s é da ordem de 1 (Kukushkin, 1996) e na gota ζ é pequeno (Dubrovskii, 2005), o segundo termo da eq. 4.12 é muito inferior ao primeiro permitindo desprezar sua contribuição reduzindo a eq. 4.12 para:

$$j_{diff}(L) = \frac{j_{diff}(0)}{\cosh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right)}; \quad \text{eq. 4. 13}$$

Então, substituindo a eq. 4.13 na eq. 4.4, e agrupando os termos constantes, a equação para a taxa de crescimento que considera a contribuição da difusão de adátomos para a taxa de crescimento tem a seguinte forma (Dubrovskii, 2005):

$$\frac{dL}{dt} = [V_0(\Phi - \zeta)]_{VLS-clássico} - [(1 - \epsilon)V]_{filme} + V \left[\frac{R_1}{R \cosh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right)} \right]_{diff}; \quad \text{eq. 4. 14}$$

O termo $VLS-clássico^*$ depende da supersaturação na fase líquida ζ , da supersaturação na fase vapor $\Phi = V / V_0 - 1$ e de $V_0 = 2r_l \Omega_s C_{eq} / \tau_l$. O segundo termo refere-se à taxa de crescimento do material formado sobre o substrato, ou filme, e

* O mecanismo de crescimento do nanofio é sempre $VLS-clássico$, porém vamos denominar pelo sub-índice $VLS-clássico$ a contribuição para o crescimento da incidência direta na gota catalisadora dos precursores na fase vapor, descrita pelo mecanismo VLS , e pelo sub-índice $diff$ a contribuição dos precursores que chegam via difusão superficial.

depende de ε dado por:

$$\varepsilon = \frac{V - V_s}{V}; \quad \text{eq. 4. 15}$$

A constante R_c dentro do termo de difusão de adátomos (*diff*) é:

$$R_c = \frac{\Omega_s l_s n_{eq,s} \eta_s}{2Vt_s}; \quad \text{eq. 4. 16}$$

Quando a supersaturação na fase vapor é muito maior que a supersaturação na fase líquida ($\Phi \gg \zeta$) (Dubrovskii, 2006, p. 021603) a equação para a taxa de crescimento pode ser aproximada por:

$$\frac{dL}{dt} = V[\varepsilon - \gamma]_{VLS\text{-clássico}} + V \left[\frac{R_c}{R \cosh(l/\lambda_f)} \right]_{diff}; \quad \text{eq. 4. 17}$$

com

$$\gamma = \frac{V_0}{V} = \frac{2C_{eq} r_l \Omega}{V\tau_l} \cong \frac{2x_{eq}}{W\tau_l}; \quad \text{eq. 4. 18}$$

O coeficiente γ leva em conta a desorção na superfície da gota onde x_{eq} é a concentração percentual de equilíbrio da gota, W é taxa de deposição em monocamadas por segundo (ML/s) e $\theta_{eq,s}$ é a cobertura de equilíbrio de adátomos da superfície. Considerando valores típicos para essas constantes (Dubrovskii, 2005) (Kukushkin, 1996) $x_{eq} \sim 1$, $W \sim 1ML/s$, $\tau_l \sim 1$, $\theta_{eq,s} \sim 5 \times 10^{-3}$, $l_s \sim 0.4nm$, $\tau_s \sim 10^{-5}s$ e $\eta_s \sim 1$ obtemos $\gamma \sim 0.2$ e $R_c \sim 100nm$. A constante R_c é chamada de raio crítico, um parâmetro que define a escala onde a contribuição do mecanismo *VLS-DI* para o crescimento dos nanofios torna-se predominante. Essa é a característica fundamental desse modelo: abaixo de certo diâmetro a difusão domina o crescimento e nanofios mais finos crescem em taxas mais elevadas.

A eq. 4.17 explica bem o comportamento da relação experimental $L(R)$, cuja integral tem a forma:

$$L(R) \cong \left(\varepsilon - \gamma + \frac{R_c}{R} \right) H; \quad \text{eq. 4. 19}$$

A eq. 4.19 mostra que o crescimento *VLS-clássico* é dominante quando o raio do nanofio é muito maior do que o raio crítico, enquanto a contribuição da difusão é dominante em nanofios com raios muito menores do que o raio crítico. Na Figura 4. 3 podemos confirmar a validade do modelo através do ajuste por mínimos quadrados da eq. 4.17 aos dados experimentais $L(D=2R)$ de nanofios de GaAs crescidos pela técnica de *MBE* (Dubrovskii, 2005) com espessura efetiva da camada de GaAs depositada de $H=1000\text{nm}$. A Figura 4. 3(a) mostra uma imagem dos nanofios e a Figura 4. 3(b) mostra o melhor ajuste a relação experimental $L(D=2R)$, cujos parâmetros são $R_c=100\text{nm}$, $\varepsilon=0.9$ e $\gamma=0.15$.

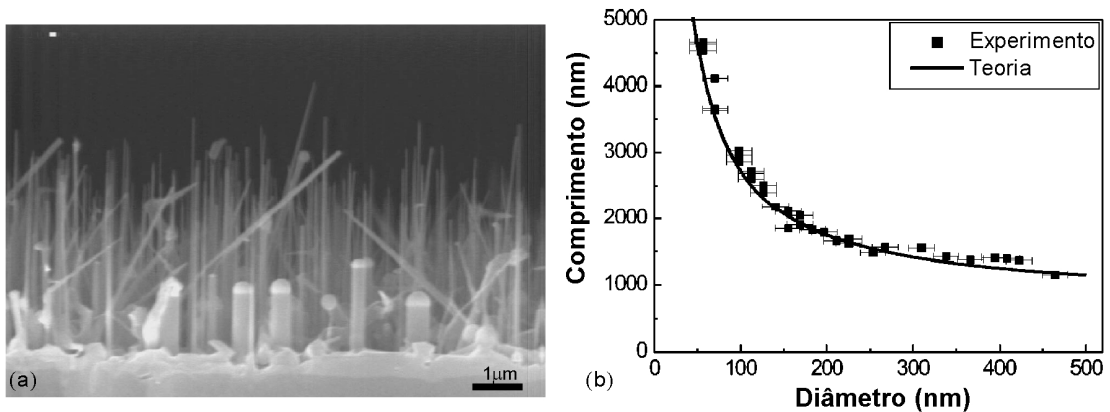


Figura 4. 3: (a) Imagem de SEM de nanofios de GaAs com espessura efetiva da camada de GaAs depositado de 1000 nm. Em (b) temos os dados experimentais e o ajuste por mínimos quadrados da eq. 4.17 à dependência do comprimento com o diâmetro dos nanofios vistos em (a) (Dubrovskii 2005).

Na realidade, no regime *VLS-clássico*, o comprimento do nanofio obedece a uma relação de dependência crescente com seu diâmetro (ver eq. 4.1), fato não expresso diretamente na eq. 4.19. Nesse regime de crescimento, a aproximação $\Phi \gg \zeta$ perde a validade fazendo-se necessário determinar a relação entre a supersaturação na fase líquida

com o tamanho da gota catalisadora $\zeta(R)$. No estado estacionário a supersaturação da gota líquida $\zeta(R)$ obedece à relação (APÊNDICE I) (Dubrovskii, 2006, p. 021603):

$$\Phi - \zeta = \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \frac{G(\zeta)}{1 + 3^{1/3} [\alpha(\zeta, R)]^{2/3}}; \quad \text{eq. 4. 20}$$

$$G(\zeta) = (\zeta + 1) \sqrt{\Delta\mu_0 - \frac{2\Omega_s \gamma_{LS}}{Rk_B T}} \exp \left[- \frac{\pi\sigma\gamma_{LS}^2}{\left(\Delta\mu_0 - \frac{2\Omega_s \gamma_{LS}}{Rk_B T} \right) \cdot (k_B T)^2} \right]; \quad \text{eq. 4. 21}$$

onde $R_3 = \sqrt{(2r_i \Omega_s \sigma t_i) / (\tau_i \Omega_L \sqrt{\pi h})}$, Ω_L é o volume atômico na gota, t_i é o tempo característico de difusão no líquido, h é a altura de uma monocamada crescida, $\Delta\mu_0$ é a diferença de potencial químico entre o líquido e o sólido na superfície plana, α é um parâmetro que define o modo de nucleação bidimensional na interface líquido-sólido. Nesse ponto é importante discutir que o processo de nucleação bidimensional envolve a taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento do núcleo (v). O parâmetro α define o tipo de nucleação que se processa durante o crescimento:

$$\alpha(\zeta, R) \equiv \frac{\pi I R^3}{v} = \sqrt{\pi} \left(\frac{R}{\sqrt{\sigma}} \right)^3 \frac{G(\zeta)}{\zeta}; \quad \text{eq. 4. 22}$$

Para $\alpha \gg 1$ muitos núcleos surgem na face de crescimento aumentado de tamanho até coalescer e formar uma monocamada. Quando $\alpha \ll 1$ apenas um núcleo recobre toda a face de crescimento por completo antes que um segundo núcleo seja formado. No primeiro caso estamos no regime de polinucleação e no segundo caso o crescimento se dá por mononucleação. Quando a face de crescimento é muito pequena o regime de crescimento é mononuclear.

Através das equações 4.20 – 4.22 encontramos $\zeta(R)$ e a relação $L(R)$ pode ser determinada (Dubrovskii, 2007, p. 504). Como consequência do efeito do tamanho da

gota catalisadora na sua supersaturação, quando o seu tamanho lateral aumenta, a curva $L(R)$ passa de um caráter descendente para ascendente apresentando um mínimo em um dado raio R^* . Esse valor aumenta com a supersaturação Φ . Como podemos ver na Figura 4. 4, o mínimo da curva $L(D=2R)$ torna-se mais pronunciado quando Φ é pequeno e desaparece na medida em que ele cresce. Esse ponto mínimo onde ocorre a mudança da curva $L(R)$ de uma tendência decrescente para ascendente se deve à transição do modo de crescimento por difusão induzida para o modo de crescimento *VLS-clássico*. Em nanofios de raio muito grande a contribuição da difusão de adátomos para o crescimento é praticamente insignificante e seu crescimento passa a ser controlado pela nucleação bidimensional na interface entre a gota catalisadora e o nanofio.

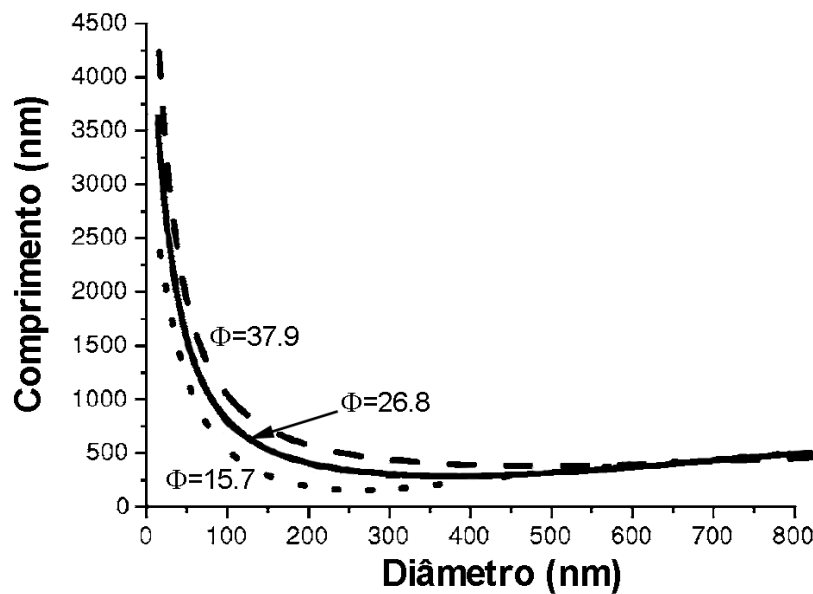


Figura 4. 4: Relação comprimento-diâmetro dos nanofios para $\Phi=15.7$, $\Phi=26.8$ e $\Phi=37.9$. As curvas foram calculadas considerando os modos de nucleação na interface líquido-sólido (Dubrovskii, 2006 p. 021603).

O modelo *VLS-DI* acima desenvolvido mostra que a taxa de crescimento por difusão é até centenas de vezes maior do que a taxa de crescimento correspondente ao mecanismo *VLS-clássico*, como pode ser observado na Figura 4. 4. Na ausência de outros mecanismos que retardem o crescimento, como o efeito GT, não existe mais um diâmetro mínimo para o crescimento dos nanofios, em outras palavras, $R_{\min}^{VLS-DI} = 0$.

4.3 MODELO VLS-DI E O EFEITO GIBBS-THOMSOM

Conforme descrito anteriormente, a difusão de adátomos da superfície do substrato na direção do topo do nanofio contribui para a taxa de crescimento cuja descrição ocorre no modelo *VLS-DI*. Dessa forma, do ponto de vista termodinâmico, o potencial químico dos adátomos dos precursores na superfície do substrato μ_A^∞ é maior que o potencial químico na fase líquida μ_L . Ainda, no modelo *VLS-DI*, a taxa de crescimento aumenta quando o raio dos nanofios diminui. Sendo o raio dos nanofios aproximadamente igual ao raio da gota catalisadora na fase líquida, de acordo com o efeito Gibbs-Thomson (*GT*), o potencial químico da fase líquida aumenta com a redução do tamanho da gota catalisadora na forma (Dubrovskii, 2008): $\mu_L = \mu_L^\infty + (2\gamma_{LV}\Omega_L \text{sen}\beta) / R$, sendo μ_L^∞ o potencial químico quando $R \rightarrow \infty$, γ_{LV} é a energia de superfície na interface entre a fase líquida (*L*) e a fase vapor (*V*), Ω_L é o volume atômico na fase líquida e β é o ângulo de contato indicado na Figura 4. 5. Isso resulta na redução da diferença $\mu_A^\infty - \mu_L$ causando redução na taxa de crescimento de nanofios de raios menores. Dessa forma, contrariamente ao modelo *VLS-DI*, quando o efeito *GT* é dominante a taxa de crescimento aumenta com o raio do nanofio. Nessa seção vamos considerar o efeito *GT* na taxa de crescimento e mostrar que ela é governada pela competição entre esse efeito e a difusão de adátomos.

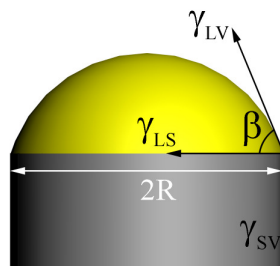


Figura 4. 5: Ilustração das tensões superficiais associadas às energias γ_{lv} , γ_{ls} e γ_{sv} nas interfaces: líquido-vapor, líquido-sólido e sólido-vapor respectivamente.

Nesse contexto o efeito *GT* será incorporado nas equações da taxa de crescimento

referente à contribuição de absorção e desorção dos precursores incidentes diretamente na gota, que denominamos de *VLS-clássico* ($[\frac{dL}{dt}]_{VLS-clássico}$), e dos adátomos que se difundem para o topo do nanofio incorporando-se na gota $(\frac{dL}{dt})_{diff}$:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_S} \frac{dL}{dt} = \frac{\pi R^2}{\Omega_S} \left(\frac{dL}{dt} \right)_{VLS-clássico} + \frac{\pi R^2}{\Omega_S} \left(\frac{dL}{dt} \right)_{diff} = \frac{\pi R^2}{\Omega_S} \left(\frac{dL}{dt} \right)_{VLS-clássico} + j_{diff}; \quad \text{eq. 4. 23}$$

De início, o termo $j_{diff}(L)$ pode ser determinado calculando, inicialmente, a supersaturação de adátomos do precursor na superfície do substrato η_S , e considerando que o fluxo de adátomos que atingem o topo do nanofio $j_{diff}(L)$ é igual ao fluxo de adátomos que chegam na sua base pela difusão superficial no substrato (Dubrovskii, 2008). Como o único termo em η_S dependente de r é a concentração de adátomos na superfície n_S (eq. 4.6) o termo de difusão de adátomos para o topo do nanofio será (Dubrovskii, 2008):

$$j_{diff}(L) = 2\pi R D_S \left. \frac{dn_S(r)}{dr} \right|_{r=R}; \quad \text{eq. 4. 24}$$

No estado estacionário n_S obedece à equação de difusão (Dubrovskii, 2008):

$$D_S \Delta n_S + J - \frac{n_S}{\tau_S} = 0; \quad \text{eq. 4. 25}$$

onde Δ é o laplaciano bidimensional no plano do substrato.

A solução para a eq. 4.25 tem a forma:

$$n_S = J\tau + CK_0(r/\lambda_S); \quad \text{eq. 4. 26}$$

Para determinar a constante C ignoramos processos de nucleação na parede do nanofio e consideramos novamente a hipótese de que todos os átomos que chegam à base do nanofio são transferidos para o topo. A descrição matemática dessa condição tem a forma:

$$\mu_A^\infty - \mu_S = \mu_L - \mu_S \Rightarrow \Delta\mu_{AS}(r=R) = \Delta\mu_{LS}^\infty + (2\gamma_{LV}\Omega_L \text{sen}\beta)/R; \quad \text{eq. 4. 27}$$

Adicionalmente, consideramos o gás de adátomos diluído permitindo escrever

$\Delta\mu_{AS} = \mu_A - \mu_S$ na fórmula:

$$\Delta\mu_{AS}(r) = k_B T \ln(n_S(r) / n_{eq,S}); \quad \text{eq. 4. 28}$$

onde $n_{eq,S} = n(r \rightarrow \infty) = J\tau$.

Igualando as expressões 4.27 e 4.28 em $r=R$ obtemos:

$$n_S(R) = n_{eq,S} e^{\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty + R_{GT}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right)}; \quad \text{eq. 4. 29}$$

onde $R_{GT} = 2\gamma_{LV}\Omega_L \text{sen}\beta / k_B T$ é o raio característico que descreve o efeito GT.

Na base do nanofio as expressões 4.26 e 4.29 devem ter o mesmo valor porque representam a mesma concentração de adátomos. Portanto, equalizando-as em $r=R$ determinamos a constante C e a solução para $n_S(r)$ terá a forma:

$$\frac{n_S(r)}{J\tau_S} = 1 - \left[1 - e^{\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS} + R_{GT}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right)} \right] \frac{K_0(r/\lambda_S)}{K_0(R/\lambda_S)}; \quad \text{eq. 4. 30}$$

Usando as equações 4.24 e 4.30, e dividindo o resultado pelo fator $\pi R^2 / \Omega_S$, a contribuição da difusão induzida para a taxa de crescimento dos nanofios será:

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{diff} = V \left[1 - e^{\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS} + R_{GT}}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right)} \right] \frac{2\lambda_S}{R} \frac{K_1(R/\lambda_S)}{K_0(R/\lambda_S)}; \quad \text{eq. 4. 31}$$

onde K_i é a função modificada de Bessel do segundo tipo de ordem i .

Note que, até aqui, ainda não foi considerada as contribuições da adsorção e desorção da incidência direta do precursor no topo do nanofio, ou seja, a contribuição *VLS-clássico*. Como a taxa de desorção na gota aumenta com a curvatura da sua superfície isso equivale a dizer que há um aumento da pressão vapor de equilíbrio em

torno da gota com a curvatura, ou seja:

$$J_{des}^L = J_{\infty}^L e^{R_{GT}/R}; \quad \text{eq. 4. 32}$$

e o fluxo incidente na gota pode ser descrito pela equação:

$$J = J_{\infty}^L e^{\left(\frac{\Delta\mu_{VL}^{\infty}}{k_B T}\right)}; \quad \text{eq. 4. 33}$$

de forma que $\Delta\mu_{VL}^{\infty} = \Delta\mu_{VS} - \Delta\mu_{LS}^{\infty}$.

Dessa maneira, a contribuição para taxa de crescimento proveniente do modo *VLS-clássico* terá a forma:

$$\left(\frac{\pi R^2}{\Omega_S}\right) \left(\frac{dL}{dt}\right)_{VLS-clássico} = \pi R_L^2 (J - J_{des}^L); \quad \text{eq. 4. 34}$$

Para resolver a equação acima é necessário substituir nela os termos J e J_{des}^L expressos nas eq. 4.32 e 4.33, além de considerar a eq. 4.27 e a relação entre a taxa de deposição V com o fluxo incidente J expresso como $J = V / \Omega_S$. Dessa forma, a contribuição *VLS-clássico* para a taxa de crescimento será:

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{VLS-clássico} = \frac{V}{\text{sen}\beta^2} \left[1 - e^{\frac{(\Delta\mu_{LS}^{\infty} - \Delta\mu_{VS}) + \frac{R_{GT}}{R}}{k_B T}} \right]; \quad \text{eq. 4. 35}$$

O resultado final da taxa de crescimento do nanofio será a soma das contribuições dadas pelas equações 4.31 e 4.35, descontada a taxa de crescimento V_S do material que se forma sobre o substrato, ou seja, do filme fino que ser formará. Assumindo que $1 - V_S / V$ é a probabilidade de re-evaporação dos adátomos do substrato, esse termo será considerado aproximadamente igual ao quadrado da razão entre o comprimento de difusão do adátomo no substrato em condição de equilíbrio (λ_0) e o comprimento de difusão efetivo (λ_S) enquanto ocorre o crescimento (o que implica que $\lambda \leq \lambda_0$) (Dubrovskii, 2008):

$$1 - \frac{V_S}{V} \cong \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2; \quad \text{eq. 4. 36}$$

Por fim, considerando a eq. 4.36 ao somar equações 4.31 e 4.35 para determinar a taxa de crescimento, e reagrupando os termos constantes considerando a relação $\Delta\mu_{AS} = \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln(\lambda_0 / \lambda)$, chegamos à expressão para a taxa de crescimento dos nanofios (Dubrovskii, 2008) (Dubrovskii, 2009):

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dL}{dt} \right) = \left[1 - e^{\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS} + R_{GT}}{k_B T + R} \right)_{GT}} \right]_{GT} \times \left[\frac{1}{\text{sen}^2 \beta} \left(e^{\left(\frac{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{VS} + R_{GT}}{k_B T + R} \right)_{VLS}} + \left(\frac{2\lambda_S}{R} \frac{K_1(R/\lambda_S)}{K_0(R/\lambda_S)} \right)_{diff} \right) \right]; \quad \text{eq. 4. 37}$$

A taxa de crescimento dada pela equação anterior está normalizada pela taxa de deposição V . A partir da sua análise podemos concluir que existe um diâmetro mínimo que anula a taxa de crescimento do nanofio, como visto na Figura 4. 6:

$$R_{\min}^{GT} = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \text{sen}\beta}{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{LS}}; \quad \text{eq. 4. 38}$$

O valor do raio mínimo difere daquele encontrado por Givargizov (Givargizov, 1975) (eq. 4.2) porque o efeito GT agora é levado em conta na gota do catalisador e a condição $\Delta\mu_{AS}(r=R) = \Delta\mu_{LS}$ foi imposta na base do nanofio.

A curva da dependência do comprimento do nanofio com seu raio do nanofio (Figura 4. 6) apresenta diferentes formas de acordo com o mecanismo de crescimento dominante. Em nanofios de raios pequenos o efeito Gibbs-Thomson é dominante e o comprimento do nanofio é uma função crescente do raio apresentando um máximo devido à competição entre o efeito Gibbs-Thomson e a difusão de adátomos na superfície. A partir de então a contribuição da difusão de adátomos passa a dominar e o mecanismo de crescimento predominante é o $VLS-DI$ impondo que nanofios de menor

diâmetro sejam mais compridos. Quando os nanofios apresentam raios muito maiores que o raio crítico seu mecanismo de crescimento é dominado pelo *VLS-clássico* e o comprimento do nanofio aumenta com seu diâmetro. Dessa maneira, analisando o perfil da curva $L(R)$ é possível inferir o mecanismo dominante no processo de crescimento dos nanofios.

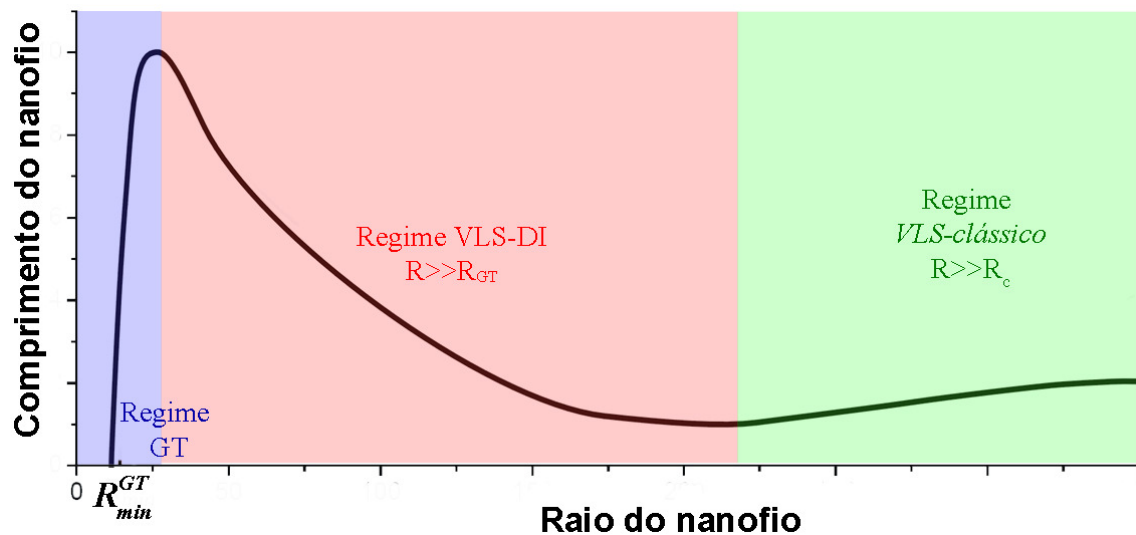


Figura 4. 6: Curva da dependência do comprimento com o raio do nanofio $L(R)$ (eq. 4.37). Podemos observar as diferentes formas assumidas pela curva $L(R)$ nas regiões onde os diferentes mecanismos de crescimento são dominantes. Em nanofios de raios pequenos o efeito Gibbs-Thomson é dominante. Quando $R \gg R^{GT}$ a contribuição da difusão de adátomos passa a dominar e o mecanismo de crescimento predominante é o *VLS-DI*. Nanofios de grandes raios crescem pelo mecanismo *VLS-clássico*. (adaptada de Dubrovskii, 2008).

Em resumo, podemos observar que a contribuição da difusão superficial no crescimento de nanofios modifica drasticamente as características gerais do seu crescimento. Quatro características do crescimento por esse mecanismo são fundamentais: i) a taxa de crescimento de nanofios de pequeno diâmetro é muito maior do que a dos nanofios de grande diâmetro, ii) existe um diâmetro mínimo para o crescimento dos nanofios devido ao efeito *GT*, iii) existe um comprimento máximo para os nanofios devido ao efeito *GT*, iv) existe um comprimento mínimo (local) para os nanofios devido ao efeito da polinucleação que define o raio característico de passagem do regime *DI* para o *VLS-clássico*.

Capítulo 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo discutiremos os resultados de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X dispersiva em energia e difração de raios-X obtidos em nanofios de InAs crescidos por *MBE*. A partir desses resultados mostraremos que, contrariamente ao descrito pelos modelos de crescimento de nanofios do capítulo anterior, os nossos nanofios são formados, na verdade, por uma liga de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$, embora durante o seu crescimento fossem utilizados apenas átomos de In e moléculas de As_4 como precursores.

5.2 MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS

Inicialmente retomaremos a discussão sobre a morfologia dos nanofios. Na seção 2.4. do capítulo 2 mostramos que as amostras eram compostas de nanofios e ilhas que recobriam a sua superfície (ver Figura 2. 5). A Figura 5. 1 mostra uma morfologia semelhante para a amostra BH0415. Todas as amostras estudadas apresentam a mesma morfologia no que se refere à presença de ilhas e nanofios. Observe ainda na Figura 5. 1 que a maior parte dos nanofios está alinhada verticalmente em relação ao substrato e se formam entre as ilhas nas regiões expostas do substrato. A partir de uma análise das dimensões desses nanofios encontrados nessa amostra concluímos que o diâmetro médio

deles é de (46 ± 13) nm. As ilhas, ou grãos, vistos entre os nanofios possuem altura média de 400nm com uma taxa de crescimento de $1.2 \mu\text{m/h}$, enquanto os nanofios têm, em média, 2000nm de comprimento e uma taxa de crescimento de $3 \mu\text{m/h}$. No detalhe da Figura 5. 1 temos uma vista do topo de um nanofio mostrando a sua seção transversal hexagonal. Os nanofios apresentam a forma de barras hexagonais orientadas ao longo da direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ em relação ao substrato e circundadas por seis facetas laterais $\{\bar{1}10\}$.

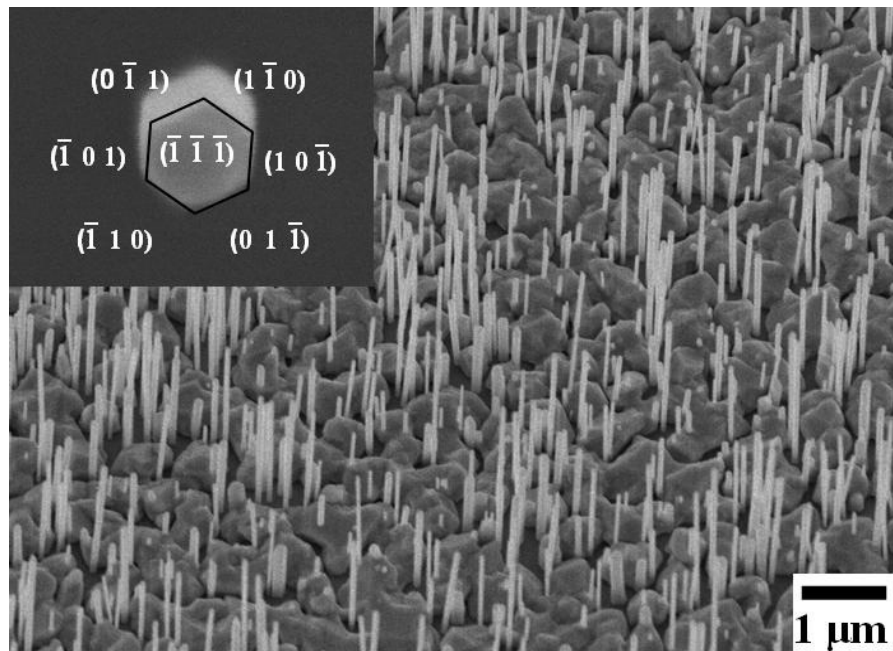


Figura 5. 1: Imagem de SEM mostrando os nanofios orientados na vertical e crescidos entre as ilhas que recobrem o substrato. No detalhe, imagem do topo do nanofio mostra sua geometria hexagonal indicando a orientação cristalina de cada uma de suas facetas.

Na Figura 5. 2 podemos ver uma imagem mais detalhada da seção transversal da amostra. Os nanofios nela observados, fixos ao substrato, estão dispostos perpendicularmente a ele, crescendo ao longo da direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Podemos observar que os nanofios têm um diâmetro constante ao longo de todo o seu eixo axial. No detalhe dessa figura, em (b), uma imagem de TEM mostra que os nanofios estudados nesse trabalho não apresentam nenhuma evidência de afunilamento sob a partícula catalisadora de Au.

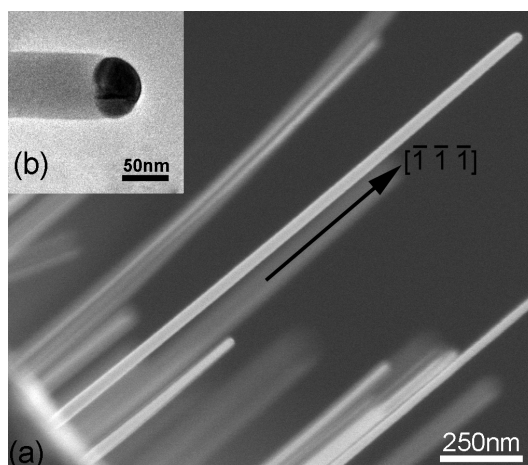


Figura 5. 2: (a) Imagem de SEM de nanofios fixos ao substrato com direção de crescimento $[111]$. Em (b) a imagem de TEM mostra os nanofios com a partícula catalisadora de Au.

A Tabela 5. 1 exibe os valores médios do diâmetro e do comprimento dos nanofios assim como o raio crítico de cada uma das amostras analisadas. Constatamos que o diâmetro médio dos nanofios quase dobra ao aumentar a temperatura de crescimento de 500°C para 560°C na série de amostras crescidas em alta pressão parcial de As_4 (série AP), enquanto o comprimento médio apresenta ligeiro aumento. Nas amostras crescidas em baixa pressão (série BP) observa-se um ligeiro aumento tanto no diâmetro quanto no comprimento médio. Nas duas séries de amostras o raio crítico aumenta com a temperatura de crescimento.

Tabela 5. 1: Valores dos diâmetros $\langle D \rangle$ e comprimentos $\langle L \rangle$ médios dos nanofios assim como o raio crítico (R_c) determinados a partir das análises das imagens de SEM.

Série	Amostra	Crescimento			Nanofio		
		Pressão de As_4 (Torr)	Pressão de In (Torr)	$T_{cresc.}(^{\circ}C)$	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	R_c (nm)
	BH0415	5.8×10^{-5}	3.1×10^{-7}	510	46 ± 13	2000 ± 120	171 ± 19
	BH0703	1.7×10^{-5}	1.7×10^{-7}	530	53 ± 12	2200 ± 570	207 ± 23
AP	BH0802	1.2×10^{-5}	2.8×10^{-7}	500	42 ± 12	1161 ± 220	275 ± 21
	BH0828	1.2×10^{-5}	2.8×10^{-7}	515	40 ± 11	1190 ± 240	285 ± 18
	BH0829	1.2×10^{-5}	2.8×10^{-7}	560	77 ± 17	1222 ± 137	327 ± 29
BP	BH0819	1.0×10^{-6}	2.8×10^{-7}	485	39 ± 8	227 ± 18	69 ± 17
	BH0822	1.0×10^{-6}	2.8×10^{-7}	530	43 ± 12	231 ± 12	86 ± 13

As curvas da correlação entre o comprimento e o diâmetro dos nanofios também foram traçadas com o objetivo de inferir sobre o mecanismo de crescimento dominante

(Figura 5. 3). Note que, enquanto os dados experimentais referente à dependência do comprimento com o raio do nanofio são compatíveis com a curva descrita pela eq. 4.19 nas amostras da série AP, essa mesma curva não se ajusta bem aos dados experimentais da série BP. Para conseguir uma equação que possa ser ajustada nesses resultados experimentais combinamos as equações 4.14, 4.20 – 4.22 obtendo a eq. 5.1 que é mais geral pelo fato de contemplar as contribuições *VLS-clássico* e *VLS-DI* (APÊNDICE I):

$$L(R) = H \left[\left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \frac{(\Phi + 1) \sqrt{\Phi - R_0/R} \exp \left[-\frac{a}{\Phi - R_0/R} \right]}{1 + 3^{1/3} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{R}{\sqrt{\eta_s}} \right)^3 \frac{1}{\Phi} (\Phi + 1) \sqrt{\Phi - R_0/R} \exp \left[-\frac{a}{\Phi - R_0/R} \right] \right]^{2/3}} \right]_{VLS-clássico} - [(1 - \varepsilon)Vt]_{filme} + H \left[\frac{R_c}{R \cosh(L/\lambda_r)} \right]_{diff};$$

eq. 5. 1

com $R_0 = 2\Omega_s \gamma_{LS} / R k_B T$, $a = \pi \sigma_{LS}^2 / (k_B T)^2$ e t o tempo de crescimento.

A eq. 5.1 ajusta bem os dados $L(R)$ das amostras crescidas da série AP e BP como se vê na Figura 5. 3. Inserindo a espessura do material depositado ($H=Vt$ – Tabela 2. 1) como um dos parâmetros, o raio crítico obtido é proporcional à temperatura em ambas as séries. No caso das amostras da série AP, a contribuição dos termos *VLS-clássico* são pequenos. O conjunto dos dados $L(R)$ dessas amostras também são bem ajustados com a curva dada pela eq. 4.19 usando os respectivos valores de H obtendo resultados finais dos raios críticos com pequena diferença em relação aos valores obtidos usando-se a eq. 5.1. Nas amostras da série BP a contribuição *VLS-clássico* na eq. 5.1 é mais significativa e, por esse motivo, a eq. 4.17 resulta em valores de raio crítico não razoáveis. Por isso, a eq. 5.1 foi usada para obter os valores dos raios críticos para essas amostras. Os parâmetros usados nos ajustes das curvas $L(R)$ usando a eq. 5.1 estão listados no APÊNDICE II. Nas duas séries de amostras o raio crítico (R_c) cresce com a temperatura de crescimento

indicando uma forte contribuição do mecanismo de difusão superficial de adátomos no crescimento dos nanofios.

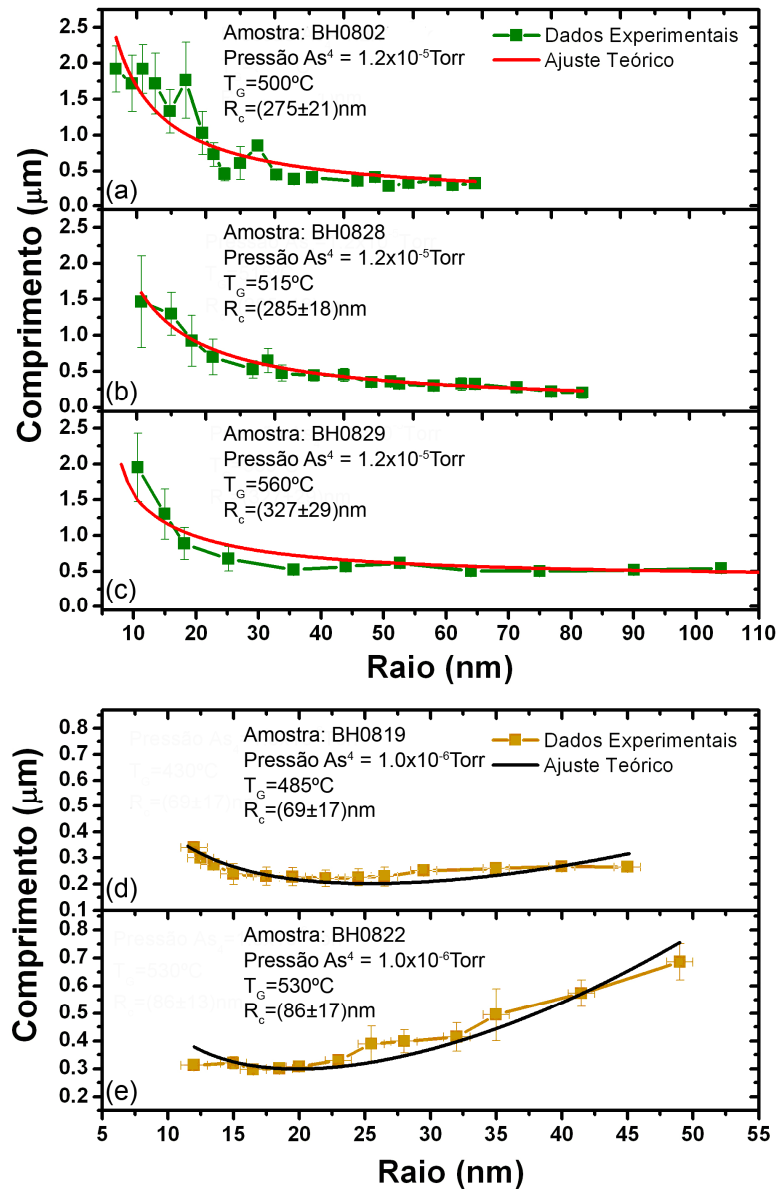


Figura 5.3: As curvas $L(R)$ das amostras da série de crescimento AP podem ser vistas em (a), (b) e (c). As figuras (d) e (e) referem-se às curvas $L(R)$ das amostras da série BP. Todos os ajustes teóricos foram feitos utilizando a eq. 5.1.

5.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS NANOFIOS: ANÁLISE DE EDS

Para determinar a composição química dos nanofios foram realizadas medidas de *EDS* em nanofios individuais. A Figura 5.4 apresenta uma análise dos elementos químicos presentes em um nanofio. Essa análise foi feita posicionando os nanofios

perpendicularmente ao feixe de elétrons do *SEM*, como mostrado na Figura 5. 4(a). Espectros de *EDS* foram adquiridos de nanofios isolados tomando o cuidado especial para minimizar a influência do substrato de GaAs. A energia do feixe de elétrons foi ajustada em 12keV, alta o bastante para excitar as linhas L dos elementos de interesse e baixa o suficiente para conter o volume de interação (ver Figura 3. 1(b) do Capítulo 3) apenas no nanofio. Foi confirmado experimentalmente que essa configuração minimiza a influência do substrato de GaAs e maximiza a relação sinal-ruído no espectro de *EDS* dos nanofios. O espectro *EDS* de um único nanofio é mostrado na Figura 5. 4(b). Podem ser observados fortes picos correspondentes aos átomos de In e As, assim como um pequeno pico de Au, no espectro. Além desses elementos, também foi identificado picos de emissão correspondentes ao Ga, como se pode ver nesse espectro de *EDS* indicando a presença desse elemento no nanofio. Para aprofundar nesse resultado inesperado e determinar a distribuição de Ga no nanofio, uma varredura linear da concentração relativa de In, Ga, As e Au no nanofio foi realizada a partir de espectros de *EDS* adquiridos a cada 10nm ao longo do nanofio como mostrada na Figura 5. 4(c). A varredura linear apresenta uma distribuição aproximadamente homogênea de In, Ga e As ao longo do nanofio. O sinal de Au é observado apenas no final do nanofio. Por causa das vibrações da extremidade do nanofio induzidas pelo feixe de elétrons, a distribuição de Au é alargada. A distribuição homogênea de In, Ga e As no nanofio indica a formação de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ durante o crescimento. O mesmo experimento foi realizado em vários outros nanofios e a concentração atômica de Ga neles variava entre 3 e 10% correspondendo a uma fração molar de GaAs entre 6 e 20%, respectivamente.

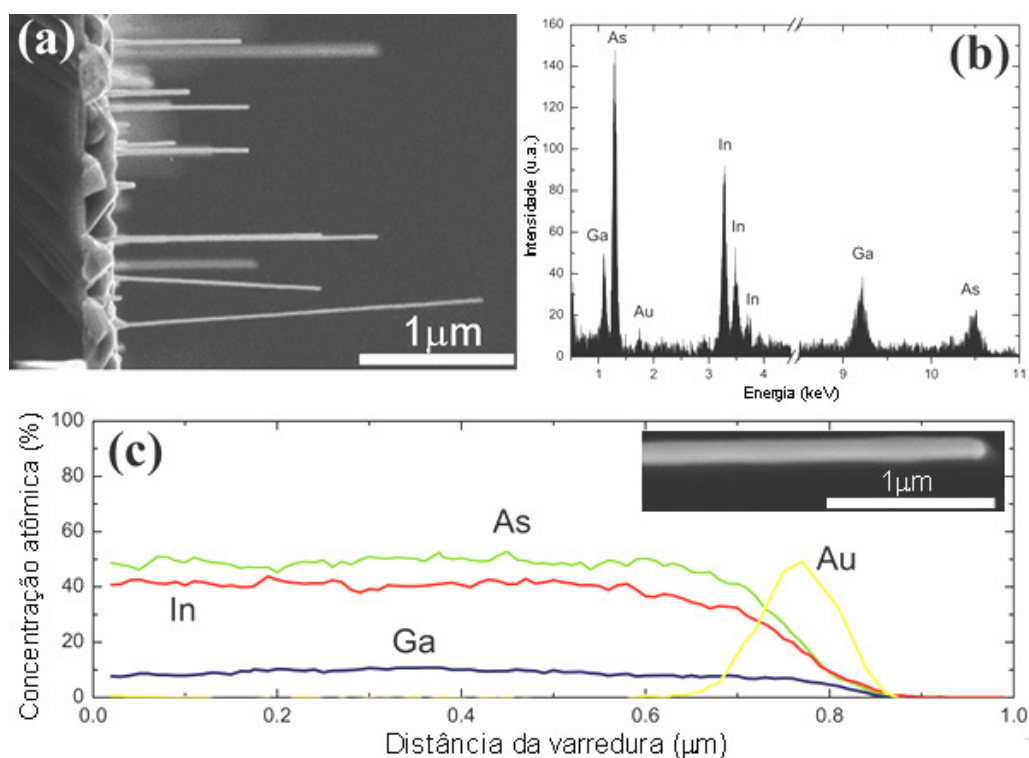


Figura 5. 4: (a) Imagem de SEM dos nanofios posicionados para a realização da análise química por *EDS*. (b) Espectro de *EDS* de um nanofio mostrando a presença de Ga, In, As e Au nele. (c) Varredura linear de *EDS* que mostra que o In, As e Ga estão distribuídos de forma homogênea ao longo do nanofio.

Apesar da maior parte dos fios apresentarem uma composição química semelhante à mostrada na Figura 5. 4 é conveniente frisar que há algumas poucas exceções. Espectros de *EDS* coletados no *TEM* em vários pontos ao longo dos nanofios revelaram tais variações. No nanofio mostrado no detalhe da Figura 5. 5(a) nenhum pico referente ao Ga foi observado indicando que ele é composto apenas de In e As. Por outro lado, em alguns nanofios, a intensidade do pico de Ga $K\alpha$ varia quando comparamos a base com o restante do nanofio apontando que a concentração química desse elemento segue a mesma variação (Figura 5. 5(b)) e sugerindo uma distribuição não homogênea de Ga ao longo do nanofio.

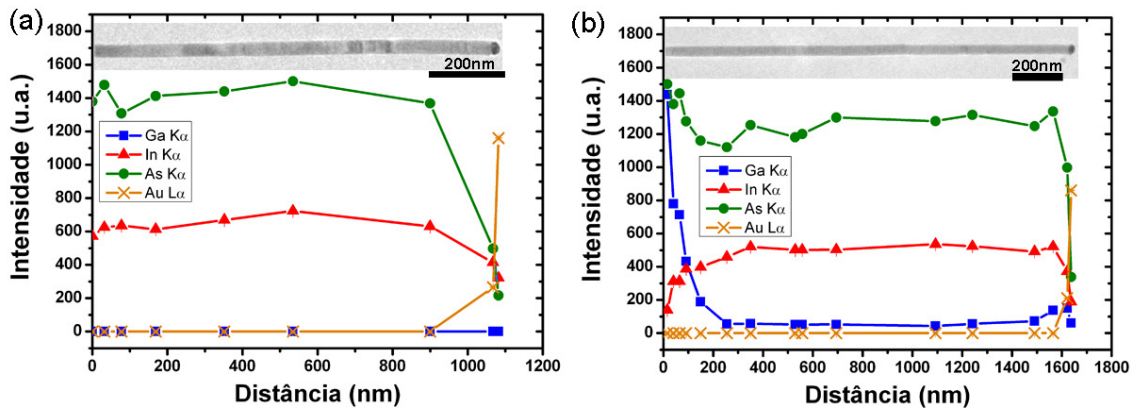


Figura 5. 5: Intensidade integrada dos picos Ga K α , In K α , As K α e Au L α dos espectros de *EDS* coletados ao longo dos nanofios mostram diferenças na sua composição química. Enquanto no nanofio mostrado em (a) sua composição é apenas de In e As, no nanofio em (b) a intensidade do pico de Ga K α sofre acentuada redução comparando a base com o restante do nanofio sugerindo que a concentração de Ga varia ao longo dele.

Os resultados de *EDS*, apesar de muito reveladores e de alta resolução espacial, não são estatisticamente significativos porque nessa técnica é possível medir apenas alguns nanofios sendo que as amostras são compostas de milhões deles com uma larga distribuição de tamanhos e composição química. Adicionalmente, os modelos físicos utilizados para a quantificação da concentração química dos elementos a partir de espectros de *EDS* são desenvolvidos para amostras de grande volume e com superfícies planas. A precisão desses modelos depende da comparação com padrões químicos bem conhecidos. Essas condições não são preenchidas adequadamente no caso dos espectros de *EDS* obtidos de nanofios, diminuindo conseqüentemente a precisão na análise quantitativa da concentração de In, Ga e As nos nanofios.

5.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLOGIA DOS NANOFIOS:

ESTUDOS DE XRD

A composição química de ligas ternárias puras e estequiométricas de materiais semicondutores pode ser determinada de forma precisa a partir do parâmetro de rede da liga. Nesse caso particular, a incorporação de Ga na liga aumenta isotropicamente o parâmetro de rede que pode ser medido com grande precisão através do *XRD*. A relação

entre o parâmetro de rede e fração molar de GaAs em uma liga ternária relaxada de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ é dada pela equação:

$$a_{\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}} = (1-x) \cdot a_{\text{InAs}} + x \cdot a_{\text{GaAs}}; \quad \text{eq. 5.2}$$

onde $(1-x)$ é a fração molar do binário InAs e x é a fração molar de GaAs.

Porém, o parâmetro de rede dos cristais também pode variar em função de tensões externas aplicadas ao cristal. Isso é comum em camadas semicondutoras crescidas sobre substratos com grande descasamento do parâmetro de rede, como no sistema $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$. Em decorrência da anisotropia das constantes elásticas nos semicondutores o parâmetro de rede pode mudar de forma não isotrópica quando tensionados. Essa situação é reforçada quando as tensões também são anisotrópicas, como exemplificado na Figura 5. 6. Ela mostra a variação do parâmetro de rede no plano do substrato e perpendicularmente a ele de um filme fino de $\text{In}_{(1-x_{\text{GaAs}}^{\text{epi}})}\text{Ga}_{x_{\text{GaAs}}^{\text{epi}}}\text{As}$ com fração molar de GaAs igual a $x_{\text{GaAs}}^{\text{epi}}$ e crescido coerentemente em um substrato com parâmetro de rede de uma liga relaxada de $\text{In}_{(1-x_{\text{GaAs}}^{\text{sub}})}\text{Ga}_{x_{\text{GaAs}}^{\text{sub}}}\text{As}$ com fração molar de GaAs igual a $x_{\text{GaAs}}^{\text{sub}}$. Nesse caso as componentes da tensão ao longo das direções x e y no plano do substrato são iguais, mas a tensão ao longo da direção z perpendicular ao plano do substrato (fora do plano do substrato) é nula. No caso de um cristal ternário, e tensionado, a concentração química e a tensão são determinadas separadamente medindo o parâmetro de rede ao longo de direções cristalinas diferentes não paralelas e aplicando a relação tensão-deformação (Tsao, 92).

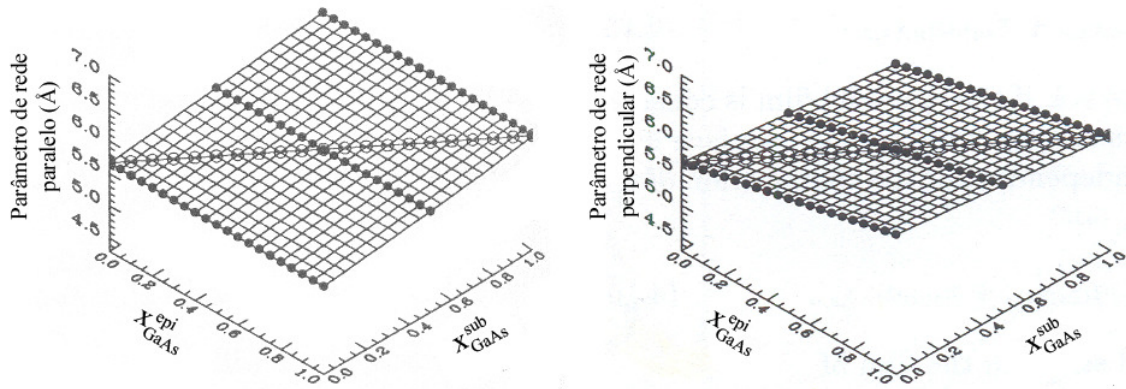


Figura 5. 6: Parâmetros de rede paralelo (no plano do substrato) e perpendicular (fora do plano do substrato) de um filme fino de $\text{In}_{(1-x_{\text{GaAs}}^{\text{epi}})}\text{Ga}_{x_{\text{GaAs}}^{\text{epi}}}\text{As}$ com fração molar de GaAs igual a $x_{\text{GaAs}}^{\text{epi}}$ e crescido coerentemente em um substrato com parâmetro de rede de uma liga relaxada de $\text{In}_{(1-x_{\text{GaAs}}^{\text{sub}})}\text{Ga}_{x_{\text{GaAs}}^{\text{sub}}}\text{As}$ com fração molar de GaAs igual a $x_{\text{GaAs}}^{\text{sub}}$ (adaptada de Tsao, 1992, p. 106).

Medidas de difração de raios-X foram realizadas nas geometrias de incidência rasante (*GID*) e coplanar para medir o parâmetro de rede ao longo de várias direções cristalinas dos nanofios (Figura 5. 7(a)). As Figura 5. 7(b) e (c) mostram as medidas por *GID* das varreduras radiais (θ - 2θ) ao longo das reflexões $(\bar{2}\bar{2}0)$ e $(\bar{2}\bar{4}2)$. A Figura 5. 7(d) mostra uma varredura radial (θ - 2θ), na geometria coplanar, da reflexão $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$. Nesses difratogramas o eixo transferência de momento $q_r = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$ foi convertido em parâmetro de rede $a(\text{Å})$ possibilitando uma comparação direta entre as medidas. As varreduras radiais em torno das reflexões $(\bar{2}\bar{2}0)$ e $(\bar{2}\bar{4}2)$ medem a distribuição de parâmetro de rede no plano dos nanofios ao longo de duas direções não paralelas (Figura 3. 12 e Figura 5. 7(a)). O parâmetro de rede ao longo da direção de crescimento pode ser obtido através da varredura radial em torno da reflexão $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$. Em todos os difratogramas são observados dois picos intensos nas posições 5.653Å e 6.058Å . Esses picos correspondem ao parâmetro de rede do GaAs e InAs relaxados. Um ombro pode ser visto claramente à esquerda do pico de InAs. Ele corresponde a uma estrutura cujo parâmetro de rede está entre o InAs e o GaAs. O parâmetro de rede local desse ombro é idêntico tanto nas reflexões nos planos cristalinos paralelos e perpendiculares ao

eixo axial do nanofio, conforme representado pela linha vertical tracejada através dos gráficos (b) a (d) da Figura 5. 7. Dessa forma podemos concluir que a estrutura cristalina correspondente a esse ombro tem uma simetria cúbica de rede cristalina com muito pouca deformação residual.

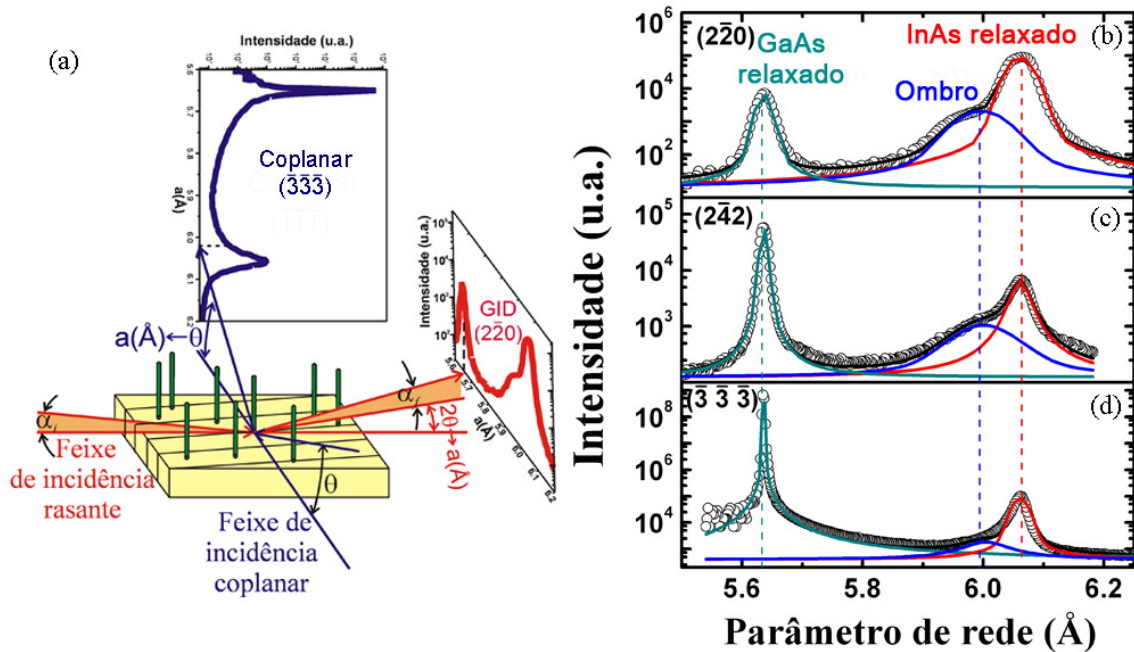


Figura 5. 7: (a) Diagrama esquemático das geometrias de medida Coplanar e *GID*. Em (b)–(d) se vê os difratogramas radiais das reflexões (220) , (242) , e (333) da amostra BH0415. Observe a formação de um ombro à esquerda do pico situado na posição do InAs relaxado. O parâmetro de rede dessa estrutura é o mesmo em todas as direções medidas.

O pico com parâmetro de rede 5.653Å corresponde à difração do substrato de GaAs. Conseqüentemente, as outras duas estruturas observadas nos difratogramas correspondem aos nanofios e ilhas formadas entre eles (Figura 5. 1 e Figura 5. 4(a)). Apesar dos resultados de *EDS* permitir inferir que o ombro observado próximo ao pico de InAs seja correspondente aos nanofios compostos de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ apenas o conjunto desses resultados não é suficiente para correlacionar os picos presentes nos difratogramas com as estruturas observadas nas imagens de *SEM*. Para fazer tal associação de forma unívoca, analisamos as larguras das varreduras radiais e das larguras angulares obtidas dos mapas do espaço recíproco. Para isso foram construídos mapas de espaço recíproco ao longo da direção (220) além de serem medidas as varreduras

angulares na posição correspondente a cada estrutura observada na varredura radial ao longo da reflexão $(2\bar{2}0)$. A Figura 5. 8(a) mostra o mapa de espaço recíproco da reflexão $(2\bar{2}0)$. Na Figura 5. 8(b) vemos três cortes angulares tomados nas posições do pico do GaAs relaxado (em verde), do pico do InAs relaxado (em vermelho) e do ombro (em azul). Na Figura 5. 9 vemos os mapas de espaço recíproco das amostras da série AP (Figura 5. 9 (a) \rightarrow (c)), da série BP (Figura 5. 9 (d) \rightarrow (e)) e da amostra BH0703 (Figura 5. 9 (f))

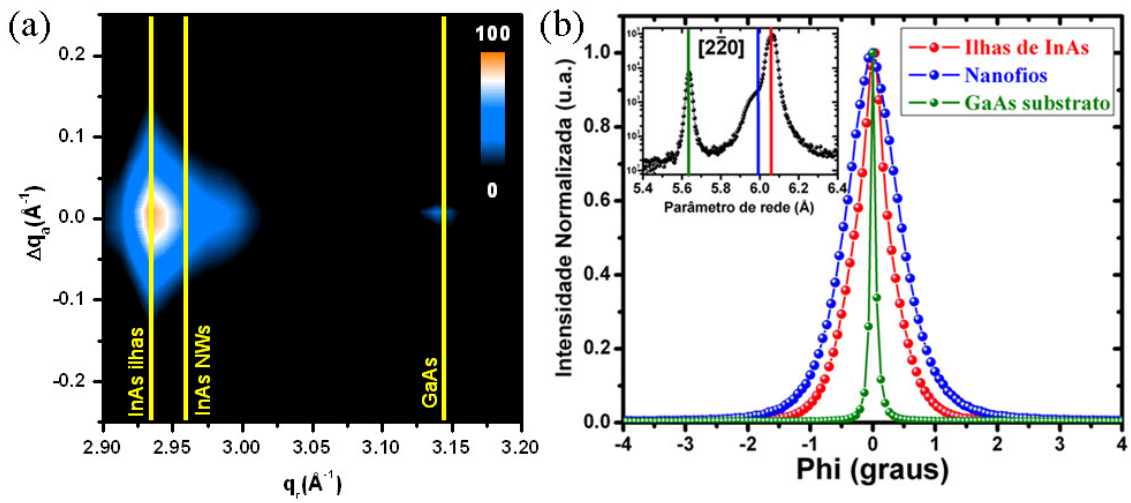


Figura 5. 8: (a) Mapa do espaço recíproco da reflexão $(2\bar{2}0)$ da amostra BH0415. Em (b) vemos as varreduras angulares normalizadas medidas nas posições indicadas pelas linhas verticais de cores correspondentes na varredura radial mostrada em detalhe.

Na Figura 5. 8(b) podemos observar que as varreduras angulares apresentam diferentes larguras. A largura ω_a do pico gaussiano da varredura angular tem três contribuições: i) $\omega_s(q) = \Delta q_s / q$ devido ao tamanho finito dos cristalitos $D = 2\pi / \Delta q_s$, onde Δq_s é a largura da varredura no espaço recíproco devido ao tamanho finito dos cristalitos e q é a transferência de momento; ii) mosaicidade M dos cristalitos; iii) alargamento instrumental ω_i . A largura do pico gaussiano da varredura angular será a soma quadrática de cada uma dessas contribuições expressa como (Renaud, 1999):

$$\omega_a^2 = \omega_s^2 + M^2 + \omega_i^2; \quad \text{eq. 5. 3}$$

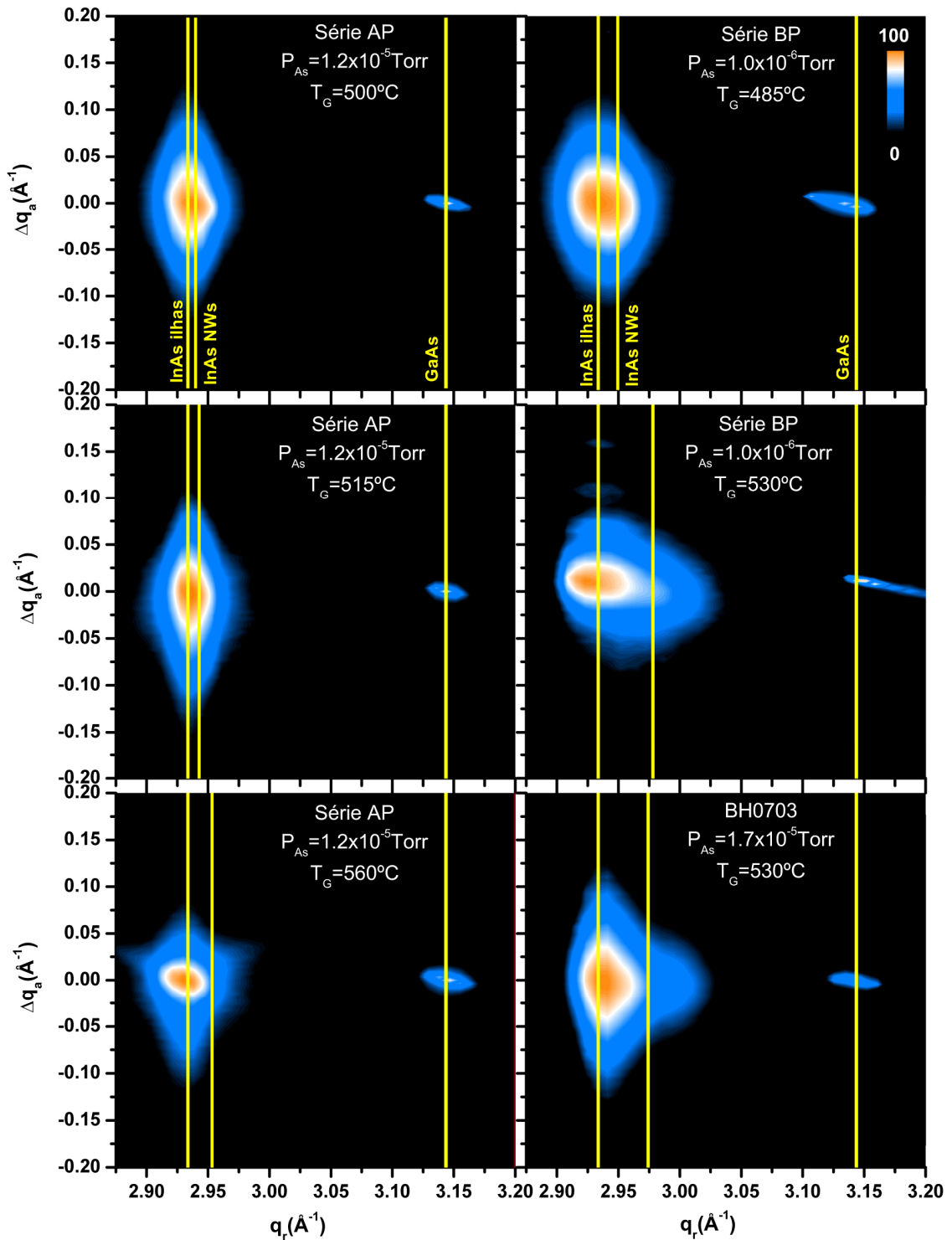


Figura 5. 9: Mapas do espaço recíproco na reflexão $(2\bar{2}0)$ das amostras das séries AP e BP, além do correspondente à amostra BH0703.

Para avaliar o alargamento devido ao tamanho dos cristalitos e da mosaicidade devemos analisar as varreduras radiais. A largura ω_r dos picos gaussianos na varredura radial depende também de três componentes: i) alargamento devido à distribuição de

parâmetro de rede local ω_{str} , ii) alargamento devido ao tamanho de cristalito $\omega_s = \Delta q_s / q_r$ e iii) alargamento instrumental ω_i na forma:

$$\omega_r^2 = \omega_{str}^2 + \omega_s^2 + \omega_i^2; \quad \text{eq. 5.4}$$

Como os parâmetros de rede do ombro e do pico de InAs ao longo de diferentes direções cristalinas são aproximadamente iguais, vamos assumir que não existem deformações residuais nas estruturas observadas nos difratogramas de forma que o alargamento devido à distribuição de parâmetro de rede local é desprezível ($\omega_{str} \approx 0$). A largura instrumental ω_i é pequena comparada às outras, por isso vamos superestimá-la como sendo igual à largura do substrato. Nessas condições, o tamanho do cristalito D pode ser determinado a partir das medidas da largura angular dos picos presentes na varredura radial ω_r e do pico do GaAs ω_r^{GaAs} :

$$D = \sqrt{\frac{2\pi}{q_r(\omega_r^{i2} - \omega_r^{GaAs\ 2})}}; \quad \text{eq. 5.5}$$

o sobre-índice i na eq. 5.5 refere-se ao pico analisado: ombro ou InAs relaxado.

Nos difratogramas ao longo da direção $(2\bar{2}0)$ o tamanho do cristalito D refere-se tamanho lateral das ilhas, ao diâmetro dos nanofios e ao tamanho da região paralela à superfície do substrato que contribui para a difração. Já a mosaicidade será dada por em função das larguras gaussianas dos picos medidos nas varreduras angular e radial, respectivamente:

$$M = \sqrt{\omega_a^{i2} - \omega_r^{i2}} \quad \text{eq. 5.6}$$

Os valores dos parâmetros das eq. 5.5 e 5.6 foram determinados a partir das larguras à meia altura dos picos gaussianos das varreduras radiais e angulares medidas em cada uma das estruturas observadas nos difratogramas. Em todas as amostras analisadas os valores obtidos para D na posição do ombro são da mesma grandeza que os diâmetros

dos nanofios, como listado na tabela 5.2. Além disso, são inferiores aos valores medidos na posição do InAs relaxado. Os valores da mosaicidade do ombro está ligeiramente acima do valor obtido para o InAs relaxado, indicando uma distribuição ligeiramente maior na inclinação dessa primeira estrutura comparada à segunda. Esses resultados indicam que o ombro está relacionado com a difração nos nanofios, enquanto o pico de difração na posição do InAs relaxado corresponde às ilhas.

Tabela 5. 2: Essa tabela lista os valores das larguras radiais (ω_r) e angulares (ω_a), o diâmetro médio (D) e a mosaicidade (M) obtidos das análises dos difratogramas. Os valores do diâmetro médio dos nanofios obtido por SEM (D_{SEM}) também é listado para comparação.

Série	Amostra	Pico	ω_r (°)	ω_a (°)	D (nm)	M (°)	D_{SEM} (nm)
BH0415		InAs	0.150	0.575	164±4	0.57±0.02	----
		Nanofio	0.624	0.722	39±4	0.65±0.02	46±13
		GaAs	0.017	----	----	----	----
BH0703		InAs	0.221	0.785	111±5	0.78±0.03	----
		Nanofio	0.652	1.014	37±4	0.96±0.05	53±12
		GaAs	0.076	----	----	----	----
AP	BH0802	InAs	0.403	0.595	61±5	0.56±0.02	----
		Nanofio	0.501	0.711	49±5	0.66±0.04	41±6
		GaAs	0.026	----	----	----	----
	BH0828	InAs	0.352	0.588	70±9	0.56±0.02	----
		Nanofio	0.465	0.777	53±4	0.74±0.03	37±5
		GaAs	0.003	----	----	----	----
	BH0829	InAs	0.352	0.287	70±8	0.22±0.05	----
		Nanofio	0.457	0.302	53±5	0.21±0.07	77±16
		GaAs	0.093	----	----	----	----
BP	BH0819	InAs	0.317	0.814	77±5	0.81±0.02	----
		Nanofio	0.445	0.876	55±5	0.85±0.03	47±8
		GaAs	0.095	----	----	----	----
	Bh0822	InAs	0.321	0.525	83±10	0.51±0.03	----
		Nanofio	0.435	0.871	61±4	0.84±0.03	40±12
		GaAs	0.096	----	----	----	----

O parâmetro de rede local do ombro observado nas varreduras radiais no plano poderia ser, em princípio, decorrente não só da formação da liga ternária como também de uma deformação compressiva da estrutura cristalina dos nanofios ao longo do seu plano causada pela diferença no parâmetro de rede, de 7%, entre o InAs e o GaAs. De fato, trabalhos teóricos e experimentais recentes evidenciam que abaixo de um diâmetro crítico é possível obter crescimento de nanofios coerentemente tensionados em substratos com descasamento de parâmetro de rede (Ertekin, 2005) (Chuang, 2007). Esses trabalhos indicam que os nanofios de InAs crescidos no GaAs têm um diâmetro crítico aproximado

de 40nm, próximo dos nossos nanofios. Entretanto, se os nanofios apresentassem uma deformação compressiva nos parâmetros de rede perpendiculares ao seu eixo axial, ao longo do plano do substrato, eles deveriam ter uma expansão no parâmetro de rede paralelo a este mesmo eixo, ou seja, fora do plano do substrato, devido ao efeito Poisson, como mostrado na Figura 5. 6. Dessa maneira, na reflexão $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ deveria surgir um ombro no lado direito do pico do InAs contrariamente às observações experimentais. Portanto, o ombro observado ao lado do pico do InAs com parâmetro de rede menor e de mesmo valor em todas as varreduras radiais é uma prova de que não há deformação significativa da estrutura cristalina dos nanofios. Uma interpretação alternativa para a existência do ombro em todas as varreduras radiais seria a de uma possível incorporação de Au da gota catalisadora no interior do nanofio. Entretanto, medidas de *GID* ressonante na vizinhança da borda do Au-L3 (Figura 5. 10) não mostraram alteração significativa na intensidade do ombro que poderiam indicar a incorporação de Au nos nanofio dentro do limite de sensibilidade (~3%). A variação de intensidade no pico do GaAs é mais significativa em comparação ao InAs conforme previsto nos cálculos do fator de estrutura (Figura 3. 9). Portanto, a diferença de parâmetro de rede do ombro não está relacionada com a presença de Au nos nanofios. Dessa forma podemos concluir que a explicação plausível para a existência do ombro observado nos difratogramas é a formação de nanofios homogêneos a partir de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ numa estrutura cúbica do tipo esfarelita, descartando assim a formação de nanofios em uma estrutura do tipo wurtzita.

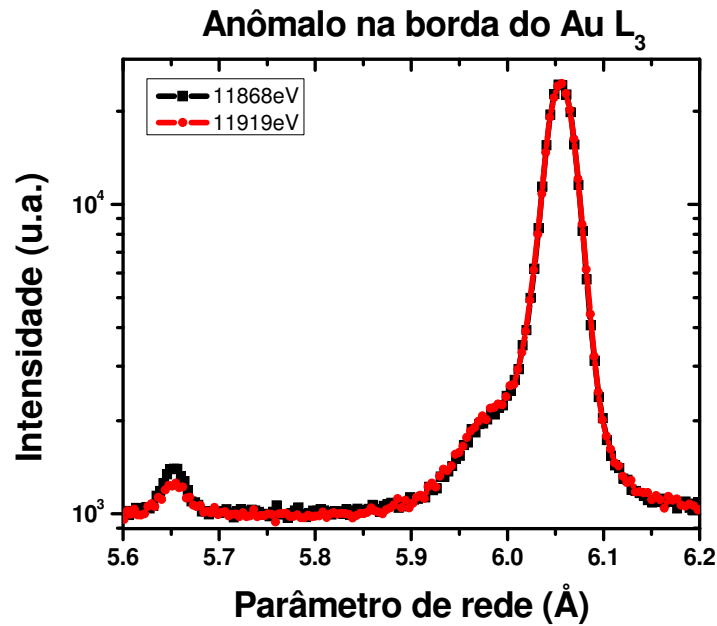


Figura 5. 10: Difração de raios-X em torno da borda de absorção do Au da amostra BH0415. A ausência de significativa variação de intensidade no ombro é um indicativo da não incorporação de quantidade significativa de Au nos nanofios.

Por outro lado, quando a medida de difração de raios-X ressonante é feita com a energia do feixe incidente ajustada para valores em torno da borda de absorção do arsênio (11650eV – abaixo da borda do As – e 11859eV – na borda do As) ao longo da direção $(00\bar{2})$ nota-se um contraste de intensidade nas três diferentes estruturas existentes na amostra (Figura 5. 11(a)). Para extrair os valores dos contrastes de intensidade com maior confiabilidade, funções Pseudo-Voigts foram ajustadas sobre os dados experimentais (Figura 5. 11(b) e (c)) e a razão entre elas, depois de decrescidas dos respectivos valores de intensidade de fundo $(I_0) \frac{(I_{11859\text{eV}} - I_0)}{(I_{11650\text{eV}} - I_0)}$, gera o contraste de intensidade que pode ser observado na Figura 5. 11(d). Comparando a curva do contraste em função do parâmetro de rede (Figura 5. 11(d)) com a curva do contraste em função da concentração de GaAs na liga mostrada na Figura 3. 10 do Capítulo 3, foi possível determinar a composição química de cada uma das estruturas presentes na amostra. Note que curva de contraste da Figura 5. 11(d) apresenta três regiões planas com transições entre elas, o que significa que todas as células unitárias com parâmetro de rede nessas regiões apresentam a mesma composição química. O contraste de 5.03 encontrado na posição de parâmetro

de rede do GaAs relaxado corresponde a uma estrutura de arseneto de gálio puro. Na posição do InAs o contraste de 1.64 reflete uma estrutura composta de InAs puro. Na posição do ombro o contraste de 1.86 correspondente a uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ com 24% de GaAs ($x=0.24$). Portanto, tais resultados reforçam as análises anteriores que indicam que os nanofios são compostos de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ com estrutura cristalina cúbica.

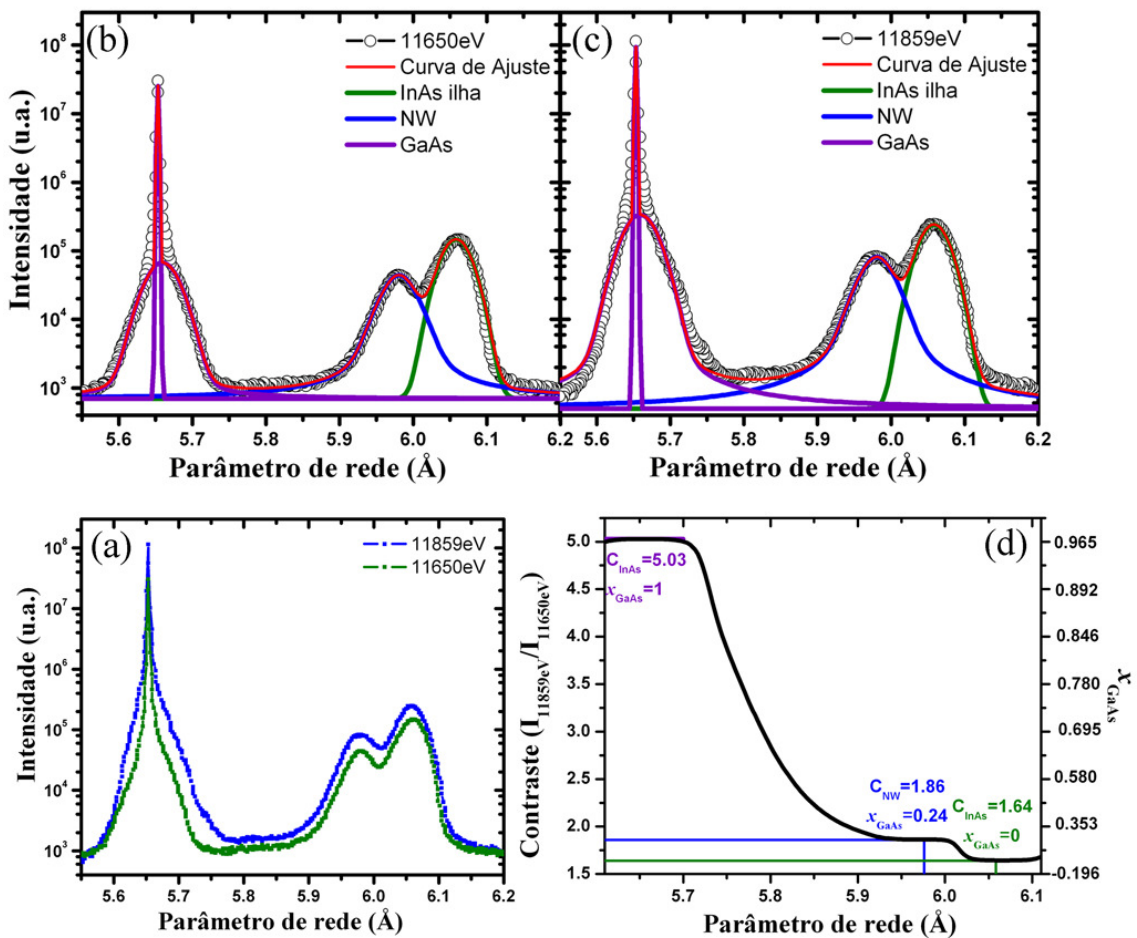


Figura 5. 11: Difração de raios-X em torno da borda de absorção do As da amostra BH0703. Em (a) observamos o contraste de intensidade em todos os picos de difração. Em (b) e (c) funções do tipo pseudo-voigts foram ajustadas aos dados experimentais permitindo determinar o contraste mostrado em (d).

Como confirmação adicional da simetria cúbica da rede cristalina dos nanofios, realizamos varreduras radiais na vizinhança das reflexões $(2\bar{2}0)$, $(2\bar{4}2)$, $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ e $(00\bar{2})$ na amostra BH0828, conforme apresentamos na Figura 5. 12. De forma semelhante à

amostra BH0415, podemos ver claramente um ombro à esquerda do pico de InAs relaxado tanto nas varreduras radiais ($2\bar{2}0$) e ($\bar{2}4\bar{2}$), paralelas ao plano do substrato, quanto nas reflexões ($\bar{3}\bar{3}\bar{3}$) e ($00\bar{2}$), fora do plano do substrato. Essa última reflexão é uma reflexão assimétrica, uma combinação dos parâmetros de rede radial e axial dos nanofios. Essa reflexão é muito sensível a pequenas variações desses parâmetros de rede. As observações na amostra BH0828 mostram que o ombro apresenta o mesmo parâmetro de rede em todas as reflexões, confirmando e complementando os resultados anteriores.

A partir dos resultados acima discutidos podemos concluir que em média os nanofios crescidos são homogeneamente formados por uma liga ternária e relaxada de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ e que a análise das varreduras radiais (Figura 5. 7(b) e Figura 5. 12) ao longo do plano do substrato e fora dele permite a determinação da fração molar de GaAs nos nanofios a partir da eq. 5.2. Esse método é mais preciso que o de *EDS* e estatisticamente mais significativo, devido a fato do feixe de raios-X sondar uma quantidade acima de um milhão de nanofios na amostra.

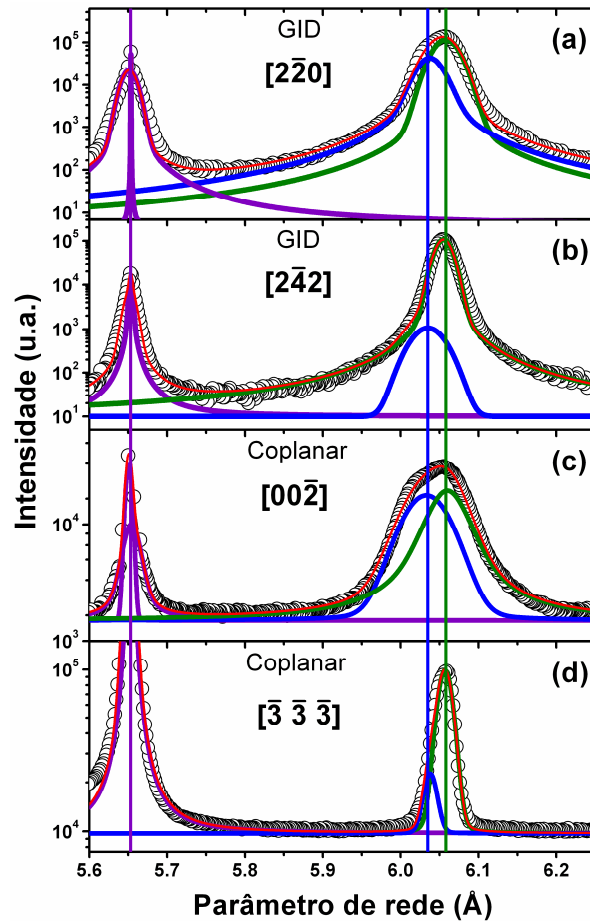


Figura 5. 12: Varredura radial nas reflexões (a) $(\bar{2}\bar{2}0)$, (b) $(\bar{2}\bar{4}2)$, (c) $(00\bar{2})$ e (d) $(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ da amostra BH0828 crescida a 515°C, $P_{As} = 1.2 \times 10^{-5}$ Torr e $P_{In} = 2.8 \times 10^{-7}$ Torr . O ombro à esquerda do pico de InAs, referente aos nanofios, aparece na mesma posição em todas as varreduras.

5.5-1 DEPENDÊNCIA DA FRAÇÃO MOLAR DE GaAs NOS NANOFIOS COM AS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

Nesse ponto vamos utilizar a difração de raios-X para avaliar a dependência da fração molar de GaAs nos nanofios com as condições de crescimento das amostras das séries AP e BP, apresentadas na Tabela 2. 1 do Capítulo 2.

Os difratogramas $(\bar{2}\bar{2}0)$ das amostras dessas séries são mostrados na Figura 5. 13. Podemos notar um deslocamento sistemático do parâmetro de rede dos nanofios (ombro ao lado esquerdo do pico de InAs) na direção de menor parâmetro de rede na medida em que a temperatura de crescimento aumenta e a pressão equivalente de As_4 é reduzida. A redução no parâmetro de rede dos nanofios indica um enriquecimento de Ga na liga de

$\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ em altas temperaturas e baixas pressões equivalentes de As_4 . Esses resultados ficam mais bem vistos na Figura 5. 13(e). Nota-se claramente o aumento da fração molar de GaAs na liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ com o aumento na temperatura de crescimento e redução da pressão parcial de As_4 . A Tabela 5. 3 ao final deste capítulo resume os resultados obtidos das análises obtidas através da técnica de difração de raios-X.

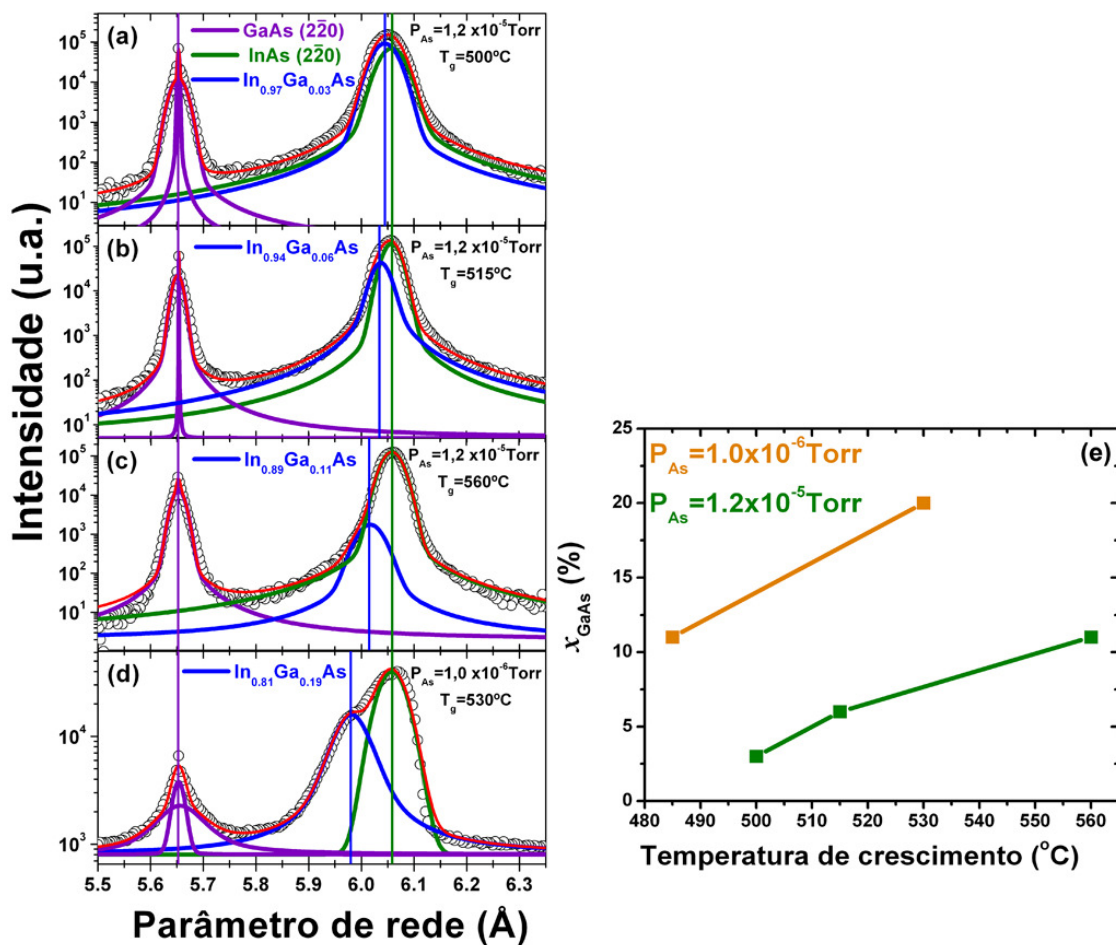


Figura 5. 13: Varreduras radiais na reflexão $(\bar{2}\bar{2}0)$ das amostras crescidas em diferentes temperaturas T_G e pressão equivalente de As_4 da série AP e BP. Observe que o ombro se desloca na direção do pico de GaAs quando a temperatura de crescimento aumenta e a pressão equivalente de arsênio é reduzida.

Nesse capítulo discutimos a morfologia das amostras, especificamente, a morfologia dos nanofios. A composição química foi determinada através da técnica de EDS e confirmada através da difração de raios-X. A estrutura cristalina dos nanofios foi

confirmada como sendo de simetria cúbica (esfarelita) com a formação de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$. A presença de Ga nos nanofios foi um resultado surpreendente porque durante todo o crescimento, apenas precursores de In e As foram utilizados. Até aqui nada foi dito sobre a origem e a maneira como o gálio se incorpora no nanofio. Sendo o substrato de GaAs a única fonte desse elemento presente durante o crescimento dos nanofios conhecemos, então, a sua origem. Quanto à forma de incorporação precisamos recorrer novamente aos modelos de crescimento de nanofios. As razões físicas e os mecanismos pelos quais os elementos que compõem os nanofios são incorporados serão descritos no capítulo seguinte.

Tabela 5. 3: Os valores da fração molar de GaAs determinada através da difração de raios-X estão listados nessa tabela para cada uma das amostras.

Série	Amostra	Pico	ω_r (°)	ω_a (°)	D (nm)	M (°)	D_{SEM} (nm)	D (nm)	Fração molar de GaAs - x_{GaAs} (%)
BH0415	InAs	0.150	0.575	164±4	0.57±0.02	----	164±4	14	
	Nanofio	0.624	0.722	39±4	0.65±0.02	46±13	39±4		
	GaAs	0.017	----	----	----	----	----		
BH0703	InAs	0.221	0.785	111±5	0.78±0.03	----	111±5	21	
	Nanofio	0.652	1.014	37±4	0.96±0.05	53±12	37±4		
	GaAs	0.076	----	----	----	----	----		
AP	BH0802	InAs	0.403	0.595	61±5	0.56±0.02	----	61±5	3
		Nanofio	0.501	0.711	49±5	0.66±0.04	41±6	49±5	
		GaAs	0.026	----	----	----	----	----	
	BH0828	InAs	0.352	0.588	70±9	0.56±0.02	----	70±9	6
		Nanofio	0.465	0.777	53±4	0.74±0.03	37±5	53±4	
		GaAs	0.003	----	----	----	----	----	
	BH0829	InAs	0.352	0.287	70±8	0.22±0.05	----	70±8	11
		Nanofio	0.457	0.302	53±5	0.21±0.07	77±16	53±5	
		GaAs	0.093	----	----	----	----	----	
BP	BH0819	InAs	0.317	0.814	77±5	0.81±0.02	----	77±5	11
		Nanofio	0.445	0.876	55±5	0.85±0.03	47±8	55±5	
		GaAs	0.095	----	----	----	----	----	
	BH0822	InAs	0.321	0.525	83±10	0.51±0.03	----	83±10	20
		Nanofio	0.435	0.871	61±4	0.84±0.03	40±12	61±4	
		GaAs	0.096	----	----	----	----	----	

MODELO DE CRESCIMENTO IDI

6.1 INTRODUÇÃO

Os modelos *VLS-clássico* e *VLS-DI*, brevemente descritos no capítulo 4, não prevêm a incorporação de Ga nos nanofios, nem a sua dependência tanto com a temperatura quanto com a pressão equivalente de As₄ porque, segundo esses modelos, apenas a incidência direta dos precursores na fase vapor na superfície da gota catalisadora e os adátomos na superfície formados a partir desses precursores são quem contribuem para o crescimento dos nanofios. Para explicar a formação da liga ternária nos nanofios vamos apresentar uma generalização do modelo *VLS-DI* de forma a considerar a criação e difusão de adátomos de Ga provenientes do substrato. Essa nova contribuição ao crescimento dos nanofios será discutida em detalhes mostrando ser de grande relevância e crescente importância quando a temperatura de crescimento aumenta e a pressão de As₄ é reduzida.

6.2 PROPOSTA DO MODELO DE CRESCIMENTO POR INTERDIFUSÃO (IDI)

Como mostrado no capítulo anterior, a formação da liga ternária de In_(1-x)Ga_xAs nos nanofios, onde x é a fração molar de GaAs nessa liga, é consequência da existência de uma população de adátomos de Ga na superfície do substrato já que não havia

nenhuma outra fonte externa desse elemento durante o crescimento. Nenhum dos modelos de crescimento de nanofios auto-sustentados descritos na literatura leva em consideração a contribuição do material proveniente do substrato no crescimento dos nanofios. Essa contribuição será discutida nesse capítulo mostrando ser de grande relevância e crescente importância quando a temperatura de crescimento aumenta e a pressão de As_4 durante o crescimento é reduzida.

Nas condições termodinâmicas de crescimento utilizadas neste trabalho a incorporação de material nos nanofios se dá através da gota catalisadora. Porém, o mecanismo *VLS-clássico* (Wagner, 1964) (Givargizov, 1975) considera que o crescimento ocorre devido à incidência direta sobre a gota catalisadora dos precursores na fase vapor, os feixes moleculares no caso de *MBE*, conforme descrito no Capítulo 4. Conseqüentemente, esse mecanismo de crescimento não é capaz de explicar a incorporação de Ga nos nanofios nem a sua dependência tanto com a temperatura quanto com a pressão equivalente de As_4 . O mecanismo *VLS-clássico* é generalizado ao considerar que uma parte dos precursores que incidem na gota catalisadora origina-se da difusão de adátomos desses precursores ao longo da superfície do substrato e nas paredes laterais do nanofio alcançando seu topo. Ao atingirem a gota de catalisador situada no topo do nanofio esses átomos são incorporados no nanofio via mecanismo *VLS-clássico* contribuindo para o crescimento. Esse modelo de crescimento é chamado de difusão induzida (*VLS-DI*) (Dubrovskii, 2006, p. 1075) e também foi descrito no Capítulo 4. O crescimento por difusão induzida é especialmente significativo para nanofios com raios inferiores a 100nm (Dubrovskii, 2006, p. 021603). Entretanto, nenhum desses modelos é capaz de explicar a presença de Ga nos nanofios, responsável pela formação de uma ligatária de $In_{(1-x)}Ga_xAs$ na sua composição, nem a dependência da fração molar de GaAs nessa liga com as variáveis de crescimento.

O modelo *VLS-DI* pode ser generalizado para considerar a contribuição de

material proveniente da rede cristalina do substrato no crescimento dos nanofios. Essa contribuição é dada pela população de adátomos de Ga termicamente criados sobre a superfície do substrato que podem difundir até o catalisador localizado na ponta dos nanofios. Esse modelo de interdifusão induzida (*IDI*) será apresentado na continuação.

Os principais processos envolvidos no crescimento por *IDI* são mostrados na Figura 6. 1 e envolvem:

- i) adsorção na superfície da gota com intensidade igual a $j = V / \Omega_s$ onde V é a taxa de deposição do material semiconductor e Ω_s é o volume atômico na fase sólida;
- ii) desorção na superfície da gota com probabilidade igual a $1/\tau_l$ (τ_l é o tempo de vida médio dos átomos no catalisador);
- iii) crescimento de um filme fino numa taxa igual a V_s ;
- iv) difusão pelas paredes laterais em direção ao topo do nanofio de um fluxo de adátomos $j_{diff}(L)$.

A partir das contribuições para o crescimento mostradas na Figura 6. 1 podemos escrever uma equação de balanço de massa de forma similar à eq. 4.4 apresentada na seção 4.2. Essa equação leva em conta tanto o mecanismo *VLS-clássico* quanto a contribuição dos adátomos que difundem na superfície no substrato em direção à base do nanofio e das suas através das paredes laterais atingindo seu topo, onde são incorporados na gota do catalisador e contribuem para o crescimento. Note que, na eq. 6.1, generalizamos os fluxos de difusão para considerar os adátomos de Ga fornecidos pelas monocamadas da superfície do substrato de GaAs sem nos preocupar ainda com os fenômenos físicos envolvidos no seu processo de criação:

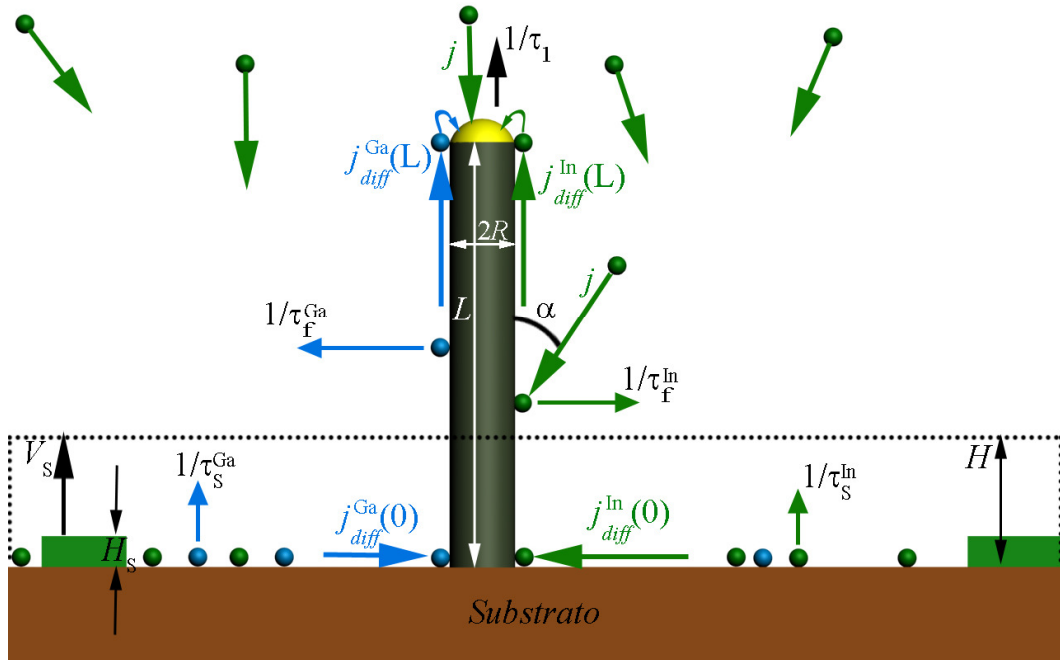


Figura 6. 1: Representação esquemática da formação de um nanofio de raio R . O comprimento L é formado em um tempo t . $H=Vt$ é a espessura efetiva do material depositado, $H_s=V_s t$ é a espessura média da camada crescida no substrato, $j_{diff}(0)$ é o fluxo tanto dos adátomos de In quanto dos adátomos de Ga do substrato na direção da base do nanofio e $j_{diff}(L)$ é o fluxo dos adátomos de In e Ga na direção do topo.

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_S} \frac{dL}{dt} = \left[\left(\frac{V - V_s}{\Omega_S} - \frac{2C_{eq} r_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 \right]_{VLS} + j_{diff}^{In}(L) + j_{diff}^{Ga}(L); \quad \text{eq. 6. 1}$$

onde

$$j_{diff}^i(L) = j_{diff}^i(0) \left[\frac{1}{\cosh\left(\frac{L}{\lambda_f^i}\right)} - c^i (\zeta^i + 1) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f^i}\right) \right]; \quad \text{eq. 6. 2}$$

com $c^i = 4t_S^i D_f^i n_{eq,f}^i / l_s^i \lambda_f^i n_{eq,s}^i \eta_S^i$, $j_{diff}^i(0) = 2\pi R n_{eq,s}^i \eta_S^i l_s^i / 4t_S^i$. O sobre-índice i usado nas equações anteriores refere-se aos adátomos de Ga e de In.

A maior parte dos precursores adsorvidos na gota que contribuem para o crescimento dos nanofios de raios menores que o raio crítico ($R < R_c^i \sim 100\text{nm}$ - eq. 4.16), é proveniente do fluxo de adátomos que difundem na superfície do substrato e nas paredes laterais do nanofio alcançando seu topo onde está a gota catalisadora (Dubrovskii, 2005). Portanto, nesses nanofios o regime de difusão induzida é o

mecanismo de crescimento dominante permitindo desprezar a contribuição da incidência dos fluxos moleculares na fase vapor diretamente na gota (*VLS-clássico*). Essa aproximação é válida no nosso caso porque o raio médio dos nanofios aqui estudados está abaixo do raio crítico (Tabela 5. 1) sugerindo que o crescimento da maior parte desses nanofios ocorre segundo o mecanismo *VLS-DI*. Dessa maneira, a taxa de crescimento V dos nanofios é dada por:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \frac{\pi R^2}{\Omega_s} \left(\frac{dL}{dt} \right)_{diff}^{In} + \frac{\pi R^2}{\Omega_s} \left(\frac{dL}{dt} \right)_{diff}^{Ga} = j_{diff}^{In} + j_{diff}^{Ga}; \quad \text{eq. 6. 3}$$

$$\frac{dL}{dt} = j_{diff}^{In}(0) \left[\frac{1}{\cosh\left(\frac{L}{\lambda_f^{In}}\right)} - c^{In} (\zeta^{In} + 1) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f^{In}}\right) \right] + j_{diff}^{Ga}(0) \left[\frac{1}{\cosh\left(\frac{L}{\lambda_f^{Ga}}\right)} - c^{Ga} (\zeta^{Ga} + 1) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f^{Ga}}\right) \right];$$

eq. 6. 4

onde L é o comprimento médio do nanofio, λ_f^{In} e λ_f^{Ga} são, respectivamente, os comprimentos de difusão do In e do Ga nas paredes laterais {110} do nanofio.

Nas condições experimentais de crescimento dos nossos nanofios os comprimentos de difusão dos adátomos de In e de Ga ao longo das paredes laterais dos nanofios são da mesma ordem de grandeza e maiores que o comprimento médio dos nanofios ($\lambda_f^{In} \sim \lambda_f^{Ga} > L$). Essa hipótese está fundamentada no fato de que não observamos nenhuma evidência de afunilamento dos nanofios próximo ao topo (Figura 6. 2(a) e (b)). Em um crescimento no qual o comprimento de difusão de adátomos nas paredes laterais do nanofio é menor que seu comprimento total L , somente aqueles adátomos que se encontrarem a uma distância em relação ao topo inferior ao comprimento de difusão são capazes de atingir esse topo e serem incorporados na gota contribuindo, assim, para o crescimento vertical dos nanofios. Por outro lado, aqueles adátomos distantes do topo do nanofio, maior que seu comprimento de difusão, serão

desorvidos ou incorporados nas paredes laterais do nanofio, nesse caso, contribuindo para um crescimento radial (Figura 6. 2(c)). Esse mecanismo é responsável pelo afunilamento no topo do nanofio e, não sendo observados em nossos nanofios, confirmam a hipótese previamente assumida de que os comprimentos de difusão dos adátomos ao longo das paredes laterais dos nanofios são maiores que o comprimento médio dos nanofios. Isso é válido tanto para o In quanto para o Ga porque os conjuntos dos resultados experimentais descritos no capítulo anterior mostram que os nanofios são formados de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ ao longo de todo o nanofio. Portanto, as concentrações de In e Ga são uniformes ao longo de todo o nanofio e, para tal, o comprimento de difusão desses dois precursores devem ser maiores que o comprimento dos nanofios ($\lambda_f^{\text{In}}, \lambda_f^{\text{Ga}} > L$). De fato, há uma série de resultados na literatura que mostram que o comprimento de difusão dos adátomos nas paredes laterais dos nanofios tem grandes valores, confirmando nossa hipótese (Seifert, 2004) (Kim, 2006) (Bauer, 2008) (Dayeh, 2009).

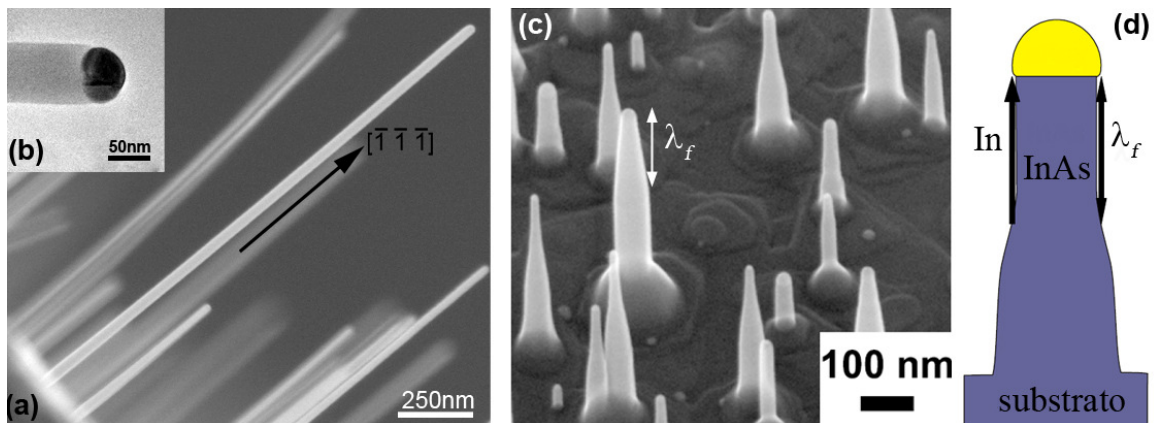


Figura 6. 2: Nas imagens (a) e (b) podemos observar que os nanofios não apresentam afunilamento próximo ao topo. Em (c) vemos nanofios de InAs crescidos sobre GaAs (111)B por J. Bauer mostrando o afunilamento próximo ao topo quando o crescimento é limitado pelo comprimento de difusão dos adátomos. O tamanho da parte afunilada equivale ao comprimento de difusão dos adátomos nas paredes laterais dos nanofios como indicado em (d) (adaptada de Bauer, 2008).

Considerando então que $\lambda_f^{\text{In}}, \lambda_f^{\text{Ga}} > L$, o termo em \tanh na eq. 6.4 será desprezível e o termo \cosh será aproximadamente 1. Dessa forma, a taxa de crescimento do nanofio fica dependente apenas do fluxo de difusão de adátomos que chegam na sua base. A eq.

6.4 pode agora ser reduzida a:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = j_{diff}^{In}(0) + j_{diff}^{Ga}(0); \quad \text{eq. 6.5}$$

O fato do comprimento de difusão dos adátomos nas paredes laterais dos nanofios serem maiores que seu comprimento L não garante por si só o crescimento dos nanofios. Afinal, de acordo com a eq. 6.5, o crescimento depende dos adátomos que chegam na base do nanofio ($j_{diff}(0)$). Só depois, então, eles difundirão pelas paredes laterais e serão incorporados na gota catalisadora. Mas para que isso seja possível é necessário que o comprimento de difusão dos adátomos na superfície do substrato seja grande o suficiente para que eles alcancem o nanofio. Além disso, também é preciso que haja uma grande disponibilidade desses precursores na superfície do substrato para que os nanofios possam crescer. Resultados experimentais encontrados na literatura mostram que o comprimento de difusão de adátomos de Ga na superfície do GaAs(111)B em uma reconstrução 2x2 varia entre 2 e 5 μm (Figura 6. 3) na faixa de temperatura e pressão parcial de As_4 empregadas no crescimento de nossas amostras (Nomura, 1994) (Nishinaga, 1996) (Takebe, 1997). Essa reconstrução ocorre nas mesmas condições de crescimento utilizadas na produção dos nanofios deste estudo e tais valores são maiores que o comprimento médio dos nossos nanofios que está entre 1 e 2 μm . Quanto ao adátomos de In a literatura reporta valores que variam entre 2 e 6 μm (Nishinaga, 1996) (Lobo, 1998) (Kim, 2006). Entretanto, a difusão na superfície do substrato é bem mais complexa que nas paredes dos nanofios devido à nucleação de ilhas de InAs nas regiões entre os nanofios. Nesse caso, o comprimento de difusão dos adátomos será limitado pela nucleação de ilhas e não pela desorção térmica.

Com base em toda essa discussão anterior a respeito dos comprimentos de difusão no substrato e nas paredes laterais dos nanofios e baseados nos resultados experimentais,

podemos concluir que tanto o crescimento quanto a interdifusão não são limitados pela difusão na superfície do substrato e nas paredes laterais dos nanofios.

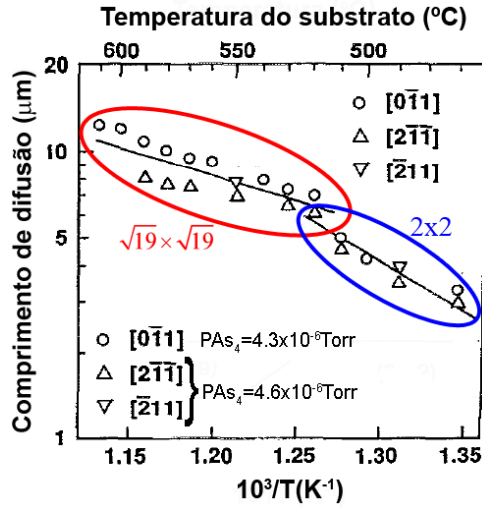


Figura 6. 3: Comprimento de difusão do Ga na superfície do GaAs(111)B em função da temperatura. O comprimento de difusão varia entre 2 e 5μm na superfície do GaAs(111)B em uma reconstrução 2x2 dentro das condições de crescimento utilizadas na produção dos nanofios (adaptada de Nomura, 1994).

Portanto, como a taxa de crescimento do nanofio é dependente apenas do fluxo de difusão de adátomos na superfície do substrato em direção à sua base a eq. 6.5 assume a seguinte forma:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_S} \frac{dL}{dt} = j_{diff}^{In}(0) + j_{diff}^{Ga}(0) = \frac{l_S^{In}}{4t_S^{In}} 2\pi R n_{eq,S}^{In} \eta_S^{In} + \frac{l_S^{Ga}}{4t_S^{Ga}} 2\pi R n_{eq,S}^{Ga} \eta_S^{Ga}; \quad \text{eq. 6. 6}$$

As constantes l_S^{In} e l_S^{Ga} são os comprimentos de salto durante a difusão dos adátomos de In e Ga. Como eles difundem na mesma superfície eles serão iguais. Quanto aos intervalos entre dois saltos consecutivos t_S^{In} e t_S^{Ga} vamos considerá-los aproximadamente iguais. Considerando tais aproximações e reagrupando as outras constantes usando as eq. 4.5 e 4.6, a equação para a taxa de crescimento dos nanofios será igual a:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{l_S \Omega_S}{4\pi t_S R} \frac{1}{R} \eta (n_{eq,S}^{In} + n_{eq,S}^{Ga}); \quad \text{eq. 6. 7}$$

$$\text{onde } \eta = \frac{n_S^{In} + n_S^{Ga}}{n_{eq,S}^{In} + n_{eq,S}^{Ga}} - 1.$$

Note que a taxa de crescimento dos nanofios dentro desse modelo é proporcional ao inverso do raio dos mesmos e depende fortemente de parâmetros como temperatura de crescimento e fluxo de precursores que controlam tanto os valores das concentrações de equilíbrio de adátomos de In e Ga quanto o comprimento de difusão dos dois tipos de adátomos. Em condições normais de crescimento por *MBE* o valor da supersaturação η é aproximadamente 1 (Dubrovskii, 2005). No caso das amostras estudadas neste trabalho, a concentração de adátomos de Ga na superfície do substrato é muito inferior tanto à concentração de adátomos de In quanto à sua concentração de equilíbrio na superfície. Ela é aproximadamente igual à densidade superficial de adátomos de Ga disponíveis na primeira monocamada na superfície reconstruída 2x2 do substrato de GaAs, ou seja, 3×10^{14} átomos/cm².

A partir da eq. 6.7 podemos calcular a fração molar de GaAs nos nanofios com o objetivo de encontrar as dependências com a temperatura de crescimento e a pressão equivalente de As₄. Tal variável será dada pela razão entre a taxa de crescimento decorrente da contribuição do fluxo de adátomos de Ga e a taxa de crescimento total. Assim:

$$x_{GaAs} = \frac{\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \left(\frac{dL}{dt} \right)_{Ga}}{\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \left(\frac{dL}{dt} \right)} = \frac{n_{eq,S}^{Ga}}{n_{eq,S}^{In} + n_{eq,S}^{Ga}}; \quad \text{eq. 6.8}$$

A eq. 6.8 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\frac{1}{x_{GaAs}} - 1 = \frac{n_{eq,S}^{In}}{n_{eq,S}^{Ga}} \quad \text{eq. 6.9}$$

onde $n_{eq,S}^{In}$ e $n_{eq,S}^{Ga}$ são as concentrações de equilíbrio dos adátomos de In e Ga na superfície do substrato. As equações. 6.7 e 6.8 mostram que a fração molar de GaAs

independe do comprimento e do diâmetro dos nanofios e não é limitada pelos comprimentos de difusão dos adátomos de Ga e In. Essas deduções partiram do princípio de que as áreas de coleta de adátomos de todos os nanofios eram iguais e suficientemente grandes para considerar a fonte de Ga como infinita. Uma distribuição de diâmetro das áreas de coleta, como ocorre na realidade, invariavelmente levaria a uma variação da fração molar entre os nanofios e, eventualmente, a uma distribuição decrescente de Ga ao longo dos nanofios que apresentam áreas de coleta muito pequenas, como observado no nanofio da Figura 5. 1 do Capítulo 5.

Essas previsões teóricas são confirmadas experimentalmente pela distribuição homogênea de Ga ao longo dos nanofios observada nas medidas de *EDS* e *XRD*. Adicionalmente, como discutido anteriormente, em um crescimento limitado pelo comprimento de difusão dos adátomos de In e Ga na parede lateral dos nanofios ele apresentariam um afinilamento da região logo abaixo da partícula catalisadora, fato não observado em nossos nanofios. Tais concordâncias entre o modelo teórico e as observações experimentais confirmam, ao menos parcialmente, a validade do modelo.

Um segundo teste de validade do modelo baseia-se na quantidade de Ga na área de coleta dos nanofios na superfície do substrato. Tal quantidade de Ga deve superar aquela encontrada experimentalmente nos nanofios. Para avaliar esses valores consideremos que: i) a densidade superficial de Ga na primeira monocamada na superfície reconstruída 2x2 do substrato de GaAs(111)B é de aproximadamente 3×10^{14} átomos/cm², ii) o raio da área de coleta de um nanofio é metade da distância média entre os nanofios na amostra, iii) a quantidade média de átomos de Ga nos nanofios pode ser encontrada considerando que uma célula unitária de GaAs tem 4 átomos de Ga e que o número médio de células unitárias de GaAs nos nanofios é igual ao volume médio dos nanofios multiplicado pela fração molar de GaAs no nanofio e dividido pelo volume de uma célula unitária de GaAs ($\sim 180.4 \text{ \AA}^3$). O volume médio dos nanofios foi calculado

como $V = \pi \langle D \rangle^2 \langle L \rangle / 4$, onde $\langle D \rangle$ e $\langle L \rangle$ são o diâmetro médio e comprimento médio dos nanofios, respectivamente. Dessa forma, estimamos que em todas as amostras os nanofios consumiram 30%, ou menos, da quantidade de Ga disponível na superfície do substrato.

Uma análise mais detalhada da eq. 6.9 mostra que as dependências com a temperatura de crescimento e pressão equivalente de As_4 devem estar inclusas apenas no termo da concentração de equilíbrio de adátomos de Ga, já que a concentração de equilíbrio de adátomos de In vai depender basicamente do fluxo de átomos de In proveniente da célula de efusão e da taxa de crescimento das ilhas de InAs. Tanto o fluxo de In como a taxa de crescimento das ilhas de InAs são relativamente independentes da pressão equivalente de As_4 e da temperatura de crescimento dentro dos valores utilizados para essas variáveis no crescimento das amostras. Dessa forma, e desprezando grandes variações na desorção de In e Ga na faixa de temperatura de nossas amostras (Mozume, 1992), a concentração de equilíbrio de adátomos de In é aproximadamente constante. Entretanto, a concentração de equilíbrio de adátomos de Ga depende fortemente da temperatura do substrato e da pressão equivalente de As_4 pela relação (Tersoff, 1097):

$$n_{eq,S}^{Ga} = \frac{n_o}{\sqrt{P_{As}}} \cdot e^{-\frac{E_a^{Ga}}{KT}} \quad \text{eq. 6. 10}$$

Portanto, a dependência da fração molar de GaAs com a temperatura e com a pressão de arsênio pode ser expressa como:

$$\frac{1}{x_{GaAs}} - 1 = \frac{n_{eq,S}^{In}}{n_o} \cdot \sqrt{P_{As}} \cdot e^{-\frac{E_a^{Ga}}{KT}} \quad \text{eq. 6. 11}$$

onde k é a constante de Boltzmann, E_a^{Ga} é a energia de ativação para a criação dos adátomos de Ga e n_o é uma constante de proporcionalidade.

A partir da discussão anterior, o modelo de crescimento pode ser

comparado diretamente com os resultados experimentais. A Figura 6. 4 mostra um ajuste de Arrhenius da razão entre a fração molar de InAs e GaAs com a temperatura de crescimento para os dois conjuntos de amostras crescidos sob diferentes pressões de arsênio. A energia de ativação encontrada nos dois conjuntos de amostras é similar e de aproximadamente 1eV.

Esses resultados mostram que o mesmo processo é responsável pela interdifusão de Ga nos nanofios dentro do intervalo de temperatura de crescimento utilizadas neste trabalho. Este processo cresce exponencialmente com o inverso da temperatura de crescimento, mas também depende da pressão equivalente de As_4 . Como a energia de ativação dos dois conjuntos de amostras é similar, a dependência com a pressão de arsênio não está presente no termo exponencial, mas na forma de um pré-fator. Essas são as características do mecanismo responsável pela criação de adátomos de Ga na superfície do substrato como explicado acima de acordo com a eq. 6.11, mas elas também são similares àquelas relacionadas com o processo de difusão superficial de adátomos de Ga e In. A análise da Figura 6. 4 aponta a criação de adátomos de Ga como o processo dominante na interdifusão desses adátomos nos nanofios.

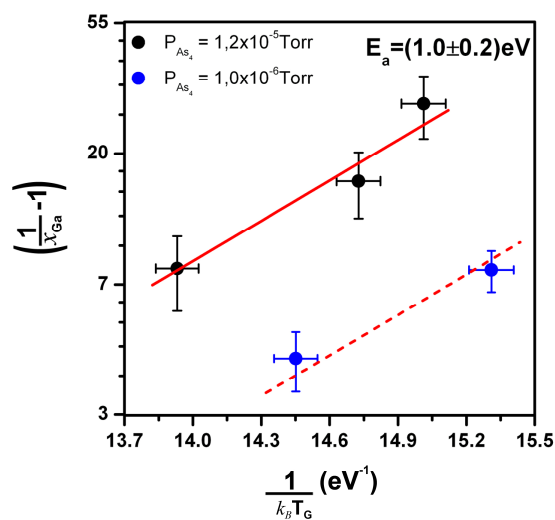


Figura 6. 4: Razão entre as frações molares de InAs e de GaAs para os dois conjuntos de amostras crescidos em diferentes temperaturas e pressões equivalentes de As_4 . A linha sobre os pontos em preto corresponde à reta de ajuste cuja inclinação resulta na energia de ativação E_a^{Ga} . A linha tracejada é paralela à linha sólida superior.

Para melhor entender essa questão devemos notar que a energia de ativação da difusão de adátomos de Ga na superfície do GaAs(111)B está relatada na literatura em torno de 0.4 eV, para a faixa de temperatura das amostras estudadas aqui (Takebe, 1997). Esse valor é significativamente inferior àquele encontrado em nossos experimentos confirmando, mais uma vez, que a interdifusão de Ga nos nanofios não é limitada pelo comprimento de difusão dos adátomos de Ga. A energia necessária para criar um adátomo de Ga na superfície do GaAs(111)B não está bem definida nem medida experimentalmente. Entretanto, é possível usar a definição termodinâmica $E_x = B_{GaAs} - B_{Ga} - B_{As}$ da energia necessária para criar um adátomo de Ga no GaAs(100) relatada por J. Tersoff (Tersoff, 1997) para estimar também a energia de criação de adátomos no GaAs(111)B. Nessa expressão $B_{GaAs} = 6.8$ eV (Kaxiras, 1987) é a energia de coesão do GaAs para os dois átomos, B_{Ga} é a energia de ligação de um átomo de Ga na superfície do GaAs(111)B, e $B_{As} = 2.7$ eV (Kaxiras, 1987) e a energia de coesão por átomo de uma molécula de As_4 . O valor de B_{Ga} não é conhecido experimentalmente, mas pode ser calculado *ab initio* dentro do formalismo DFT. Kaxira *et al.* (Kaxiras, 1986) (Kaxiras, 1987) relataram valores entre 2.99eV e 3.31eV para a energia necessária para remover um átomo de Ga de uma superfície de GaAs(111)B com uma reconstrução 2x2, resultando em valores de E_x que podem variar entre 0.8 e 1.1eV. Uma simulação de DFT *ab initio** mostrada na Figura 6. 5, e realizada por F.R. Negreiros para determinar a energia necessária para remover um átomo de Ga de uma superfície de GaAs(111)B numa reconstrução 2x2, encontrou o valor de $B_{Ga} = 2.8$ eV resultando em $E_x = 1.3$ eV. Os valores estimados teoricamente da energia necessária para a criação de adátomos de Ga na superfície 2x2 GaAs(111)B estão muito próximos do valor experimental encontrado

* Os cálculos DFT *ab initio* foram realizados pelo colega Fabio Negreiros Ribeiro ao qual agradeço, reconheço e retribuo os esforços dedicados.

para a energia de ativação da interdifusão de Ga nos nanofios.

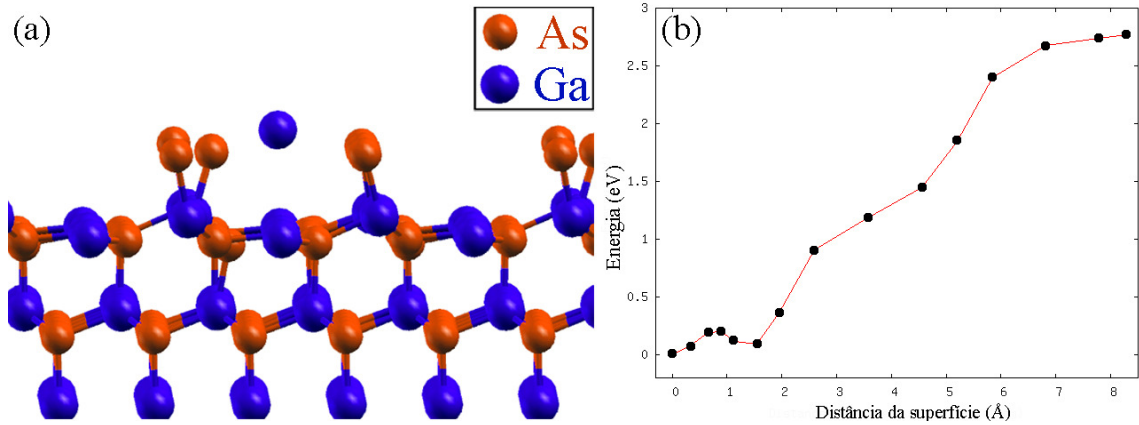


Figura 6. 5: (a) Simulação de DFT *ab initio* realizada mostra um adátomo de Ga sendo criado na superfície do GaAs (111)B numa reconstrução 2x2. Em (b) o gráfico mostra a dependência da energia necessária para criar um adátomo de Ga em função da sua distância em relação à superfície.

A análise da dependência da interdifusão de Ga com a pressão de arsênio pode trazer mais luz ao problema. Como se pode ver na Figura 6. 6(a), o comprimento de difusão dos adátomos de Ga é inversamente proporcional à pressão equivalente de As_4 , $\lambda \propto P_{As}^{-1}$, nas superfícies do GaAs(100) e (110) [Nishinaga96] [Shiramine02] e tem forte dependência $\lambda \propto P_{As}^{-2}$ na superfície (111)B [Nishinaga96]. Nossos resultados experimentais mostram que a fração molar de GaAs na liga tem dependência com a pressão parcial de As_4 . Re-normalizando as razões entre as frações molares de InAs e GaAs nas amostras das séries AP e BP vemos que todos os esses valores apresentam uma dependência linear com o inverso da temperatura de crescimento. Essa dependência é prevista pela eq. 6.11 que tem um pré-fator relacionado com a pressão parcial de arsênio na forma $\sqrt{P_{As}}$. Portanto, a fração molar de GaAs nos nanofios depende inversamente da raiz quadrada da pressão equivalente de As_4 .

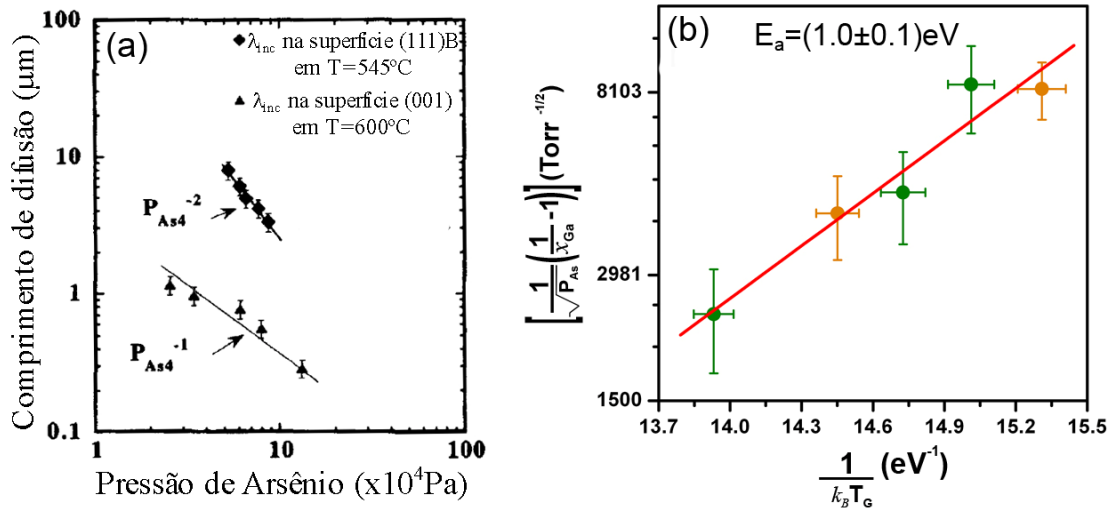


Figura 6.6: (a) Comprimento de difusão dos adátomos de Ga em função da pressão parcial de As₄. Dados experimentais simbolizados por losângulos e triângulos mostram, respectivamente, os comprimentos de difusão nas superfícies (111)B e (001). (adaptada de Nichinaga, 1996). (b) Gráfico da razão entre a fração molar de InAs e GaAs nos nanofios normalizada pela raiz quadrada da pressão parcial de As₄ em função do inverso da temperatura. A linha vermelha representa o melhor ajuste da eq. 6.11 com energia de ativação $E_a^{Ga} = 1.0 \text{ eV}$.

Baseados nesses argumentos, nós concluímos que o modelo de crescimento acima desenvolvido explica a formação da liga ternária de In_(1-x)Ga_xAs nos nanofios e mostramos que a densidade de adátomos de Ga na superfície do substrato é o fator limitante na interdifusão em nossos nanofios.

CONCLUSÃO

Apesar dos grandes avanços na síntese controlada dos nanofios auto-sustentados, a influência de muitas das variáveis envolvidas no seu processo de crescimento ainda está pouco esclarecida. O objetivo desse trabalho foi de contribuir para aumentar o entendimento dos processos e dos mecanismos envolvidos no crescimento dos nanofios de auto-sustentados de arseneto de gálio e índio e sua dependência com as condições de crescimento. Para tal, nanofios semicondutores de arseneto de gálio e índio foram crescidos sobre substratos de GaAs terminados na superfície polar $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, ou (111)B, utilizando a técnica de *MBE* e tendo como precursores In e As. Como catalisador para o crescimento dos nanofios foram depositadas sobre o substrato nanopartículas coloidais de Au com diâmetro médio de 5nm dispersas em água. As amostras foram crescidas em temperaturas variando a temperatura de crescimento e a pressão equivalente de As_4 .

As análises das amostras revelaram que os nanofios cresceram alinhados verticalmente em relação ao substrato na direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, têm a forma de barras hexagonais circundadas por seis facetas laterais $\{\bar{1}10\}$ e diâmetro uniforme ao longo de todo o nanofio. Na morfologia das amostras também foi observada a presença de ilhas, ou grãos, ao longo de toda a superfície do substrato com os nanofios formando-se nas regiões expostas do substrato entre elas. Tanto o diâmetro quanto o comprimento médio dos nanofios, além do raio crítico, aumentam com a elevação da temperatura de

crescimento.

Análises da composição química dos nanofios revelaram que In, Ga e As são os seus elementos constituintes. A presença de Ga no nanofio foi surpreendente devido à inexistência de fontes externas desse elemento durante o crescimento dos nanofios. Além disso, foi constatado que esses elementos estão distribuídos homogeneamente nos nanofios, indicando a formação de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ na sua composição. Entretanto, como essas análises foram feitas através da técnica de *Espectroscopia de Raio-X Dispersiva em Energia* capaz de medir apenas alguns poucos nanofios em um universo de milhares deles que se formam em uma única amostra, utilizamos a técnica de *Difração de Raios-X (XRD)* para uma avaliação mais geral e estatisticamente mais significativa desses resultados. A técnica de *XRD* revelou que a estrutura cristalina dos nanofios é do tipo esfarelita (*zinc blende*) com parâmetro de rede entre os valores do InAs e do GaAs confirmando a formação de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ que tem parâmetro de rede entre esses valores e dependência com as frações molares dos binários InAs e GaAs. Esses resultados foram confirmados pela análise química obtida a partir dos resultados da difração anômala de raios-X que apresenta variação da intensidade do feixe difratado em função das frações molares dos binários InAs e GaAs na liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$.

Utilizando a difração de raios-X foi possível medir a dependência da fração molar de GaAs nos nanofios com as condições de crescimento. Tal dependência foi determinada para dois conjuntos de amostras crescidas sob diferentes pressões parciais de As_4 (1×10^{-6} Torr e 1.2×10^{-5} Torr) e diferentes temperaturas de crescimento em cada uma das amostras dentro desses conjuntos. Essas análises mostraram que a fração molar de GaAs na liga de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ aumenta com a temperatura e com a redução da pressão parcial As_4 .

A formação de uma liga ternária de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ nos nanofios não é prevista pelos atuais modelos de crescimento de nanofios encontrados na literatura como o *VLS-clássico* e o *VLS-DI* e, para explicá-la, foi proposta uma generalização do modelo *VLS-DI* de forma a considerar a criação e difusão de adátomos de Ga provenientes do substrato e sua incorporação nos nanofios. Denominamos esse modelo generalizado de modelo vapor-líquido-sólido por interdifusão (*VLS-IDI*). Esse modelo mostrou que a fração molar de GaAs depende das concentrações de equilíbrio dos adátomos de In e Ga na superfície do substrato além de ser independente do comprimento e do diâmetro dos nanofios. Adicionalmente, encontramos que a interdifusão de Ga não é limitada pelos comprimentos de difusão dos adátomos de Ga e In na superfície do substrato ou nas paredes laterais dos nanofios. A validade de tal modelo foi comprovada a partir da comparação direta com dados experimentais mostrando que a densidade de adátomos de Ga termicamente criados na superfície do substrato é o fator limitante para a interdifusão nas nossas amostras.

Os resultados experimentais e teóricos apresentados revelaram que o mecanismo de crescimento de nanofios pela técnica de *MBE* é muito mais complexo do que acreditávamos e que as condições de crescimento influenciam de maneira significativa não só na taxa de crescimento dos nanofios, mas também sua estrutura cristalina e sua composição química alterando, conseqüentemente, suas propriedades óticas e eletrônicas. Nossos resultados não são exclusivos da técnica de *MBE*, mas podem ser aplicados a outras técnicas de crescimento epitaxial que ocorram, ao menos, em condições de alta temperatura de crescimento e grande difusão superficial de adátomos.

APÊNDICE I

Em muitos casos o crescimento de cristais ocorre pela nucleação intermediada por um crescimento camada por camada (Chernov, 1984). Dessa maneira, a taxa de crescimento V_L é uma função da taxa de nucleação I , da taxa de crescimento lateral v dos núcleos (ilhas) formados e do raio da superfície de crescimento R (Harmand, 2005). Quando R é muito grande muitos núcleos surgem em uma camada. Tais núcleos crescem até coalescerem e formar um filme contínuo. Essa situação acontece quando o parâmetro de dimensionalidade

$$\alpha = \pi IR^3 / v; \quad \text{eq. I. 1}$$

é muito grande ($\alpha \gg 1$). Tal modo de crescimento é dito polinuclear e nele a taxa de crescimento vertical é independente de R . Entretanto, quando a face é suficientemente pequena, apenas um núcleo cobre toda a superfície antes que o próximo seja criado e o crescimento ocorre em um regime de mononucleação. Nesse modo o valor do parâmetro α é pequeno ($\alpha \ll 1$) e a taxa de crescimento vertical é independente da taxa de crescimento lateral v . A transição do modo mononuclear para o modo polinuclear pode ser descrita pela fórmula de Kashchiev (Kashchiev, 2000) (Obretenov, 1989):

$$V_L = \frac{\pi IR^2}{1 + 3^{1/3} \alpha^{2/3}}; \quad \text{eq. I. 2}$$

onde H é a altura da monocamada.

A taxa de nucleação e a taxa de crescimento da ilha dependem da supersaturação ζ da solução líquida definida como $\zeta = C^l / C_{eq}^l - 1$, sendo C^l a concentração de precursores na solução líquida e C_{eq}^l a concentração de equilíbrio. Usando a expressão de Zeldovich para a teoria de nucleação de cristais crescidos a partir de uma liga líquida temos (Kashchiev, 2000) (Dubrovskii 2004) (Reichelt, 1988):

$$I(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma t_G} (\zeta + 1) \sqrt{\Delta\mu} \exp(-a / \Delta\mu); \quad \text{eq. I. 3}$$

$$v = \frac{\sqrt{\sigma}}{t_G} \zeta; \quad \text{eq. I. 4}$$

onde σ é a área por átomo na superfície do cristal; $t_G = t_l / C_{eq} \Omega_l$ é o tempo característico do crescimento lateral da ilha; Ω_l é volume atômico no líquido; t_l é o tempo característico da difusão no líquido. O parâmetro a na eq. I.3 é determinado através da energia da interface líquido-sólido por unidade de comprimento γ_{LS} e da temperatura T de acordo com (Reichelt, 1988):

$$a = \pi\sigma \left(\frac{\gamma_{LS}}{k_B T} \right)^2; \quad \text{eq. I. 5}$$

A diferença entre os potenciais químicos dos átomos depositados na fase líquida e na fase sólida ($\Delta\mu$) é uma função da supersaturação ζ . Para uma liga diluída:

$$\Delta\mu = \ln(\zeta + 1); \quad \text{eq. I. 6}$$

Entretanto, essa fórmula não é mais válida em um regime de alta concentração da fase líquida, quando a liga não é mais ideal. A maneira simples de calcular $\Delta\mu$ é usar a aproximação de campo médio em uma rede de gás onde as interações atrativas com potencial $V(r)$ podem ser descritas pela constante de interação $\phi = -\sum_r V(r)$ [32]. Levando também em conta o efeito Gibbs-Thomson para a dependência de $\Delta\mu$ com o raio na forma $-R_c/R$, onde $R_c = 2(\Omega_S \gamma_{SV} - \Omega_L \gamma_{LV}) / k_B T$ onde Ω_S é volume atômico no sólido,

γ_{SV} , é a energia da interface sólido-vapor por unidade de comprimento e γ_{LV} energia da interface líquido-vapor por unidade de comprimento, a eq. I.6 pode ser generalizada para:

$$\Delta\mu = \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) - \phi x - \frac{R_c}{R}; \quad \text{eq. I. 7}$$

Considerando todas as contribuições para o crescimento do nanofio a equação de balanço de massa para a cinética de crescimento será (Dubrovskii 2006 p. 021603):

$$\frac{2\pi R^2}{\Omega_l} \frac{dR}{dt} = \pi R^2 \frac{V}{\Omega_s} - 2\pi R^2 \frac{r_l C_{eq}^l}{\tau_l} (\zeta + 1) - \pi R^2 \frac{V_L}{\Omega_s} + j_{diff}(L); \quad \text{eq. I. 8}$$

A taxa de crescimento vertical do nanofio será igual à taxa de crescimento $V_L(\zeta, R)$ do cristal em uma superfície de raio R descontada a taxa de crescimento do filme sobre o substrato $V_S = dH_S/dt$, onde H_S é a espessura do filme crescido. Portanto:

$$\frac{dL}{dt} = V_L - V_S = V_L(\zeta, R) - (1 - \varepsilon)V; \quad \text{eq. I. 9}$$

onde $\varepsilon = (V - V_S)/V$ e V é a taxa de deposição. $V_L(\zeta, R)$ é calculado através da eq. I.2 com as funções $\alpha(L, R)$ definida em I.1, $I(\zeta)$ em I.3 e $\nu(\zeta)$ em I.4. O fluxo de difusão de adátomos no nanofio $j_{diff}(L)$ é uma função do raio R , da supersaturação na gota ζ e da razão entre o comprimento do nanofio e o comprimento de difusão dos adátomos nas suas paredes laterais. Conforme mostrado na seção 4.2 ele é dado por:

$$j_{diff}(L) = \beta \left[\frac{\alpha \eta_s}{\cosh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right)} - (\zeta + 1) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right) \right]; \quad \text{eq. I. 10}$$

com $\beta = (D_f n_{eq,f} 2\pi R) / \lambda_f$ e $\alpha = (l_s \lambda_f n_{eq,S}) / (4t_s D_f n_{eq,f})$. Aqui, η_s é a supersaturação de adátomos na superfície do substrato, D_f é o coeficiente de difusão na parede lateral do nanofio; τ_f é o tempo de vida do adátomo na parede lateral do nanofio, $n_{eq,f}$ e $n_{eq,S}$ são, respectivamente, as concentrações de equilíbrio na parede lateral do nanofio e na superfície do substrato, λ_f é o comprimento de difusão dos adátomos na parede lateral do

nanofio, l_s e t_s são, respectivamente, o comprimento de salto do adátomo durante difusão ao longo da superfície do substrato e o tempo característico entre dois saltos consecutivos.

Substituindo as equações I.2, I.3, I.4 e I.10 na eq. I.8, e agrupando os termos constantes, ela pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\frac{1}{V_*} \frac{dR}{dt} = (\Phi + 1) \left[1 + \frac{R_1}{R \cosh\left(\frac{l_s}{\lambda_f}\right)} \right] - (\zeta + 1) \left[1 + \frac{R_2}{R} \tanh\left(\frac{l_s}{\lambda_f}\right) \right] - \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 G(\zeta) F(\alpha(\zeta, R)); \text{ eq. I. 11}$$

com a função $F(\alpha(\zeta, R))$ na forma:

$$F(\alpha(\zeta, R)) = \frac{1}{1 + 3^{1/3} [\alpha(\zeta, R)]^{2/3}}; \text{ eq. I. 12}$$

e as funções $G(\zeta)$ e $\alpha(\zeta, R)$ definidas como:

$$G(\zeta) = (\zeta + 1) \sqrt{\Delta\mu} \exp(-a / \Delta\mu); \text{ eq. I. 13}$$

$$\alpha(\zeta, R) = \sqrt{\pi} \left(\frac{R}{\sqrt{\sigma}} \right)^3 \frac{G(\zeta)}{\zeta}; \text{ e q. I. 14}$$

As constantes R_1 , R_2 e R_3 são:

$$R_1 = \frac{l_s \Omega_s n_{eq,s} \eta_s}{2 t_s \Omega_l}; \text{ eq. I. 15}$$

$$R_2 = \frac{\lambda_f^2 \tau_l n_{eq,f}}{\tau_f r_l \Omega_l C_{eq}^l}; \text{ eq. I. 16}$$

$$R_3 = \frac{2 r_l \Omega_l C_{eq}^l \sigma t_G}{\sqrt{\pi} \tau_l H}; \text{ eq. I. 17}$$

A constante Φ é a supersaturação na fase gasosa dada por:

$$\Phi = \frac{V \tau_l}{2 r_l \Omega_l C_{eq}^l} - 1 = \frac{V}{V_0} - 1; \text{ eq. I. 18}$$

sendo que

$$V_0 = \frac{2r_f \Omega_s C_{eq}}{\tau_l} \quad \text{eq. I. 19}$$

e

$$V_* = \frac{\Omega_l}{2\Omega_s} V_0 \quad \text{eq. I. 20}$$

são parâmetros cinéticos.

Comparando as equações I.11 e I.8 é possível relacionar $V_L(\zeta, R)$ com $G(\zeta)$ e $\alpha(\zeta, R)$ através da equação:

$$V_L(\zeta, R) = \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 G(\zeta) F(\alpha(\zeta, R)); \quad \text{eq. I. 21}$$

Consequentemente:

$$V_L(\zeta, R) = (\Phi + 1) \left[1 + \frac{R_1}{R \cosh\left(\frac{l}{\lambda_f}\right)} \right] - (\zeta + 1) \left[1 + \frac{R_2}{R} \tanh\left(\frac{l}{\lambda_f}\right) \right] - \frac{1}{V_*} \frac{dR}{dt}; \quad \text{eq. I. 22}$$

resultando na seguinte expressão para a taxa de crescimento vertical do nanofio quando substituirmos I.22 em I.9:

$$\frac{dL}{dt} = V_0 \left[(\Phi + 1) \left(1 + \frac{R_1}{R \cosh\left(\frac{l}{\lambda_f}\right)} \right) - (\zeta + 1) \left(1 + \frac{R_2}{R} \tanh\left(\frac{l}{\lambda_f}\right) \right) - \frac{1}{V_*} \frac{dR}{dt} \right] - (1 - \epsilon)V;$$

eq. I. 23

Para analisar os diferentes cenários do crescimento dos nanofios vamos considerar, inicialmente, a relação para o coeficiente de difusão na forma $D_f \cong l_f^2 / t_f$, onde l_f e t_f são, respectivamente, o comprimento de salto na difusão ao longo da parede do nanofio e o tempo característico entre dois saltos consecutivos durante a difusão. Vamos assumir também que nas condições típicas de crescimento dos nanofios por *MBE* $\Phi \gg \zeta$ permitindo considerar Φ e ζ como duas variáveis constantes (Dubrovskii, 2006, p. 1075). Além disso, vamos considerar que as concentrações de equilíbrio de adátomos nas paredes laterais do nanofio e na superfície do substrato são da mesma ordem

$n_{eq,f} \sim n_{eq,S}$. Também vamos assumir que $l_f \sim l_S$ e $t_f \sim t_S$. Sendo assim, o valor da constante c será da ordem de $4l_f/\lambda_f \sim 10^{-3}$ (Dubrovskii, 2005) fazendo com que o segundo termo em \tanh da eq. I.10 seja muito pequeno comparado ao termo em \cosh permitindo negligenciá-lo. Dessa maneira, usando a eq. I.18 podemos reescrever a eq. I.23 da seguinte maneira:

$$\frac{dL}{dt} = [V_0(\Phi - \zeta) - (1 - \varepsilon)V]_{VLS-clássico} + V \left[\frac{R_1}{R \cosh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right)} \right]_{diff}; \quad \text{eq. I. 24}$$

O primeiro termo considera o processo de absorção e desorção na superfície da gota, o segundo termo está relacionado ao crescimento do filme fino sobre o substrato e o terceiro representa o fluxo de difusão de adátomos através das paredes laterais do nanofio. Observe que em grandes raios a taxa de crescimento torna-se constante e independente do raio do nanofio tal como ocorre no modelo *VLS-clássico*.

Em um cenário onde a contribuição da difusão de adátomos pelas paredes laterais do nanofio é pequena a taxa de crescimento se reduz a:

$$\frac{dL}{dt} = [V_0(\Phi - \zeta) - (1 - \varepsilon)V]_{VLS-clássico}; \quad \text{eq. I. 25}$$

e a solução da eq. I.25 é obtida determinando a dependência da supersaturação da gota ζ com o seu raio R , o mesmo raio do nanofio. Comparando essa equação com a eq. 1.9 vemos que a relação $\zeta(R)$ pode ser determinada resolvendo a seguinte equação:

$$\Phi - \zeta = \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 G(\zeta) F(\alpha(\zeta, R)); \quad \text{eq. I. 26}$$

usando as relações I.12, I.13 e I.14.

Em função da dificuldade de obter uma equação analítica para $\zeta(R)$ tal relação é obtida apenas numericamente. Na busca de uma solução analítica que permita obter a função $L(R)$ quando os mecanismos *VLS-clássico* e *VLS-DI* competem entre si durante o crescimento do nanofio vamos considerar que a taxa de crescimento dele estará limitada

pela supersaturação na gota, cujo limite é a supersaturação na fase vapor ($\zeta \sim \Phi$). Assim, considerando ζ como um termo constante e substituindo o termo $(\Phi - \zeta)$ expresso por I.26 na eq. I.24, além de considerar as expressões I.12, I.13 e I.14, podemos mostrar que:

$$\frac{dL}{dt}(R) = V \left[\left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \frac{(\Phi + 1) \sqrt{\Delta\mu(R)} \exp \left[-\frac{a}{\Delta\mu(R)} \right]}{1 + 3^{1/3} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{R}{\sqrt{\eta_s}} \right)^3 \frac{1}{\Phi} (\Phi + 1) \sqrt{\Delta\mu(R)} \exp \left[-\frac{a}{\Delta\mu(R)} \right] \right]^{2/3}} \right]_{VLS-clássico} - [(1 - \varepsilon) V t]_{filme} + V \left[\frac{R_c}{R \cosh(L/\lambda_f)} \right]_{diff};$$

eq. I. 27

Dessa maneira o termo *VLS-clássico* apresenta uma dependência com o raio do nanofio. Quando R é muito grande o termo *VLS-clássico* é constante enquanto o termo de difusão é muito pequeno.

A relação $\Delta\mu(R)$ é expressa como (Dubrovskii, 2007, p. 504):

$$\Delta\mu(R) = \Phi - \frac{R_0}{R};$$

eq. I. 28

onde $R_0 = 2\Omega_s \gamma_{sv} / k_B T$, γ_{sv} é a energia de superfície na interface entre a fase gasosa e a fase sólida e Ω_s é o volume atômico na fase sólida.

Integrando a eq. I.27 no tempo e usando a eq. II.4 a relação entre o comprimento do nanofio e seu raio será:

$$L(R) = H \left[\left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \frac{(\Phi + 1) \sqrt{\Phi - R_0/R} \exp \left[-\frac{a}{\Phi - R_0/R} \right]}{1 + 3^{1/3} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{R}{\sqrt{\eta_s}} \right)^3 \frac{1}{\Phi} (\Phi + 1) \sqrt{\Phi - R_0/R} \exp \left[-\frac{a}{\Phi - R_0/R} \right] \right]^{2/3}} \right]_{VLS-clássico} - [(1 - \varepsilon) V t]_{filme} + H \left[\frac{R_c}{R \cosh(L/\lambda_f)} \right]_{diff};$$

Essa equação foi utilizada nos ajustes das curvas do comprimento em função do raio do nanofio discutidas no Capítulo 5.

APÊNDICE II

Para ajustar as curvas do comprimento em função do raio do nanofio mostradas na Figura 5. 3 do Capítulo 5 reagrupamos os termos constantes na equação I.29 de forma a escrever $L(R)$ como:

$$L(R) = P1 + H \left[\left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \frac{P2 \cdot R^2 \cdot \sqrt{P3 - P4/R} \exp \left[-\frac{P5}{P3 - P4/R} \right]}{1 + 3^{1/3} \left[P6 \cdot R^3 \cdot \sqrt{P3 - P4/R} \exp \left[-\frac{P5}{P3 - P4/R} \right] \right]^{2/3}} \right] + \frac{P7}{R};$$

eq. II. 1

onde

$$P1 = -(1 - \varepsilon)H, \quad P2 = \frac{\Phi + 1}{R_3}H, \quad P3 = \Phi, \quad P4 = R_0, \quad P5 = \sqrt{\frac{\pi}{\eta}} \frac{\Phi + 1}{\Phi}, \quad e$$

$$P7 = \frac{HR_c}{\cosh \left(\frac{L}{\lambda_f} \right)} \cong HR_c.$$

A constante H na equação acima refere-se à espessura do material depositado. Ela pode ser determinada a partir da taxa de deposição W da Tabela 2. 1 sendo que o tempo de crescimento de todas as amostras foi de 20min.

Os valores desses parâmetros usados nos ajustes da curvas teóricas na Figura 5. 3 são:

Tabela II. 1: Parâmetros utilizados nos ajustes das curvas $L(R)$ da Figura 5. 3.

Parâmetros	Amostras				
	BH0802	BH0828	BH0829	BH0819	BH0822
P1	-55.0	-45.0	-40.0	-60.0	-70.0
P2	1.0E-03	7.5E-03	1.0E-02	2.5E+04	2.0E+05
P3	658.6	307.0	100.0	1.0	1.0
P4	1.000	1.071	1.000	1.000	0.300
P5	12	15	17	11	14
P6	1.01	0.98	1.07	1.80	1.80
P7(nm)	17050	16590	16677	4514	4730
W(ML/s)	0.17	0.16	0.14	0.18	0.15
H(nm)	62	58	51	65	55

REFERÊNCIAS

- Adachi, 1994 Adachi, S. **GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties**. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1994. p. 135-270.
- Abramowitz, 1979 Abramowitz M. e Stegun I. A. **Handbook of Mathematical Functions**, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Dover Publications Inc., 1979.
- Als-Nielsen, 2001 Als-Nielsen, Jeans e McMorro, Des. **Elements of Modern X-Ray Physics**, Chichester – Reino Unido, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- Bao, 2006 Bao, J.; Zimmler, M.A; Capasso, F.; Wang, X. e Ren, Z.F. **Nano Letters**, v. 6, n. 8, p. 1719-1722, 2006.
- Bauer, 2008 Bauer, J.; Gottschalch, V.; Wagner, G.; **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 114315, 2008.
- Bhunia, 2004 Bhunia, S.; Kawamura, T.; Fujikawa, S. e Watanabe, Y. **Physica E**, v. 24, p. 138, 2004.
- Birkholz, 2006 Birkholz, Mario; Fewster, Paul F. e Genzel, Christoph **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**, Weinheim – Alemanha, Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- Castaing, 1951 Castaing, R. **Ph.D. dissertation**, Paris – França, Universidade de Paris, 1951.
- Castaing, 1960 Castaing, R. **Advances in Electronics and Electron Physics**, Cap. 13, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Academic New York, 1960.
- Chen, 2007 Chen, J.; Cheng, G.; Stern, E.; Reed, M.A. e Avouris, P. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2276-2280, 2007.
- Chen, 2006, p. 3903 Chen, A.; Chua, S.J.; Chen, P.; Chen, X.Y. e Jian, L.K. **Nanotechnology**, v. 17, n. 15, p 3903–3908, 2006.
- Chen, 2006, p. 223512 Chen, Y.; Wang. X.; Erramilli, S.; Mohanty, P. e Kalinowski, A. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 223512, 2006.
- Chernov, 1984 Chernov, A. A.; Givargizov, E. I.; Bagdasarov, K. S.; Kuznetsov, V. A.; Demianets, L. N. e Lobachev, A. N. **Modern Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 274, Berlim – Alemanha, Springer-Verlag, 1984.
- Chuang, 2007 Chuang, L.C.; Moewe, M.; Chase, C.; Kobayashi, N.P. e Chang-Hasnain, C. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 043115, 2007.

- Cliff, 1975
Cliff G. e Lorimer, G. W. **Journal of Microscopy**, v. 103, p. 203, 1975.
- Cohen-Karni, 2009
Cohen-Karni, T.; Timko, B.P.; Weiss L.E. e Lieber, C.M.; **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, p. 7309-7313, 2009.
- Dayeh, 2009
Dayeh, S.A.; Yu, E.T. e Wang, D. **Nano Letters**, v. 9, n. 5, p. 1967, 2009.
- Dittmar, 1958
Dittmar W. e Neumann, K.; **Growth and Perfection of Crystals**, Editado por Doremus, R. H.; Roberts, B. W. e Turnbull, D.; Nova Iorque – Estados Unidos da América, Wiley, p. 121, 1958.
- Dosch, 1992
Dosch, H. **Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces – Evanescent X-Ray and Neutron Scattering**, Springer tracts in modern physics, v. 126, Berlin - Alemanha, Springer-Verlag, 1992.
- Dresselhaus 1999
Dresselhaus, M.S.; Lin, Y.M.; Dresselhaus, G.; Sun, X.; Zhang, Z.; Cronin, S.B.; Koga, T. e Ying, J.Y. Advances in 1D and 2D thermoelectric materials. In: 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, Estados Unidos da América, <<http://www.its.org>>, 1999.
- Duan, 2003
Duan, X., Huang, Y., Agarwal R. e Lieber, C.M., **Nature**, v. 421, p. 241-245, 2003.
- Duan 2001
Duan, X.; Huang, Y.; Cui, Y.; Wang, J. e Lieber, C.M. **Nature**, v. 409, p. 66, 2001.
- Dubrovskii, 2004
Dubrovskii V.G. e Sibirev, N.V. **Physical Review E**, v. 70, p. 031604, 2004.
- Dubrovskii, 2005
Dubrovskii, V.G.; Cirlin, G.E.; Soshnikov, I.P.; Tonkikh, A.A.; Sibirev, N.V.; Samsonenko, Yu. B. e Ustinov, V.M. **Physical Review B**, v. 71, p. 205325, 2005.
- Dubrovskii, 2006, p. 1075
Dubrovski, V.G.; Sibirev, N.V.; Suris, R.A.; Cirlin, G.É.; Ustinov, V.M.; Tchernysheva M. e Harmand, J.C. **Semiconductors**, v. 40, n. 9, p.1075–1082, 2006.
- Dubrovskii, 2006, p. 021603
Dubrovski, V.G.; Sibirev, N.V.; Cirlin, G.É.; Harmand J.C. e Ustinov, V.M. **Physical Review E**, v. 73, p. 021603, 2006.
- Dubrovskii, 2007, p. 504
Dubrovski V. G. e Sibirev, N. V. **Journal of Crystal Growth**, v. 304, p. 504, 2007.
- Dubrovskii, 2007, p. 865
Dubrovski, V. G.; Soshnikov, I. P.; Sibirev, N. V.; Cirlin, G. É.; Ustinov, V. M., Tchernysheva M. e Harmand, J. C. **Semiconductors**, v. 41, n. 7, p. 865–874, 2006.
- Dubrovskii, 2008
Dubrovskii, V. G.; Sibirev, N. V.; Harmand J. C. e Glas, F. **Physical Review B**, v. 78, p. 235301, 2008.
- Dubrovskii, 2009
Dubrovskii, V. G.; Sibirev, N. V.; Cirlin, G. E.; Soshnikov, I. P.; Chen, W. H.; Larde, R.; Cadel, E.; Pareige, P.; Xu, T.; Grandidier, B.; Nys,

- J.P.; Stievenard, D.; Moewe, M.; Chuang L. C. e Chang-Hasnain, C. **Physical Review B**, v. 79, p. 205316, 2009.
- Ertekin, 2005 Ertekin, E.; Greaney, P.A.; Chrzan, D.C. e Sands, T.D. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p.114325, 2005.
- Farrow, 1995 Farrow, R. F. **Molecular beam epitaxy applications to key materials**, Nova Jersey – Estados Unidos da América, Editora Noyes, 1995.
- Friel, 1999 Friel, J. J. e Mott, R. B. **Energy-Dispersive Spectrometry from Then until Now: A Chronology of Innovation, Microscopy and Microanalysis**, v. 4, p. 559-566, 1999.
- Gao, 2007 Gao, P.X.; Song, J.; Liu, J.; Wang, Z.L.; **Advanced Materials**, v. 19, p. 67, 2007.
- Givargizov, 1973, p.89 Givargizov, E. I. e Chernov, A. A. **Soviet Physics -Crystallography**, v. 18, p. 89, 1973.
- Givargizov, 1973, p. 147 Givargizov, E. I. e Chernov, A. A. **Kristallografiya**, v. 18, p. 147, 1973.
- Givargizov, 1975 Givargizov, E.I. **Journal of Crystal Growth**, v. 31, p. 20, 1975.
- Goldstein, 1992 Goldstein, Joseph I. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**, 2ª edição, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Plenum Press, 1992.
- Greytak, 2004 Greytak A.B.; Lauhon, L.J.; Gudiksen, M.S. e Lieber, C.M. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 4176, 2004.
- Guo, 2002 Guo, Y.; Kao, C.K.; Li, H.E. e Chiang, K.S. **Nonlinearities in Optics, Optoelectronics and Fiber Communications Series: Springer Series in Photonics, Vol. 8**, Hardcover Co-publication with Chinese University Press, Hong Kong, 2002.
- Guo, 2007 Guo, S. and Wang E. **Analytica Chimica Acta**, v. 598, p. 181–192, 2007.
- Harmand, 2005 Harmand, J. C.; Patriarche, G.; Péré-Laperne, N.; Mérat- Combes, M. N.; Travers, L. e Glas, F. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 203101, 2005.
- Harmand, 2009 <http://www.lpn.cnrs.fr/en/ELPHYSE/EPINANO.php>
- Herman, 1996 Herman, M.A. e Sitter, H. **Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status**, v. 7, Berlim – Alemanha, 2ª edição, Springer, 1996.
- Hillier, 1944 Hillier, J. e Baker, R. F. **Journal of Applied. Physics**, v. 15, p. 663, 1944.
- Hirurma, 1995 Hiruma, K.; Yazawa, M.; Katsuyama, T.; Ogawa, K.; Haraguchi, K.; Koguchi, M. e Kakibayashi, H. **Journal of Applied Physics**, v. 77, p. 447, 1995.

- Hitchman, 2009 Hitchman, L. Michel e Jones, Anthony C. **Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications**, Cambridge, Reino Unido, The Royal Society of Chemistry, 2009.
- Huang, 2006 Huang, Y.; Bai, X. e Zhang, Y. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. L179, 2006.
- Huang, 2007 Huang, J.; Li, Q.; Sun, D.; Lu, Y.; Su, Y.; Yang, X.; Wang, H.; Wang, Y.; Shao, W.; He, N.; Hong, J. e Chen, C. **Nanotechnology**, v. 18, p. 105104, 2007.
- Huang, 2001, p. 1313 Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y.; Lauhon, L.J.; Kim, K.H. e Lieber, C.M. **Science**, v. 294, p. 1313, 2001.
- Huang, 2001, p. 1897 Huang, M.H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R. e Yang, P. **Science**, v. 292, p. 1897-1898, 2001.
- Jackson, 1999 Jackson, John David. **Classical Electrodynamics**, 3ª edição, Estados Unidos da América, John Wiley & Sons, 1999.
- John, 2007 Ayers, John E., **Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization**, Estados Unidos da América, Editora CRC Press, 2007.
- Johnson, 2002 Johnson, J.C.; Choi, H.J., Knutsen, K.P., Schaller, R.D., Yang, P. e Saykally, R.J. **Nature Materials**, v.1, p. 106-110, 2002.
- Joyce, 1995 Joyce, B.A.; Shitara, T.; Fahy, M.R.; Sato, K.; Neave, J.H.; Fawcett, P.N.; Kamiya, I. e Zhang X.M., **Materials Science and Engineering B**, v. 30, p. 87, 1995.
- Kashchiev, 2000 Kashchiev, D. **Nucleation: Basic Theory with Applications**, Oxford – Reino Unido, Butterworth Heinemann, 2000.
- Kaxiras, 1986 Kaxiras, E.; Bar-Yam, Y.; Joannopoulos, D.; Pandey, K.C. **Physical Review B**, v. 33, p. 4406, 1986.
- Kaxiras, 1987 Kaxiras, E.; Bar-Yam, Y.; Joannopoulos, D.; Pandey, K.C., **Physical Review B**, v. 35, p. 9636, 1987.
- Kim, 2006 Kim, Yong; Joyce, H.J.; Gao, Q.; Tan, H.H; Jagadish, C.; Paladugu, M.; Zou, J. e Suvorova, A.A. **Nano Letters**, v. 6, n. 4, p. 599, 2006.
- Kittel, 2004 Kittel, C. **Introduction to solid state physics**, Nova Iorque, EUA, Wiley, 8ª edição, 2004.
- Kukushkin, 1996 S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, **Progress in Surface Science**, v.. 51, n. 1, p. 1, 1996.
- Larsson, 2007 Larsson, M.W.; Wagner, J.B.; Wallin, M.; Hakansson, P.; Fröberg, L.E.; Samuelson, L. e Wallenberg, L.R. **Nanotechnology**, v. 18, p. 015504, 2007.
- Law, 2004 Law M.; Goldberger J. e Yang P. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, p. 83, 2004.
- Law, 2005 Law, M.; Greene, L.E., Johnson, J.C.; Saykally, R. e Yang, P. **Nature Materials**, v. 4, p. 455, 2005.

- Law, 2006 Law, M.; Kind, H.; Messer, B.; Kim, F.; Yang, P.; **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 2405, 2006.
- Lobo, 1998 Lobo, C. e Leon, R. **Journal of the Applied Physics**, v. 83, n. 8, p. 4168, 1998.
- Lund, 1995 Lund, M. W.; Williams, D. B.; Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; **Current trends in Si(Li) detector windows for light element analysis. In: X-ray Spectrometry in Electron Beam Instruments**, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Plenum, p. 21-31, 1995.
- Madhukar, 1983 Madhukar, A. **Surface Science**, v. 132, p. 344, 1983.
- Malachias, 2005 Souza, Ângelo Malachias de. **X-ray Study of Strain, Composition, Elastic energy and Atomic ordering in Ge islands on Si(001)**, Tese de Doutorado, Departamento de Física – ICEX – UFMG, Belo Horizonte-MG-Brasil, 2005.
- Manasevit, 1968 Manasevit, H. M. **Applied Physics Letters**, v. 12, p. 156, 1968.
- Manasevit, 1969 Manasevit, H. M. e Simpson, W. I., **Journal of The Electrochemical Society**, v. 116, p. 1725, 1969.
- Mariager, 2009 Mariager, S. O.; Lauridsen, S. L.; Dohn, A.; Bovet, N.; Sørensen, C. B.; Schlepütz, C. M.; Willmott, P. R. e Feidenhans, R., **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, p. 369-375, 2009.
- McAlpine, 2007 McAlpine, M. C.; Ahmad, H.; Wang D. e Heath, J. R. **Nature Materials**, v. 6, p. 379, 2007.
- Meulenkamp, 1998 Meulenkamp, E. A.; **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 29, p. 5566–5572, 1998.
- Meyer, 1998 Meyer, J.R.; Olafsen, L.J.; Aifer, E.H.; Bewley, W.W.; Felix, C.L.; Vurgaftman, I.; Yang, M.J.; Goldberg, L.; Zhang, D.; Lin, C.H.; Pei, S.S.; e Chow, D.H.; **IEE Proceedings Optoelectronics**, v. 145, p. 275, 1998.
- Mozume, 1992 Mozume, T. e Ohbu, I. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 31, p. 3277, 1992.
- Muller, 1996 Muller C.J.; Krans, J.M.; Todorov, T. e Reed M.A. **Physics Review B**, v. 53, p. 1022, 1996.
- Niquet, 2007 Niquet Y.M. **Physica E**, v. 37, p. 204–207, 2007.
- Nishinaga, 1996 Nishinaga, T.; Shen, X.Q.; Kishimoto, D. **Journal of Crystal Growth**, v. 163, p. 60, 1996.
- Nomura, 1994 Nomura, Y.; Morishita, Y.; Goto, S.; Katayama, Y. e Isua, T.; **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 9, p. 1123, 1994;
- Obretenov, 1989 Obretenov, W.; Kashchiev, D. e Bostanov, V. **Journal of Crystal Growth**, v. 96, p. 846, 1989.
- Ohtake, 2001 Ohtake, A.; Nakamura, J.; Komura, T.; Hanada, T.; Yao, T.; Kuramochi, H. e Ozeki, M.; **Physical Review B**, v. 64, p. 045318, 2001.

- Parker, 1985 Parker, E. H. C. **The technology and physics of molecular beam epitaxy**, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Plenum Press, 1985.
- Patolsky, 2007 Patolsky, F.; Timko, B.P., Zheng G. e Lieber, C.M. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 2, p.142-149, 2007.
- Patolsky, 2006, p. 51 Patolsky, F., Zheng, G. e Lieber, C. M. **Nanomedicine**, v. 1, p. 51-65, 2006.
- Patolsky, 2006, p. 1100 Patolsky, F.; Timko, B.P.; Yu, G.; Fang, Y.; Greytak A.B.; Zheng G. e Lieber, C.M. **Science**, v. 313, p. 1100-1104, 2006.
- Persson, 2002 Persson, M.P., Xu H.Q., **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 1309, 2002.
- Persson, 2004 Persson, A. I.; Larsson, M. W.; Stenström, S.; Ohlsson, B. J.; Samuelson, L.; Wallenberg, R. **Nature Materials**, v. 3, p. 677-681, 2004.
- Reichelt, 1988 Reichelt, K. **Vacuum**, v. 38, p. 1083, 1988.
- Reimer, 1997 Reimer, Ludwig. **Transmission Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis**, 4ª edição, Berlin, Heidelberg – Alemanha, Springer-Verlag, 1997.
- Reimer, 1998 Reimer, Ludwig. **Scanning Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis**, Springer Series in Optical Sciences, v. 45, 2ª edição, Berlin, Heidelberg – Alemanha, Springer-Verlag, 1998.
- Renaud, 1999 Renaud, G.; Barbier, A.; Robach, O. **Physical Review B**, v. 60, p. 5872, 1999.
- Sasaki, 1989, p.1 Sasaki, S. **Numerical Tables of Anomalous Scattering Factors Calculated by the Cromer and Liberman Method**, KEK Rep. 88-14, Nat. Lab. High Energy Physics, Tsukuba – Japão, 1989.
- Schmidbauer, 2004 Schmidbauer, Martin. **X-Ray Diffuse Scattering from Self-Organized Mesoscopic Semiconductor Structures**, Springer Tracts In Modern Physics, v. 199, Berlin – Alemanha, Springer-Verlag, (2004);
- Schubert, 2003 Schubert, E.F. **Light Emitting Diodes**, 1ª Edição, p. 206, Cambridge – Reino Unido, Cambridge University Press, 2003.
- Schüllli, 2003 Schüllli, Tobias Urs. **Anomalous X-ray Diffraction from Semiconductor Nanostructures**, Tese de Doutorado, Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler Universität Linz, Linz, Austria, 2003.
- Sears, 1955 Sears, G. W. **Acta Metallica**, v. 3, p. 367, 1955.
- Seifert, 2004 Seifert, W.; Borgström, M.; Deppert, K.; Dick, K.; Johansson, J.; Mårtensson, T.; Sköld, N.; Svensson, P.; Wacaser, B.; Samuelson, L.; Larsson, M. e Wallenberg, L. **Journal of Crystal Growth**, v. 272, p. 211, 2004.
- Shewmon, 1970 Shewmon, P. G. **Metallurgical Thermodynamics in Physical Metallurgy**, 2ª edição, Amsterdã – Holanda, R.W. Cahn, 1970.

- Shiramine, 2002 Shiramine, K.; Itoh, T.; Muto, S. e Sato, S. **Journal of Crystal Growth**, v. 242, p. 332, 2002.
- Sztucki, 2004 Sztucki, Michel. **The use of Synchrotron Radiation to study Overgrowth Phenomena in InAs/GaAs Nanostructures**, Tese de doutorado, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, Munique – Alemanha, 2004.
- Takebe, 1997 Takebe, T.; Fujii, M.; Yamamoto, T.; Fujita, K. e Watanabe, T. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 7273, 1997.
- Talin, 2006 Talin, AA.; Hunter, LL.; Léonard, F. e Rokad B. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 153102, 2006.
- Tersoff, 1997 Tersoff, J.; Johnson M. D. e Orr, B. G. **Physical Review Letters**, v. 78, p. 282, 1997.
- Thelander, 2005 Thelander, C.; Nilsson, H.A.; Jensen, L.E.; Samuelson, L. **Nano Letters**, v. 5, p. 635, 2005.
- Thornton, 1998 Thornton, J. M. C.; Woolf, D. A. e Weightman, P. **Applied Surface Science**, v. 123/124, p.115-119, 1998.
- Tsang, 1984 Tsang, W.T. **Applied Physics Letters**, v. 45, p. 1234, 1984.
- Tsao, 1992 Tsao, Jeffrey Y. **Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy**, San Diego-CA, Estados Unidos da América, Academic Press Inc., 1993.
- Vegard, 1921 Vegard, L.; **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, v. 5, p. 17, 1921.
- Venkatasubramanian, 2001 Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts T. e O'Quinn, B. **Nature**, v. 413, p. 597, 2001.
- Vineyard, 1982 Vineyard, G. H. **Physical Review B**, v. 26, p. 4146, 1982.
- Wagner, 1964 Wagner, R.S. e Ellis, W.C., **Applied Physics Letters**, v. 4, p. 89, 1964.
- Wang, 2006 Wang, X.; Zhou, J.; Song, J.; Liu, J.; Xu, N. e Wang, Z.L. **Nano Letters**, v. 6, p. 2768, 2006.
- Warren, 1969 Warren, B. E. **X-Ray Diffraction**, Dover Publication Inc. New York, 1969.
- Wen, 2004 Wen, H. Wang, M.Zh.; Shultz, J.L.; Liang, B.L.; Salamo, G.J. **Physical Review B**, v. 70, p.205307, 2004.
- Williams-Carter, 1997 Williams, David B. e Carter, C. Barry **Transmission electron microscopy**, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Plenum Press, 1997.
- Zepeda-Ruiz, 1999 Zepeda-Ruiz, L.A.; Nosh, B.Z.; Pelzel, R.I.; Weinberg, W.H. **Surface Science**, v. 441, p. L911, 1999.
- Zervos 2004 Zervos M. e Feiner, L.F. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 1, p. 281-291, 2004.
- Zhaoyu, 2007 Wang, Z.; Hu, J.; Suryavanshi, A.P.; Yum, K. e Yu, M.F. **Nano Letters**, v. 7, n. 10, p. 2966-2969, 2007.

Zhou, 2006

Zhou, J.; Shi Lao, C.; Gao, P.; Mai, W.; Hughes, W.L.; Deng, S.Z.; Sheng Xu, N. e Wang, Z.L.; **Solid State Communications**, v. 139, p. 222–226, 2006.

Zinke-Allmang, 1992

Zinke-Allmang, M.; Feldman L. C. e Grabow M. H. **Clustering Surface – Surface Science Report**, v. 16, n. 8, p. 379-463, 1992.