

Nestor Cifuentes Taborda

***Crescimento e caracterização de nanofios auto-sustentados de ligas ternárias
de InGaAs***

Belo Horizonte

2012

Nestor Cifuentes Taborda

Crescimento e caracterização de nanofios auto-sustentados de ligas ternárias de InGaAs

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em física.

Orientador: Prof. Dr Juan Carlos González Pérez

Coorientador: Prof. Dr Marcus Vinicius Baeta Moreira

Área de concentração: Física

Belo Horizonte

2012

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.

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

Às secretárias da Pós-Graduação Marluce e Ieda.

Ao Centro de Microscopia da UFMG.

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

RESUMO

Nanofios de ligas ternárias de Arseneto de Gálio e Índio ($In_xGa_{1-x}As$) são excelentes candidatas para as aplicações tecnológicas em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, mas existem poucos estudos experimentais sobre seu crescimento que permitam obter um controle e conhecimento significativo das suas propriedades óticas e elétricas. Este trabalho apresenta os resultados experimentais e teóricos obtidos de estudos do crescimento de nanoestruturas unidimensionais auto-sustentadas (nanofios) de ligas ternárias de $In_xGa_{1-x}As$ com frações molares de $InAs$ de $x = 0,05$; $x = 0,1$; $x = 0,15$; $x = 0,2$.

Os nanofios foram crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE – “Molecular Beam Epitaxy”) sobre substratos de $GaAs(111)B$ e $InAs(111)B$ utilizando nano partículas coloidais de ouro (Au) como catalisadores. Quatro series de amostras de nanofios das ligas ternárias de $In_xGa_{1-x}As$ com diferentes frações molares de $InAs$ foram crescidas e caracterizadas neste trabalho.

A morfologia, composição química e estrutura cristalina dos nanofios foram caracterizadas utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e espectroscopia Raman. Utilizando SEM foi possível analisar a dependência da taxa de crescimento dos nanofios com as variações do seu diâmetro, e com isso, compreender os mecanismos de crescimento dos nanofios. As medidas de espectroscopia Raman permitiram analisar a composição química de cada uma das amostras, assim como deformações na estrutura cristalina dos nanofios. As comparações das composições químicas das diferentes amostras dos nanofios crescidos em diferentes substratos e filmes finos crescidos nas mesmas condições permitiram afundar no conhecimento dos mecanismos de crescimento.

ABSTRACT

Nanowires of ternary alloys Gallium Arsenide and Indium $In_xGa_{1-x}As$, are excellent candidates for technological applications in electronic and optoelectronic devices, but there are few experimental studies on growth that achieve a significant knowledge and control of their optical and electrical properties. This thesis presents the results obtained from experimental and theoretical studies of the growth of self-sustained one-dimensional nanostructures (nanowires) of the ternary alloys, $In_xGa_{1-x}As$, with $InAs$ mole fractions of $x = 0,05$; $x = 0,1$; $x = 0,15$; $x = 0,2$.

The nanowires were grown by the technique of Molecular Beam Epitaxy (MBE) on the GaAs substrate (111) B and $InAs$ (111)B using colloidal gold (Au) nanoparticles as catalysts. Four series of samples of nanowires of ternary alloys $In_xGa_{1-x}As$ with different molar fractions of $InAs$ were grown and characterized in this work.

The morphology, chemical composition and crystal structure of the nanowires were characterized using the techniques of scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Using SEM it was possible to analyze the dependence of the rate of growth of the nanowires with the variations of its diameter, and thus, understanding the mechanisms of growth of nanowires. The Raman spectroscopy measurements allow to analyze the chemical composition of each of the samples as well as deformations in the crystalline structure of the nanowires. Comparisons of the chemical compositions of different samples of the nanowires grown on different substrates and thin films, grown under the same conditions, allowed sinking into the knowledge of the mechanisms of growth.

ÍNDICE

CAPITULO 1	1
Propriedades e aplicações de nanofios	1
1.1 Síntese de Nanofios	2
1.2 Nanofios de ligas binárias e ternárias	3
CAPITULO 2	8
Mecanismos de crescimento	8
2.1 Crescimento de nanofios no modelo VLS Clássico	12
2.2 Modelo de crescimento induzido por difusão	13
2.3 Modelo de crescimento ativado por difusão e o efeito Gibbs-Thomson	18
CAPITULO 3	24
Caracterização de nanofios por espectroscopia Raman	24
3.1 Efeito da tensão na posição dos modos fônicos	32
3.2 Espectroscopia Raman sobre substratos de ligas ternárias de $In_xGa_{1-x}As$	33
3.3 Deformações na liga ternária de $In_xGa_{1-x}As$	34
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	41
4.1 Crescimento de nanofios auto sustentados de $In_xGa_{1-x}As$	41
4.2 Morfologia	42
4.3 Espectroscopia Raman sobre nanofios de $In_xGa_{1-x}As$	49
CONCLUSÕES	54
APENDICE A Solução da equação de difusão sem o efeito Gibbs-Thomson	56
APENDICE B Solução da equação de difusão com o efeito Gibbs-Thomson	61
APENDICE C Teoria macroscópica do espalhamento Raman	64

BIBLIOGRAFIA DO CAPITULO 1	71
BIBLIOGRAFIA DO CAPITULO 2	72
BIBLIOGRAFIA DO CAPITULO 3	74

Capítulo 1

PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE NANOFIOS

A integração de semicondutores óticamente ativos das colunas *III – V* da tabela periódica com materiais da coluna *IV* (Silício e Germânio) é fundamental para o desenvolvimento de sistemas que misturam boas propriedades eletrônicas e ópticas [1] em um único dispositivo. As tecnologias convencionais de crescimento de camadas finas apresentam grandes dificuldades para a produção de heteroestruturas *III-V-IV* devido à incompatibilidade entre os parâmetros de rede na interface da heteroestrutura, o que acarreta uma diminuição da qualidade ótica e eletrônica dos dispositivos. O crescimento de nanofios foi uma solução a este problema, já que essas nanoestruturas apresentam um mecanismo natural de relaxar as deformações mecânicas na interfase devido a sua alta relação área/volume, tornando possível o crescimento de nanofios semicondutores livres de deformações mecânicas e a fabricação de dispositivos de alto desempenho.

Existem diferentes abordagens para sintetizar estas nanoestruturas que são comumente reunidos em duas [7] categorias distintas: *Top-Down* e *Bottom-Up*. O *Top-Down* é um método onde o material é física ou quimicamente removido de um material massivo até atingir as dimensões nanométricas. A fabricação de nanofios pelo paradigma *Top-Down* utiliza as técnicas de nanolitografia para extrair o excesso do material de uma estrutura epitaxial plana. Esse método tem a desvantagem de produzir nanoestruturas com uma dimensionalidade (acima de 20nm) não suficientemente baixa para que os efeitos de confinamento quântico se manifestem, além disso, as nanoestruturas podem sofrer de defeitos superficiais que deterioram suas propriedades elétricas e óticas. O *Bottom-up* é um método que torna possível construir nanoestruturas e nano heteroestruturas pela montagem de átomo por átomo (molécula por molécula) até as dimensões desejadas (podendo ser menores do que 10nm). Este paradigma também permite mudar a composição química e concentração de portadores de carga ao longo do eixo vertical do nanofio ou na sua direção radial, o que é difícil conseguir no paradigma *Top-Down*.

Existem diversas definições de nanoestruturas. Neste trabalho vamos considerar que um nanofio semicondutor é uma nanoestrutura que possui sua dimensão radial na faixa do comprimento de onda dos elétrons e fótons que podem se propagar ao longo do material (escala de dezenas a centenas de nanômetros, tipicamente $20 – 200\text{nm}$) e a sua dimensão axial em uma escala maior (micrométrica). Nele espera-se a manifestação de uma variedade

de efeitos derivados do confinamento quântico como, por exemplo, singularidades na densidade de estados, estados moleculares estendidos ao longo de grandes distâncias, alta eficiência da luminescência. Também podemos esperar modificações das propriedades óticas com efeitos de polarização, efeitos dielétricos e efeitos de confinamento ótico. Estas propriedades fazem dos nanofios bons candidatos para construir novos dispositivos óticos e eletrônicos. A alta razão superfície/volume também permite explorar o papel dos estados superficiais nas propriedades de transporte dos portadores de carga e na sua excitação e recombinação ótica. Os nanofios são elementos de construção ideais na escala nanométrica porque podem ser sintetizados em formas monocristalinas com alto grau de controle dos seus principais parâmetros de rede como a composição química, o diâmetro, o comprimento e a sua dopagem, abrindo a possibilidade de uma ampla faixa de dispositivos e estratégias de integração.

Os nanofios de ligas semicondutoras binárias e ternárias das colunas *III – V* da tabela periódica (*InAs, GaAs, InP, ..*) são amplamente usados porque possuem um *gap* de energia direto que permite uma alta eficiência na recombinação radiativa de elétrons e buracos excitados. Eles podem ser usados como conectores ou como dispositivos elementares em futuras arquiteturas de nanosistemas funcionais, por exemplo, nanofios semicondutores foram utilizados em dispositivos como diodos *p – n*, FETs, circuitos computacionais e portas lógicas, diodos emissores de luz, lasers e células solares. Adicionalmente, pode-se configurar os nanofios em formas impossíveis na eletrônica convencional, o que abre a porta para dispositivos com novas funções e a sistemas com aplicações não esperadas.

Seção 1.1

Síntese de Nanofios

A fabricação de fíos microscópicos pelo método *Bottom-up* foi demonstrada pelos pesquisadores Wagner e Ellis no ano de 1964 [13] e o seu mecanismo de crescimento foi chamado de Vapor-Líquido-Sólido (VLS) porque envolve um precursor na fase vapor, uma liga líquida precursora (semente) e a formação de um cristal quase unidimensional na fase sólida. Esta técnica foi usada para a fabricação de nanofios reduzindo o tamanho da semente à uma escala nanométrica. Para isso, usamos uma nanopartícula de Au (ouro) como catalisador do crescimento, que reage quimicamente na fase líquida, com o material precursor [2] inicialmente na fase vapor. O fluxo contínuo do material precursor que atinge a superfície da nanogota consegue supersaturá-la de modo que o excesso do material precipita-se [5] na forma de um nanofio sólido na interfase líquido-sólido com o substrato. O material precursor pode chegar até à superfície da nanogota diretamente da fase vapor ou por difusão ao longo da

superfície do substrato e das paredes do nanofio. O processo de difusão superficial pode se entender termodinamicamente considerando que os adátomos (átomos adsorvidos que se movimentam na superfície do substrato) difundem até a superfície da nanogota devido ao seu menor potencial químico em relação ao potencial químico na superfície do substrato e do nanofio.

A primeira análise realizada sobre os resultados experimentais do crescimento dos nanofios pela técnica de deposição química na fase vapor (*CVD*) mostrou um aumento da taxa de crescimento com o aumento do raio dos nanofios e foi corretamente explicada pelo modelo Chernov-Givargizov. O modelo deixou claro que o crescimento é ativado principalmente pela absorção do material precursor na superfície da nanogota de ouro. Uma vez que os avanços na tecnologia e os equipamentos foram melhorando, foi possível sintetizar os nanofios pela técnica de *MBE* com resultados experimentais bastante diferentes daqueles obtidos inicialmente. Estes novos resultados foram corretamente explicados pelo modelo proposto por Dubrovskii. Verificou-se que a taxa de crescimento é o resultado da competição entre dois efeitos importantes, o primeiro corresponde ao efeito da variação do potencial químico na nanogota com a curvatura da superfície, que é comumente conhecido como o efeito Gibbs-Thomson (GT). O segundo efeito é a difusão dos adátomos através do substrato e as paredes do nanofio até a superfície da nanogota.

Nanofios já foram crescidos pelo mecanismo VLS utilizando diferentes combinações dos materiais *III – V* sobre vários substratos (*Si*, *GaAs*,...) usando diferentes técnicas epitaxiais de crescimento como epitaxia na fase vapor (*VPE*) utilizando precursores metal-orgânicos (MOVPE), epitaxia por feixes químicos (*CBE*), epitaxia por feixes moleculares (*MBE*), etc. Na década anterior o avanço no crescimento de nanofios foi exponencial, permitindo construir nanodispositivos eficientes como diodos emissores de luz e dispositivos com alta mobilidade eletrônica, diodos laser e células fotovoltaicas.

Seção 1.2

Nanofios de Ligas binárias e ternárias

Nanofios de *GaAs* e *InAs* são nanoestruturas promissoras [3] para aplicações optoeletrônicas pelas suas boas propriedades óticas e elétricas pelo fato de ter um *gap* de energia direto e alta mobilidade eletrônica. Resultados experimentais permitiram estabelecer que a taxa de crescimento radial dos nanofios de *GaAs* aumenta monotonicamente com a temperatura do crescimento com uma energia de ativação $E_A = 0,99eV$, onde os nanofios foram crescidos

pela técnica *MOCVD*, usando nano partículas de ouro para dirigir o crescimento. Esta energia de ativação foi achada em anteriores crescimentos de camadas finas a baixas temperaturas limitadas por processos cinéticos na interface do substrato, ou seja, por reações ativadas termicamente, permitindo então concluir que o crescimento radial é principalmente limitado por processos cinéticos na interface. Nanofios de *GaAs* e *InAs* foram crescidos sobre substratos semi-isolantes de *GaAs(111)B* e *InAs(111)B*, respectivamente. Os nanofios apresentam uma evidente forma cônica a temperaturas de crescimento altas, como se pode apreciar na figura 1.1.

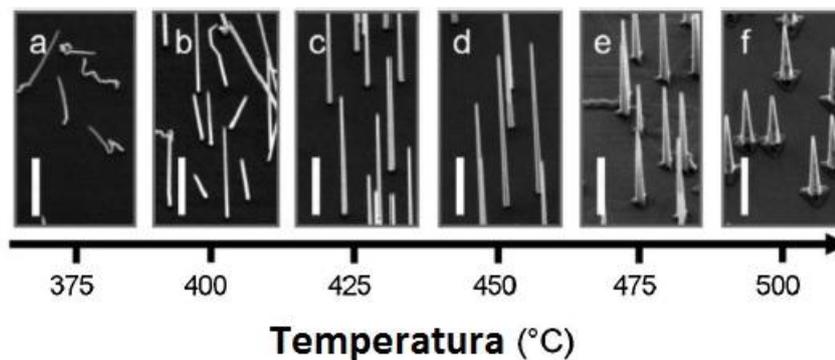


Figura 1.1: Fotos de SEM de nanofios de *GaAs* crescidos a temperaturas diferentes [3] na faixa 375 – 500^oC. A escala da barra vertical é de 1 μ m.

Os resultados mostrados na figura 1.1 também permitem concluir que a baixas temperaturas os nanofios crescem tortos, sem uma direção de crescimento específica. Este fato foi explicado assumindo que o crescimento é determinado principalmente por processos de solubilidade na nanopartícula. O crescimento do nanofio é conduzido pela liga binária em estado líquido entre o material precursor e a semente, onde para o nosso caso a liga é constituída principalmente pelos átomos de gálio e de ouro; devido à desprezível solubilidade dos átomos de arsênio em ouro. A baixa temperatura (inferior ao ponto triplo da liga) a nanogota não atinge o estado líquido, e por tanto, o nanofio cresce disforme como pode ser visto na figura 1.1. À temperatura de 375 °C, o crescimento axial do nanofio mostra um comportamento complexo. Na faixa de temperaturas de 375 – 450^oC o seu crescimento axial aumenta com a temperatura, com uma energia de ativação de $E_A = 0,39eV$, o que poderia atribuir uma função catalítica à nanogota devido à diminuição da energia de ativação no crescimento axial dos nanofios; porém existem resultados experimentais que mostram o contrário e atribuem a nanogota a função de facilitar o transporte de material à interface de crescimento. Acima de 450^oC ocorre uma diminuição do crescimento axial que nos permite concluir que existe uma competição entre o crescimento axial, o crescimento radial e o substrato pelos adátomos de *Ga* adsorvidos na superfície do substrato. Estes resultados

revelam que o crescimento axial, em altas temperaturas de crescimento, é limitado pelo fluxo de material de *Ga* (crescimento limitado por difusão de massa).

Publicações recentes mostraram que a estrutura cristalina de nanofios de *InAs* pode ser controlada através do diâmetro e temperatura de crescimento. Foi mostrado que existe uma transição da estrutura Blenda de Zinco para Wurtzita conforme o raio do nanofio diminui. A figura 1.2 nos mostra nanofios de *InAs* crescidos com uma temperatura de 420°C com diferentes valores de diâmetro, onde pode ser visto o estabelecimento de uma estrutura WZ nos nanofios com menor raio.

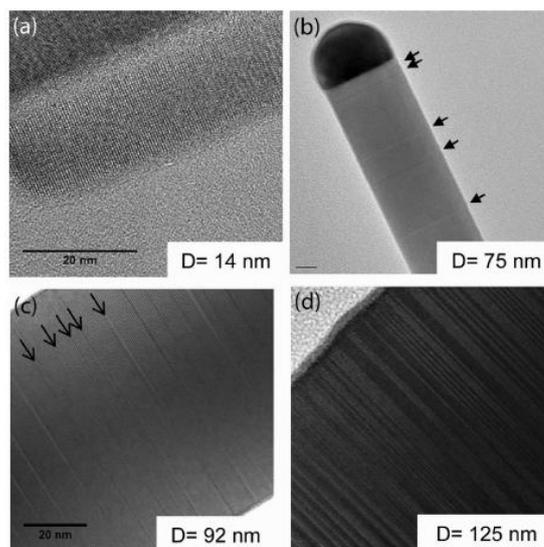


Figura 1.2: Imagens de HRTEM de nanofios de *InAs* com diâmetros diferentes (Mostrados no canto inferior direito da figura) crescidos a uma temperatura de 420°C . A presença da estrutura cristalina Wurtzita, regiões limitadas pelas zetas na figura, ao longo da direção axial do nanofio diminui conforme o seu radio aumenta (a) 100 % (b) 97 % (c) 86 % (d) 15 % .

Nanofios de *InAs* têm alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente o que faz deles interessantes para aplicações em dispositivos eletrônicos de alta velocidade e alta frequência. Eles também possuem o nível de Fermi fixo na banda de condução o que permite construção de contatos ôhmicos de baixa resistência. O crescimento de nanofios de *InAs* tem um comportamento similar ao crescimento de nanofios de *GaAs* exceto pela forte influência da densidade de nanofios na taxa de crescimento. Com uma alta temperatura de crescimento, o comprimento de difusão dos adátomos de *In* é maior que o comprimento de difusão dos adátomos de *Ga*, portanto, um aumento na densidade dos nanofios no substrato irá trazer uma competição maior pelo material adsorvido na superfície, diminuindo a taxa de crescimento axial média dos nanofios nas regiões com alta densidade superficial de nanofios. A baixas

temperaturas o comprimento de difusão é pequeno e a taxa de crescimento axial terá uma forte atenuação, tanto em regiões de baixa quanto em regiões de alta densidade.

Ligas ternárias de $In_xGa_{1-x}As$ são importantes para dispositivos eletrônicos de alta potência e frequência devido a sua mobilidade eletrônica superior com relação ao Silício e o $GaAs$. As propriedades eletrônicas e óticas dos materiais semicondutores dependem da energia do seu *gap* e de sua natureza, ou seja, se é direto ou indireto onde o *gap* de energia corresponde a uma faixa de energia proibida dos estados eletrônicos do material semicondutor. Dentro de estrutura eletrônica o *gap* de energia corresponde a diferença em energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, ou seja, é a energia necessária para liberar um elétron da sua orbita de valência ao redor do núcleo e se transformar em um portador de carga com liberdade de se movimentar através do material, assim o *gap* de energia é uma grandeza que determina a condutividade do material puro. Substâncias com um *gap* de energia grande são consideradas isolantes, materiais com *gap* de energia pequeno correspondem aos semicondutores e aqueles materiais com um *gap* de energia muito pequeno ou desprezível são considerados condutores. O *gap* de energia das ligas binárias está na faixa de $0,33eV$ ($InAs$) a $1,42eV$ ($GaAs$) e o *gap* [4] de energia, E_g , da liga de $In_xGa_{1-x}As$ pode ser controlado em uma ampla faixa de energias mudando a fração molar (x) de $InAs$ na liga.

Apesar da importância dos nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ existe pouca literatura acerca do crescimento e desenvolvimento de nanodispositivos baseados nestas nanoestruturas. Vários resultados experimentais permitem concluir que os átomos de In e Ga diferem significativamente nas suas propriedades, como solubilidade na fase líquida da nanogota, difusão superficial e eficiência de incorporação. Existe uma grande dificuldade de controlar a composição e uniformidade ao longo do nanofio de ligas ternárias e este fato dificulta sua aplicação em dispositivos em grande escala. Pesquisas foram realizadas em nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos a temperaturas de $450^{\circ}C$. Nanofios com uma alta composição química de In mostraram uma dependência significativa da taxa de crescimento com a densidade de nanofios sobre o substrato. Esta dependência é uma evidencia da competição dos nanofios muito próximos pelo material que é adsorvido na superfície do substrato de $GaAs(111)B$. O grau de dependência com a densidade está relacionado com o comprimento de difusão λ sobre a superfície do substrato $(111)B$, ou seja, quando o comprimento de difusão é grande, existe uma contribuição significativa da difusão dos adátomos ao crescimento axial, como pode ser visto na parte superior da figura 1.3. Porém quando o comprimento de difusão é menor, a contribuição ao crescimento axial está limitada para o caso de nanofios muito próximos entre si, portanto, quando a temperatura é pequena o comprimento de difusão dos adátomos é menor e a sua influência na taxa de crescimento é desprezível. Para uma temperatura do substrato maior, o comprimento de difusão é maior, significando uma maior influência na taxa do crescimento axial do nanofio.

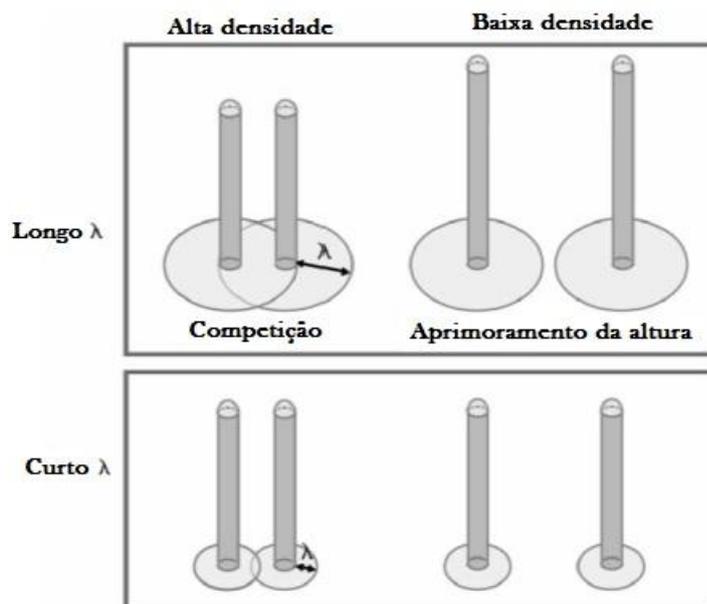


Figura 1.3: Ilustração da competição entre nanofios pelo material adsorvido na superfície do substrato.

Medidas de fotoluminescência permitiram comprovar que existe uma mudança na emissão ótica dos nanofios para a região vermelha do espectro eletromagnético quando comparamos as regiões com altas densidades de nanofios às de baixa densidade, devido ao maior grau de incorporação de *In* nos nanofios nas regiões de baixa densidade. Medidas de EDS mostraram que existe uma distribuição não uniforme de *In* ao longo dos nanofios: a concentração na sua base chega a ser três vezes maior do que a concentração de *In* no extremo do nanofio.

Capítulo 2

MECANISMOS DE CRESCIMENTO

O crescimento epitaxial auto-sustentado faz referência ao crescimento ordenado de um cristal sobre um substrato cristalino assistido pela ação mediadora de uma partícula semente na interfase cuja estrutura cristalina e a orientação do material produzido é influenciada pelas propriedades da semente e do substrato.

Iremos ilustrar os mecanismos de crescimento de nanofios auto-sustentados utilizando o exemplo de nanofios de *Si*. Porém, no caso de nanofios de materiais binários é possível utilizar os mesmos modelos físicos considerando um pseudo-diagrama de fases *binário* – *Au* no lugar do diagrama de fases do sistema *Si-Au*.

A formação de nanofios de *Si*, descrita pelo mecanismo VLS, é obtida basicamente em três etapas: (a) Eliminação de rugosidades na superfície através da deposição de uma camada de material semicondutor sobre o substrato (b) ativação do substrato para o crescimento através da deposição de nanopartículas sementes ao longo da superfície e (c) aquecimento do substrato até uma temperatura maior que a temperatura eutética de fusão estabelecida pelo diagrama de fases da liga binária *Si-Au* (Figura 2.1). Ainda que a função da nanogota no crescimento seja um tema de debate aberto podemos dizer em termos gerais que a nanopartícula inibe a taxa de crescimento na direção radial e favorece a taxa de crescimento na direção axial, sendo uma nanopartícula ideal aquela que possui a característica de não se incorporar ao longo do fio. O *Au* foi amplamente usado no crescimento de nanofios de *Si* apesar de existir uma probabilidade (baixa) de difusão ao longo das paredes e de se incorporar no nanofio trazendo como resultado a formação de níveis profundos de impurezas no *gap* de energia e destruindo suas propriedades eletrônicas. Em alguns nanofios o *Au* pode se incorporar a baixas concentrações, ainda sem afetar suas propriedades eletrônicas. De acordo com o diagrama de fase *Si – Au*, para temperaturas abaixo do ponto eutético, *Au* e *Si* encontram-se na fase sólida e podem se misturar com concentrações de *Si* na faixa de 0-100%.

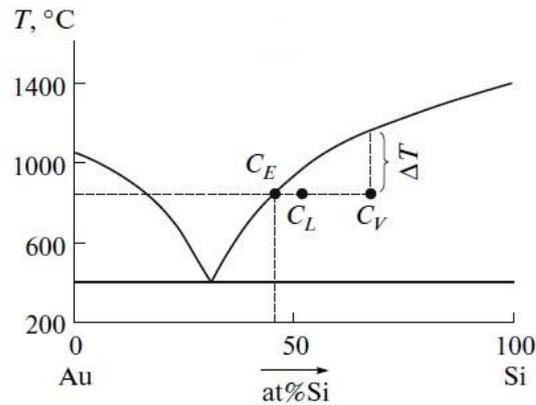


Figura 2.1: Diagrama de fase simplificado de uma solução Si-Au. C_E é a concentração de Si no equilíbrio da gota catalisadora e o substrato, C_L é a concentração de Si fora do equilíbrio, C_V é a concentração de equilíbrio com material precursor na fase vapor.

O aquecimento do substrato até uma temperatura (T) superior ao ponto eutético traz como consequência a formação de uma solução líquida homogênea em equilíbrio com o substrato a uma concentração de Silício $C_E(T)$ fornecida pelo seu respectivo diagrama de fase. Quando a temperatura de crescimento desejada é atingida o sistema *Au-Si* atinge um estado fora do equilíbrio pelo fluxo de material através da interface líquido-vapor, como resultado da difusão dos adátomos de *Si* que colidem diretamente com a superfície da nanogota na parede do nanofio e no substrato, levando a uma variação na concentração, de $C_E(T)$ para $C_L(T)$, de *Si* na solução líquida. O estabelecimento de um nível de supersaturação constante, C_V , produzido pelo fluxo contínuo de material através da superfície traz como resultado a cristalização do material semiconductor na interface líquido-sólido. Processos de nucleação bidimensional de ilhas cristalinas na interface estabelecem o crescimento de uma coluna cristalina, a uma taxa específica V_L , com um raio aproximadamente igual ao raio da nanogota; A nanogota é transferida para cima com uma velocidade igual à taxa de crescimento.

O potencial químico é definido como a derivada da energia livre de Gibbs com respeito ao número de partículas no sistema a pressão e temperatura constantes $\mu = (\partial G / \partial n)_{PT}$, ou seja, o trabalho necessário para adicionar um átomo a uma fase específica. Quando dois materiais, em fases diferentes, estão no equilíbrio eles possuem o mesmo potencial químico e não existe uma troca de massa através da sua interface. O crescimento cristalino é produzido como um resultado da precipitação do material à fase cristalina dentro da nanogota até a interface com o substrato; a precipitação é um processo natural que acontece dentro da nanogota a fim de manter a supersaturação constante pelo fato de existir um fluxo contínuo de material precursor através da interface líquido-vapor, cuja causa principal pode-se entender como a tendência natural dos sistemas por se manter em uma configuração de mínima energia. Para o nosso caso a diferença de energia corresponde justamente à diferença de potencial químico entre o

material precursor na fase vapor e a nanogota na fase líquida. A força propulsora do crescimento epitaxial é a supersaturação $\xi = \exp\left(\frac{\Delta\mu_{LW}}{k_B T}\right) - 1$ onde $\Delta\mu_{LW} = \mu_L - \mu_W$ é a diferença entre o potencial químico da solução líquida μ_L e o potencial químico do nanofio μ_W , da mesma forma, a força termodinâmica propulsora do crescimento na interfase sólido-vapor é a supersaturação do meio gasoso $\Phi = \exp\left(\frac{\Delta\mu_{VS}}{k_B T}\right) - 1$ onde $\Delta\mu_{VS} = \mu_V - \mu_S$ é a diferença entre o potencial químico do material precursor na fase vapor μ_V e o potencial químico do substrato μ_S .

Existem vários efeitos dimensionais que influenciam apreciavelmente a taxa de crescimento, a morfologia e a estrutura cristalina:

- O efeito-Gibbs Thomson consiste na modificação do potencial químico na nanogota e no nanofio pela curvatura superficial, ou seja, $\mu_L = \mu_L^\infty + \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L}{R_{gota}}$, $\mu_W = \mu_W^\infty + \frac{2\gamma_{WW}\Omega_L}{R}$ onde μ_L^∞ corresponde ao potencial químico da fase líquida com uma interfase infinitamente plana, μ_W^∞ é o potencial químico da fase cristalina massiva do nanofio, Ω_L e Ω_W são volumes elementais na fase líquida da nanogota e cristalina do nanofio, γ_{LV} e γ_{WW} são energias superficiais da nanogota e do nanofio.
- Em condições de supersaturação constante a taxa de crescimento vertical depende da taxa de nucleação $I(\xi)$, taxa de crescimento lateral $v(\xi)$ e o raio R . O parâmetro $\alpha_K = \pi R^3 I/v$, que determina o modo de crescimento, é a razão entre dois tempos característicos: (a) O tempo que um átomo precisa para formar uma camada, $t_1 = R/v$ e (b) O tempo entre dos processos de nucleação na interface nanogota–nanofio, $t_2 = 1/\pi R^2 I$. No caso de uma interfase com área pequena (R pequeno) o parâmetro α_K é pequeno ($\alpha_K \ll 1$), então dizemos que o modo de crescimento é monocêntrico onde um núcleo sô aparece em cada camada que faz parte da coluna que constitui o nanofio, por tanto, a taxa de crescimento vertical, $V_{mono} = h\pi R^2 I$, é independente da taxa de crescimento lateral, $v(\xi)$. No caso contrario $\alpha_K \gg 1$ e o modo de crescimento é policêntrico, onde uma camada pode ser feita por muitos núcleos, logo a taxa de crescimento vertical, $V_{poli} = h(\pi I v^2)^{1/3}$, é independente do raio, R .

O modelo de Kaschiev propõe uma expressão geral para o crescimento vertical do nanofio pela nucleação na interfase que inclui os dois casos acima citados:

$$V_{nuclea} = \frac{h\pi R^2 I}{1 + (\sqrt{3}\pi R^3 I/v)^{2/3}} \quad (2.1)$$

É claro, da expressão anterior, que a contribuição V_{nuclea} para a taxa de crescimento aumenta significativamente conforme o raio do nanofio aumenta. A taxa de crescimento lateral $v(\xi)$ e a taxa de nucleação $I(\xi)$ possuem uma dependência com o

raio governada pelo efeito Gibbs-Thomson. A partir da teoria de nucleação de crescimento cristalino de uma solução líquida supersaturada as expressões mais simples da taxa de nucleação e crescimento lateral podem ser escritas da seguinte maneira:

$$I(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma t_G} (\xi + 1) \sqrt{\Delta\mu} \exp\left(-\frac{a}{\Delta\mu}\right) \quad (2.2)$$

$$v = \frac{\sqrt{\sigma}}{t_G} \xi$$

O termo $t_G = \frac{t_l}{c_{eq}\Omega_l}$ é o tempo característico de crescimento lateral de ilhas, t_l é o tempo característico de difusão através do líquido, a é um parâmetro que depende da energia de interfase líquido-sólido por unidade de comprimento ε_{LS} e T é a temperatura de crescimento.

$$a = \pi\sigma \left(\frac{\varepsilon_{LS}}{K_B T}\right)^2 \quad (2.3)$$

- No caso anterior de nucleação no centro da interfase líquido-sólido a energia superficial de um núcleo é dada pela expressão $\Gamma = \gamma_{SL}$, e no caso de nucleação na interfase das três fases, sólido, líquido e vapor, que corresponde ao perímetro da interfase nanogota-nanofio, como pode ser visto na figura 2.2, temos que a energia superficial está dada pela expressão $\Gamma = (1 - x)\gamma_{SL} + x(\gamma_{WV} - \gamma_{LV} \sin \beta)$

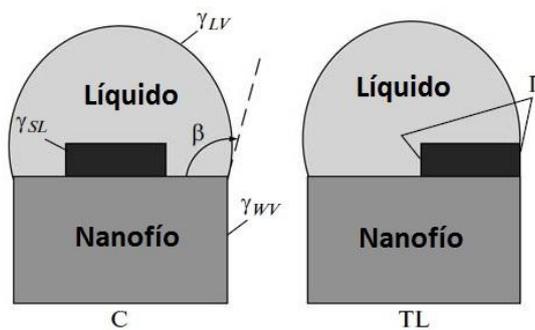


Figura 2.2: Nucleação (C) no centro da interfase e na linha trifásica (TL), com suas respectivas energias superficiais.

O fator x é a fração de núcleos na interfase TL (linha trifásica) e β é o ângulo de contato da nanogota. Este efeito é significativo em nanofios com raios muito pequenos e é desprezível em diâmetros da ordem micrométrica.

Seção 2.1

Crescimento de nanofios no modelo VLS clássico.

Foi mostrado na seção anterior que o fato de se ter uma temperatura de crescimento acima do ponto eutético induz a formação de uma solução *Si-Au* na fase líquida, em equilíbrio, controlado pelo seu diagrama de fases, fato que leva a nomear o processo de mecanismo de crescimento VLS pelo estabelecimento de três fases Vapor-Líquido-Sólido na formação de nanofios. No mecanismo VLS o crescimento de nanofios unidirecionais pode ser interpretado pela diferença que existe entre os coeficientes de aderência dos átomos precursores sobre as superfícies líquidas e sólidas, por exemplo, uma superfície líquida ideal é aquela que captura todas as moléculas incidentes na sua superfície enquanto uma superfície sólida evapora quase todos os átomos que incidem na sua superfície, em condições de altas temperaturas. As temperaturas de crescimento nos fios microscópicos de *Si* inicialmente obtidos por Wagner e Ellis no ano 1964 [13] estão na faixa de 900 – 950°C, fato que reduz significativamente o comprimento de difusão dos adátamos pelo substrato, ou seja, há uma rápida re-evaporação dos átomos que colidem diretamente sobre este. Tais condições experimentais permitem deduzir claramente que o crescimento é ativado pela incidência direta dos átomos sobre a superfície da nanogota.

Historicamente o primeiro modelo teórico do crescimento que conseguiu ajustar os dados experimentais obtidos na técnica CVD de nanofios de Si foi feito por Givargizov e Chernhov. O modelo considera efetivamente a incidência dos átomos na superfície, cristalização (nucleação) da solução supersaturada na interfase líquido-sólido embaixo da nanogota e a modificação do potencial químico do nanofio com a variação do raio de curvatura da superfície da nanogota ou efeito Gibbs-Thomson. A relação explícita da taxa de crescimento do nanofio foi estabelecida da seguinte maneira

$$\frac{dL}{dt} = K \left[\frac{\Delta\mu_{VW}^{\infty}}{K_B T} - \frac{2\Omega_S \gamma_{WV}}{K_B T R} \right]^2 \quad (2.4)$$

Onde $\Delta\mu_{VW}^{\infty} = \mu_V - \mu_W^{\infty}$ é a diferença do potencial químico entre a fase vapor e a fase cristalina massiva do nanofio, K é o coeficiente de cristalização que depende da taxa de nucleação e o coeficiente de absorção. As principais características do modelo podem se reunir da seguinte maneira (a) a taxa de crescimento aumenta conforme o raio aumenta (b) existe um raio mínimo, $R_{min} = 2\Omega_S \gamma_{WV} / \Delta\mu_{VW}^{\infty}$, abaixo do qual o crescimento não é provável (c) a dependência de $\sqrt{V_L}$ com $1/R$ é linear. Givargizov mostrou que o seu modelo explica

corretamente os resultados experimentais, como pode ser vista na figura (2.3) usando os parâmetros $K = 4.5\mu m$, $R_{min} = 55nm$, $\frac{\Delta\mu_{VW}^\infty}{K_B T} = 0.069$

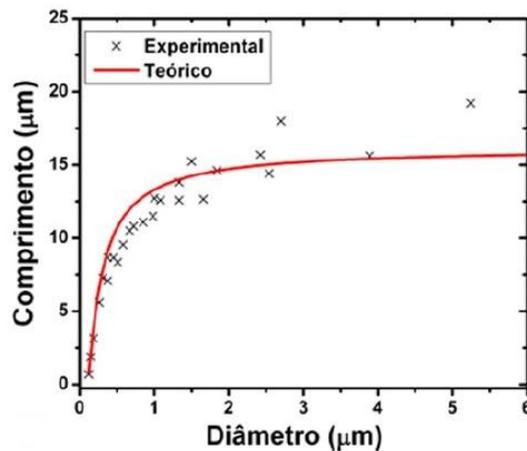


Figura 2.3: Ajuste dos dados experimentais de nanofios de Si crescidos por CVD pela teoria de Givargizov.

Seção 2.2

Modelo de crescimento induzido por difusão.

Com o avanço das técnicas de crescimento, tornou-se possível crescer os nanofios em temperaturas mais baixas, ambiente de ultra alto-vácuo e em condições de crescimento fora do equilíbrio termodinâmico que criaram a necessidade de estudar os mecanismos de crescimento com maior profundidade. De acordo com o modelo VLS Givargizov-Chernhov, os nanofios crescidos nessas condições têm seu comprimento na ordem da espessura do substrato não ativado, mas este tipo de predição nunca foi observado, pelo contrário, foram observados nanofios crescidos com comprimentos 10 vezes maiores (ou mais) que a espessura do substrato não ativado. Esse fato experimental nos motivou a tentar responder a seguinte questão: porque o crescimento dos nanofios ativado pela adsorção dos átomos na superfície acontece a uma taxa maior que a taxa de crescimento do substrato? No crescimento por *MBE* o comprimento de difusão dos adátomos é bem maior ($1 - 10\mu m$) que o comprimento dos fios microscópicos, portanto, precisava-se de um modelo que levasse em consideração a

contribuição dos adátomos ao crescimento dos nanofios. Um importante passo no estudo do crescimento por *MBE* foi reportado por Schubert, que mostrou que o comprimento $L(d)$ aumenta em proporção inversa ao diâmetro d dos nanofios crescidos sobre substratos de *Si(111)*. Este tipo de dependência é próprio do crescimento induzido por difusão de cristais, estudado previamente por Sears, Dittmar [14,15] e Neumann. Supondo que a taxa de absorção dos precursores na nanogota é igual ou maior do que o fluxo ϕ de precursores e que todos os precursores absorvidos vão contribuir para o crescimento dos nanofios, então a taxa de crescimento dos nanofios deveria ser $\frac{dV}{dt} = \pi r^2 \frac{dL}{dt} = 2\pi r^2 \phi V_{at} \rightarrow \frac{dL}{dt} = 2\pi \phi V_{at}$. Nesta equação a nanogota tem o mesmo raio do nanofio e o volume ocupado por um átomo no nanofio é V_{at} . Agora considerando as mesmas condições para um filme fino de raio R e altura h , a taxa de crescimento pode ser vista como $\frac{dV}{dt} = \pi R^2 \frac{dh}{dt} = 2\pi R^2 \phi V_{at} \rightarrow \frac{dh}{dt} = 2\pi \phi V_{at}$. Isso significa que os nanofios deveriam crescer até duas vezes mais rápido do que o filme fino, mesmo sem efeitos de difusão. O efeito GT e o aumento da temperatura de crescimento diminuiriam essa relação entre as taxas de crescimento.

É nosso objetivo, nesta seção, mostrar o desenvolvimento do modelo que permitiu dar conta do crescimento ativado pela difusão de adátomos ao longo do substrato e das paredes do nanofio até o topo. O modelo [9] a ser analisado considera vários processos que influenciam significativamente a taxa de crescimento, como (a) deposição na superfície (adsorção) da nanogota $\pi R^2 V / \Omega_S$, onde $\Omega_S = \sigma h$ é o volume por átomo no cristal, do fluxo de material precursor a uma taxa V ; (b) desorção na superfície da nanogota, $-2\pi R^2 r_l C_{equi}(\xi + 1) / \tau_l$, em que r_l é a distância interatômica na solução líquida e τ_l é o tempo de meia vida dos átomos na superfície; (c) difusão de adátomos ao longo do substrato e nas paredes do nanofio até o topo do nanofio e (d) crescimento da superfície não ativa a uma taxa V_S .

Como já foi discutido a diferença de potencial químico das fases sólido, líquido e gás é o fato que determina significativamente a força condutora do crescimento. A adsorção na superfície da nanogota supera a desorção somente quando a supersaturação na fase vapor é maior que a supersaturação da solução na fase líquida. A difusão até a superfície da nanogota deve-se ao fato de que os adátomos têm uma supersaturação maior que a supersaturação da gota líquida e a cristalização embaixo da nanogota é possível quando a solução é supersaturada.

O modelo que vamos analisar possui as seguintes aproximações:

- A nanogota é a metade de uma esfera de raio R .
- Processos de nucleação na interfase líquido-sólido não são considerados.
- Todos os processos acontecem a uma mesma temperatura, T .
- Não é considerado o efeito Gibbs-Thomson

A equação de balanço de massa que estabelece o crescimento, dL/dt , como um resultado dos processos (a), (b), (c), pode ser vista como segue:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_S}{\Omega} - \frac{2C\tau_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + J_{diff} \quad (2.5)$$

Em que $J_{diff}(L)$ é o fluxo dos adátomos no topo do nanofio e V_S é a taxa de crescimento do substrato não ativo.

Nosso objetivo é achar uma expressão analítica geral do fluxo de adátomos $J_{diff}(L)$ no topo do nanofio e logo ajustar esta relação as condições de crescimento por MBE na equação (2.5), obtendo a dependência da taxa de crescimento com o raio no caso de crescimento induzido por difusão.

O fluxo de adátomos do substrato no topo do nanofio, $J_{diff}(L)$, esta determinado pela seguinte relação

$$J_{diff}(L) = -D_f 2\pi R \frac{dn_f}{dz} \Big|_{z=L} \quad (2.6)$$

Onde D_f é o coeficiente de difusão e n_f é a concentração de adátomos ao longo do nanofio que, de acordo com os processos listados anteriormente envolvidos no crescimento de nanofios, pode ser descrita pela seguinte equação de difusão

$$\frac{dn_f}{dt} = D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + J \sin \alpha - \frac{n_f}{\tau_f} \quad (2.7)$$

Durante o crescimento por MBE, após termos estabelecido um estado estacionário, o fluxo sobre o substrato pode ser considerado constante durante toda a análise, ou seja, $\frac{dn_f}{dt} = 0$. Levando em conta esta consideração as equações de difusão [9,10] ao longo do substrato e as paredes do nanofio temos que

$$D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + J \sin \alpha - \frac{n_f}{\tau_f} = 0 \quad (2.8)$$

$$D_s \nabla^2 n_s + J - \frac{n_s}{\tau_s} = 0 \quad (2.9)$$

As soluções das equações (2.8) e (2.9), como mostrado no apêndice A, pode ser vista da seguinte maneira

$$\frac{dL}{V dt} = \frac{V - V_s}{V} - 2 \frac{C \tau_l \Omega}{V \tau_l} + \frac{2 \lambda_f \left[\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f} \right) \beta + \sin \alpha (\cosh(L/\lambda_f) - 1 + \sinh(L/\lambda_f) G \beta) \right]}{R (\sinh(L/\lambda_f) + \cosh(L/\lambda_f) G \beta)} \quad (2.10)$$

Ou seja:

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{R_*(R/\lambda_s, R_w/\lambda_s, L/\lambda_f)}{R} \quad (2.11)$$

A figura 2.4 mostra a dependência da função R_* para o caso de duas concentrações N_w de nanofios no substrato.

A figura 2.4 mostra com clareza que a taxa de crescimento é inversamente proporcional ao valor do raio R , também podemos concluir que, quando a densidade de nanofios aumenta, a competição dos nanofios vizinhos pelos adátomos é significativa, o que traz como resultado uma diminuição no comprimento L .

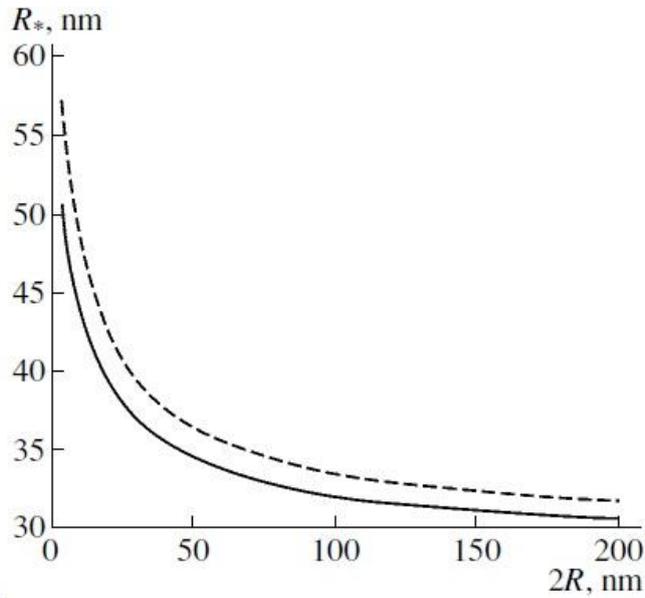


Figura 2.4: Dependência da função R_* com o diâmetro para densidades de $N_W = 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ (Linha descontinua) e $N_W = 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ (Linha contínua), $\langle R \rangle = 60 \text{ nm}$, $\lambda_S = 25 \text{ nm}$, $\lambda_f = 10^4 \text{ nm}$, $\tau_S = 2.5 \text{ s}$, $\tau_f = 4 \times 10^3 \text{ s}$, $\sigma_S = 0.533 \text{ nm}^2$, $D_f = 2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_s = 2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\beta = 0.3$, $L = 10^3 \text{ nm}$.

Em resultados de publicações anteriores do crescimento de nanofios de *GaAs* sobre *GaAs(111)B* por *MBE* foram mostrados que o comprimento de difusão dos adátomos nas paredes dos nanofios ($10 \mu\text{m}$) é comumente maior ($L/\lambda_f \ll 1$) que o comprimento dos nanofios ($1 - 4 \mu\text{m}$). Sabendo que $\lim_{(L/\lambda_f) \rightarrow 0} \cosh(L/\lambda_f) = 1$ e $\lim_{(L/\lambda_f) \rightarrow 0} \sinh(L/\lambda_f) = 0$, encontramos

$$R_* = 2\lambda_S \frac{I_1(R_W/\lambda_S)K_1(R/\lambda_S) - K_1(R_W/\lambda_S)I_1(R/\lambda_S)}{I_1(R_W/\lambda_S)K_0(R/\lambda_S) - K_1(R_W/\lambda_S)I_0(R/\lambda_S)} \quad (2.12)$$

O comprimento de difusão λ_S dos adátomos na superfície do substrato está na ordem de vários micrômetros, mas processos de nucleação de ilhas e o seu crescimento atenuam significativamente o seu valor, por tanto no caso $R_W/\lambda_S \gg 1$ onde $K_1\left(\frac{R_W}{\lambda_S}\right) \rightarrow 0$ a taxa de crescimento assume a forma

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_S K_1(R/\lambda_S)}{R K_0(R/\lambda_S)} \quad (2.13)$$

No caso limite de $R \gg \lambda_s$ a equação 2.13 assume a forma da equação de difusão clássica

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s}{R} \quad (2.14)$$

Agora quando $R \ll \lambda_s$ a equação produz o seguinte resultado

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 \ln(\lambda_s/R)} \quad (2.15)$$

De acordo com os resultados experimentais o comprimento L dos nanofios é dez vezes maior que a espessura do material depositado no substrato H e a densidade de nanofios no substrato é aproximadamente $N_W = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ou $R_W = 1/\sqrt{\pi N_W} = 180 \text{ nm}$, um comprimento de difusão ao longo do substrato de varias dezenas de nanômetros faz da aproximação $R_W/\lambda_s \gg 1$ suficientemente valida.

Seção 2.3

Modelo de crescimento ativado por difusão e o efeito Gibbs-Thomson.

Atualmente, existem evidências experimentais que permitem estabelecer que os nanofios cresçam em uma faixa específica de condições de deposição. Por exemplo, o crescimento de nanofios de *GaAs* assistido por nanopartículas de ouro por *MBE* está em uma faixa de temperatura de $400 - 620^\circ\text{C}$ e de $380 - 560^\circ\text{C}$ para nanofios de *InAs*. O limite superior de temperatura não pode ser explicado simplesmente pelo processo de re-evaporação, já que a temperatura de crescimento é baixa. O limite inferior não pode ser explicado pela solidificação da nanogota, já que foram crescidos nanofios de *InAs* a temperaturas abaixo do ponto de fusão (ponto eutectico) da liga *In - Au* (454°C), onde o crescimento deve ser explicado parcialmente pelo mecanismo VSS. Para entender estes processos limites é importante compreender o papel do efeito Gibbs-Thomson na formação dos nanofios, especialmente na região de diâmetros menores dos nanofios (pequenos raios).

Conforme descrito na seção anterior, quando o crescimento é ativado somente por processos de difusão, a taxa de crescimento aumenta com a diminuição do raio dos nanofios. Nesta

seção será mostrado que na faixa de pequenos diâmetros dos nanofios existe uma forte atenuação da sua taxa de crescimento quando o efeito Gibbs-Thomson é considerado. Do ponto de vista termodinâmico, a probabilidade de crescimento dos nanofios aumenta quando a diferença $\Delta\mu_{AL}$ entre o potencial químico da gota catalisadora μ_L e dos adátomos μ_A aumenta, sendo $\mu_L < \mu_A$. Quando o efeito GT é considerado o potencial químico μ_L aumenta conforme o tamanho da gota catalisadora diminui estabelecendo-se uma redução na diferença de potenciais químicos que levam à atenuação da taxa de crescimento.

No modelo que apresentaremos agora vamos considerar o crescimento estacionário de um nanofio representado por um cilindro de raio constante que seja igual ao raio da superfície [9] esférica, $R = R_{gota}$, da nanogota, como observado na figura 2.5. Teremos que considerar cinco fases do material semiconductor no processo: vapor com potencial químico μ_V , adátomos com potencial químico μ_A , fase líquida com potencial químico μ_L , nanofio com potencial químico μ_W e o substrato com potencial químico μ_S .

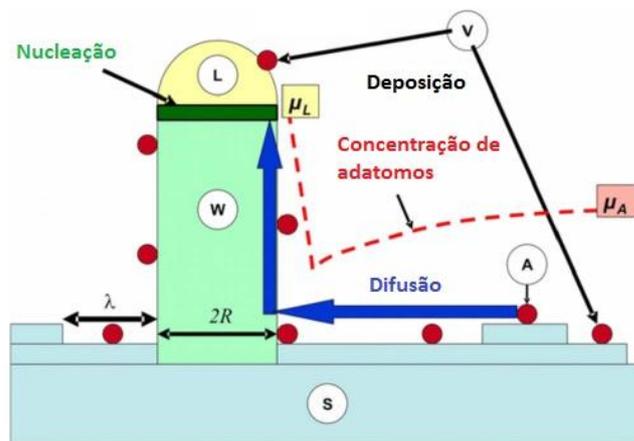


Figura 2.5: Esquema do modelo VLS de crescimento de um nanofio (W), incluindo o efeito Gibbs-Thomson, a partir do fluxo material precursor na fase vapor (V) através do líquido (L) na nanogota e difusão de adátomos (A) no substrato (S).

A força condutora do crescimento no substrato é a diferença de potencial químico entre o material precursor na fase vapor e o substrato $\Delta\mu_{VS} = (\mu_V - \mu_S)$ que depende da temperatura T e a taxa de deposição V , ou seja, $\Delta\mu_{VS} = 2K_B T \ln(V_0^S/V) = E_A + \Lambda - K_B T \ln(h\nu_A/V)$, onde V_0^S é a taxa de deposição (a uma temperatura dada) quando a deposição é igual à dessorção, E_A é a energia de ativação de dessorção, Λ é o calor específico de condensação da transição de fase adátomo-substrato, ν_A é a frequência de vibração e h a altura de uma monocamada (ML). O potencial químico dos adátomos longe dos nanofios μ_A^∞ é menor que o potencial químico do material na fase vapor por processos de nucleação na superfície do

substrato, portanto, uma expressão para a diferença de potencial químico, $\Delta\mu_{AS} = \mu_A^\infty - \mu_S$, pode ser estabelecida da seguinte forma

$$\Delta\mu_{AS} = \Delta\mu_{VS} - 2K_B T \ln(\lambda_0/\lambda) \quad (2.16)$$

O $\lambda_0 \propto \exp[(E_A - E_D)/K_B T]$ é o comprimento de difusão dos adátomos, livres de processos de nucleação, quando o material na fase vapor e o substrato atingem o equilíbrio. λ é o comprimento de difusão dos adátomos influenciado pelos efeitos da nucleação na superfície ($\lambda \leq \lambda_0$). A figura 2.6 mostra a dependência com a temperatura de $\Delta\mu_{AS}$ com os parâmetros padrões do crescimento de nanofios de *GaAs* pela técnica MBE. Da figura pode ser visto que a altas temperaturas $\Delta\mu_{VS}$ coincide com $\Delta\mu_{AS}$ porque a taxa de crescimento da superfície é nula e os adátomos estão no mesmo potencial químico que o material na fase vapor. A uma temperatura menor $\Delta\mu_{AS}$ é menor que $\Delta\mu_{VS}$ ($\Delta\mu_{AS} < \Delta\mu_{VS}$), pelo efeito da nucleação, que geralmente é maior quando a temperatura diminui, no comprimento de difusão dos adátomos. De acordo à figura 2.6 existe [8] uma temperatura, 570°C , onde potencial químico dos adátomos $\Delta\mu_{AS}$ é máximo. Estes resultados permitem estabelecer as condições mais favoráveis ao crescimento de nanofios.

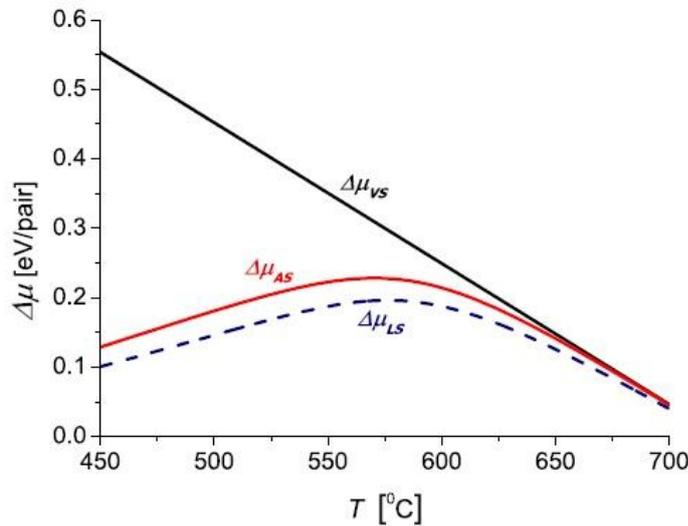


Figura 2.6: Dependência de $\Delta\mu_{AS}$, $\Delta\mu_{VS}$ e $\Delta\mu_{LS}$ a uma taxa de deposição $V = 0.6 \text{ ML/s}$ com parâmetros comuns ao crescimento pelo sistema MBE ($E_A = 1.8 \text{ eV}$, $\Lambda = 0.22 \text{ eV}$, $\nu_A = 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_0 = 1.5 \mu\text{m}$) de átomos de Ga a uma temperatura $T = 550^\circ\text{C}$.

Nosso objetivo agora será encontrar as condições de formação dos nanofios pela difusão de adátomos na presença do efeito Gibbs-Thomson e que sejam ao mesmo tempo consistentes com o crescimento ativado pela nucleação no topo do nanofio.

O crescimento de nanofios ativado por difusão é possível quando o potencial químico da fase líquida é menor que o potencial químico dos adátomos, $(\mu_L - \mu_S) < (\mu_A^\infty - \mu_S)$.

De acordo com a equação (2.16) a condição de formação de nanofios pode ser vista como segue

$$(\mu_L - \mu_S) = (\mu_L^\infty - \mu_S) + \frac{2\Omega_L\gamma_{LV}}{R_L} < \Delta\mu_{VS} - 2K_B T \ln(\lambda_0/\lambda) \quad (2.17)$$

Estabelecendo um limite superior, $\Delta\mu_{max} = \Delta\mu_{VS} - 2K_B T \ln\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right) - \frac{2\Omega_L\gamma_{LV}}{R_L}$, à supersaturação líquida $\Delta\mu_{LS}^\infty = (\mu_L^\infty - \mu_S)$, onde são manifestos o efeito Gibbs-Thomson e a nucleação na superfície do substrato.

Em um estado estacionário a concentração de adátomos na superfície do substrato obedece à equação de difusão

$$D\nabla^2 n + J - \frac{n}{\tau_S} = 0 \quad (2.18)$$

Esta equação possui soluções [11,12] da forma (seção 2.5)

$$n(r) = J\tau + A_1 I_0(r/\lambda) + A_2 K_0(r/\lambda) \quad (2.19)$$

As constantes estão determinadas pelas condições de contorno, cujo análise pode ser vista no apêndice B, que permitem obter uma expressão para a taxa de crescimento mostrada na seguinte equação

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dL}{dt} \right) = \left(\frac{dL}{dt} \right)_{dif} + \left(\frac{dL}{dt} \right)_{A-D} - \left(\frac{V - V_S}{V} \right) \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dL}{dt} \right) = \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta\mu_{LS}^{\infty} - \Delta\mu_{AS}^{\infty}}{K_B T} + \frac{R_{GT}}{R} \right) \right] \times \left[\frac{1}{\sin^2 \beta} \exp \left(\frac{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{VS}}{K_B T} \right) + \frac{2\lambda K_1 \left(\frac{R}{\lambda} \right)}{R K_0 \left(\frac{R}{\lambda} \right)} \right]$$

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

$$R_{min}^{GT} = \frac{2\gamma_{LV}\Omega\sin\beta}{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{LS}^{\infty}} \quad (2.21)$$

A curva da dependência do comprimento do nanofio com o raio do nanofio apresenta diferentes formas de acordo com o mecanismo de crescimento dominante, ver figura 2.7.

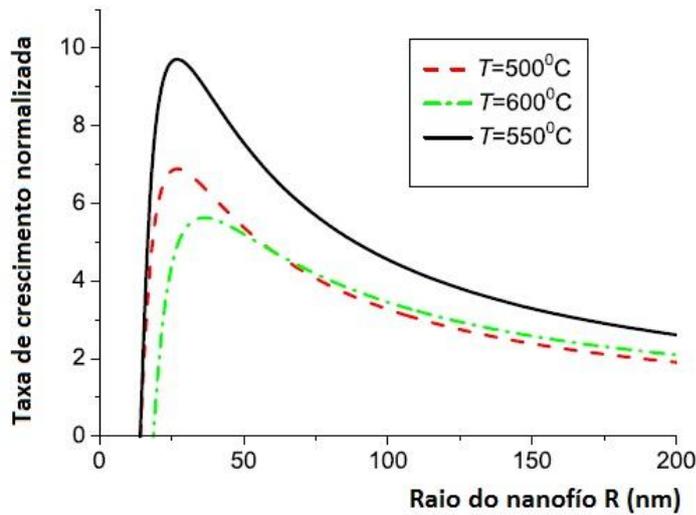


Figura 2.7: Dependência da taxa de crescimento [8] com o raio do nanofio para diferentes temperaturas de crescimento

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 deste momento a

contribuição da difusão de adátomos passa a ser dominante, permitindo confirmar que o mecanismo de crescimento predominante é o *VLS* induzido por difusão, estabelecendo uma atenuação significativa do comprimento dos nanofios com raios maiores. Dessa maneira, analisando o perfil da curva $L(R)$ é possível inferir o mecanismo dominante no processo de crescimento dos nanofios.

Capítulo 3

Caracterização de nanofios por espectroscopia Raman.

O espalhamento Raman é uma manifestação da interação entre a radiação eletromagnética e os modos vibracionais/rotacionais em um material. Esta interação oferece informação da simetria e composição do sistema, dinâmica da rede, transições estruturais, tensão e estrutura eletrônica.

Quando uma onda eletromagnética incide sobre um material semiconductor, ela pode ser absorvida e espalhada elástica ou inelasticamente. Cada um dos processos de espalhamento depende do tipo de defeitos que existem no material. No espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) o espalhamento é produzido por defeitos pontuais e discordâncias (superficiais e volumétricas), porém o valor do vetor de onda da radiação incidente não sofre nenhuma alteração, $k_i = k_f$, ao atravessar [19] o material. No espalhamento inelástico, a radiação incidente é modificada dentro do material semiconductor por flutuações na densidade de carga (plasmons), flutuações na densidade de spins (magnons) ou por vibrações mecânicas (fônons) da rede cristalina. O processo de espalhamento envolve dois quanta de energia e pode ser resumido da seguinte maneira:

- A absorção de um fóton com energia $\hbar\omega_i$ e vetor de onda k_i excita o sistema de um estado inicial i até um estado final n .
- O sistema emite um fóton com energia $\hbar\omega_f$ e vetor de onda k_f e relaxa desde o estado n até um estado final f .

Caso o estado inicial seja igual ao estado final, a energia da luz incidente é igual à energia da luz espalhada e o espalhamento é elástico (espalhamento Rayleigh). Quando o estado final é diferente do estado inicial o espalhamento é inelástico ou comumente conhecido como Raman. Neste caso, tem-se a criação ou aniquilação de um estado excitado e o fóton emitido perde ou ganha energia em relação à energia do fóton incidente. Estes dois processos são chamados de espalhamento Raman Stokes ou Anti-Stokes, respectivamente. Pela conservação de energia, a frequência da luz espalhada, ω_f , poder ser vista da seguinte maneira:

$$\omega_f = \omega_i \pm \frac{E_n - E_f}{\hbar} \quad (3.1)$$

Onde ω_i corresponde à frequência da luz incidente e E_n, E_f são as energias dos estados inicial e final do sistema, respectivamente. Os diferentes processos de espalhamento [19] podem ser visto na figura (3.1), a continuação.

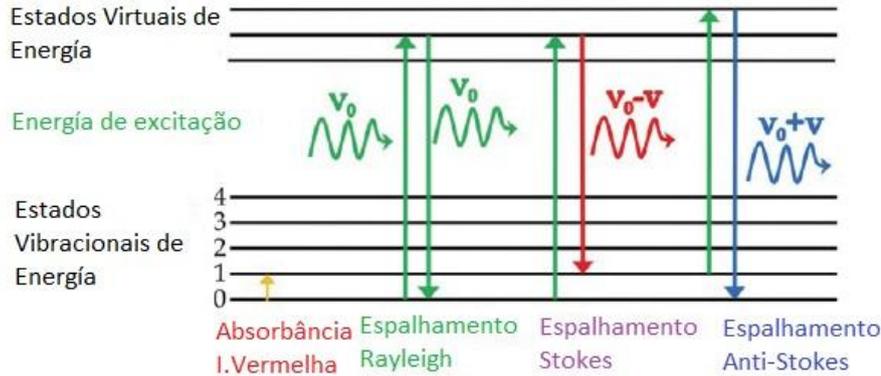


Figura 3.1: Esquema das transições entre estados de energia vibracionais geradas pela absorbância infravermelha, espalhamento Rayleigh, espalhamento Raman Stokes (aniquilação) e espalhamento Raman Anti-Stokes (criação).

A intensidade da radiação espalhada I_E pode ser encontrada a partir da potencia radiada pela polarização induzida P_{ind} por unidade de ângulo sólido (ver apêndice C). Esta intensidade vai depender da polarização da radiação espalhada [18, 20] e_E como $I = |P_{ind} \cdot e_E|^2$. Tendo em conta que no centro da primeira zona de Brillouin $q \sim 0$ a intensidade pode estabelecer-se assim:

$$I_E \propto |e_i \cdot R \cdot e_E|^2 \quad (3.2)$$

A partir da equação 3.2 é possível estabelecer as regras de seleção Raman dos diferentes modos fônicos conhecendo o tensor R [23] do material semiconductor sob estudo e da geometria do sistema de medida. Para isso usaremos uma notação apropriada para incluir as direções da radiação incidente k_i e espalhada k_E e a polarização e_i, e_E dos fótons incidentes e espalhados: $k_i(e_i, e_E)k_E$.

Uma importante propriedade vibracional dos semicondutores é que o número de graus de liberdade ou modos fônicos é igual a três vezes o número de átomos na célula primitiva. Para o caso particular de materiais semicondutores com estrutura cristalina Blenda de zinco, como é o caso do *GaAs*, estes possuem seis modos fônicos porque tem dois átomos na célula primitiva: (a) Dois modos acústicos transversais e um longitudinal (*AT* e *AL*) e (b) Dois modos óticos transversais e um longitudinal (*OT* e *OL*). A partir das relações de dispersão mostradas na figura (3.2) de fônons do *GaAs* é claro que a energia do modo ótico transversal tem dupla degenerescência e a energia do modo ótico longitudinal é maior que a do modo transversal no centro da zona de Brillouin (direção $L - \Gamma$). Estes modos óticos são comumente denominados na literatura [22] como $E_1(TO)$ e $A_1(LO)$ e representam oscilações perpendiculares e paralelas ao eixo z .

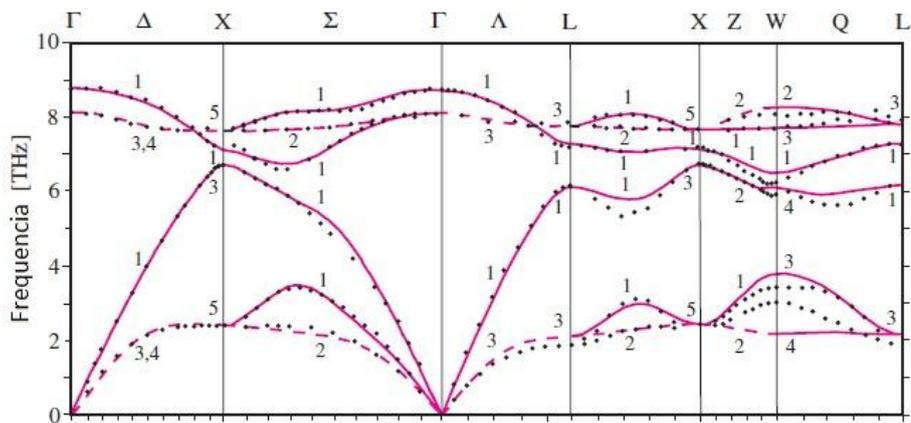


Figura 3.2: dispersão de fonos para o *GaAs* tipo Blenda de Zinco.

A forma matricial dos tensores [18] R está determinada pela simetria do meio e dos modos vibracionais envolvidos no processo de espalhamento. O resultado de impor estas simetrias do meio traz como resultado a aniquilação da radiação espalhada para algumas geometrias de espalhamento e polarização que são conhecidas como regras de seleção Raman. De acordo com as regras de seleção Raman somente o fônon LO pode ser detectado na geometria de retro-espalhamento ao longo da superfície (001) do *GaAs* (ver apêndice C).

As regras de seleção para a geometria de retro espalhamento na direção $[-111]$, que coincide com a direção de crescimento dos nanofios de *GaAs* na fase Blenda de Zinco são mostradas na Tabela 3.1.

$[-111]$	$E_1(TO)$	$A_1(LO)$
$z(x, x)\bar{z}$	d_{TO}^2	0
$z(x, y)\bar{z}, z(y, x)\bar{z}$	$1/3d_{TO}^2$	$1/3d_{LO}^2$
$z(y, y)\bar{z}$	d_{TO}^2	$4/9d_{LO}^2$

Tabela 3.1: Regras de seleção para nanofios de *GaAs* na fase Blenda de zinco. d_{LO}, d_{TO} correspondem aos elementos do tensor R diferentes de zero para os fônons LO e TO , respectivamente. A geometria de iluminação corresponde ao retroespalhamento da luz ao longo da direção $z = [-111]$, onde $x = [0-11]$, $y = [211]$ são as direções preferidas para o estudo de nanofios.

Da tabela 3.1 é fácil ver que, no caso dos nanofios, predisse-se a presença do modo $E_1(TO)$ na geometria de retroespalhamento ao longo da direção de crescimento z , estabelecendo-se um evidente contraste com as previsões esperadas das regras de seleção para o material de *GaAs* macroscópico, usualmente crescido na direção $[100]$.

Como explicado no capítulo 1, os compostos III-V de arsênio e fósforo apresentam uma estrutura cristalina estável Blenda de Zinco (BZ). Na medida em que as dimensões das nossas estruturas atingem a faixa nanométrica uma segunda fase estável com estrutura Wurtzita (WZ) pode aparecer, ver figura 3.3. No caso dos nanofios observaram-se as duas fases.

Do ponto de vista cristalográfico, as duas estruturas BZ/WZ diferem somente na periodicidade do empilhamento das bicamadas de $Ga - As$ paralelas aos planos orientados $(111)_{BZ}/(0001)_{WZ}$ como pode ser vista na figura 3.2, onde a notação “ a ”, “ b ”, “ c ” representa [21] a posição dos pares $Ga - As$ nos planos $(111)_{BZ}/(0001)_{WZ}$ e ao mesmo tempo é mostrado sua ordem de empilhamento “ $abcabc$ ”/ “ $abab$ ” respectiva.

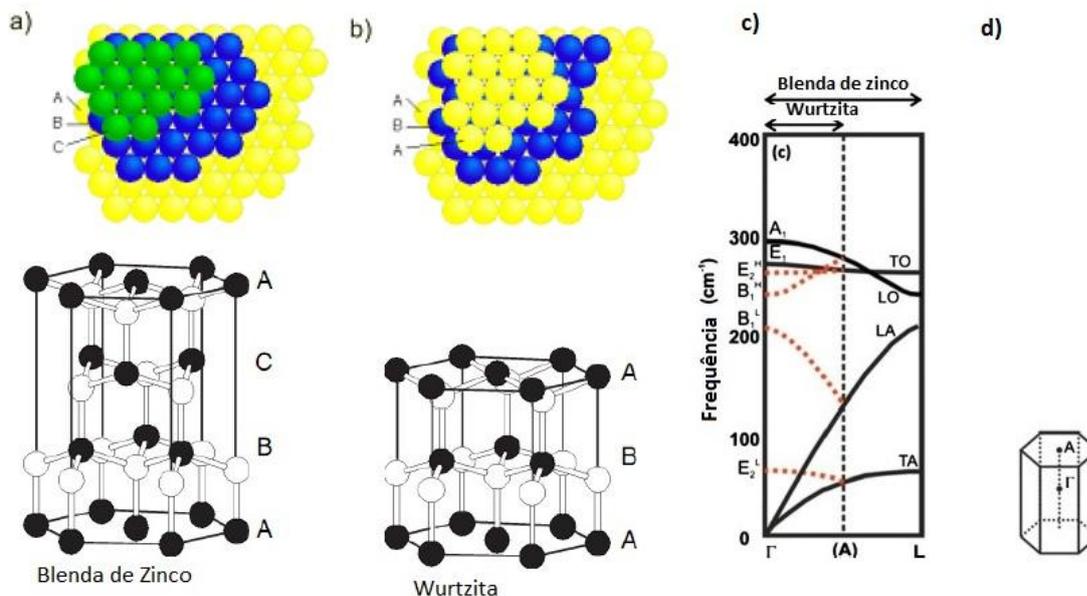


Figura 3.3: Esquema do arranjo atômico em uma estrutura (a) Blenda de Zinco e (b) Wurtzita onde $[1\bar{1}1]$ e $[0001]$ representam os eixos de crescimento do nanofio (c) Espectro de Fônons do GaAs. (d) Celda unitária da estrutura Wurtzita.

Pelo fato de o comprimento da célula unitária na estrutura WZ ser duas vezes maior em relação à célula unitária da estrutura BZ, o comprimento de rede da estrutura hexagonal corresponde a duas monocamadas e o da estrutura cúbica a uma camada. Ao longo das direções de crescimento do nanofio é possível obter os modos fônicos perto do ponto Γ do seu espectro ao dobrar o espectro da BZ em duas metades iguais ao longo da direção $[111]$ ou seja, $\Gamma \rightarrow L$. Esta operação traz como consequência a aparição de quatro novos modos no ponto Γ da zona de Brillouin E_2^H , B_1^H , B_1^L , E_2^L , com pode ser visto na figura 3.3(c) e no esquema [20] da figura 3.4. A tabela 3.2 apresenta os modos ativos e não ativos nas espectroscopias Raman e infravermelha e suas respectivas posições espectrais previstas pelas regras de seleção e geometrias de observação.

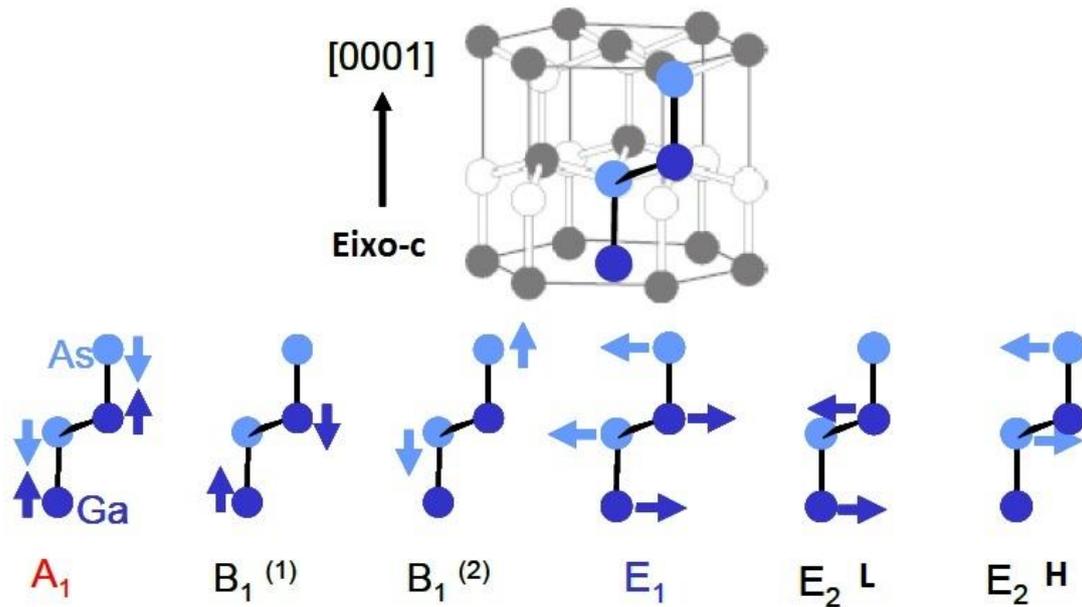


Figura 3.4: Modos de vibração cristalinos da fase Wurtzita. Os modos A_1, E_1 criam um momento dipolar, por tanto são modos polares que podem ser vistos ao mesmo tempo como modos longitudinais e transversais. Os modos $B_1^{(1)}, B_1^{(2)}$ são silenciosos.

Da tabela 3.2 é claro que os modos B não são detectados em espectroscopia Raman nem na espectroscopia no infravermelho. Por tanto, quatro modos devem ser detectados na espectroscopia Raman e infravermelha: (a) os modos próprios da estrutura BZ $E_1(TO)$, $A_1(LO)$ e (b) dois modos próprios da estrutura WZ E_2^H, E_2^L nas posições 259 cm^{-1} e 59 cm^{-1} , respectivamente. Os tensores correspondentes a cada um dos modos são mostrados no apêndice C.

Os resultados de medidas Raman em nanofios de $GaAs$ mostraram o modo $E_1(TO)$ na posição 266.7 cm^{-1} para os dois casos de polarização da radiação incidente perpendicular e paralela ao eixo do fio (ver figura 3.4). De acordo com as previsões teóricas [16] o modo E_2^H da fase WZ espera-se, na posição 256 cm^{-1} , quando a polarização da radiação incidente é perpendicular ao dito eixo. A intensidade do modo E_2^H é maior nas regiões do nanofio que tem uma estrutura WZ dominante em relação á estrutura BZ e diminui conforme o sua porcentagem diminui.

Modo	Posição (cm^{-1})	Ativo	Configuração
A_1 (LO)	291	Raman, Infravermelho	$z(y,y)\bar{z}$
A_1 (TO)	Não conhecido	Raman, Infravermelho	$x(y,y)\bar{x}, x(z,z)\bar{x}$
B_1^H	234	Modo silencioso	
E_2^H	259	Raman	$x(y,y)\bar{x}, x(y,y)\bar{z}, z(y,x)\bar{z}, z(y,y)\bar{z}$
E_1^H (TO)	267	Raman, Infravermelho	$x(z,y)\bar{x}, x(y,z)y$
E_1^H (LO)	Não conhecido	Raman, Infravermelho	$x(y,z)y$
B_1^L	206	Modo silencioso	
E_2^L	59	Raman	$x(y,y)\bar{x}, x(y,y)\bar{z}, z(y,x)\bar{z}, z(y,y)\bar{z}$

Tabela 3.2: Modos fonônicos da estrutura WZ do GaAs na direção $\Gamma - L$, onde $\mathbf{x} = [\mathbf{11}\bar{2}\mathbf{0}]$, $\mathbf{y} = [\mathbf{1}\bar{1}\mathbf{0}\mathbf{0}]$, $\mathbf{z} = [\mathbf{0}\mathbf{0}\mathbf{0}\mathbf{1}]$.

Existe um efeito adicional que deve ser considerado relacionado à anisotropia das ligações atômicas ao longo ou perpendiculares ao eixo de crescimento que traz a possibilidade de misturar os modos $E_1(TO)$, $A_1(LO)$ e gerar dois modos novos $E_1(LO)$, $A_1(TO)$ cuja posição ainda não foi medida.

A figura 3.4 mostra os espectros Raman para ligas de nanofios e filmes finos de *GaAs* e *InAs*, onde pode ser detectada a presença do modo $E_1(TO)$ na posição 266.1 cm^{-1} , $A_1(LO)$ em 290.59 cm^{-1} no filme fino de *GaAs* e do modo $E_1(TO)$ na posição 217.14 cm^{-1} e $A_1(LO)$ em 237.50 cm^{-1} no filme fino de *InAs*. Para o caso dos nanofios é fácil ver que existe um deslocamento dos modos para uma região de energia menor e a largura da linha espectral do modo $A_1(LO)$ é assimétrica, o que pode ser associada a efeitos da tensão (sec 3.2) e pela presença de fônons superficiais indicados pelo triângulo invertido no espectro da figura 3.5.

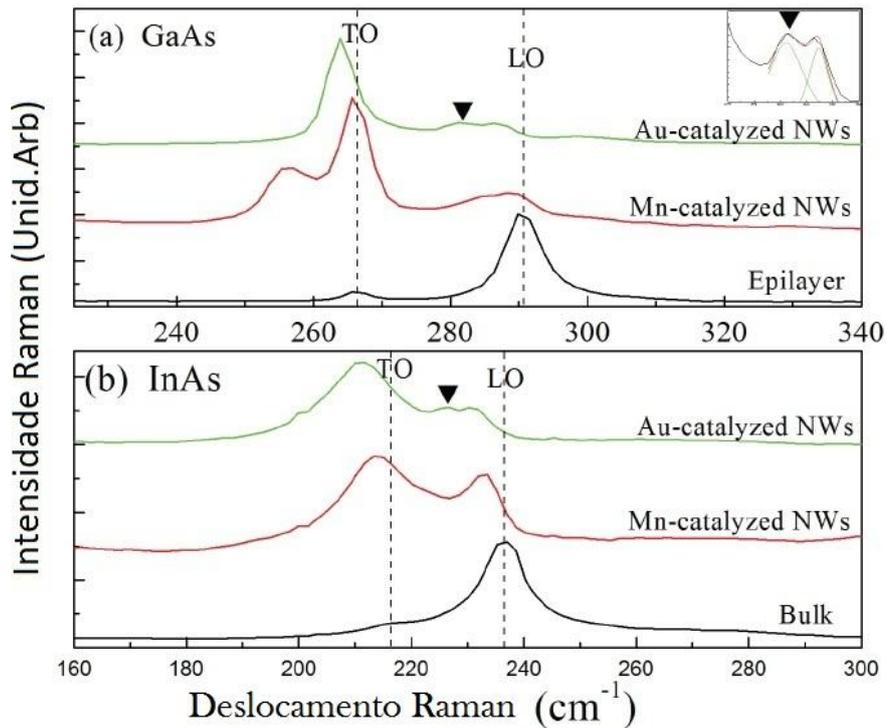


Figura 3.5: Espectros Raman de (a) nanofios (linha verde) e filmes finos (linha preta) de *GaAs* (b) nanofios (linha verde) e filmes finos (linha preta) de *InAs*.

Seção 3.1

Efeito da tensão na posição dos modos fonônicos.

As estruturas WZ e BZ possuem parâmetros de redes diferentes. Por tanto, no caso de nanofios que apresentam regiões com diferentes porcentagens das duas estruturas é estabelecida uma variação da tensão ao longo do seu eixo de crescimento.

Espectroscopia Raman é uma técnica para obter informação da variação da tensão local no material ao longo do nanofio, que se manifesta através de um deslocamento na frequência do fônon em seu espectro. Em regiões onde a estrutura WZ é dominante a seção que possui estrutura BZ está sob deformação por tração e nas regiões onde a estrutura BZ é dominante a seção WZ está sob deformação por compressão. Na espectroscopia Raman a deformação por

tração/compressão é caracterizada pela diminuição/aumento do vetor de onda do seu espectro. Assim, acontecendo uma diminuição no vetor de onda, pode-se inferir que aquela região possui uma estrutura WZ dominante e no caso contrário a estrutura BZ é dominante.

Seção 3.2

Espectroscopia Raman de ligas ternárias de $In_xGa_{1-x}As$.

O comportamento dos fônons óticos perto da região central da primeira zona de Brillouin na liga $In_xGa_{1-x}As$ pode ser classificado em tipo persistente (dois-modos) e no tipo amalgamação (um-modo). Para o nosso caso, as duas bandas com frequências $\omega_{GaAs}^{T,L}$, $\omega_{InAs}^{T,L}$ perto das frequências espectrais das ligas binárias puras de $GaAs$ e $InAs$ ainda persistem no espectro Raman da liga ternária de $In_xGa_{1-x}As$.

Pelo fato da diferença de parâmetros de rede entre o $GaAs$ e o $InAs$, na liga ternária de $In_xGa_{1-x}As$ existe um efeito da desordem na estrutura cristalina cujo resultado é a distorção nas ligações químicas, mesmo assim a teoria de dispersão de fônons perto da zona central de Brillouin continua sendo válida.

O espectro Raman representativo da liga $In_xGa_{1-x}As$ (ver figura 3.6) possui duas regiões bem localizadas onde podem se achar os modos óticos similares aos dos materiais binários (tipo- $GaAs$ e tipo- $InAs$). Na faixa $217 - 240 \text{ cm}^{-1}$ encontramos os modos óticos tipo- $InAs$ e na faixa $241 - 292 \text{ cm}^{-1}$ encontramos os modos óticos tipo- $GaAs$. Até agora os estudos e a literatura do comportamento do modo tipo- $InAs$ é mínima pelo fato das bandas do seu espectro Raman apresentarem uma intensidade muito baixa tanto para concentrações pequenas como grandes de In .

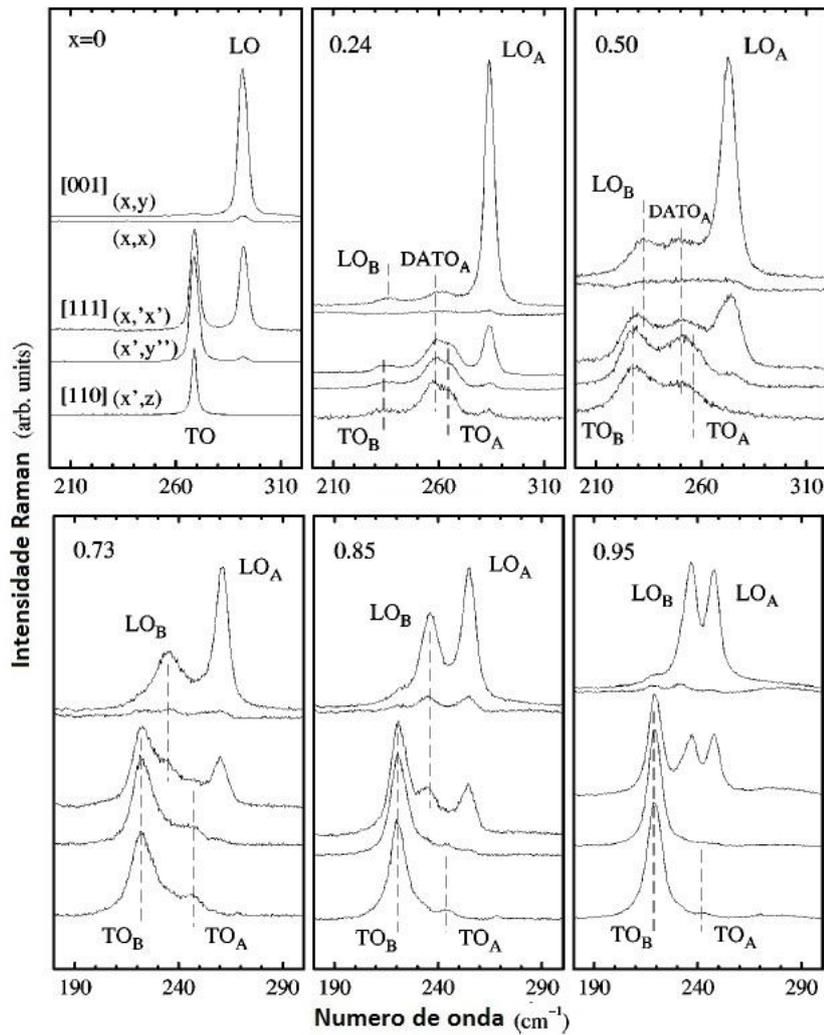


Figura 3.6: Espectro Raman da liga $In_xGa_{1-x}As$ com $x = 0, 0.24, 0.50, 0.73, 0.85, 0.95$. As letras “A” e “B” representam os modos da liga tipo- $GaAs$ e tipo- $InAs$, respectivamente.

De acordo com as regras de seleção, no retroespalhamento ao longo da direção [001] do $GaAs$, o modo presente está associado ao modo LO e ao longo da direção [110] os modos presentes no espectro estão associados ao modo ativado pela desordem estrutural $DATO$ e ao modo TO . No retroespalhamento ao longo da direção [111] podem ser identificados os modos TO e LO . A frequência dos modos TO $\omega_{T,GaAs}/\omega_{T,InAs}$ tipo- $GaAs$ e tipo- $InAs$ na liga ternária, aumenta ou diminui conforme a fração molar de $InAs$ aumenta ou diminui, enquanto a frequência dos modos LO $\omega_{L,GaAs}, \omega_{L,InAs}$ apresenta duas regiões que possuem uma dependência crescente e decrescente conforme a fração molar x aumenta.

Seção 3.3

Deformações na liga Ternária de $In_xGa_{1-x}As$.

A variação da fração molar de InAs na liga ternária de nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ estabelece mudanças na sua constante de rede desde aproximadamente o valor da constante de rede do $GaAs$ ($x \approx 0$) até a constante de rede do $InAs$ ($x \approx 1$). Para o caso das nossas amostras de nanofios ($x \approx 0,05 - 0,2$) com baixas concentrações de In , existe uma evidente diferença [22] na constante de rede com substrato de $InAs$ (ver figura 3.7) em que $a_{InAs} \approx 6,06 \text{ \AA}$ e $a_{GaAs} \approx 5,64 \text{ \AA}$, que estabelece uma incompatibilidade no parâmetro de rede de $\Delta a/a \approx 7\%$.

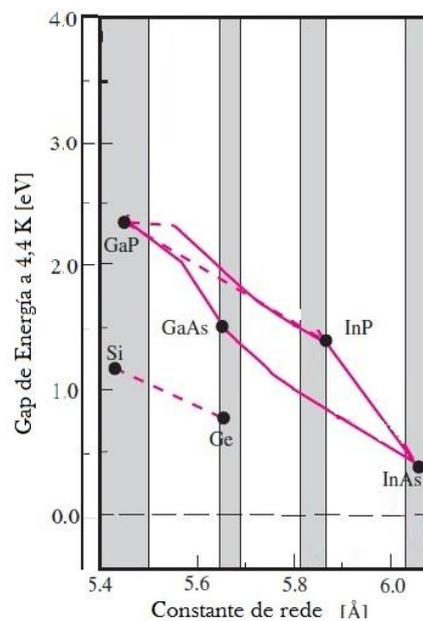


Figura 3.7: Valores de gap de energia e constante de rede para os compostos semicondutores mais conhecidos. As linhas coloridas representam as ligas formadas entre os diferentes compostos.

Esta diferença nos parâmetros de rede produz efeitos de deformação na célula unitária como resultado da tensão entre os planos cristalinos na interface e o substrato. A deformação depende da diferença da constante de rede do filme fino-substrato e a sua espessura. O parâmetro de rede da liga ternária obedece a lei de Vegard que é uma média aritmética dos parâmetros de rede dos cristais de $InAs$ e $GaAs$, pesada [4] pela fração molar x

$$a_{InGaAs}(x) = (1 - x)a_{GaAs} + xa_{InAs} \quad (3.3)$$

É de conhecimento geral que existe um valor de espessura crítica coerente do filme fino de $In_xGa_{1-x}As$ crescido sobre substratos incoerentes para um valor da fração molar de $InAs$. Na figura 3.8 pode ser visto um gráfico da espessura crítica de um filme fino de $In_xGa_{1-x}As$ crescido sobre um substrato de InP para diferentes valores da fração molar de $InAs$. Podem ser vistas duas regiões bem estabelecidas: $x < 0,53$ (tensão de tração) e $x > 0,53$ (tensão de compressão). Para espessuras de filmes menores do que a espessura crítica, o filme cresce de forma coerente, ajustando seu parâmetro de rede no plano da interface filme/substrato ao parâmetro de rede do substrato. Para espessuras do filme maiores do que a espessura crítica, o filme cresce de forma incoerente, criando defeitos que reduzem grandemente a energia elástica acumulada no filme e mantendo um parâmetro de rede independente daquele do substrato.

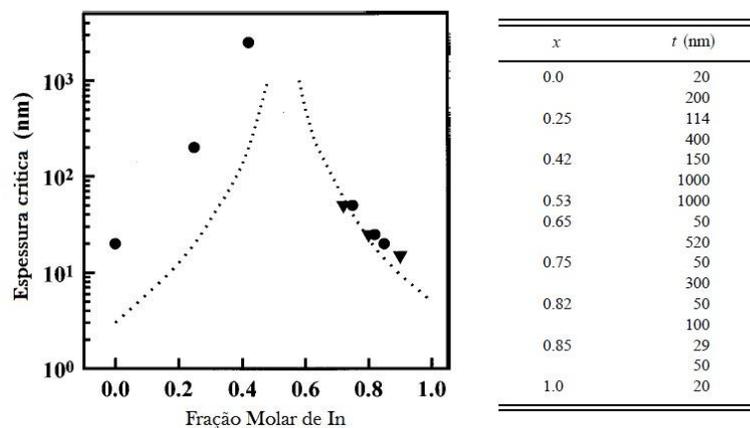


Figura 3.8: Espessura crítica do filme fino t de $In_xGa_{1-x}As$ crescido sobre substrato de InP em função da fração molar de In .

Os nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ crescem de forma similar em substratos de $GaAs$ e $InAs$. Para altos valores de x o crescimento é incoerente em substratos de $GaAs$ e coerente em substratos de $InAs$. Para baixos valores de x o crescimento é coerente em substratos de $GaAs$ e incoerente em substratos de $InAs$. A espessura crítica máxima dos nossos nanofios em substratos de $GaAs$ é de aproximadamente 60 nm para $x = 0,05$. Em substratos de $InAs$, a

espessura crítica máxima é menor no que 1 nm para $x = 0.2$. Á partir desses valores, podemos concluir que os nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ crescem incoerentemente sobre ambos substratos, com a relaxação elástica acontecendo logo na base dos mesmos. Já a formação de segmentos de fases WZ nos nanofios pode criar deformações similares ao caso de heteroepitaxia. É importante destacar que a relaxação elástica nos nanofios, causada pela heteroepitaxia com o substrato ou pela transição da fase BZ para a fase WZ, nunca é completa e tensões elásticas residuais podem estar presentes nos nanofios. Essas tensões residuais levam a mudanças nos modos fonônicos dos nanofios que serão explicadas abaixo.

Na teoria microscópica de interações de curto alcance a frequência dos modos TO de uma liga binária pode ser escrita da seguinte maneira

$$\omega_T^2 = \frac{K_T}{\mu} \quad (3.4)$$

Onde μ é a massa reduzida da liga e K_T é a constante de força efetiva. O espectro Raman de fônons da liga $In_xGa_{1-x}As$ pode ser bem representado por um conjunto de dois osciladores do tipo $GaAs$ e $InAs$ que escreveremos como osciladores do tipo A e B , respectivamente. Os seus números relativos são definidos pela fração da liga $x_A(x_{Ga}) = 1 - x$ e $x_B(x_{InAs}) = x$ onde cada um deles possui massa reduzida μ_i , comprimento da ligação r_i , constante de força efetiva $K_{T,i}$ e carga dinâmica $e_{T,i}^*$ ($i = A, B$).

As frequências do modo TO no $InAs$ ($\sim 218.8 \text{ cm}^{-1}$) e no $GaAs$ ($\sim 268.6 \text{ cm}^{-1}$) diferem significativamente porque estes materiais possuem massas reduzidas diferentes, e esta diferença é conservada dentro da liga ternária. Assim, espera-se que os átomos de $In(Ga)$ não participem dos modos de vibração dos osciladores de $GaAs(InAs)$ no espectro de fônons da liga ternária $In_xGa_{1-x}As$.

Medidas de estrutura fina por absorção de raios-X na liga $In_xGa_{1-x}As$ permitem afirmar que o comprimento das ligações tipo- $InAs$ são menores do que as de $InAs$ puro e o comprimento das ligações tipo- $GaAs$ são maiores do que as de $GaAs$ puro (ver figura 3.9). Quando crescemos material de $In_xGa_{1-x}As$ sobre um substrato de $InAs$ surgem deformações por

tração na sua célula unitária. Para o crescimento sobre os substratos de *GaAs* surgem deformações por compressão conforme a concentração de *In* aumenta na figura 3.8.

Medidas Raman sobre amostras de $In_xGa_{1-x}As$ mostram que a frequência do modo *LO* tipo-*InAs* permanece quase constante, já que a do modo *LO* tipo-*GaAs* diminui conforme a concentração de *In* aumenta e converge, a grandes frações molares de *In*, ao valor da frequência do modo *LO* tipo *InAs*, como pode ser visto no figura 3.9. Este comportamento particular da liga ternária pode se explicar a partir dos seguintes fatos:

- Desordem (químico e estrutural) diminui as frequências dos dois modos (de acordo com as curvas de dispersão de fonons).
- A deformação por compressão (tração) traz como resultado um aumento (diminuição) na frequência do modo *LO* tipo-*InAs*(*GaAs*) com respeito aos valores das suas correspondentes ligas binárias puras.

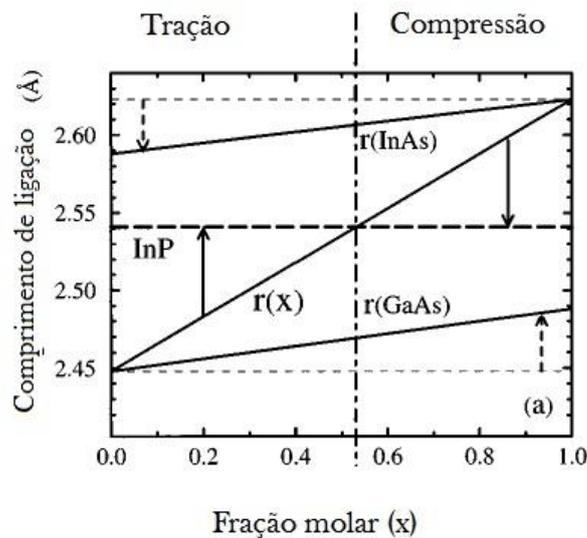


Figura 3.9: Comprimento do ligação química médio $r(x)$, $r(GaAs)$ da liga binária *GaAs* e $r(InAs)$ da liga binária de *InAs* presentes na liga ternária *InGaAs* em função da fração molar de *In*. A linha descontinua corresponde aos comprimentos de ligação das ligas binárias puras *GaAs* e *InAs*.

Para o caso do modo *LO* tipo-*InAs* os dois mecanismos acima tem efeitos opostos e o resultado é uma pequena mudança na frequência com a sua fração molar. Para o modo *LO* tipo-*GaAs* os mecanismos acima atenuam a sua frequência conforme a fração molar de *In* aumenta, como pode ser visto na figura 3.10.

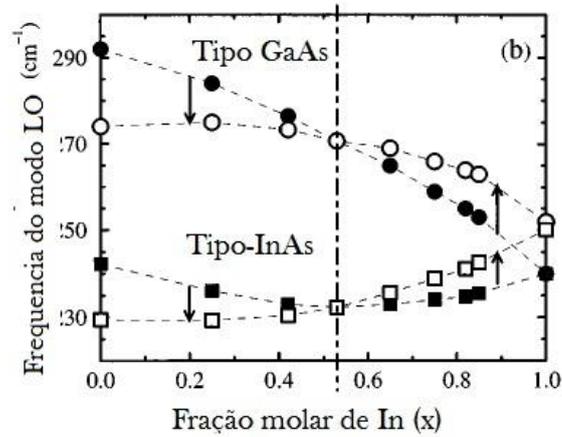


Figura 3.10: Dependência da frequência do modo LO tipo-GaAs e tipo-InAs com a fração molar de In . Os símbolos sólidos correspondem às frequências dos modos dos substratos e os símbolos abertos correspondem as frequências dos modos fonônicos da liga ternária $In_xGa_{1-x}As$ sob tensão de tração/compressão crescidos sobre substratos de InP .

A diminuição da frequência $\omega_{T,GaAs}^2$ conforme x_{GaAs} aumenta e o aumento de $\omega_{T,InAs}^2$ conforme x_{InAs} diminui são explicadas pela deformação na célula unitária e pela influência dos efeitos de desordens de massa associados aos osciladores de $InAs$ ($GaAs$) em repouso ao analisarmos o efeito da liga $InAs(GaAs)$ sobre os fônons. O efeito de desordem de massa atenua a frequência e o deslocamento das frequências TO $\omega_{T,InAs}$, $\omega_{T,GaAs}$ na liga $Ga_{1-x}In_xAs$ em relação as frequências do modo TO nas ligas binárias $GaAs$, $InAs$. Pode-se ver também a competição entre estas duas contribuições (figura 3.11).

$$\Delta\omega_{T,i}^2(x_i) = (\Delta\omega_{T,i}^2)_{mass} + (\Delta\omega_{T,i}^2)_{tensão}, \quad i = GaAs, InAs \quad (3.5)$$

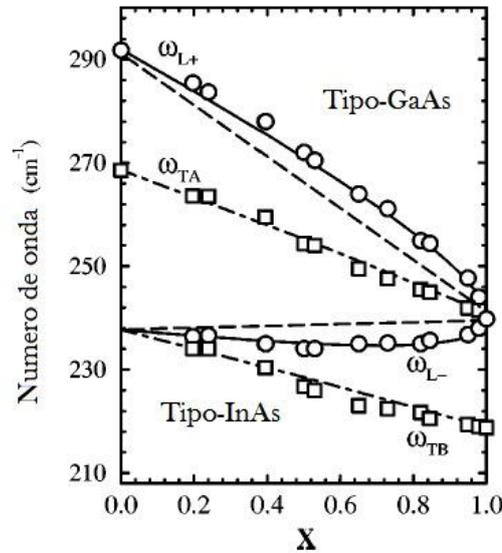


Figura 3.11: Esquema da dispersão de frequências dos modos TO e LO tipo-**GaAs** e tipo-InAs, em função da fração molar x . Os círculos representam o comportamento das frequências dos modos **LO** e os quadrados representam o comportamento das frequências dos modos **TO**.

O $\Delta\omega_{T,i}^2(x_i)$ representa a variação na frequência de cada um dos osciladores correspondentes as ligas binárias, presentes na liga ternária em relação as frequências das ligas binárias puras.

A dependência da frequência dos modos em função da composição química [29] de acordo com a figura 3.11, pode ser estabelecido pelas seguintes relações:

$$\omega_{T,GaAs} = (-49,8 + 268,6 x) \text{ cm}^{-1} \quad (3.6)$$

$$\omega_{L,GaAs} = (291.69 - 36,99 x - 1075 x^2) \text{ cm}^{-1} \quad (3.7)$$

A teoria “Modelo-Sólido” [28] utilizada neste trabalho, produziu resultados coerentes com muitas publicações anteriores, o que faz dela, uma ferramenta ideal para o estudo do efeito da deformação nos espectros Raman de nanofios de $In_{1-x}Ga_xAs$ crescidos sobre substratos de $InAs$ e $GaAs$. Nesta teoria a influência da deformação nos modos **LO** e **TO** é mostrada através dos potenciais de deformação que permitem estabelecer as mudanças de um estado específico do sistema com respeito a um estado de referência.

A mudança na energia dos modos LO e TO tipo- $GaAs$ com respeito a energia da banda dos modos ω_{GaAs}^{LO} , ω_{GaAs}^{TO} do material macroscópico podem ser vistos através das equações 3.8 e 3.9, onde ϵ corresponde a deformação na célula unitária do material depositado sobre um substrato com constante de rede diferente.

$$\Delta\omega_{GaAs}^{LO}(x, \epsilon) = \frac{\omega_{GaAs}^{LO}}{6} \cdot [(K_{11}^{LO} + 2K_{12}^{LO})(2 - D^{111}) - 4K_{44}^{LO}(1 + D^{111})] \cdot \epsilon \quad (3.8)$$

$$\Delta\omega_{GaAs}^{TO}(x, \epsilon) = \frac{\omega_{GaAs}^{TO}}{6} \cdot [(K_{11}^{TO} + 2K_{12}^{TO})(2 - D^{111}) + 2K_{44}^{TO}(1 + D^{111})] \cdot \epsilon \quad (3.9)$$

Onde $K_{11}^{LO}(x) = -1,36 + 0,39 \cdot x$, $K_{12}^{LO} = -2,5 + 0,05 \cdot x$, $K_{44}^{LO} = -0,53 + 0,35 \cdot x$ e $K_{11}^{TO}(x) = -1,66 + 0,6 \cdot x$, $K_{12}^{TO} = -2,8 + 0,24 \cdot x$, $K_{44}^{TO} = -0,88 + 0,41 \cdot x$ correspondem aos potenciais de deformação [29] para os modos LO, TO , respectivamente. A constante [29] $D^{111} = 2 \frac{c_{11} + 2c_{12} - 2c_{14}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{14}}$ depende das constantes elásticas [28] $c_{1i}(x) = c_{1i}^{GaAs}(1 - x) + c_{1i}^{InAs}x$ sendo $i = 1, 2$ e $c_{44}(x) = c_{44}^{GaAs}(1 - x) + c_{44}^{InAs}x$. Os valores das constantes $c_{ij}^{GaAs, InAs}$ podem ser vista na tabela 3.4

Constante elástica	<i>GaAs</i>	<i>InAs</i>
c_{11}	1,223	0,833
c_{12}	0,571	0,453
c_{44}	0,6	0,396

Tabela 3.3: Valores das constantes elásticas do material de *GaAs* e *InAs* usadas no modelo.

Capítulo 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos do crescimento das amostras de nanofios, O estudo da sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura e de suas propriedades óticas e composição química por espectroscopia Raman.

Seção 4.1

Crescimento de nanofios auto-sustentados de $In_xGa_{1-x}As$

Os nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ foram crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE) a partir de fontes sólidas. Dois conjuntos de amostras foram crescidos nas mesmas condições: sobre substratos de $InAs$ e $GaAs$, ambos terminados em superfícies $(111)B$. A fim de ativar a superfície para o crescimento foi feita a deposição de nanopartículas coloidais de ouro com diâmetros nominais de 5 nm dispersas em água na superfície dos substratos. As nanopartículas foram depositadas na superfície do substrato através de uma seringa (drop coating) criando gotinhas com diâmetro de aproximadamente 1 mm , conforme mostrado na figura 4.1.

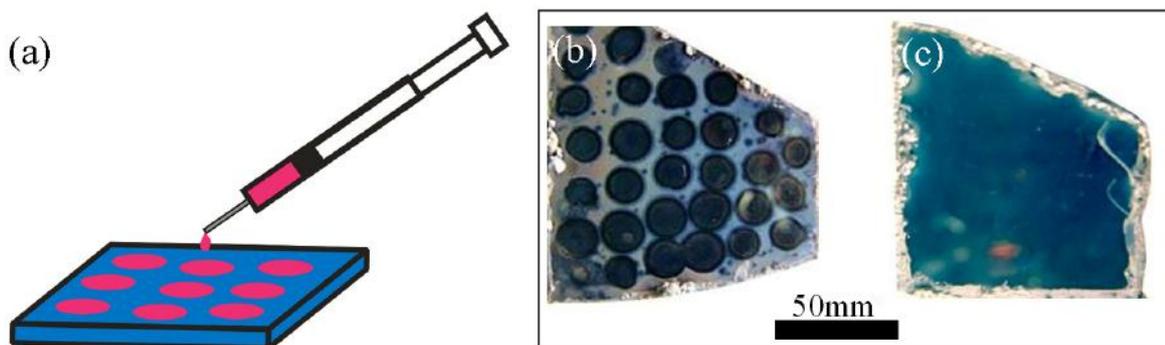


Figura 4.1: Morfologia das amostras de nanofios depois do crescimento. Em (a) temos uma figura ilustrativa do processo drop-coating. Depois do crescimento a morfologia da amostra com nanofios pode ser vista em (b) e da amostra de controle em (c).

Posteriormente as amostras foram introduzidas na câmara de preparação do sistema de MBE, onde foram aquecidas a uma temperatura de 400°C em ambiente de ultra alto vácuo por duas

horas para eliminar gases adsorvidos na superfície dos substratos. Duas horas depois as amostras foram transferidas à câmara de crescimento e submetidas inicialmente ao processo de desoxidação a temperatura de 615°C e sob um fluxo de As_4 de $1.2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. Este processo permite remover a camada protetora de óxido existente na superfície dos substratos e criar uma superfície atômica plana e limpa necessária para o crescimento epitaxial. Depois do processo de desoxidação a temperatura do substrato foi diminuída até a temperatura de crescimento de 560°C , o fluxo de As_4 foi reajustado para o valor de crescimento e as células de In e Ga foram abertas. O crescimento das amostras aconteceu durante um período de 90 minutos, após o qual as células de In e Ga foram fechadas e o substrato foi esfriado até a temperatura ambiente. Os valores dos principais parâmetros do crescimento das amostras são mostrados na tabela 4.1. As frações molares nominais de *InAs* na liga ternária foram calculadas usando a seguinte relação

$$x = \frac{@InAs}{@InAs + @GaAs} \quad (4.1)$$

Onde $@InAs$ e $@GaAs$ são às taxas de crescimento nominal das ligas binárias de *InAs* e *GaAs*. As taxas de crescimento nominais aqui utilizadas correspondem ao crescimento de filmes finos de *GaAs* e *InAs* em substratos de *GaAs* (100). Essas taxas não são iguais as taxas de crescimento nos substrato de *GaAs* (111)*B* e *InAs* (111)*B*, más são parecidas. Na tabela 4.1 pode ser visto que a taxa de crescimento nominal diminui conforme a fração molar de *InAs* aumenta. Espera-se então a diminuição no comprimento médio dos nanofios conforme a fração molar de *InAs* aumenta.

Temperatura células ($^{\circ}\text{C}$)		Taxa axial de crescimento (nm/s)			Fração molar (x)	Amostra
$T_{\text{Gálio}}$	$T_{\text{Índio}}$	<i>GaAs</i>	<i>InAs</i>	$In_xGa_{1-x}As$		
932	760	0,68	0,38	0,89	$x = 0,2$	BH0915
943	760	0,79	0,88	1,15	$x = 0,15$	BH0914
963	740	1,99	0,92	1,58	$x = 0,09$	BH0912
970	705	0,46	2,55	1,68	$x = 0,05$	BH0911

Tabela 4.1: Condições de crescimento das amostras estudadas neste trabalho.

Seção 4.2

Morfologia

Os estudos da morfologia das amostras de nanofios foram realizados por *SEM*. Uma característica comum a todas as amostras estudadas é a presença do filme fino rugoso de $In_xGa_{1-x}As$ ao redor dos nanofios. Os nanofios apresentam seção transversal hexagonal, como pode ser visto das fotos de SEM na figura 4.1. O fato de os nanofios serem orientados na direção perpendicular ao substrato permite confirmar que efetivamente os nanofios crescem ao longo da direção $[111]B$.

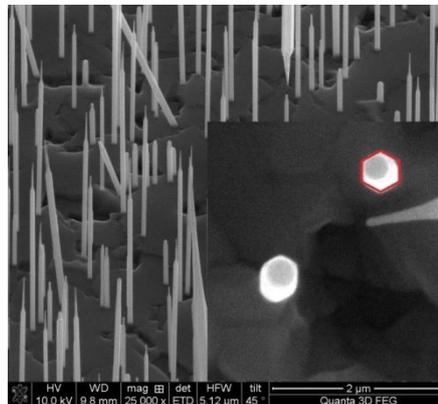


Figura 4.2: Nanofios de $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ (BH0911) crescidos sobre $GaAs(111)B$. No detalhe, vemos uma imagem, mostrando a seção transversal hexagonal dos nanofios.

A figuras 4.3 e 4.4 mostram nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos sobre substratos de $GaAs$ e $InAs$, respectivamente, em função da fração molar de In

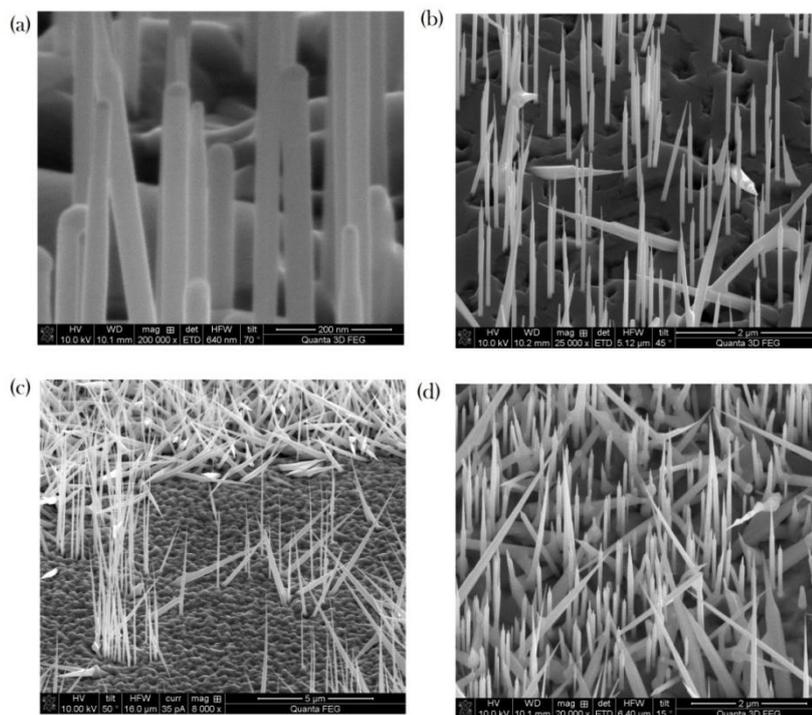


Figura 4.3: Fotos SEM de nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ sobre substratos de $GaAs$ com fração molar de In de (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,15$ (c) $x = 0,1$ (d) $x = 0,05$.

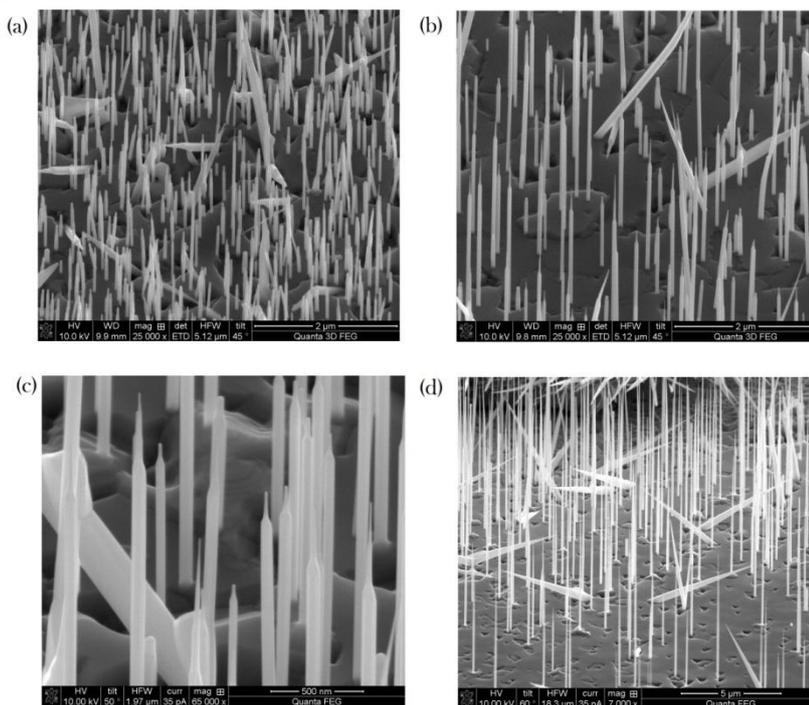


Figura 4.4: Fotos de SEM de nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ sobre substratos de $InAs$ com fração molar de In de (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,15$ (c) $x = 0,1$ (d) $x = 0,05$.

Comparando as figuras 4.3 e 4.4, vemos que o topo dos nanofios crescidos sobre o substrato de *InAs* possui terminações em forma de agulha, com comprimentos significativos para cada um das concentrações de *In*. Para o caso de nanofios crescidos sobre substratos de *GaAs* a forma de agulha não é tão evidente e o seu comprimento não é tão significativo. Esta característica, que também pode ser observada na Tabela 4.2, sugere que o comprimento de difusão de adátomos ao longo das paredes dos nanofios é maior para o caso dos nanofios crescidos no substrato de *InAs*, pois a altura da agulha depende diretamente do comprimento de difusão dos adátomos. Na etapa inicial do crescimento, $L/\lambda_f \ll 1$, os adátomos que vem do substrato e chegam à base do nanofio contribuem para a taxa de crescimento. Conforme o comprimento do nanofio aumenta, a sua contribuição para a taxa de crescimento cai e após atingir uma altura crítica, o crescimento dos nanofios é limitado pela difusão dos adátomos que estão a uma distancia λ_f do seu topo. Nas etapas finais do crescimento somente os adátomos que possuem um comprimento de difusão da mesma ordem de magnitude ou maior que a altura da agulha contribuem para o crescimento.

Nas fotos SEM 4.3 e 4.4 também podemos perceber que nas regiões com alta densidade de nanofios o comprimento dos nanofios é menor quando comparados ao das regiões de baixa densidade. Isso mostra o efeito da competição entre os nanofios pelos adátomos na superfície dos substratos, o que também pode ser observado nos valores médios de comprimento e raio resumidos na tabela 4.2 em conformidade com a nossa discussão no capítulo 1.

As figuras 4.3 e 4.4 mostram que existem nanofios que não crescem ao longo da direção normal ao substrato. Este efeito acredita-se é causado pelos defeitos presentes no substrato. Durante o crescimento de nanofios na direção $[111]B$ (perpendiculares ao substrato) por MBE os nanofios são orientados paralelamente à direção do fluxo dos precursores (átomos e moléculas de *In*, *Ga* e *As₄*) o que minimiza uma das possíveis contribuições à taxa de crescimento dada pela adsorção direta dos precursores nas paredes laterais dos nanofios. Porém, no caso dos nanofios que crescem em outras direções essa contribuição não é minimizada e a taxa de crescimento dos nanofios é muito maior. Essa última situação é observada nos nanofios inclinados que aparecem nas figuras 4.3 e 4.4.

Serie	Substrato	$\langle L(nm) \rangle$	$\langle D(nm) \rangle$	$\langle A(nm) \rangle$
BH911	<i>GaAs</i>	1216,23	71,72	268,28
$x = 0,2$	<i>InAs</i>	673,14	69,29	160,20
BH912	<i>GaAs</i>	1431,70	86,60	403,98
$x = 0,15$	<i>InAs</i>	1591,00	92,40	446,02
BH914	<i>GaAs</i>	3575,29	147,20	3069,02
$x = 0,1$	<i>InAs</i>	1670,84	117,20	624,88
BH915	<i>GaAs</i>	821,59	112,99	820,83
$x = 0,05$	<i>InAs</i>	4601,97	292,43	3213,14

Tabela 4.2: Comprimento médio, Diâmetro médio e altura média da agulha dos nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos sobre os diferentes substratos de *GaAs* e *InAs* em função da fração molar de *InAs*.

As figuras 4.4 e 4.5 mostram o comportamento do comprimento dos nanofios, crescidos sobre substrato de *GaAs* e *InAs*, respectivamente, em função da fração molar de *InAs*. Os resultados podem ser explicados levando em conta as condições de crescimento mostradas na tabela 4.1. Conforme a fração molar de *InAs* aumenta a taxa de crescimento diminui, por tanto o comprimento dos nanofios com fração molar menor é maior do que aqueles com fração molar *InAs* maior. O aumento inesperado do comprimento médio e do diâmetro médio dos nanofios com $x = 0.1$ crescidos em substratos de *GaAs* não pode ser explicado dentro do modelo de crescimento apresentado neste trabalho e ainda está sendo estudado.

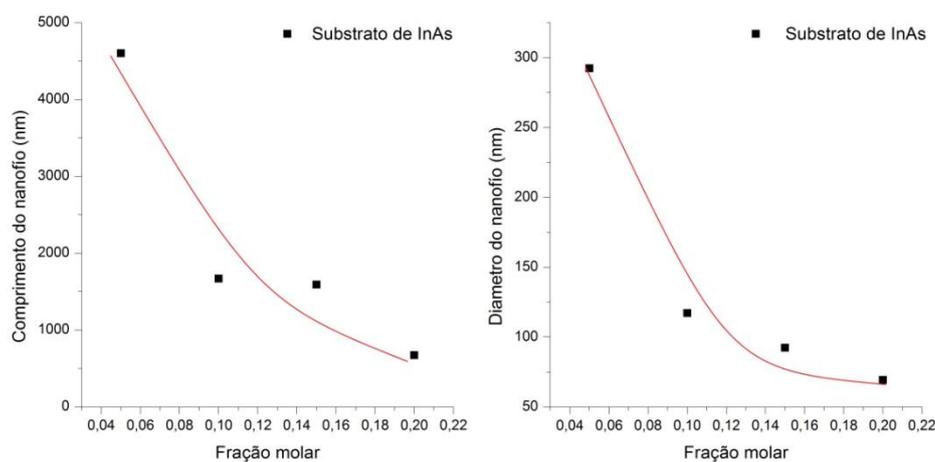


Figura 4.5: Valores médios de diâmetro e comprimento dos nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos sobre substratos de *InAs* em função da fração molar de *InAs*.

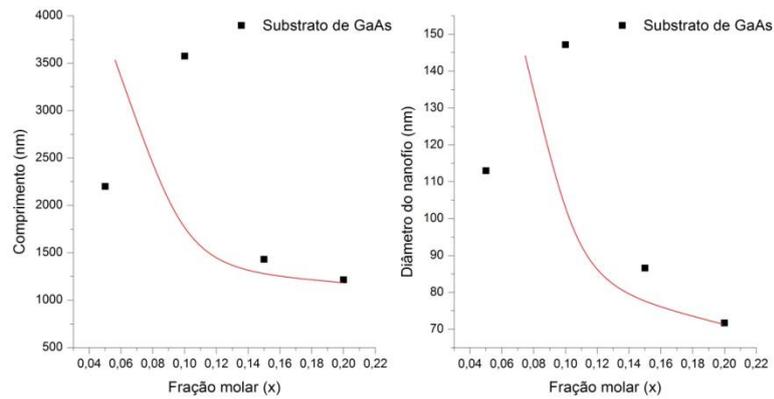


Figura 4.6: Valores médios de diâmetro e comprimento dos nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ sobre substratos de $GaAs$ em função da fração molar de $InAs$.

De acordo com o modelo de crescimento mostrado no capítulo 2 dois efeitos contribuem de forma oposta para a taxa de crescimento conforme o raio dos nanofios diminuem: o efeito Gibbs-Thomson e o modo monocêntrico de nucleação na interface da nanogota atenuam a taxa de crescimento porém, a difusão de adátomos ao longo do substrato e as paredes do nanofio aumentam significativamente a taxa de crescimento.

Na figura 4.6 é mostrada a relação comprimento-diâmetro para nanofios de $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ crescidos sobre substrato de $GaAs(111)B$, onde é claro que o efeito Gibbs-Thomson é desprezível.

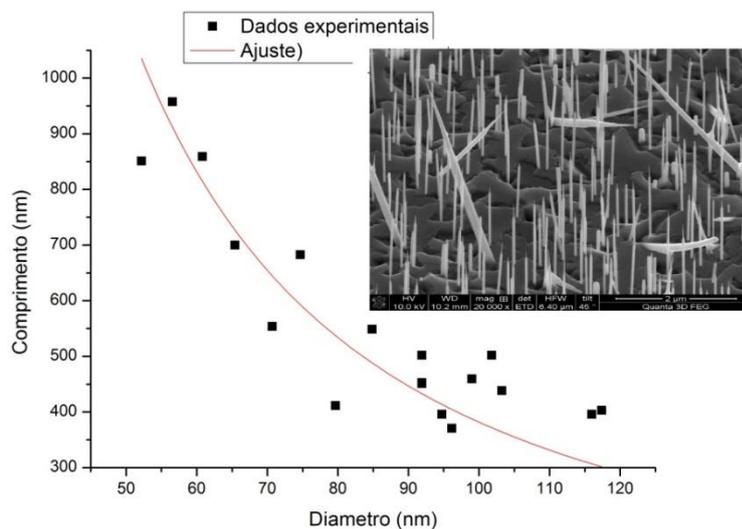


Figura 4.7: Relação comprimento-diâmetro para a amostra de nanofios de $In_{0.2}Ga_{0.8}As$, crescidos sobre substrato de $GaAs(111)B$, mostrando que o modelo difusão clássica de adátomos (equação 2.14) explica corretamente o mecanismo de crescimento destes nanofios. No inserto é mostrado uma foto de SEM de nanofios.

A figura 4.7, refere-se à amostra BH0914, que tem nanofios de $In_{0.1}Ga_{0.9}As$ crescidos sobre substrato de $GaAs(111)B$, mostra que na região de raios pequenos o crescimento está limitado pelo efeito Gibbs-Thomson. Na região $R \gg R_{GT} \approx 65nm$ o crescimento é controlado pela difusão de adátomos e a dependência comprimento versus raio mostra o comportamento por difusão clássica. Interpolando os dados mostrados na figura 4.7, obtemos o raio $R \approx 32,5nm$ que representa o valor mínimo onde ainda é possível o crescimento dos nanofios.

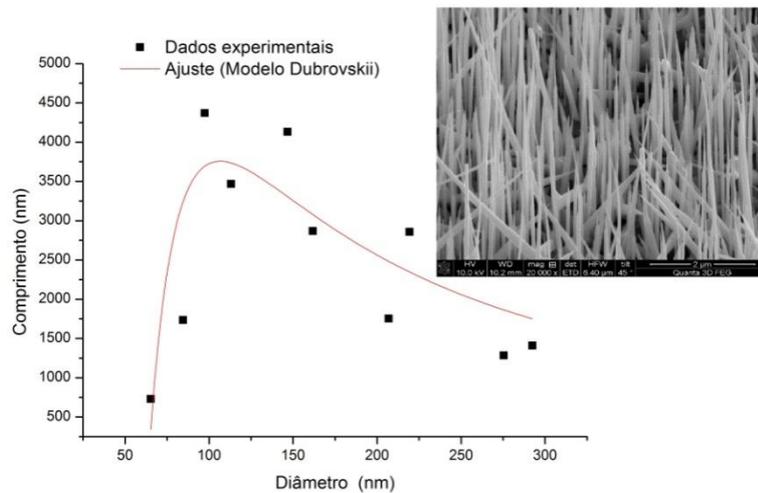


Figura 4.8: Relação comprimento-diâmetro para a amostra de nanofios de $In_{0.1}Ga_{0.9}As$ crescidos sobre substrato de $GaAs(111)B$. A linha vermelha representa o ajuste pela equação 2.20. No detalhe é mostrado uma foto de SEM dos nanofios

Da figura 4.6 e 4.7 podemos ver que para as amostras com maior fração molar, a contribuição do efeito Gibbs-Thomson à taxa de crescimento é desprezível. Este fato se explica tendo à nossa disposição os dados apresentados na tabela 4.3 e a equação 2.17. É claro que para a liga binária de $InAs$ o produto $\Omega\gamma_{LV} = 0.0567 \times 10^{-18} J \cdot nm$ do volume atômico elementar e a energia superficial é menor quando comparado ao produto $\Omega\gamma_{LV} = 0.0676 \times 10^{-18} J \cdot nm$ correspondente à liga binária $GaAs$. Pode-se dizer que quando a fração molar de $InAs$ é grande, o potencial químico na fase líquida

do material é maior em comparação ao potencial químico na fase líquido do material de *GaAs*.

Material	Volume elementar (nm ³)	Energia γ'_{ZB} superficial (110) (J/m ²)
AlAs	0.0451	1.8
AlP	0.0398	2.4
AlSb	0.0567	1.3
GaAs	0.0451	1.5
GaP	0.040	2
GaSb	0.0567	1.1
InAs	0.0567	1
InP	0.0506	1.3
InSb	0.068	0.75

Tabela 4.3: Valores de volume atômico e energia superficial para as ligas binárias mais conhecidas.

Seção 4.3

Espectroscopia Raman de nanofios de $In_xGa_{1-x}As$

Medidas de espectroscopia Raman foram feitas nos nanofios e filmes finos de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos em substratos de *GaAs* e de *InAs* usando uma fonte de luz laser de comprimento de onda de $\lambda = 532 \text{ nm}$. Este comprimento de onda permite fazer estudos, qualquer que seja a composição química, longe da região de energia correspondente as transições eletrônicas. Análizando os espectros, iremos extrair a fração molar média de *InAs* nos nanofios assim como a deformação (strain) média da estrutura cristalina. Os espectros Raman dos filmes finos de $In_xGa_{1-x}As$ sobre substratos de *GaAs* e de *InAs* para diferentes frações molares nominais de *InAs* ($x = 0.2, 0.15, 0.1, 0.05$) podem ser vistos na figura 4.8. De acordo com as regras de seleção na geometria de retro-espalhamento com respeito à superfície (111)*B* é prevista a aparição dos modos *TO* e *LO*.

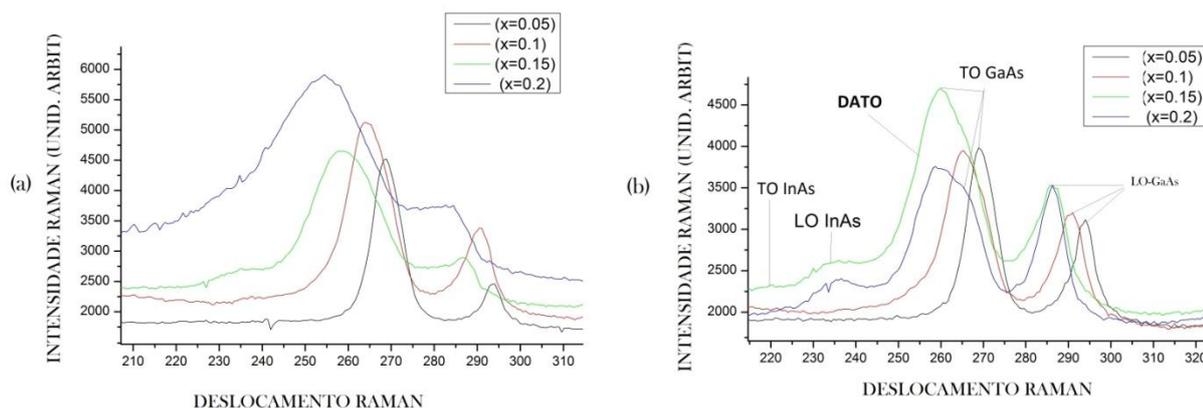


Figura 4.9: Espectros Raman de filmes finos de $In_xGa_{1-x}As$ sobre substratos de InAs a) e GaAs b) para $x = 0,05$; $x = 0,1$; $x = 0,15$; $x = 0,2$.

O aparecimento de um ombro com energia menor à energia do modo TO no espectro Raman dos filmes de $In_xGa_{1-x}As$ sobre o substrato de $GaAs$ está associado a um modo ativado pela desordem estrutural e química ($DATO$) cujo número de onda fica perto do número de onda na borda da zona de Brillouin do modo TO , portanto, a diferença entre os dois modos, $DATO$ e TO , corresponde à diferença entre o centro e a borda da primeira zona de Brillouin.

A figura 4.9 mostra os espectros Raman das amostras de nanofios.

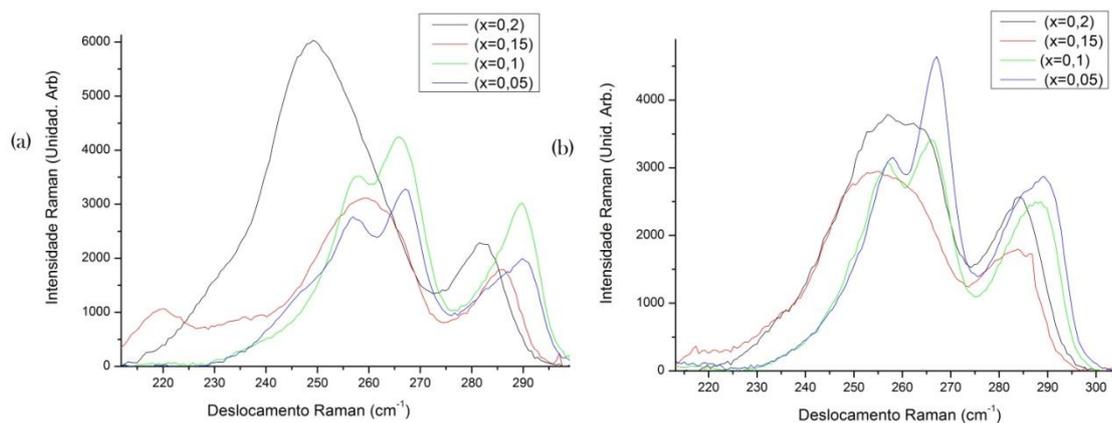


Figura 4.10: Espectro Raman de nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos em substratos de InAs a) e de GaAs b), para $x = 0,05$; $x = 0,1$; $x = 0,15$; $x = 0,2$.

A partir das figuras 4.9 e 4.10 pode ser visto que os espectros Raman mostram o comportamento a dois modos: modos LO e TO tipo- $GaAs$ e modos LO e TO tipo- $InAs$ onde

a banda com o maior valor em número de onda está associada ao modo *LO* tipo-*GaAs*. Os valores das posições dos modos *LO* e *TO* tipo-*GaAs* de todas as amostras, obtidos a partir de ajustes de curvas lorentzianas aos espectros, podem ser vistos na tabela 4.3.

Substrato	x	Modo <i>LO</i>		Modo <i>TO</i>	
		$\Delta\omega_{FF}(cm^{-1})$	$\Delta\omega_{NWS}(cm^{-1})$	$\Delta\omega_{FF}(cm^{-1})$	$\Delta\omega_{NWS}(cm^{-1})$
<i>GaAs</i>	0,2	286,03	285,63	258,61	266,23
	0,15	285,95	286,08	258,91	262,09
	0,1	290,44	290,13	265,69	266,20
	0,05	293,69	291,01	269,40	267,12
<i>InAs</i>	0,2	284,97	283,11	254,86	261,51
	0,15	287,44	286,70	259,31	265,68
	0,1	290,19	290,36	264,69	266,63
	0,05	293,50	290,97	268,92	267,08

Tabela 4.4: Números de onda relativos (ao laser) dos modo *LO* e *TO* tipo-*GaAs* de nanofios ($\Delta\omega_{NWS}$) e filmes finos ($\Delta\omega_{FF}$) da liga ternária $In_xGa_{1-x}As$ crescidos sobre substratos de *InAs* e *GaAs*.

Sabemos que a incompatibilidade da rede cristalina entre os nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ e o substrato de *GaAs* aumenta ($\delta > 0$), e diminui em relação ao substrato de *InAs* ($\delta < 0$) conforme a fração molar de *InAs* aumenta. O mesmo acontece com as regiões de filme de $In_xGa_{1-x}As$ em torno aos nanofios. Quando a incompatibilidade δ excedem um valor crítico estabelecem-se defeitos tipo discordâncias entre os planos cristalinos que relaxam a energia elástica acumulada no sistema, evitando-se assim uma variação significativa da constante de rede, mas sempre podem persistir algumas deformações residuais na estrutura cristalina dos nanofios. Com os resultados mostrados na tabela 4.4 é fácil perceber que quando a fração molar de *InAs* aumenta, a frequência da banda do modo *LO* tipo *GaAs* diminui. Este fato permite concluir que os nanofios crescidos sobre *GaAs* estão sob tensão compressiva ($\delta > 0$).

De acordo com os resultados da seção 3.3 do capítulo 3 é possível determinar a fração molar de *InAs* e o strain médios nos nanofios e filmes finos a partir das posições dos modos *LO* e *TO* tipo *GaAs* da liga ternária de $In_xGa_{1-x}As$. Os valores encontrados para a fração molar de *InAs* e strain nas diferentes amostras são mostrados na tabela 4.4.

Substrato	Amostra (Filme fino)	x_{Exp}	Deformação residual (%)	Amostra (Nanofios)	x_{Exp}	Deformação residual (%)	x_{Nom}
<i>GaAs</i> (111) <i>B</i>							
	BH0915	0,02	0,30	BH0915	0,11	-0,10	0,05
	BH0914	0,12	0,10	BH0914	0,14	-0,20	0,10
	BH0912	0,20	0,60	BH0912	0,25	-0,50	0,15
	BH0911	0,20	0,70	BH0911	0,35	-2,50	0,20
<i>InAs</i> (111) <i>B</i>	BH0915	0,03	0,30	BH0915	0,11	-0,20	0,05
	BH0914	0,11	-0,30	BH0914	0,13	-0,20	0,10
	BH0912	0,15	1,00	BH0912	0,28	-1,27	0,15
	BH0911	0,18	1,60	BH0911	0,37	-1,80	0,20

Tabela 4.5: Fração molar de In e deformação residual obtidos a partir da análise dos espectros Raman dos nanofios e filmes finos de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos sobre substratos de *InAs* e *GaAs*. A coluna x_{Exp} corresponde aos valores da fração molar de *InAs* achados experimentalmente e x_{Nom} corresponde aos valores nominais da fração molar de *InAs*.

A Tabela 4.5 mostra que as frações molares dos filmes finos em ambos substratos são muito próximas dos valores nominais, demonstrando que as taxas de crescimento nominais nos substratos de *InAs* (111)*B* e *GaAs* (111)*B* são realmente muito próximas das taxas de crescimento nominais no substrato de *GaAs* (100). Também podemos verificar que a fração molar de *InAs* nos nanofios é significativamente maior que a fração molar de *InAs* do filme fino. Este resultado se explica com base nos mecanismos de crescimento discutidos no segundo capítulo. Os nanofios além de crescerem devido ao material precursor que chega diretamente à superfície da nanogota no seu topo, também recebem material precursor pela difusão dos adátomos ao longo do substrato e das paredes do nanofio. Conseqüentemente, uma maior fração molar de *InAs* nos nanofios indica que o comprimento de difusão dos adátomos de *In* deve ser maior do que o comprimento de difusão dos adátomos de *Ga*.

Devido as imprecisões na determinação dos valores do modos *TO* e *LO* associadas aos erros experimentais, à forma e à largura dos picos correspondentes no espectro Raman, o erro na determinação da fração molar de *InAs* é da ordem de $\Delta x = 0.05$. Com base nesse erro podemos concluir que não existem grandes diferenças de composição química entre os filmes finos crescidos em substratos de *InAs* e de *GaAs*. O mesmo acontece para o caso dos nanofios.

Porém, os nanofios são mais ricos em *In* do que os filmes finos. É interessante agora notar que o estudo morfológico dos nanofios demonstra que o comprimento de difusão dos adátomos

dos precursores é maior no substrato de $InAs$ (111) B do que no substrato de $GaAs$ (111) B , porém os resultados sugerem que a composição química dos nanofios crescidos sobre o substrato de $InAs$ (111) B é muito próxima da composição química dos nanofios crescidos sobre o substrato de $GaAs$ (111) B o que permite concluir que os comprimentos de difusão dos adatomos de In e Ga deve ser aproximadamente a mesma em ambos os substratos.

Outro aspecto da Tabela 4.4 é o referente as deformações residuais no plano. O erro estimado nesses valores é de $\Delta\epsilon \sim 1\%$. Tendo em vista esse erro podemos ver que no caso dos filmes finos as deformações residuais no plano da epitaxia são muito pequenas e principalmente positivas. Os filmes finos crescidos em substratos de $GaAs$ e de $InAs$ deveriam apresentar deformações causadas pelo descasamento dos parametros de rede (*misfit*) entre o filme fino e o substrato de sinal oposto, porém tratando-se de deformações residuais (causadas não somente pelo *misfit*, mas também por relaxações elasticas e interações entre ilhas de $In_xGa_{1-x}As$ durante a formação do filme fino) e tão pequenas não vemos contradição em serem maioritariamente positivas. No caso dos nanofios a análise das deformações residuais é diferente. Os valores são sempre negativos, aumentam com x e chegam a ultrapassar a faixa de erros para as amostras ricas em In . Este comportamento indica que a fase WZ é maioritaria nos nanofios e exerce uma tensão compressiva sobre a fase BZ . O aumento do modulo da deformação residual com a fração molar de $InAs$, independentemente do tipo de substrato, também é esperado para este caso já que o *misfit* entre as fases WZ e BZ aumenta com o aumento da fração molar de $InAs$.

CONCLUSÕES

Este trabalho contribui ao entendimento da dependência dos mecanismos de crescimento de nanofios de ligas ternárias de $In_xGa_{1-x}As$ com a fração molar de $InAs$ e o tipo de substrato.

As análises morfológicas feitas a partir das imagens de Microscopia Eletrônica de varredura mostraram que a maioria dos nanofios cresce na direção perpendicular ao substrato, o que confirma que a direção de crescimento é a $[111]B$ independentemente da fração molar de $InAs$ e do tipo de substrato. Foi observada a terminação em forma de agulha nos nanofios indicando que o crescimento é limitado pela difusão de adátomos dos precursores ao longo das superfícies dos substratos e das paredes laterais dos nanofios. A formação e o comprimento da agulha é mais acentuada para nanofios crescidos sobre substratos de $InAs$, indicando que os adátomos dos precursores possuem um comprimento de difusão maior no substrato de $InAs$. Porém, a análise da composição química dos nanofios mostra que a relação entre os comprimentos de difusão dos adátomos de In e de Ga é aproximadamente constante e independe do tipo de substrato. Foi possível identificar a natureza atenuante da densidade de nanofios na taxa de crescimento, já que efetivamente o comprimento dos nanofios é bem maior nas regiões com uma densidade baixa de nanofios e menor no caso de regiões do substrato com alta densidade de nanofios.

De acordo com o modelo de crescimento de nanofios apresentado neste trabalho, na faixa de raios pequenos existe uma atenuação da taxa de crescimento causada pelo efeito Gibbs-Thomson. Esta predição teórica foi observada nas nossas amostras de nanofios com fração molar $x = 0.1$ de $InAs$ onde foi possível estabelecer um raio de $R = 65nm$ a partir do qual a taxa de crescimento é atenuada por efeito da difusão de adátomos ao longo do substrato e das paredes laterais dos nanofios.

A partir dos espectros Raman dos nanofios de $In_xGa_{1-x}As$ estudamos o comportamento de dois modos, $LO - TO$ tipo- $GaAs$ e tipo- $InAs$, esperado para essa liga. Um modelo que explica o deslocamento dos modos TO e LO da fase BZ da liga ternária em função da fração molar de $InAs$ e das deformações residuais foi apresentado. Com base nesse modelo foi possível obter os valores reais da fração molar de $InAs$ tanto nas amostras de filmes finos como nos nanofios. Foi observado que as frações molares de $InAs$ nos filmes finos são muito próximas dos valores nominais esperados. Porém, no caso dos nanofios, aparece um

enriquecimento em In que é explicado pela contribuição da difusão de adatomos à taxa de crescimento dos nanofios. No caso dos filmes finos, as deformações residuais foram muito baixas e dentro da faixa de erros. Porém, para os nanofios, encontramos uma deformação negativa para ambos tipos de substratos que permite confirmar a idéia da existência de uma tensão de tração causada pelo domínio da fase WZ na constituição dos nanofios. Essa interpretação também é coerente com a observação do aumento do módulo da deformação residual em função da fração molar de $InAs$.

APENDICE A

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO SEM EFEITO GIBBS-THOMSON

A solução das equações (2.8) e (2.9), de acordo com a teoria de equações diferenciais, esta dada pela superposição linear das soluções das suas equações homogênea e não homogênea correspondente. A solução da equação homogênea $\frac{d^2 n_f}{dz^2} - \frac{n_f}{D_f \tau_f} = 0$ pode ser construída da seguinte maneira: usando a função teste $n_f = e^{cz}$ encontramos $c^2 = \pm \frac{1}{\tau_f D_f}$, por tanto $n_{f1}(z) = Ae^{z/\lambda_f} + Be^{-z/\lambda_f} = A_1 \cosh\left(\frac{z}{\lambda_f}\right) + A_2 \sinh\left(\frac{z}{\lambda_f}\right)$, onde $\lambda_f = \sqrt{\tau_f D_f}$ é o comprimento ao longo das paredes do nanofio.

Assumindo que a concentração n_s tem simetria radial sua equação de difusão $D_s \nabla^2 n_s - \frac{n_s}{\tau_s} = 0$, em coordenadas cilíndricas, $\frac{\partial^2 n_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_s}{\partial r} - \left(\frac{1}{\lambda_s}\right)^2 n_s = 0$, onde r é a distancia de um ponto qualquer no plano do substrato até o centro do nanofio, corresponde à equação modificada de Bessel e $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ é o comprimento de difusão ao longo do substrato (limitado por nucleação), cujas soluções são uma superposição da função de Bessel modificadas de primeiro e segundo tipo de ordem zero, ou seja, $n_{s1}(r) = B_1 I_0(r/\lambda_s) + B_2 K_0(r/\lambda_s)$. Para ter a solução completa precisamos da solução da equação não homogênea $D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + J \sin \alpha - \frac{n_f}{\tau_f} = 0$, que corresponde a $n_{f2}(z) = J \tau_f \sin \alpha$. Para $D_s \nabla^2 n_s + J - \frac{n_s}{\tau_s} = 0$ encontramos $n_{s2}(r) = J \tau_s$.

Finalmente, as soluções são

$$n_f(z) = J \tau_f \sin \alpha + A_1 \cosh\left(\frac{z}{\lambda_f}\right) + A_2 \sinh\left(\frac{z}{\lambda_f}\right) \quad (A.1)$$

$$n_s(r) = J \tau_s + B_1 I_0(r/\lambda_s) + B_2 K_0\left(\frac{r}{\lambda_s}\right) \quad (A.2)$$

Mesmo tendo soluções completas nossas equações estão indeterminadas pelas quatro constantes desconhecidas A_1, A_2, B_1, B_2 , por tanto, precisamos determinar o seu valor através das condições de contorno, que podemos estabelecer da seguinte maneira

- a) O fluxo de adatomos no substrato é nulo na contorno da zona de alimentação a uma distancia $r = R_W$ do centro do nanofio.

$$\frac{dn_S}{dr} \Big|_{r=R_W} = 0 \quad (A.3)$$

Para um conjunto de nanofios com o mesmo raio $R_W = 1/\sqrt{\pi N_W}$ é a metade da média das distancias entre eles, onde N_W é a densidade de nanofios no substrato.

Usando as propriedades da função de Bessel, $\frac{dI_0(r/\lambda_S)}{dr} \propto \frac{I_1}{\lambda_S}$ e $\frac{dK_0(r/\lambda_S)}{dr} \propto \frac{K_1}{\lambda_S}$ encontramos

$$B_2 = -B_1 \frac{I_1(R_W/\lambda_S)}{K_1(R_W/\lambda_S)} \quad (A.4)$$

- b) Os fluxos de adatomos até e desde a contorno entre o nanofio e o substrato são iguais

$$D_S \frac{dn_S}{dr} \Big|_{r=R} = -D_F \frac{dn_f}{dz} \Big|_{z=0} \quad (A.5)$$

Depois de alguns cálculos

$$B_1 = -\frac{\lambda_S D_f}{\lambda_f D_S} \frac{1}{I_1(R/\lambda_S)} A_2 - \frac{K_1(R/\lambda_S)}{I_1(R/\lambda_S)} B_2 \quad (A.6)$$

- c) O potencial químico, $\mu_A = \ln(\sigma_S n_S)$, de adatomos é contínuo na contorno entre o nanofio e o substrato.

$$\sigma_S n_S(R) = \sigma_f n_f(0) \quad (A.7)$$

σ_S e σ_f são as áreas das regiões de adsorção no substrato e na base do nanofio. Fazendo alguns cálculos encontramos

$$I_0 \left(\frac{R}{\lambda_S} \right) B_1 + K_0 \left(\frac{R}{\lambda_S} \right) B_2 = - \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) \tau_f J \sin \alpha - \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) A_1 - \tau_S J \quad (A. 8)$$

d) A concentração de adatomos na contorno do nanofio e a nanogota é nula.

$$n_f(L) = 0 \quad (A. 9)$$

Nossas equações assumem a forma

$$A_1 \cosh \left(\frac{L}{\lambda_f} \right) = -J \tau_f \sin \alpha - \sinh \left(\frac{L}{\lambda_f} \right) A_2 \quad (A. 10)$$

A fim de achar a concentração $n_f(z)$ redefinimos algumas constantes para facilitar os cálculos

$$\begin{aligned} \cosh(L/\lambda_f) = h \quad , \quad \sinh(L/\lambda_f) = h_1 \quad ; \quad K_1(R_W/\lambda_S) = x \quad , \quad K_1(R/\lambda_S) = x_1 \\ I_1(R_W/\lambda_S) = y \quad , \quad I_1(R/\lambda_S) = y_1 \quad ; \quad K_0(R/\lambda_S) = K_0 \quad , \quad I_0(R/\lambda_S) = I_0 \end{aligned} \quad (A. 11)$$

Nossas equações adotam o seguinte esquema

$$B_2 = -B_1 \frac{y}{x} \quad (A. 12)$$

$$B_1 y_1 = - \frac{\lambda_S D_f}{\lambda_f D_S} A_2 - x_1 B_2 \quad (A. 13)$$

$$I_0 B_1 + K_0 B_2 = - \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) \tau_f J \sin \alpha - \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) A_1 - \tau_S J \quad (A. 14)$$

$$A_1 h = -J \tau_f \sin \alpha - h_1 A_2 \quad (A. 15)$$

A substituição da equação (A. 12) em a equação (A. 13) leva à

$$B_1 = - \left(\frac{\lambda_S D_f}{\lambda_f D_S} \right) \frac{x}{(x y_1 - y x_1)} A_2 \quad (A. 16)$$

De novo substituindo a equação (A.12) em a equação (A.14) leva à

$$B_1 = \frac{x}{(xI_0 - yK_0)} \left[\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) J\tau_f \sin\alpha + \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) A_1 - J\tau_f \right] \quad (A.17)$$

Subtraindo as equações (A.16) e (A.17) encontramos

$$\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) J\tau_f \sin\alpha + \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_S} \right) A_1 - J\tau_S + \left(\frac{xI_0 - yK_0}{xy_1 - yx_1} \right) \left(\frac{\lambda_S D_f}{\lambda_f D_S} \right) A_2 = 0 \quad (A.18)$$

Substituindo a equação (A.14) na equação (A.18) chegamos a

$$J\tau_f \sin\alpha - \frac{J\tau_f \sin\alpha}{h} - \frac{h}{h_1} A_2 - \left(\frac{\sigma_S}{\sigma_F} \right) J\tau_S + \left(\frac{xI_0 - yK_0}{xy_1 - yx_1} \right) \left(\frac{\sigma_S \lambda_S D_f}{\sigma_f \lambda_f D_S} \right) A_2 = 0$$

Definindo $G = -\left(\frac{xI_0 - yK_0}{xy_1 - yx_1} \right)$ e $\beta = \left(\frac{\sigma_S \lambda_S D_f}{\sigma_f \lambda_f D_S} \right)$ encontramos

$$A_2 = \frac{J\tau_f}{(h_1 + hG\beta)} \left[\sin\alpha(h - 1) - \left(\frac{\sigma_S}{\sigma_F} \right) \left(\frac{\tau_S}{\tau_f} \right) h \right] \quad (A.19)$$

substituindo a equação (A.19) na equação (A.14) obtemos

$$A_1 = \frac{-J\tau_f}{(h_1 + hG\beta)} \left[\sin\alpha(h_1 + G\beta) - \left(\frac{\sigma_S}{\sigma_F} \right) \left(\frac{\tau_S}{\tau_f} \right) h_1 \right] \quad (A.20)$$

De acordo com a equação (A.1) temos que

$$\begin{aligned} \frac{dn_f}{dz} \Big|_{z=L} &= \frac{1}{\lambda_f} (h_1 A_1 + h A_2) \\ -2\pi R D_f \frac{dn_f}{dz} \Big|_{z=L} &= \frac{2\pi R J}{(h_1 + h G \beta)} \left(\frac{D_f \tau_f}{\lambda_f} \right) \left[\left(\frac{\lambda_S}{\lambda_F} \right) \beta + \sin \alpha (h - 1 + h_1 G \beta) \right] \end{aligned} \quad (A.21)$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \frac{dL}{V dt} &= \frac{V - V_S}{V} - 2 \frac{C r_l \Omega}{V \tau_l} \\ &+ \frac{2\lambda_f \left[\left(\frac{\lambda_S}{\lambda_F} \right) \beta + \sin \alpha (\cosh(L/\lambda_f) - 1 + \sinh(L/\lambda_f) G \beta) \right]}{R (\sinh(L/\lambda_f) + \cosh(L/\lambda_f) G \beta)} \end{aligned} \quad (A.22)$$

Ou seja

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{R_*(R/\lambda_S, R_W/\lambda_S, L/\lambda_f)}{R} \quad (A.23)$$

APENDICE B

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO COM O EFEITO GIBBS-THOMSON

As constantes são determinadas pelas condições de Contorno à continuação

- a) A concentração de adatomos longe dos nanofios pode ser vista como

$$n(\infty) = J\tau \quad (B.1)$$

Sabendo que $\lim_{x \rightarrow \infty} I_0(x) = \infty$ e $\lim_{x \rightarrow \infty} K_0(x) = 0$, logo $A_1 = 0$, por tanto,

$$n(r) = J\tau + A_2 K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \quad (B.2)$$

- b) Todos os adatomos que chegam na base do nanofio são transferidos ao topo do nanofio

$$\Delta\mu_{AS}(R) = \Delta\mu_{LS} = \Delta\mu_{LS}^{\infty} + \frac{2\Omega_L \gamma_{LV}}{R_L} \quad (B.3)$$

O gás de adatomos é um gás diluído, ou seja, podemos usar a formula $\Delta\mu_{AS}(R) = K_B T \ln[n(r)/n_{eq}]$ onde $n_{eq} = (V_0^S/V)\tau_0$ é a concentração de equilíbrio de adatomos, τ_0 é o tempo de vida média dos adatomos no substrato livre de processos de nucleação. A expressão de $\Delta\mu_{AS}$ se reduz à equação (B.1) em regiões afastadas do nanofio, ou seja, quando $r \rightarrow \infty$, $n(\infty) = J\tau$ e $\tau/\tau_0 = (\lambda/\lambda_0)^2$

$$\begin{aligned}
\Delta\mu_{AS}(\infty) &= K_B T \ln \left[\frac{J\Omega_S \tau}{V_0^S \tau_0} \right] \\
\Delta\mu_{AS}(\infty) &= K_B T \ln \left[\frac{J\Omega_S}{V_0^S} \right] - K_B T \ln \left[\frac{\tau_0}{\tau} \right] \\
\Delta\mu_{AS}(\infty) &= \Delta\mu_{VS} - 2K_B T \ln \left[\frac{\lambda_0}{\lambda} \right] \quad (B.4)
\end{aligned}$$

De acordo à condição de contorno

$$\begin{aligned}
n(R) &= J\tau + A_2 K_0 \left(\frac{R}{\lambda} \right) \\
n(R) &= \left(\frac{\Omega_S}{V_0^S} \right) \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty}{K_B T} + \frac{2\Omega_L \gamma_{LV} \sin(\beta)/K_B T}{R} \right) \quad (B.5)
\end{aligned}$$

Igualando as duas expressões achamos o valor da constante A_2 , logo substituindo na equação (B.2) encontramos

$$\frac{n(r)}{J\tau} = 1 - \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS}^\infty}{K_B T} - \frac{R_{GT}}{R} \right) \right] \frac{K_0(r/\lambda)}{K_0(R/\lambda)} \quad (B.6)$$

Onde $R_{GT} = 2\Omega_L \gamma_{LV} \sin(\beta)/K_B T$ é o raio característico do efeito Gibbs-Thomson. O fluxo de adátomos na base do nanofio, que corresponde ao fluxo no topo do nanofio, pode ser obtido do mesmo jeito que foi feito na seção anterior

$$J_{diff}(L) = 2\pi R D \frac{dn}{dr} \Big|_{r=R} \quad (B.6)$$

Logo a contribuição por difusão ao crescimento pode se expressar como segue

$$\left(\frac{dL}{dt} \right)_{dif} = V \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS}^\infty}{K_B T} + \frac{R_{GT}}{R} \right) \right] \frac{2\lambda K_1(R/\lambda)}{R K_0(R/\lambda)} \quad (B.7)$$

A contribuição desorção-adsorção na taxa de crescimento, pela interação direta com a superfície da nanogota, no crescimento por MBE onde o feixe de material semiconductor é perpendicular à superfície do substrato, corresponde a

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_S \left(\frac{dL}{dt}\right)_{A-D}} = \pi R_L^2 (J - J_{des}^L) \quad (B.8)$$

A taxa de desorção na superfície da nanogota aumenta proporcionalmente à sua curvatura, ou seja, $J_{des}^L = J_{\infty}^L \exp(R_G/R)$, que é equivalente à pressão de equilíbrio do material na fase vapor ao redor da nanogota, também por definição $J/J_{\infty}^L = \exp(\Delta\mu_{VL}^{\infty}/K_B T)$ onde $\Delta\mu_{VL}^{\infty} = \Delta\mu_{VS} - \Delta\mu_{LS}^{\infty}$. O fluxo até a nanogota é

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{A-D} = \frac{V}{\sin^2(\beta)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^{\infty} - \Delta\mu_{VS}^{\infty}}{K_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right) \right] \quad (B.9)$$

A taxa de crescimento V_S da superfície não ativada pela nanopartícula deve ser subtraída da taxa de crescimento das duas contribuições mencionadas acima. Assumindo que o termo $\left(\frac{V-V_S}{V}\right)$ corresponde à probabilidade de re-evaporação, podemos considerar $\left(\frac{V-V_S}{V}\right) = (\lambda/\lambda_0)^2 = \exp\left(\frac{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{VS}}{K_B T}\right)$. Juntando todas as contribuições à taxa de crescimento encontramos

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \left(\frac{dL}{dt}\right) &= \left(\frac{dL}{dt}\right)_{dif} + \left(\frac{dL}{dt}\right)_{A-D} - \left(\frac{V-V_S}{V}\right) \quad (B.10) \\ \frac{1}{V} \left(\frac{dL}{dt}\right) &= \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta\mu_{LS}^{\infty} - \Delta\mu_{AS}^{\infty}}{K_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right) \right] \times \left[\frac{1}{\sin^2\beta} \exp\left(\frac{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{VS}}{K_B T}\right) + \frac{2\lambda}{R} \frac{K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)}{K_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)} \right] \end{aligned}$$

APENDICE C

TEORIA MACROSCÓPICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

Na teoria macroscópica o espalhamento Raman é estabelecido pelas variações temporais e espaciais das contribuições da polarizabilidade na configuração eletrônica [3]. Quando um campo elétrico, estabelecido por uma onda eletromagnética com vetor de onda k_i , $E(r, t) = E_i(k, \omega) \cos(k_i \cdot r - \omega_i t)$, está presente em um ponto r de um meio cristalino é induzida uma polarização $P(r, t) = P(k_i, \omega_i) \cos(k_i \cdot r - \omega_i t)$ cujo vetor de onda e frequência é o mesmo do campo eletromagnético e sua amplitude está dada pela seguinte expressão

$$P(r, t) = \chi E(r, t) \quad (C.1)$$

Em um meio cristalino a uma temperatura T existem vibrações atômicas associadas com fônons do material semiconductor que podemos representar como ondas planas do tipo $Q(r, t) = Q(q, \omega_0) \cos(q \cdot r - \omega_0 t)$ onde ω_0 é a frequência de oscilação e q o seu vetor de onda. Na aproximação adiabática a frequência de oscilação dos estados eletrônicos é grande em relação à frequência dos átomos ω_0 , por tanto, a susceptibilidade, χ , é uma função principalmente dos deslocamentos Q dos átomos. Normalmente as amplitudes das oscilações atômicas são pequenas em comparação com a constante da rede cristalina, assim podemos então expandir χ em uma serie de Taylor em Q a fim de conhecer o efeito das vibrações mecânicas na susceptibilidade elétrica do material

$$\chi(k_i, \omega_i, Q) = \chi_0(k_i, \omega_i) + (\partial\chi/\partial Q)_0 Q(r, t) + \dots \quad (C.2)$$

O primeiro termo representa uma susceptibilidade elétrica do meio sem flutuação nenhuma e o segundo termo é uma susceptibilidade oscilante induzida pelos deslocamentos Q das vibrações atômicas da rede cristalina. Substituindo a equação (3.3) na equação (3.2) a polarização se reduz a

$$P(r, t) = \overbrace{\chi_0(k_i, \omega_i) E_i(k_i, \omega_i) \cos(k_i \cdot r - \omega_i t)}^{P_0} + \underbrace{\left(\frac{\partial \chi}{\partial Q}\right)_0 Q(r, t) E_i(k_i, \omega_0) \cos(k_i \cdot r - \omega_i t)}_{P_{Ind}} + \dots \quad (C.3)$$

O primeiro termo P_0 é uma onda de polarização vibrando em fase com a radiação incidente (Espalhamento Rayleigh). O segundo termo P_{Ind} é uma onda de polarização com sua frequência deslocada pelo valor da frequência associada aos fônons ω_0 . Na aproximação de primeira ordem, emissão/absorção de um fônon, Pode se achar explicitamente a frequência e vetor de onda da polarização induzida manipulando algebricamente o termo P_{Ind} na equação anterior assim

$$\begin{aligned} P_{Ind} &= (\partial \chi / \partial Q)_0 Q(q, \omega_0) \cos(q \cdot r - \omega_0 t) \times E_i(k_i, \omega_i) \cos(k_i \cdot r - \omega_i t) \\ P_{Ind} &= \underbrace{\frac{1}{2} (\partial \chi / \partial Q)_0 Q(q, \omega_0) E_i(k_i, \omega_i) \times \cos[(k_i + q) \cdot r - (\omega_i + \omega_0) t]}_{Anti-Stokes} \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2} (\partial \chi / \partial Q)_0 Q(q, \omega_0) E_i(k_i, \omega_i) \times \cos[(k_i - q) \cdot r - (\omega_i - \omega_0) t]}_{Stokes} \quad (C.4) \end{aligned}$$

Da equação anterior pode ser visto que existem dois tipos de ondas: (a) Uma onda com vetor de onda $k_i - q$ e frequência $\omega_i - \omega_0$ e (b) uma onda com vetor de onda $k_i + q$ e frequência $\omega_i + \omega_0$. A luz espalhada resultante a uma energia menor $\hbar(\omega_i - \omega_0)$ é luz espalhada Stokes enquanto a luz espalhada com uma energia maior $\hbar(\omega_i + \omega_0)$ é luz espalhada Anti-Stokes, a Figura 3.1 é um esquema do espalhamento Rayleigh, aniquilação (Stokes) e criação (Anti-stokes) de um fóton da radiação eletromagnética incidente.

O espalhamento Raman é governado pela conservação da energia e do momento $k_i = k_E \pm q$, onde k_E, q é o vetor de onda da luz espalhada e dos fônons respectivamente, ou seja, a orientação dos eixos cristalinos com relação à direção e polarização da luz incidente afeta o espectro Raman, neste contexto é claro que a espectroscopia Raman sobre estruturas monocristalinas oferece informação da sua simetria.

As frequências de fônons em semicondutores são da ordem $\omega_0 \leq 10^{15} Hz$ e para fótons na região visível a sua frequência esta na ordem $\omega_i \sim 10^{15} Hz$, logo pela conservação da energia

$\omega_i = \omega_E \pm \omega_0$ podemos estabelecer que a diferença entre fótons incidentes e espalhados é da ordem $\Delta\omega = |\omega_i - \omega_E| \sim 1\%$, ou seja, a frequência do fóton espalhado é muito próxima da frequência do fóton incidente, por tanto, o espalhamento Raman é um experimento que exige um excelente detector (são poucos os fótons espalhados), além de uma excelente resolução espectral (para separar os fótons incidentes dos fótons espalhados).[7] O módulo do vetor de onda do fônon envolvido no espalhamento é $q = |\vec{q}| = |\vec{k}_i - \vec{k}_E|$ e o seu valor máximo $q_{max} = |\vec{k}_i - (-\vec{k}_i)| = 2n\omega/c$ se estabelece na configuração de retro-espalhamento $\vec{k}_E = -\vec{k}_i$, ver figura 3.2. Assumindo que o laser na região visível é usado para excitar o espalhamento Raman em uma amostra com índice de refração $n = 3$, o vetor de onda q é da ordem de $q_{max} \sim 10^7 m^{-1}$, por tanto, a razão $\frac{q_{max}}{\pi/a} = 1/1000$ permite estabelecer que a espectroscopia Raman seja sensível a fônons perto da zona central da zona de Brillouin ($q \sim 0$) onde $\pi/a = 10^{10} m^{-1}$ corresponde ao valor no seu extremo.

A intensidade da radiação espalhada I_E pode ser encontrada a partir da potencia radiada pela polarização induzida P_{ind} por unidade de ângulo solido. Esta intensidade vai depender da polarização da radiação espalhada e_E como $I = |P_{ind} \cdot e_E|^2$. Tendo em conta que $q \sim 0$ a intensidade pode estabelecer-se assim

$$I_E \propto |e_i \cdot (\partial\chi/\partial Q)_0 Q(\omega_0) \cdot e_E|^2 \quad (C.5)$$

Onde e_i corresponde à polarização da radiação incidente e $(\partial\chi/\partial Q)_0$ é um tensor de terceira ordem. Definindo o vetor unitário $\hat{Q} = Q/|Q|$ na direção das vibrações mecânicas (fônons) encontramos

$$I_E \propto |e_i \cdot R \cdot e_E|^2 \quad (C.6)$$

Onde $R = (\partial\chi/\partial Q)_0 \hat{Q}(\omega_0)$ é definido como o tensor Raman e possui a natureza de um tensor de segunda ordem.

O tensor Raman R pode ser considerado um tensor simétrico porque os semicondutores sob estudo são não magnéticos e as componentes anti-simétricas do tensor podem ser introduzidas somente pela presença de campos magnéticos; outros requerimentos impostos no tensor vêm

das propriedades do meio semiconductor e dos modos vibracionais envolvidos no processo de espalhamento; Estes requerimentos são conhecidos como as regras de seleção Raman que estabelecem os estados de polarização e configurações geométricas que anulam a radiação espalhada.

O exemplo mais simples de regras de seleção corresponde a materiais centro-simétricos como é o caso do *Si*; Nestes materiais os fônons podem ser classificados em fônons com paridade par ou ímpar sob uma transformação de inversão. Já que o cristal é invariante sob a transformação de inversão as suas propriedades tensoriais devem herdar dita propriedade porem o fato de ter uma mudança de sinal do deslocamento Q (atômico) associado ao fônnon ímpar sob a transformação de inversão leva diretamente a uma mudança de signo em $(\partial\chi/\partial Q)_0$, por tanto o tensor associado ao fônnon ímpar deve ser nulo, ou seja, os fônons ímpares não são observados por espectroscopia Raman (chamados de não ativos); o fato de ter detectado os fônons com paridade ímpar através da espectroscopia infravermelha e os fônons pares ativos com a espectroscopia Raman permite concluir que as duas espectroscopias são completarias para cristais centro-simétricos. Também é possível encontrar fônons não ativos para nenhuma das espectroscopias de absorção infravermelha ou Raman, por tanto estes fônons são conhecidos como fônons silentes.

Como exemplo vamos calcular a intensidade da luz espalhada na configuração de retro espalhamento, onde a polarização da radiação e'_i é paralela ao eixo y e a polarização da radiação espalhada e'_s está contida no plano xy . De acordo com a equação (C.6) a intensidade da radiação espalhada está dada pela seguinte relação

$$I_E \propto \left| (010) \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right| = |R_{yy} + R_{yz}|^2 \quad (C.7)$$

Onde é claro que a polarização da radiação incidente e espalhada seleciona os elementos relevantes do tensor R .

Os tensores R_x, R_y e R_z , para semicondutores tipo blenda de zinco como o *GaAs*, correspondem as projeções dos deslocamentos atômicos relativos dos dois átomos na célula unitária ao longo dos eixos cristalográficos cujas componentes linearmente independentes são $R_{xyz}, R_{yzx}, R_{zxy}$ e suas permutações cíclicas que chamaremos d . Nas medidas Raman de cristais na escala macroscópica é mais conveniente escolher como base os seus eixos cristalinos e expressar o tensor naquela base. As componentes diferentes de zero do tensor Raman dependem da direção dos deslocamentos fônicos, por exemplo, o tensor Raman $R(x)$ de um fônon (perto da zona central de Brilluoin) ótico polarizado ao longo da direção x , onde o tensor é expressado na base $x = [100], y = [010], z = [001]$, tem sô duas componentes diferentes de zero R_{xzy}, R_{xyz} que se podem representar por uma matriz 3×3 assim

$$R(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R_{xyz} \\ 0 & R_{xzy} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (C.8)$$

Da mesma forma podemos estabelecer os tensores Raman para fônons polarizados ao longo das direções y, z

$$R(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (C.10)$$

por tanto, com os tensores R definidos acima e nossa notação especial podemos derivar as regras de seleção do espalhamento Raman de semicondutores tipo Blenda de Zinco (ver tabela C.1). De acordo a estas regras de seleção o modo $E_1(TO)$ é permitido no retro-espalhamento da luz nas superfícies (110), (111) por enquanto o modo $A_1(LO)$ é permitido no retro-espalhamento da luz nas superfícies (001), (111).

	$\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$	TO	LO
(001)	$z(x,y)\bar{z}$	0	$ d_{LO} ^2$
	$z(x,x)\bar{z}$	0	0
(111)	$z'(x',x')\bar{z}'$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	$\frac{1}{3} d_{LO} ^2$
	$z'(x',y'')\bar{z}'$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	0
(110)	$y'(x',z)\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
	$y'(z,z)\bar{y}'$	0	0

Tabela C.1: Regras de Seleção Raman para geometrias de retro-espalhamento em semicondutores tipo Blenda de Zinco. Os diferentes eixos para cada um das geometrias são $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$; $x' = [1\bar{1}0]$, $y' = [110]$, $z' = [111]$ e $y'' = [11\bar{2}]$.

Nas medidas Raman sobre substrato *GaAs* ($0\bar{1}1$) com luz incidente polarizada ao longo da direção $z = (\bar{1}11)$ foi obtido o espectro, ver figura 3.4(b), composto de um fônon $E_1(TO)$ na posição 267.2 cm^{-1} em acordo com as previsões teóricas.

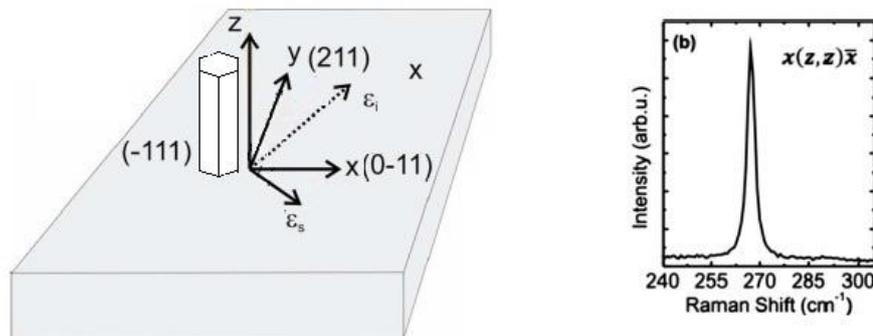


Figura C.1: (a) Faces cristalinas da referência usada para as medidas das regras de seleção de nanofios (b) Espectro Raman de luz incidente polarizada ao longo da direção $(\bar{1}11)$ sobre substrato de *GaAs* ($0\bar{1}1$).

Para calcular as regras de seleção dos nanofios de *GaAs* crescidos ao longo da direção (-111) é conveniente usar como base os eixos cristalinos $x = [0\bar{1}1]$, $y = [211]$, $z = [\bar{1}11]$, onde o eixo z corresponde à direção da luz incidente retro-espalhada sobre o nanofio, ver figura 3.4(a). Os tensores Raman dos modos longitudinais e transversais, nesta configuração de retro espalhamento da luz ao longo do eixo z são

$$\begin{aligned}
 R'_y &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{d}{\sqrt{3}} & -\frac{d}{\sqrt{6}} \\ \frac{d}{\sqrt{3}} & \frac{2d}{3} & \frac{d}{3\sqrt{2}} \\ -\frac{d}{\sqrt{6}} & \frac{d}{3\sqrt{2}} & -\frac{2d}{3} \end{pmatrix} & R'_z &= \begin{pmatrix} 0 & -\frac{d}{\sqrt{3}} & \frac{d}{\sqrt{6}} \\ -\frac{d}{\sqrt{3}} & \frac{2d}{3} & \frac{d}{3\sqrt{2}} \\ \frac{d}{\sqrt{6}} & \frac{d}{3\sqrt{2}} & -\frac{2d}{3} \end{pmatrix} \\
 R'_x &= \begin{pmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d}{3} & \frac{2d}{3\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{2d}{3\sqrt{2}} & \frac{2d}{3} \end{pmatrix} & & & & & & (C.11)
 \end{aligned}$$

A tabela 3.1 mostra as regras de seleção dos modos $E_1(TO)$ e $A_1(LO)$ para varias configurações de retroespalhamento ao longo da direção z para nanofios de *GaAs* (-111) , conforme a figura C.1; o modo $E_1(TO)$ foi calculado a partir da relação

$$I_E \propto |e_i \cdot (R_x + R_y) \cdot e_E|^2 \quad (C.12)$$

Do mesmo jeito o modo $A_1(LO)$ foi obtido da equação

$$I_E \propto |e_i \cdot R_z \cdot e_E|^2 \quad (C.13)$$

BIBLIOGRAFIA CAPITULO 1

[1] Ruoxue Yan Peidong Yang and Melissa Fardy. “Semiconductor nanowire: What is next?”, *Nanoletters*, 10:1529–1536, 2010.

[2] G.E. Cirlin V. G Dubrovskii and V. M. Ustinov. “Semiconductor nanowhiskers: Synthesis, properties, and applications” , *Semiconductors*, 43:1539–1584, 2009.

[3] Yong Kim H. Hoe Tan Hanna J. Joice, Qiang Gao Jennifer Whon Leun and Chennupati Jagadish. “Tailoring *GaAs*, *InAs*, and *InGaAs* nanowires for optoelectronic device applications”, *Journal of selected topics in quantum electronics*, 99:1–13, 2010.

[4] Rodrigo Andrade “Crescimento de Nanofios Auto- Sustentados de Arsênio de Gálio e Índio por Epitaxia por Feixes Moleculares”, 2010.

[5] Wei Lu and Charles M. Lieber “Semiconductors nanowires”, *Journal of physics D: Applied physics*, 39:387–406, 2006.

[6] Jhon Davis “The physics low dimensional semiconductors”. Cambridge University Press, 1998.

[7] Kimberly A. Dick, “A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III/V nanowires” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 54 (2008) 138-173.

BIBLIOGRAFIA CAPITULO 2

- [8] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand and F. Glas. “Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires”, *Physical Review B*, **78**, 235301 (2008)
- [9] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, R. A. Suris, G. É. Cirlin, V. M. Ustinov, M. Tchernysheva and J. C. Harmand “The Role of Surface Diffusion of Adatoms in the Formation of Nanowire Crystals”, *Semiconductors*, Vol. 40, No. 9, pp. 1075–1082 (2006).
- [10] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Yu. B. Samsonenko, and V. M. Ustinov, “Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment”, *Physical review B*, **71**, 205325 (2005).
- [11] Abramowitz M. e Stegun I. A. “*Handbook of Mathematical Functions*”, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Dover Publications Inc.,1979.
- [12] Frank Bowman. “*Introduction to Bessel Functions*”, Nova Iorque – Estados Unidos da América, Dover Publications Inc.,1958.
- [13] R. S. Wagner and W. C. Ellis. “Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth”, *Applied Physics Letters*, Vol 4, 65 (1964).
- [14] W. Dittmar and K. Neumann, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley editores, Nova Iorque, (1958).
- [15] W. Dittmar and K. Neumann, *Z. Elektrochem.* **64**, 297 (1960).

BIBLIOGRAFIA CAPITULO 3

- [16] I. Zardo, S. Conesa-Boj, F. Peiro, J. R. Morante, J. Arbiol, E. Uccelli, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral. Raman spectroscopy of wurtzite and zinc-blende GaAs nanowires: Polarization dependence, selection rules, and strain effects. *Physical Review B* **80**, 245324 2009.
- [17] J. Groenen, R. Carles, and G. Landa, C. Guerret-Pie´court and C. Fontaine, M. Gendry. Optical-phonon behavior in $Ga_{1-x}In_xAs$: The role of microscopic strains and ionic plasmon coupling. *Physical Review B* **58**, 16 2009.
- [18] Shanna Crankshaw, Linus C. Chuang, Michael Moewe, and Connie Chang-Hasnain. Polarized zone-center phonon modes of wurtzite GaAs. *Physical Review B* **81**, 233303 2010.
- [19] Prete, Paola. Nanowires. Intech. 2010
- [20] Shanna Marie Crankshaw. Spectroscopic Characterization of III-V Semiconductor Nanomaterials. University of California, Berkeley, 2009.
- [21] Johanna Rossler. Spatially resolved spectroscopy on semiconductor nanostructures. Universitat Munchen. 2009.
- [22] Y.Yu Peter, Cardona Manuel. Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties. Springer, 1996.
- [23] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, and S.P.S. Porto, “First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals,” *Physical Review*, vol. 181, May. 1969, p. 1351.
- [24] Shuichi Emura, Shun-ichi Gonda, Yaichi Matsui e Hideki Hayashi, “Internal-stress effects on Raman spectra of $In_xGa_{1-x}As$ on InP ” . *Physical Review B*, vol. 38, Nov. 1987, p. 3280.
- [25] P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti, J. Groenen, R. Carles, P. Maigne, M. Gendry, “Alloying effects on the critical layer thickness in In_xGaAs_{1-x}/InP heterostructures analyzed by Raman scattering”. ,” *Applied Phys. Let*, vol. 72, May. 1998, p.436.
- [26] I. Zardo, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral. “Raman Spectroscopy on Semiconductor Nanowires”. Edt Intech 2010.
- [27] J. Groenen, R. Carles, and G. Landa. “Tensile and compressive strain relief in $In_xGa_{1-x}As$ epilayers grown on InP probed by Raman scattering”. *J. Appl. Phys*, 82 (2) 15 july 1997
- [28] Chris G. Van de Walle, “Bands lineup and deformations potentials in the model-solid theory” . *Physical Review B*, vol. 39, Nov. 1989, p. 1871.

[29] H. K. Shin, D. J. Lockwood, C. Lacelle, P. J. Poole “Phonons in strained of $In_xGa_{1-x}As$ Inp epilayers” . *Physical Review B*, vol. 38, Nov. 1987, p. 3280.