



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

NATHALIA PEREIRA SANTOS MACHADO RIOS

**CRESCIMENTO DE NANOFIOS SEMICONDUTORES DE
GaP/GaInP PELO MÉTODO MOCVD**

**RECIFE
2013**

NATHALIA PEREIRA SANTOS MACHADO RIOS

**CRESCIMENTO DE NANOFIOS SEMICONDUTORES DE
GAP/GAINP PELO MÉTODO MOCVD**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (DQF- UFPE)
Co-orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Sacilotti (DF-UFPE)

**RECIFE
2013**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

R586c Rios, Nathalia Pereira Santos Machado.
Crescimento de nanofios semicondutores de GaPSSA/GaInP pelo método MOCVD / Nathalia Pereira Santos Machado Rios . – 2013.
85 f.: fig.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2013.
Inclui referências.

1. Semicondutores. 2. Nanotecnologia. 3. Microscopia eletrônica. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (Orientador). II. Título.

537.622 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-28

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof Eduardo Henrique Lago Falcão
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de Campina Grande

Prof Fernando Jaime Rodriguez Macías
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Crescimento de nanofios de GaInP e GaP/GaInP por MOCVD

Por

Nathalia Pereira Santos Machado Rios

**Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciência Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
29 de agosto de 2013**

"Grafite e diamante se constituem, ambos, de uma malha extensa de carbonos. Entre a fragilidade banal do primeiro e a permanência lustral do segundo, apenas o modo de se organizarem, a disposição formal. A natureza colabora para se entender a poesia".

Peron Rios

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelos momentos de paz e tranquilidade, dos quais necessitei em muitas horas de trabalho.

Agradeço aos meus familiares, pela paciência e confiança depositada por toda minha vida acadêmica, profissional e pessoal.

Ao meu orientador, Eduardo Falcão, pela confiança depositada em meu trabalho, pelo aprendizado concedido e pela tranquilidade em diversas horas de apreensão.

Ao meu co-orientador, Marco Sacilotti, pela oportunidade de trabalho e pelos ensinamentos que contribuíram para minha formação acadêmica.

À professora Janaína Versiani pelas sábias palavras, pelo conforto e pelos ensinamentos em diversos momentos.

Aos meus amigos: Rodolfo Pereira, Luciana Oliveira, Rodrigo Viana, João Felipe, Fernanda Peixoto, Audrey Nunes, Arthur, Mitaliene de Deus, Drielle, Juliet, Andréa, Jéssica, Waleska, Jadson, Cynthia, Audrey, pelos maravilhosos momentos que foram proporcionados durante todo esse tempo de convivência, bem como pelas contribuições trabalho, as quais me foram muito relevantes.

Aos professores Sara Cristina P.R., Anderson Gomes e Severino Alves Júnior pelo apoio concedido para a realização desse trabalho.

Aos técnicos: Elaine Patrícia (DQF), Francisco Rangel (CETENE), Edwin Milet (CETENE) e Remi Chassagnon (FRANÇA) pelo belo trabalho realizado na caracterização dos resultados.

À Capes pelo fomento da bolsa de mestrado pelo período de dois anos, ao INAMI pelo financiamento dos trabalhos apresentados em Conferências e à Pós-graduação de Química pelo apoio estrutural e financeiro concedido.

Ao Departamento de Física pelo apoio estrutural oferecido para a realização do trabalho.

Agradeço a todos, mesmo os que não foram citados, mas que conviveram comigo durante todo esse tempo.

Resumo

Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) é atualmente uma das técnicas mais utilizadas para crescer nanoestruturas, com aplicações em células solares, *lasers*, e sensores. A técnica consiste no depósito de filmes finos ou nanoestruturas a partir de reações químicas do precursor organometálico com a superfície do substrato. Parâmetros como temperatura e pressão do sistema, estrutura molecular do precursor, catalisadores e velocidade de fluxo do organometálico definem a morfologia e estrutura do material obtido. Neste contexto este trabalho se concentrou na fabricação de nanofios semicondutores por MOCVD, e na caracterização dessas nanoestruturas por diversas técnicas. A primeira etapa do trabalho se concentrou no crescimento de nanofios semicondutores de GaP/GaInP sobre substratos de InP. Imagens de MEV mostraram nanofios com esferas no topo, e grande densidade de nanofios sobre o substrato. Imagens de MET de alta resolução comprovaram a existência de estruturas do tipo nós de bambu, e permitiram determinar a direção $\langle 111 \rangle$ de crescimento dos planos cristalinos. A formação de heteroestruturas foi confirmada por EDS, em que se observou a presença de In, Ga e P em algumas regiões do nanofio e apenas Ga e P em outras regiões. Apesar dos fios possuírem esferas em seu topo, o modelo VLS (*Vapor Liquid Solid*) não parece explicar satisfatoriamente os crescimentos neste trabalho. A segunda parte dos resultados se concentrou em um novo método de crescimento de nanofios semicondutores de (Ga,In)P. Nesta proposta, pó de InP foi adicionado sobre o substrato de Si (100), na região de crescimento. Imagens de MET mostraram que os nanofios possuem tamanhos variando entre 10 e 100 μm e diâmetro na ordem de 10-300 nm. Existem três tipos de estruturas crescidas com este novo método: nanofios retos, nanofios com ramificações e nanofios tipo novelo de lã. A novidade no crescimento destes nanofios é a inexistência da esfera catalisadora (mecanismo VLS) na extremidade do nanofio (seja ele reto, ramificado ou enrolado). Análises de MET mostraram que a direção dos planos cristalinos, presentes ao longo dos fios, é $\langle 111 \rangle$. A presença de In, Ga e P ao longo do nanofio foi confirmadas por EDS. Imagens de MFA e MET mostraram que a superfície lateral dos nanofios é acidentada, apresentando nanodiscos na direção de crescimento. Estes nanodiscos representam torções (*twins*) na direção de crescimento. A fotoluminescência de conjuntos destes nanofios, à temperatura ambiente, mostra picos largos que podem ser relacionados a composições variadas da família (Ga,In)P.

Palavras-Chave: MOCVD. Semicondutor. Nanofios. Heteroestrutura. Microscopia eletrônica.

Abstract

Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) is presently one of the most used techniques to grow nanostructures, with applications in solar cells, lasers, and sensors. The technique consists in depositing thin films or nanostructures resulting from the chemical reactions of the organometallic (OM) precursor with the substrate surface. Parameters like temperature and pressure of the system, molecular structure of the precursor, presence of catalysts and velocity of OM flow define the morphology and structure of the material formed. This work has focused on manufacturing semiconductor nanowires by MOCVD, and on characterizing these nanostructures by a lot of techniques. The first stage of this work focused on the growth of GaP/GaInP semiconductor nanowires on InP substrates. Images of SEM showed nanowires with spheres on top, and high density of nanowires on the substrate. High resolution TEM images proved the existence of bamboo knot structures, and allowed to determine the direction $\langle 111 \rangle$ growth direction of the crystal planes. The formation of heterostructures was confirmed by EDX (spectroscopy energy dispersive), which noted the presence of In, Ga and P in some regions of the nanowires and only Ga elsewhere. Despite the wires spheres having on its top, the model VLS (*Vapor Liquid Solid*) does not seem to explain satisfactorily the growths in this work. The second stage of results was concentrated in the new method of growth of semiconductors nanowires of (Ga, In)P. In this proposal, InP powder was added on the Si (1 0 0) substrate, in region of growth. TEM images showed that the nanowires have the size ranging between 10 and 100 μm and diameter varying in the order of 10-300nm. There are three types of structures grown with this new method: straight nanowires, branched with nanowires and nanowires of type balls of wool. The novelty in the growth this nanowires is the absence of sphere catalyst (VLS mechanism) at the end of the wires (be it straight, branched or rolled). TEM analysis showed that direction of crystal planes, present along the wires is $\langle 111 \rangle$. The presence of In, Ga and P along the wire were confirmed by EDX. AFM and TEM images showed that the lateral surface is rugged, presenting nanodiscs in direction of the growth. These nanodiscs represent twists (twin) in growth direction. The PL of all the nanowires, room temperature, show broad peaks that can be related with varied compositions of (Ga, In)P family.

Keywords: MOCVD. Semiconductor. Nanowires. Heterostructures and electron microscopy.

Lista de Figuras

	<i>Descrição</i>	<i>Página</i>
Figura 1.1:	Esquema representativo das bandas de energia em um semiconductor	6
Figura 1.2:	Esquema que representa os tipos de <i>gaps</i> dos semicondutores: (a) <i>gap</i> direto, com o elétron emitindo um fóton diretamente; (b) <i>gap</i> indireto, com elétron emitindo um fóton indiretamente devido a passagem por um estado intermediário, que conserva o momentum.	7
Figura 1.3:	Representação da forma do perfil de potencial para uma estrutura tipo poço quântico.	9
Figura 1.4:	Esquema representativo do alinhamento das bandas de valência (BV) e condução (BC): tipo I, tipo II e tipo III.	10
Figura 1.5:	Imagem do reator de quartzo e do susceptor de grafite utilizados no crescimento	14
Figura 1.6:	Imagem da câmara de reação utilizada para crescimento das nanoestruturas	14
Figura 1.7:	Esquema representativo do crescimento de uma coluna a partir de um cluster metálico (esfera catalisadora)	16
Figura 1.8:	Representação do mecanismo de recombinação de portadores das bandas de condução (BC) e valência (BV), onde E_{FBC} e E_{FBV} representam as energias de Fermi nas bandas de condução e valência, respectivamente. O encurvamento das bandas de energia nas interfaces vem do fato dos decaimentos das cargas para o material vizinho.	17
Figura 1.9:	Imagem que representa a densidades de estados com uma banda parabólica e a formação de um pico quasi-simétrico.	19
Figura 2.1:	Painel do MOCVD	25
Figura 3.1:	Imagem da posição dos substratos do crescimento J12-27 no susceptor.	29
Figura 3.2:	Imagem do diagrama e das condições do crescimento J12-23 (código utilizado apenas para ordenação dos resultados).	30
Figura 3.3	Imagem de MEV de nanofios (a) homoganeamente sobre o substrato; (b) nanofios crescidos em menor quantidade nas bordas do substrato 3; (c) fios crescidos com estruturas esféricas em seu topo. Crescimento J12-23 (código utilizado apenas para ordenação dos resultados).	31
Figura 3.4	Imagem de MEV do crescimento J12-27 em que são observadas	33

estruturas com morfologias semelhantes a balões. Imagem colorida artificialmente para ilustrar os resultados

- Figura 3.5:** Imagem de MFA de esferas num tempo de 17min, com fluxo periódico de OM. 34
- Figura 3.6** Figura esquemática da posição dos substratos do crescimento J12-27 no susceptor de grafite. Variação de pressão. 35
- Figura 3.7.** Esquema da estrutura prevista e de como foi realizado o crescimento J12-27. 35
- Figura 3.8..** Imagem de MEV que representa uma heteroestrutura de GaInP/GaP, crescida em substrato InP, e a composição da esfera que cresce no topo do nanofio. 36
- Figura 3.9:** Imagens de MET de alta resolução em modo imagem que apresentam estruturas do tipo nós de “bambu”, como também a direção de crescimento. 37
- Figura 3.10:** Análises elementares de EDS em três regiões de um nanofio. 39
- Figura 3.11:** Representação do diagrama de fase de um sólido das curvas de isoconcentração e As energias das bandas de valência e condução plotadas como uma função da constante de rede de semicondutores. 40
- Figura 3.12:** Estrutura do GaP e InP: fase cúbica zinc-blended [47]. 41
- Figura 4.1:** Esquema da estrutura prevista e de como foi realizado o crescimento J12-37. 43
- Figura 4.2:** Esquema representativo do substrato de Si com pó de InP. 44
- Figura 4.3:** Esquema da posição dos substratos utilizados nesse crescimento. 45
- Figura 4.4:** Imagens de MEV dos três padrões de nanofios obtidos: fios tipo novelo de lã, nanofios retos e nanofios interconectados. 46
- Figura 4.5:** Imagem de nanofios crescidos com tamanho que variou na ordem de 10-300 μ m de comprimento. 47
- Figura 4.6:** Imagem de MEV de nanofios crescidos na borda dos substratos 2 e 3; nanofios crescidos do tipo “capim” e nanofios que crescem a partir de estruturas com formatos hexagonais. 48
- Figura 4.7:** Imagem de MET de nanofios com nano-discos, e de alta resolução onde a direção de crescimento é [111]. 50
- Figura 4.8:** Imagem de EDS que mostra a composição do nanofio analisado 51
- Figura 4.9:** Imagens de MFA em diversas regiões de um nanofio isolado. 52
- Figura 4.10:** Imagem dos substratos com crescimento com cores amarela e laranja, 53

após serem retirados do reator.

Figura 4.11: Imagem de MO de nanofios com coloração vermelha,laranja e com várias cores. 54

Figura 4.12: Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente do substrato de Si ($\lambda_{\text{excitação}} = 400 \text{ nm}$), InP ($\lambda_{\text{excitação}} = 400 \text{ nm}$) e do material depositado ($\lambda_{\text{excitação}} = 400\text{nm}$) 55

Figura 4.13: Difratoograma de raios X do Si sem depósito, do GaP e do Si com depósito. 56

Figura 5.1: Curva original, onde foram extraídos os valores utilizados para calcular o valor da interação excitônica, para o sistema AlInAs/InP. 58

Figura 5.2: Curva construída para valores experimentais de densidades de estados, para o sistema AlInAs/InP. 58

Figura 5.3: Esquema que representa o poço quântico, através da equação que mostra a energia excitônica. 59

Figura 5.4: Curva original para valores experimentais de densidades de estados, para o sistema CdTe/CdSe. 60

Figura 5.5: Curva construída para valores experimentais de densidades de estados, para o sistema CdTe/CdSe. 60

Lista de abreviaturas

BV= Banda de valência.

BC = Banda de condução.

(EF) = Energia de fermi.

LED = Light emitting diode (Diodo emissor de luz)

CVD = Chemical Vapor Deposition (Deposição química na fase vapor)

MOCVD = Metal Organic Chemical Vapor Deposition (Deposição química na fase vapor através de um organometálico)

MOVPE = Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (Epitaxia na fase vapor através de um organometálico)

MBE = Molecular Beam Epitaxy (Epitaxia de feixe molecular)

VLS = Vapor Liquid Solid (Sólido – líquido – vapor)

SLS = Solution Liquid Solid (Solução líquida sólida)

MO = Microscopia óptica

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MET= Microscopia eletrônica de transmissão

MFA = Microscopia de força atômica

DRX = Difração de raios-X

EDS = Energy dispersive spectroscopy (espectroscopia por dispersão em energia)

OM = Organometálico

TMGa = Trimetilgálio

TEGa = Trietilgálio

DE = Densidades de estados

Δ^s = distância entre o valor de menor energia e de maior energia.

SUMÁRIO

1 Introdução	14
1.1 Objetivos	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 Introdução à Cristalografia	16
2.1.1 Classificação dos materiais quanto a sua condutividade	16
2.1.2 Heteroestruturas	21
2.2 Técnicas utilizadas para crescimentos de nanofios	23
2.2.1 Técnica MOCVD	24
2.2.2 Sistema MOCVD	26
2.2.3 Mecanismo VLS	27
2.3 Luminescência	29
2.4 Densidades de estados	29
2.4.1 Relação entre densidades de estados e luminescência	31
3 Procedimento Experimental	34
3.1 Materiais	
3.2 Limpeza do reator	
3.3 Preparação dos substratos	35
3.3.1 Polimentos dos substratos	35
3.3.2 Tratamento químico dos substratos	36
3.4 Aquecimento do reator	37
3.5 Sistema Hidráulico	37
3.6 Organometálico e gás de arraste	38
3.7 Parâmetros	39
3.8 Microscopia óptica	40
3.9 Caracterização de materiais	40
3.9.1 MEV	40
3.9.2 MET e EDS	40
3.9.3 MFA	40
3.9.4 Difração de raio X	41
3.9.5 Espectroscopia de excitação e emissão	41
3.10 Cálculos de densidades de estados	41
4 Crescimento em InP/ Si (1 0 0)	42
4.1 Crescimento realizado com fluxo contínuo	42
4.2 Crescimento com variação de pressão 70 Tor / 704 Tor	47
4.3 Comparação do modelo VLS com os resultados obtidos	54
5. Crescimento dos nanofios em substratos de Si (1 0 0)	56
5.1 Crescimento com fluxo periódico de TEGa	56
6. Energia Excitônica e densidades de estados	70
6.1 Sistema AlInAs/InP	70
6.2 Sistema CdTe/CdSe	72

7. Conclusões	75
7.1 Perspectivas	76
8 Referências	77

1 Introdução

Avanços tecnológicos recentes vêm permitindo o desenvolvimento de materiais nanoestruturados de interesse para diversas indústrias e para a comunidade científica, em particular na produção de dispositivos optoeletrônicos. Para tais aplicações, o controle da morfologia e estrutura do nanomaterial é crucial. Existem várias técnicas para a fabricação de nanofios semicondutores. Este trabalho irá se concentrar na síntese de nanofios semicondutores pelo método MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Estas nanoestruturas serão caracterizadas.

O progresso econômico vem sendo vinculado a prática de novas Tecnologias. A nanociência surgiu com um papel fundamental nesse avanço, com aplicação em diversas áreas, como Engenharia, Medicina, Física, Química, entre outras, de materiais com dimensões nano (10^{-9} metros). O que se vê é uma demanda na aplicabilidade através dessas descobertas.

A possibilidade de controle de parâmetros como pressão, temperatura, entre outros, na síntese das nanoestruturas é que lhes acrescenta propriedades diversas para as mais variadas aplicações. Algumas das áreas que surgiram com essa nova “Ciência” é a nanoeletrônica, nanobiotecnologia, nanomateriais, entre outras áreas (FORTUNATO, 2005).

O termo “Nanotecnologia” foi proposto por Norio Taniguchi, em 1974. Alguns acontecimentos dessa mesma época, como a descoberta dos fulerenos (1985), dos nanotubos de carbono (1991), do microscópio de tunelamento (1983) e de força atômica (1980), contribuíram para o desenvolvimento da nanotecnologia.

Algumas nanoestruturas possuem formas elementares do átomo de C, como é o caso dos nanotubos de carbono. Estruturas como nanofios, bastante conhecidas atualmente por apresentarem propriedades mecânicas e elétricas, vêm despertando interesse em diversas aplicações tais como miniaturização de equipamentos eletrônicos, transistores, incorporação em fibras e películas, entre outras. Os nanotubos são camadas de grafite enroladas na forma de cilindro, que compõem as paredes dessa nanoestrutura. Os nanotubos possuem comportamentos diferentes de acordo com a forma que as camadas de grafite estão enroladas, que pode ser cerâmico, metálico ou semicondutor.

Outra classe de nanoestruturas que também tem causado um grande impacto na indústria e comunidade científica são os nanofios (estrutura massiva no interior). Essas

estruturas são fios com diâmetros muito pequenos e comprimentos que variam na ordem de nanômetros a micrômetros, e diâmetros na ordem de nanômetros. A matéria básica destes nanofios pode ser: metálica, óxidos, semicondutores, etc.

A motivação para o estudo e a síntese de nanofios semicondutores está relacionada ao grande interesse por parte da indústria e comunidade científica, no que diz respeito a aplicação desses materiais em transistores, LEDs (*Light Emission Diodes*), lasers, sensores, células solares, etc.

1.1 Objetivo geral

Crescimento de nanoestruturas semicondutoras, utilizando substratos de InP e Si, e os precursores organometálicos como TMGa (Trimetilgálio) e TEGa (Trietilgálio), através da técnica de *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD).

1.2 Objetivos específicos

- ▲ Obtenção de nano-heteroestruturas semicondutoras de GaInP e GaP/GaInP;
- ▲ Aumento do rendimento da produção das nanoestruturas sobre as superfícies dos substratos;
- ▲ Caracterizações química e estrutural destas nanoestruturas, através de técnicas como MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), MFA (Microscopia de força Atômica), DRX (Difração de raio X), Espectroscopia de Excitação;
- ▲ Cálculo da densidade de estados e do valor de exciton para sistemas como AlInAs/InP e CdTe/CdSe.

2 Revisão da Literatura

2.1 Introdução à cristalografia

A célula unitária é assim chamada por representar o menor grupamento de átomos no espaço, e que possuem a mesma simetria do cristal, e repetindo-se essa célula em todas as direções ela dará origem a rede cristalina inicial. O parâmetro de rede, que relaciona as medidas dos comprimentos e arestas de um cristal, descreve a célula unitária.

Um cristal pode ser definido simplificadamente como um conjunto de células unitárias repetidos tridimensionalmente que possui uma geometria definida.

As estruturas cristalinas são formadas por unidades básicas que se repetem, chamadas de células unitárias. Existem sete sistemas cristalinos que englobam as substâncias cristalinas conhecidas, que são: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, hexagonal e romboédrico (CULLITY, 1956). Esses sistemas se referem à possibilidade de se construir diferentes tipos de células unitárias, posicionando os pontos de rede no espaço das células unitárias dos sete sistemas cristalinos.

Em 1848, o cristalógrafo francês, Auguste Bravais, propôs os 14 pontos de rede, que ficaram conhecidos como as 14 células unitária de Bravais (CULLITY, 1956). Recentemente foi descoberto um sistema de formação estrutural que se chama quasicristais (SCHETMAN, et al., 1984). Considerando uma rede de Bravais, e definindo-a matematicamente tem-se:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad \text{Eq. (1.1)}$$

Onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são vetores primitivos, e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros, e \mathbf{R} define a periodicidade da rede de Bravais. Considerando uma função de onda plana em três dimensões e sendo um vetor de onda \mathbf{k} genérico, esta função não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais. Mas para um conjunto discreto de vetores $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ esta periodicidade será a mesma da rede de Bravais, e portanto esses vetores serão representados por \mathbf{G} .

$$G \cdot R = 2 \pi m \text{ (sendo } m \text{ um número inteiro)} \quad \text{Eq(1.2)}$$

Cada rede de Bravais tem sua rede recíproca correspondente, ou seja, a rede de Bravais é definida como um conjunto de pontos no espaço real, já a rede recíproca é definida como um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda (espaço recíproco) (ASHCROFT, et al., 1956; KITTEL, 2005). O espaço recíproco é conhecido por espaço k. A partir dos vetores primitivos da rede de Bravais é possível obter os vetores do espaço recíproco. Sendo \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 os vetores no espaço real, tem-se:

$$b_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{a_1 (a_2 \times a_3)} \quad ; \quad b_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{a_1 (a_2 \times a_3)} \quad ; \quad b_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{a_1 (a_2 \times a_3)}$$

A primeira zona de Brillouin corresponde à célula de Wigner- Seitz no espaço recíproco.

A difração é um fenômeno que ocorre quando raios-x incidem em uma rede cristalina, e estes podem ser espalhados elasticamente sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton do raio X que colide com elétron muda sua trajetória, mantendo porém a mesma fase e energias do raio incidente. Para que haja essa difração, alguns pontos devem ser satisfeitos, como: arranjo experimental do cristal, a radiação incidente na rede cristalina e o caminho percorrido pelos raios X, bem como o arranjo periódico dos átomos (CULLITY, 1956). Este último ponto está intrinsecamente relacionado com a Lei de Bragg.

Para Bragg a condição de interferência construtiva é obtida quando a diferença de caminho percorrido pelas ondas refletidas, ou seja, igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, surgiu a Lei de Bragg. Essa Lei foi assim chamada em homenagem ao seu criador: William Bragg tem a seguinte forma:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Eq(1.3)}$$

2.1.1 Classificação dos materiais quanto a sua condutividade, definição de semicondutores e formação de bandas de energia.

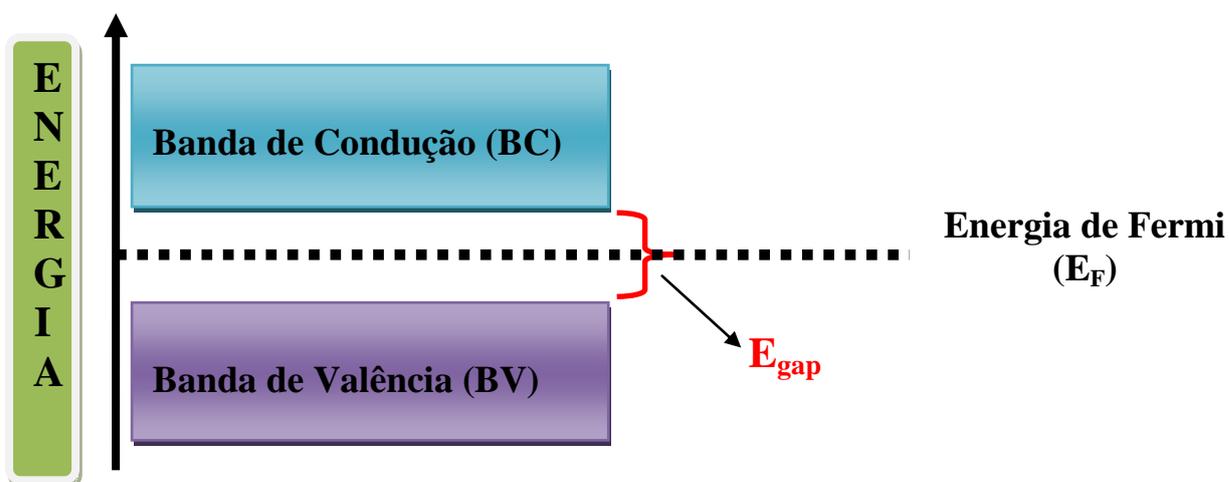
A aproximação de um grande número de átomos isolados forma um material e causa uma perturbação nos níveis de energia de todos eles, ocasionando a formação de bandas de energia quase contínua. À medida que a distância entre esses átomos diminui, os níveis de energia são separados originando as bandas de energia. A formação dessas bandas gera um potencial, chamado de periódico, por se distribuírem ao longo de toda rede cristalina (RESENDE, 2004). Esse potencial altera a propagação de onda do elétron, como também a rede de difração no cristal. Considerando que o cristal possui periodicidade, as ondas afetadas satisfazem a lei de Bragg (já descrita na eq. 1), e possuem a seguinte forma:

$$2 \alpha \sin \theta = m \lambda = m 2\pi / k \quad \text{Eq. (1.4)}$$

Onde m = número inteiro positivo ou negativo, λ é o comprimento de onda e k = vetor de onda no espaço recíproco. As ondas que obedecem a Eq. (1.4) são refletidas pela rede cristalina, originando uma onda estacionária. No local dessa onda, onde $k = m \pi / \alpha = 0$, com m sendo um número inteiro, a curva formada será dividida em duas curvas, e cada curva terá pontos correspondentes pra diversos valores de k . A separação das curvas dará origem às bandas de energia (BV ou Banda de Valência e BC ou Banda de Condução) (RESENDE, 2004).

Os materiais podem ser classificados em termos da condutividade, em isolantes condutores e semicondutores, de acordo com o preenchimento das bandas de energia (BV e BC). Essa condutividade pode ser alterada de acordo com o aumento da temperatura. Um material condutor, no caso dos metais, é assim chamado por possuir a última banda (BV) semi-preenchida a $T > 0^\circ\text{C}$. Um material é considerado isolante quando seus cristais possuem a banda de valência (BV) completamente cheia. Quando isso acontece, os elétrons que estavam presentes na banda de valência vão para a banda de condução, deixando espaços vazios nas bandas de valência. Esses espaços vazios originam as lacunas ou buracos eletrônicos. A condutividade do material está relacionada a essa passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução. A energia que separa as duas bandas é chamada de Energia do *gap* ou E_{gap} (descontinuidade de energia). Ao se aumentar a temperatura de um material isolante elétrons saem da banda de valência em direção a banda de condução (SHRIVER, 2008). A Figura (1.1) mostra um esquema das bandas de energia em um semicondutor. A condutividade dos materiais varia no intervalo entre $10^{-10}/\Omega\cdot\text{m}$ e $10^4/\Omega\cdot\text{m}$ para

semicondutores, acima de $10^4/\Omega.m$ para condutores e isolantes se sua condutividade for menor que $10^{-10}/\Omega.m$ (SHRIVER, 2008).

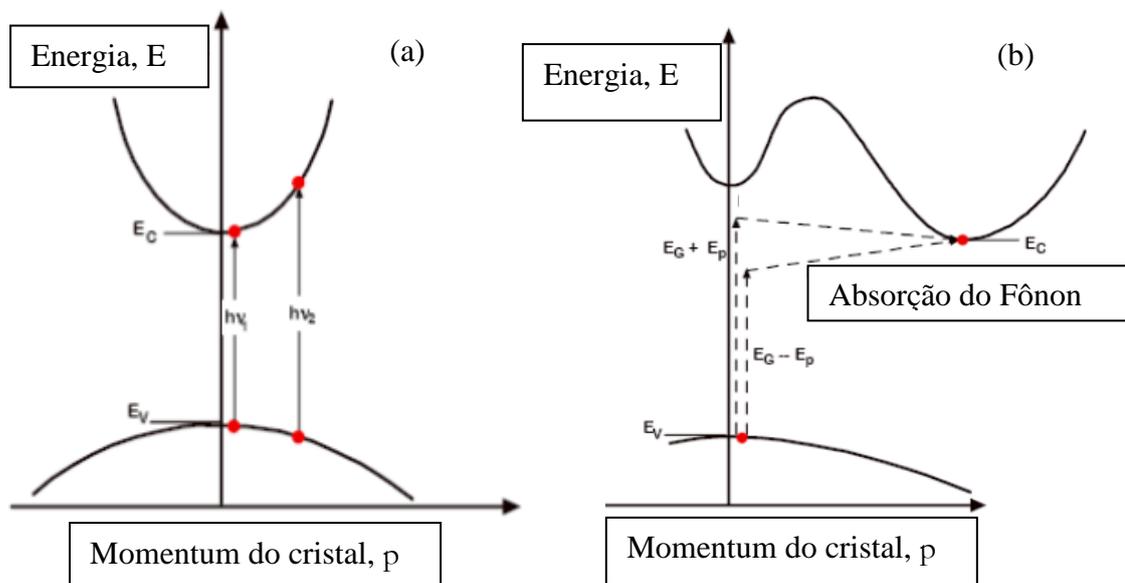


Fonte: Este trabalho.

Figura 1.1: Esquema representativo das bandas de energia em um material semicondutor intrínseco.

Na figura 1.1 o topo das bandas está sendo representado de forma plana, mas as bandas de energia têm caráter parabólico. O nível de Fermi ou Energia de Fermi (E_F) representado na figura acima está relacionado com o preenchimento dos elétrons nos orbitais, ou seja, quando $T = 0$ K em um sólido, onde o E_F é a energia dos elétrons no estado ocupado de mais alta energia.

Os materiais semicondutores podem ter *gap* direto ou *gap* indireto. Quando ocorre transição de um elétron do mínimo de energia da banda de condução (BC) para o máximo de energia da banda de valência (BV) ele emite ou absorve um fóton. Algumas transições envolvendo o fóton podem conservar não somente energia, mas também momentum (vetor k). O momentum carregado por um fóton pode vir a ser insignificante quando comparado com estados eletrônicos típicos. Nos semicondutores de *gap* direto o momentum dos elétrons e lacunas é o mesmo em ambas as bandas de condução e valência, e o elétron pode emitir um fóton diretamente. No *gap* indireto o fóton não pode ser emitido diretamente porque o elétron transita por um estado intermediário e o momentum é transferido para a rede cristalina. A Figura 1.2 representa um esquema de semicondutores de *gap* direto e *gap* indireto.



Fonte: BREMMER, 2009.

Figura 1.2: Esquema que representa os tipos de *gaps* dos semicondutores: (a) *gap* direto, com o elétron emitindo um fóton diretamente; (b) *gap* indireto, com elétron emitindo um fóton indiretamente devido a passagem por um estado intermediário, que conserva o momentum (BREMMER, 2009).

A seguir são dados exemplos de alguns semicondutores

Compostos IV: SiC, SiGe;

Compostos III-V: AlP, AlS, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, GaInP, GaAsN, GaAsAlN;

Compostos II-VI: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe.

Os semicondutores podem ser binários como GaAs, InP, InSb, InAs, CdS, ternários, como o GaInAs e o GaAlAs e os quaternários GaInAsP que representam ligas semicondutoras (quantidade > 1%) que são muito utilizados em leitores de CDs, impressoras e telecomunicações.

Os semicondutores também podem ser classificados de acordo com o tipo de dopagem. Existem dois tipos de semicondutores: intrínsecos e extrínsecos.

O número de concentração intrínseca de portadores (n_i) de elétrons “disponíveis” na banda de condução é igual ao número de lacunas na banda de valência (BV). O silício (Si) é um exemplo de semicondutor intrínseco.

Quando se adiciona pequenas quantidades ($< 1\%$) de outros elementos a um semicondutor pode haver modificação das características elétricas e ópticas do mesmo. A esta ação dá-se o nome de dopagem. Através desse procedimento é possível melhorar ou ajustar as propriedades/condutividade, até mesmo desenvolver dispositivos que sejam importantes para a eletrônica, robótica, mecânica, etc., dependendo da quantidade de material que será adicionado ao semicondutor.

A dopagem pode acontecer a partir de átomos como metais, B (boro), Sb (antimônio), Al (alumínio), ou até mesmo N (nitrogênio), porém cada um desses gera um efeito distinto no material que está sendo incorporado. Quanto ao tipo de dopagem, os semicondutores podem ser do tipo n ou tipo p.

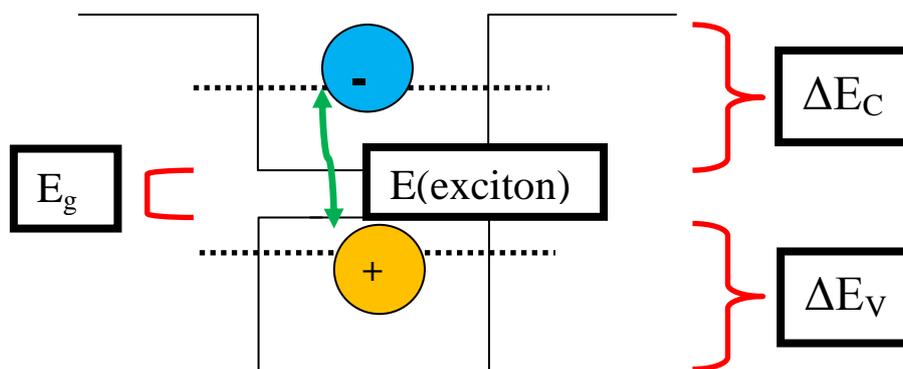
Ao se inserir átomos da família V ([Ar- Argônio] $4s^24p^3$), por exemplo, fósforo (P), na rede de silício ([Ne - Neônio] $3s^23p^2$), cada átomo do silício é substituído por um átomo de fósforo, ocorrendo uma transferência dos elétrons do P para orbitais vazios do S além de átomos excedentes de P. A este tipo de dopagem é chamado de tipo-n, pois o portador em excesso (no caso elétrons) tem carga negativa.

Adicionando-se átomos da família com valência III ([Ar - argônio] $4s^24p^1$), por exemplo alumínio (Al), ao silício ([Ne - neônio] $3s^23p^2$), ocorre a formação de buracos positivos no sólido, ocorrendo carência de elétrons. A banda de condução fica então totalmente desocupada e a banda de valência parcialmente preenchida. O “p” vem de positivo, uma característica atribuída à carga dos buracos ou lacunas (portador excedente nesse tipo de dopagem).

2.1.2 Heteroestruturas

A tecnologia de heteroestruturas é uma das mais importantes quando se trata da fabricação de LEDs (*Light Emitting Diodes* ou diodos emissores de luz), diodos, lasers, transistores, etc. Estas estruturas são assim chamadas por serem compostas de dois diferentes semicondutores que são construídos dentro do contato físico de um semicondutor com outro semicondutor, através de técnicas de crescimento epitaxial (VISTE, 2004). Assim, quando se tem dois materiais de *gaps* diferentes, que estão sobrepostos, há a formação da banda de condução (BC) e da banda de valência (BV). Este processo resulta em uma descontinuidade das bandas, ocasionando a formação de um perfil de potencial, tipo barreira ou poço. As propriedades desses materiais são de importância crítica para a confecção de dispositivos de heteroestruturas incluindo

transistores de efeito de campo, transistores bipolares, LEDs e lasers. A Figura 1.3 mostra um poço quântico representado pelo perfil de potencial resultante da interface entre dois materiais. Este potencial elétrico é representado como uma barreira negativa para o elétron passar, dependendo em que lado ele se encontra na heteroestrutura.

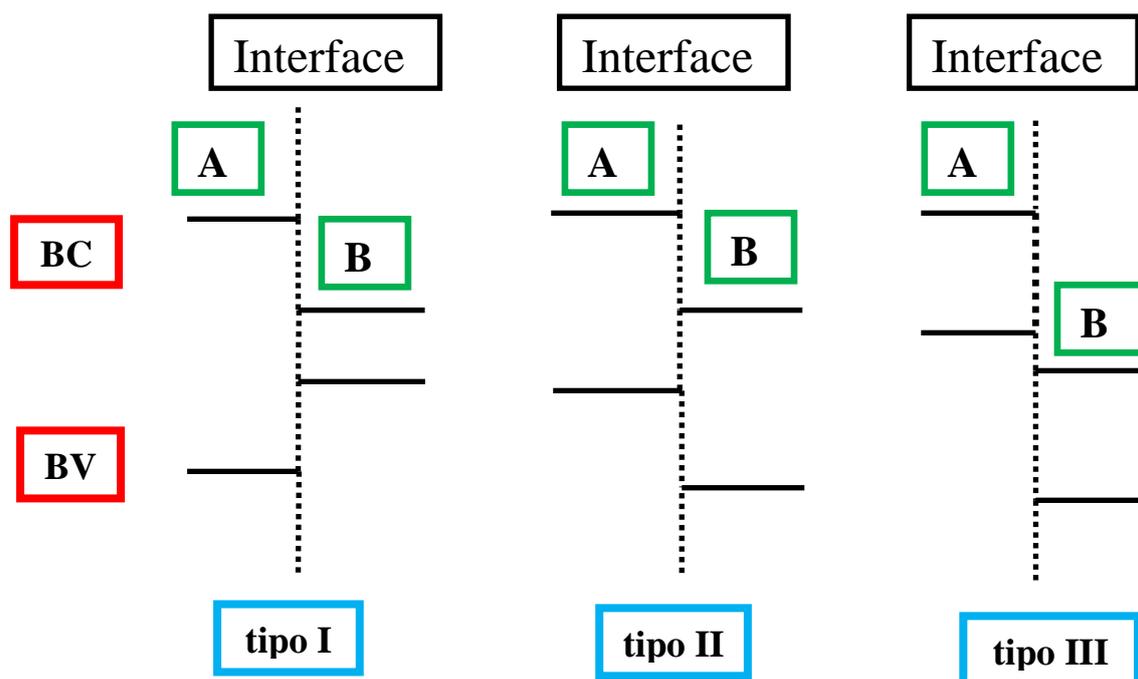


Fonte: Este trabalho.

Figura 1.3: Representação do perfil de potencial para uma estrutura tipo poço quântico.

Na Figura 1.3 ΔE_V e ΔE_C são as diferenças de energias das bandas de valência e de condução, respectivamente. E_g é a energia do gap do material e $E(\text{exciton})$ é a energia do éxciton. O éxciton é considerado como a atração coulombiana entre um elétron (e^-) e uma lacuna (h^+).

Essas heteroestruturas, contendo interfaces energéticas, podem ser classificadas de três formas, levando-se em consideração o alinhamento da banda de valência explicitado pelo perfil de potencial das bandas de condução (BC) e de valência (BV): tipo I ou alinhamento *straddled*, tipo II ou alinhamento *staggered* e tipo III ou alinhamento da quebra do *gap*. No alinhamento tipo II, de interesse desse trabalho, as bandas de condução e de valência de um material A se encontram abaixo das bandas de condução e de valência do outro material B. Na interface tipo II, quando da excitação óptica, as cargas (e^- , h^+) se encontram alojadas nos dois diferentes semicondutores compondo a heteroestrutura (HIRUMA, 1995). O alinhamento das bandas pode estar relacionado com o alinhamento dos dois potenciais periódicos dos dois semicondutores formando heteroestruturas (KROEMER, 2001). A figura 1.4 representa um esquema do alinhamento das bandas de valência.



Fonte: Este trabalho.

Figura 1.4: Esquema representativo do alinhamento das bandas de valência (BV) e condução (BC) em a) tipo I; b) tipo II; c) tipo III.

As heteroestruturas de semicondutores tipo II devem ser ideais, no que diz respeito aos materiais que absorvem e emitem luz, e podem ser aplicados em dispositivos fotovoltaicos e fotocatalíticos, devido ao fato de possuírem comprimentos de onda ideais, entre 0,7-1,6 μm . O alinhamento das bandas pode ser relacionado com a formação dos perfis de potencial periódicos dos dois semicondutores que formam as heteroestruturas (site: <http://www.imperial.ac.uk/research/exss/research>).

2.2 Técnicas utilizadas para crescimentos de nanofios

A síntese e controle das propriedades de nanofios semicondutores tem se tornado um campo atrativo. Ao longo das últimas décadas vários motivos vêm alimentando a pesquisa em nanofios na síntese e controle das propriedades de nanofios, como por exemplo, sua alta eficiência na fabricação de dispositivos fotônicos, como células solares (TIBA, 2001).

Comumente elementos das famílias III-V e II – VI são utilizados para fabricação de semicondutores. Recentemente, com o advento da nanociência e da nanotecnologia é possível fabricar este tipo de material em escala nanométrica. Os semicondutores do grupo II-VI mais utilizados atualmente são CdTe/CdSe e ZnTe/ZnSe. Uma das vantagens desses semicondutores está relacionada ao fato de possuírem energia de *gap* adequados para dispositivos de comprimentos de onda curtos, como por exemplo, os LEDs (*Light Emitting Diodes*). Espectros de absorção amplos, espectros de luminescência estreitos e ajustáveis, e fotoestabilidade estão entre os motivos que tem estimulado o estudo na aplicação desses materiais (SCHOLES, 2008).

Semicondutores do grupo III-V apresentam um grande interesse em suas propriedades, em termos do *gap* de energia e propriedades das superfícies, permitindo a aplicação desses materiais em dispositivos como os LEDs e fotovoltaicos (WALLENTIN, et al., 2012; OLIVEIRA, et al., 2012).

Os nanofios têm sido crescidos por diversas técnicas, entre elas: CVD (*Chemical Vapor Deposition*), suas derivações como MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) e MOVPE (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*), além da técnica MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), e outras.

MBE consiste na evaporação das moléculas que compõem o material utilizado para crescimento, e direcionamento destas moléculas, em forma de feixe, que incide sobre o substrato (RESENDE, 2004; SACIOTTI, 1991; ABRAHAM, et al., 1995). Apesar de essa técnica possuir um maior controle no crescimento dos materiais, é um método muito caro e sofisticado.

O método de crescimento MOVPE ou MOCVD, de forma simplificada, ocorre com a deposição de elementos metálicos sobre o substrato, por reações que ocorrem entre as moléculas do organometálico que se encontram na fase vapor, e átomos dos substratos. Uma das desvantagens da técnica MOVPE é a utilização de organometálicos (OM), como $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$, $(\text{CH}_3)_3\text{In}$, que são compostos explosivos quando em contato com o oxigênio, por exemplo, que são em grande maioria tóxicos (SACIOTTI, 1991; WATANABE, et al., 2004).

2.2.1 Técnica MOCVD

A técnica utilizada neste trabalho para o crescimento de nanofios semicondutores III-V neste trabalho foi a MOCVD. Essa técnica tem sido utilizada para

crescimento de nanofios desde 1967 devido a razões como grande produção de nanoestruturas, controle de parâmetros e facilidade no manuseio do equipamento (MANASEVIT, 1981). De forma simplificada, essa técnica se refere à natureza metal-orgânica dos precursores utilizados (SACILOTTI, et al., 2004; SACILOTTI, et al., 2007), e consiste na deposição de filmes finos ou nanoestruturas, a partir de reações químicas do precursor organometálico com os átomos do substrato. Uma de suas vantagens consiste no fato da simplicidade na mudança do organometálico, controle de gases durante o crescimento, mudanças de pressão e temperatura, uma grande facilidade na produção de diversos materiais, além de um grande número de ligas semicondutoras obtidas.

Os substratos são colocados em cima de um susceptor de grafite que é aquecido por indução, através de lâmpadas de infravermelho instaladas na câmara de reação, em que ocorre a deposição. A função das lâmpadas é aquecer as paredes do reator. As moléculas do organometálico são levadas à câmara de reação ou reator, através de um gás de arraste, e interagem com os átomos na superfície dos substratos, através de reações de catálise, dando origem ao crescimento das mais variadas nanoestruturas.

O processo de MOCVD ocorre de forma sintetizada de acordo com as etapas mostradas a seguir:

- 1) reagentes específicos (em fase gasosa) e gases diluentes inertes são introduzidos (com fluxo controlado) em uma câmara de reação;
- 2) os reagentes são transportados pelo gás de arraste e difundem até a superfície do substrato;
- 3) os reagentes são adsorvidos na superfície;
- 4) os átomos adsorvidos reagem formando o filme;
- 5) os subprodutos da reação retornam à fase gasosa e são removidos da câmara.

MOCVD é uma derivação da técnica CVD, e que ocorre com a utilização de compostos organometálicos e hidretos. Os crescimentos feitos por CVD utilizam-se de compostos como haletos (CHIARAMONTE, 2007).

Trabalhos recentes têm relatado diversos tipos de nanoestruturas crescidas por MOCVD. Jishi Cui e colaboradores sintetizaram estruturas do tipo “nanotorres”, as quais foram crescidas em substratos de Si (1 1 1). Eles observaram que essas “nanotorres” cresciam com morfologias que possuíam seções transversais triangulares e hexagonais (CUI, J., et al., 2013; KUI, et al., 2013).

Yanlong You e colaboradores cresceram nanofios semicondutores de InP sobre pó de In por CVD, utilizando como precursor o fósforo vermelho. Os fios obtidos apesar de apresentarem estruturas, como as falhas de empilhamento ao longo do seu comprimento, cresceram com esferas catalisadoras no topo, que evidencia o mecanismo VLS, o qual será descrito na seção 1.2.3 (YU, et al., 2013).

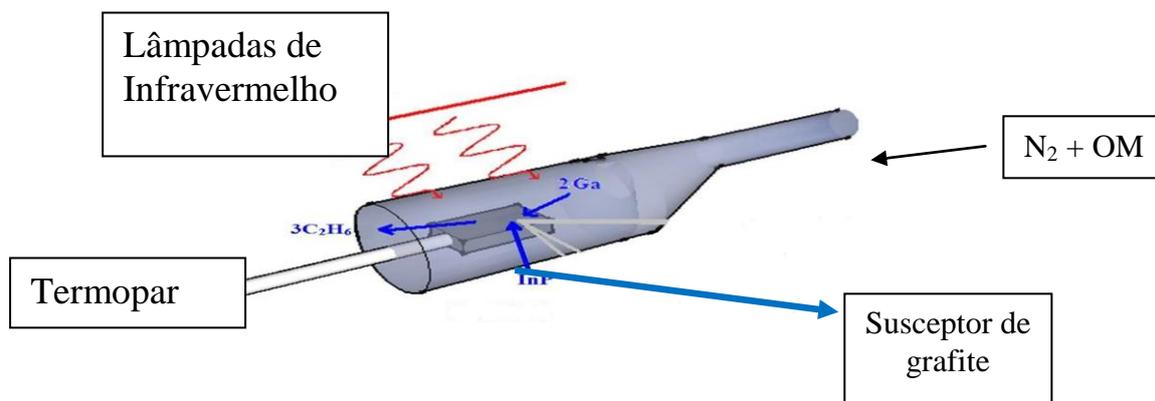
Changjae Yang e colaboradores cresceram nanofios de GaInP em substratos de Si,Ge, por MOCVD, e investigaram a fotoluminescência e catodoluminescência do material (LI, 2013). O GaInP é um material bastante promissor na fabricação de células solares, devido ao seu valor de energia do *gap* ser em torno de 1,9 eV (VURGAFTMAN, 2001).

A heteroestrutura semicondutora GaP/GaInP e o semicondutor GaP foram introduzidos em quantum dots de InP, para a investigação dos efeitos ocasionados nas propriedades ópticas desses materiais, como pode ser observado no trabalho de Han e colaboradores (HAN, 2013). Eles observaram que com a introdução de camadas de GaP/GaInP os quantum dots diminuía de tamanho, porém tinham sua densidade aumentada.

2.2.2 Sistema MOCVD

O sistema MOCVD permite que através do controle dos seus parâmetros, como temperatura, pressão, fluxo dos gases, bem como a utilização de diversos tipos de substratos, seja possível a fabricação de vários tipos de nanoestruturas, assim como a densidade a qual elas crescem sobre os diversos tipos de substratos (Si, GaAs, InP, etc.). Ele está localizado no Departamento de Física (DF) na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Ele é composto, simplificadamente, por um reator, um sistema hidráulico, um sistema de gases, painéis de controle de temperatura e pressão e sistema elétrico, uma câmara de reação, local de banhos térmicos e tipo de organometálico, capela e sistema de exaustão, etc.

O reator utilizado é feito de quartzo, e dentro dele ocorrem as reações que dão origem às nanoestruturas semicondutoras. Um susceptor de grafite, introduzido dentro do reator, é aquecido por lâmpadas de infravermelho. Na superfície do susceptor são colocados os substratos utilizados para o crescimento das nanoestruturas. Nas extremidades do reator são colocadas válvulas de entrada e saída dos gases (Fig. 2.1).

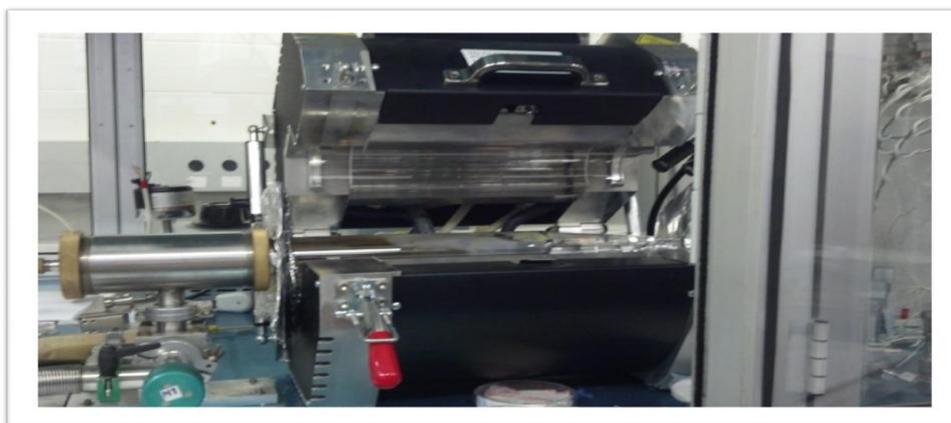


Fonte: Este trabalho.

Figura 1.5: Imagem do reator de quartzo e do suscepter de grafite utilizados no crescimento.

O reator tem o papel de um forno onde ocorre aquecimento e conseqüentemente as reações químicas.

O reator encontra-se dentro de uma câmara de reação, que funciona como um forno, onde é realizado o aquecimento do reator. Na figura 2.2 é possível observar a imagem dessa câmara de reação.



Fonte: Este trabalho.

Figura 1.6: Imagem da câmara de reação utilizada para crescimento das nanoestruturas.

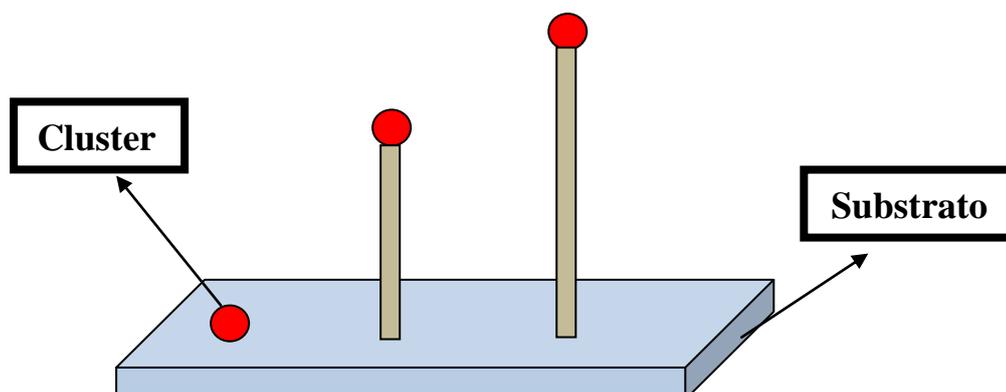
2.2.3 Mecanismo VLS

O mecanismo de crescimento dos nanofios semicondutores ainda não é totalmente esclarecido. O mecanismo mais aceito usado para explicar o crescimento de nanofios, o VLS (*Vapor Liquid Solid*), foi proposto por Wagner e Ellis (1964).

O mecanismo VLS ocorre pela presença de um cluster metálico que irá catalisar os elementos químicos, os quais servirão como nutrientes para o crescimento de estruturas em três dimensões (CHEYSSAC, et al., 2006). O modelo VLS é compatível com técnicas de crescimento como PVD (*physical vapor deposition*), CVD e mais recentemente um grupo comandado por Buhro e colaboradores tem incorporado a técnica SLS (*solution-liquid-solid*) como umas das possibilidades para crescimento de estruturas em três dimensões (TRENTLER, et al., 1995; WAGNER, et al., 1964; YU, et al., 2003; SCHÄFER, et al., 2011). As propriedades químicas e físicas (propriedades catalíticas, por exemplo) dos clusters podem sofrer alteração devido à presença de faces cristalográficas do *cluster*, o movimento dos planos cristalinos, como também com o decréscimo de temperatura de fusão, além de outros fatores, que ocorre com o efeito do tamanho do nanofio.

Por difusão, os nutrientes (elementos químicos que serão depositados nas estruturas 3D) atravessam a estrutura do *cluster* e vão construindo a coluna que dará origem aos nanofios (CHEYSSAC, et al., 2006). O *cluster* metálico pode ser considerado como a esfera que cresce no topo do nanofio, por exemplo, onde essa esfera age como o catalisador para o crescimento da coluna (fio, nanofio, nanotubo, etc.). Fazendo uma analogia com o mecanismo, é como se a esfera fosse um pedreiro, que aos poucos vai colocando os tijolos até a construção das paredes. Ou seja, primeiro surge a esfera, e em seguida, o nanofio que cresce a partir dela.

O plano que forma a interface entre o *cluster* e a coluna pode ser um dos fatores que determina a formação de um plano quase perfeito presente nas estruturas (WANG, et al., 2001; LIEBER, 2000; OHLSSON, et al., 2001; WU, et al., 2001). Na



Fonte: Este trabalho.

Figura 1.7: Esquema representativo do crescimento de uma coluna a partir de um *cluster* metálico (esfera catalisadora).

O modelo de mecanismo VLS não pode ser considerado como o correto para a explicação do crescimento de todos os tipos de nanoestruturas (nanofios, nanotubos, etc.), apesar de ser o mais aceitável por diversos autores (WALLENTIN, et al., 2010; TATEBAYASHI, et al., 2010). A investigação de um mecanismo que explica tal processo ainda é alvo de constantes pesquisas.

2.3 Luminescência

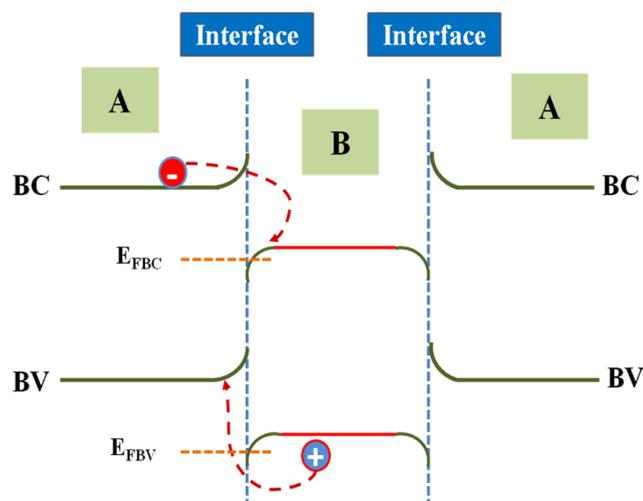
A luminescência é um processo que corresponde a emissão de radiação eletromagnética. A luminescência está relacionada ao decaimento radiativo. A absorção do material e a conversão em luz podem acontecer de diversas formas. A fotoluminescência é uma delas, e utiliza a excitação por luz visível e ultravioleta. A luminescência tem sua classificação de duas formas, que estão relacionadas ao tipo de decaimento que ocorre após a excitação, são elas: fluorescência (decaimento rápido) e fosforescência (decaimento lento) (LAURETO, 2005).

A luminescência é um fenômeno que pode ser estudado com o auxílio dos diagramas de níveis de energia. O elétron quando volta do estado excitado para o estado fundamental, perde energia e ocorre uma emissão luminescente.

2.4 Densidades de estados

O éxciton pode ser considerado como um estado ligado de um elétron e uma lacuna, devido à interação coulombiana entre esses portadores (LAURETO, 2005). Quando um fóton é absorvido e excita um elétron da banda de valência para a banda de condução através da barreira do gap de energia, onde ocorre a formação do par elétron-buraco. Essa recombinação gera a emissão de um fóton.

O mecanismo de separação de cargas elétricas ocorre na interface dos semicondutores do tipo II, que é bastante interessante para aplicação em fotocélulas. A Figura 1.8 mostra o efeito de recombinação na interface pelos portadores das bandas de condução e valência, e conseqüentemente a emissão de luz, através da liga A/B.



FONTE: Este trabalho

Figura 1.8: Representação do mecanismo de recombinação de portadores das bandas de condução (BC) e valência (BV), onde E_{FBC} e E_{FBV} representam as energias de Fermi nas bandas de condução e valência, respectivamente. O encurvamento das bandas de energia nas interfaces vem do fato dos decaimentos das cargas para o material vizinho.

O *band gap* de interface tipo II está relacionado às posições relativas existentes entre dois diferentes materiais, onde os pares elétron-lacuna podem interagir e se recombinar. Essa interação dá razão a uma atração excitônica entre as cargas (e^- , h^+) situadas em materiais diferentes (A e B), que se encontram em cada lado da interface física. Essa interação excitônica apresenta-se sempre que o sistema A/B é excitado por luz, bem como dois poços quânticos simétricos que aparecem na interface tornando a interação excitônica uma via para a recombinação de (e^- , h^+), e emissão na interface.

2.4.1 Relação entre densidades de estados e luminescência

A sofisticação na preparação de nanoestruturas semicondutoras inorgânicas tem causado um interesse maior no controle das propriedades ópticas desses materiais pela comunidade científica e industrial, para aplicações em diversos ramos da fotônica.

A quantidade de energia gerada pela interação elétron–lacuna pode ser calculada pela curva de densidades de estados. Muitos trabalhos se concentram na relação entre a excitação dos materiais, bem como a estrutura eletrônica delas (GREGORY, 2008).

A partir de dados de luminescência do material que está sendo estudado é possível se ter uma ideia da densidade de estados (níveis energéticos) disponíveis das cargas no material

Os elétrons ocupam os orbitais moleculares de menor energia em $T = 0$ (onde T é a temperatura absoluta). Para $T > 0$, o cálculo dos níveis de energia ocupados pelos elétrons é dado pela equação

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad \text{Eq. (1.9)}$$

onde $(E, E + dE)$ é a faixa de probabilidade de encontrar os estados com energia, E_F é o nível de Fermi e k_B é a constante de Boltzmann ($k_B \approx 1,38 \times 10^{-23}$ J/K). Essa equação é chamada de distribuição de Fermi Dirac (SHRIVER, et al., 2008; VISTE, et al., 2004). Ela é utilizada para calcular a probabilidade de ocupação de um estado ou orbital que possui energia E .

Para se obter o número de elétrons que ocupam determinada banda de energia, é necessário calcular a quantidade de estados presentes nessa banda. Esse cálculo pode ser representado pela seguinte relação

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad \text{Eq.(1.10)}$$

A densidade de estados pode então ser definida como a medida do número de estados que possuem energia E . A forma e a profundidade das interfaces dos poços quânticos são devido à interface próxima ao não-equilíbrio, levando a energia à formação de um *bending* nas bandas de valência e condução, como pode ser observado na figura 1.9 (a), representado pela densidade de estados.

(a)	(b)
-----	-----

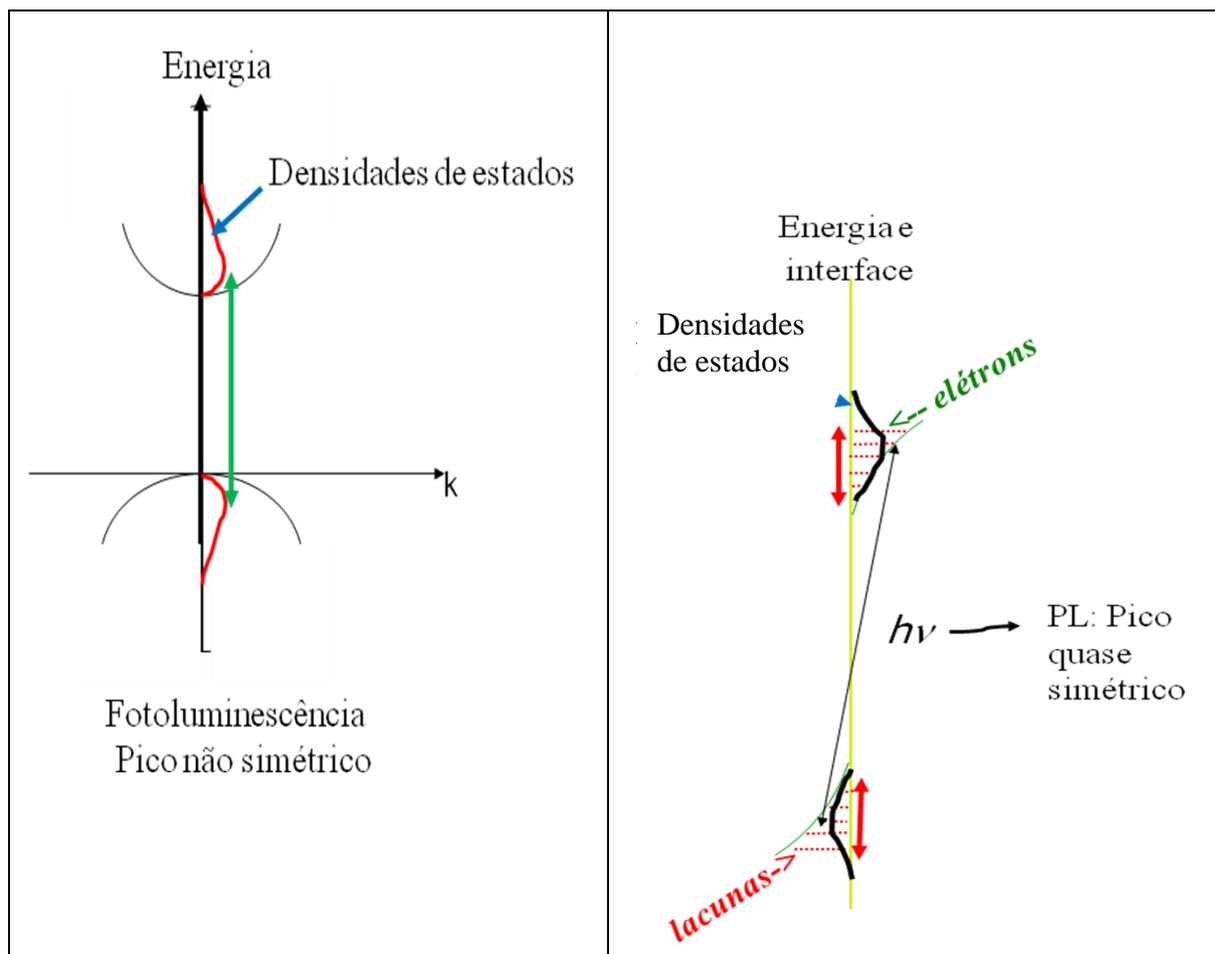


Figura 1.9: Imagem que representa a densidades de estados (a) em uma banda parabólica; (b) formação de um pico quasi-simétrico.

Uma das características da curva de densidades de estados é a formação do pico de PL (fotoluminescência) largo, simétrico e intenso. Através da curva de densidades de estados em sistemas onde e^-/h^+ (par elétron-lacuna) estão alojados em poços quânticos de interface tipo II, com formato exponencial é possível obter a quantidade de energia excitônica que existe quando ocorre a recombinação do elétron com a lacuna.

Uma das etapas desse trabalho se concentra no cálculo experimental e teórico da interação excitônica na interface, entre elétron e lacuna, em um material semiconductor tipo II, como: AlInAs/InP e CdTe/CdSe. Por meio da curva de densidades de estados compatível com os picos e dados de PL experimentais aproximados nos materiais é possível obter o valor médio do éxciton na interface. A partir dessa etapa será possível comparar dados teóricos com experimentais da energia excitônica na interface. Estes dados não estão disponíveis na literatura.

Apesar do estudo de densidades de estados ser realizado computacionalmente e com outros materiais semicondutores (AlInAs/InP e CdTe/CdSe), a sua importância e relação com este trabalho se dá pelo fato de que existem na literatura dados experimentais para essas ligas semicondutoras. A partir desses dados é possível observar o comportamento de outras ligas (AlInAs/InP e CdTe/CdSe), e depois realizar os mesmos estudos para os nanofios semicondutores de GaP/GaInP.

3 Procedimento Experimental

3.1 Materiais

Os gases utilizados neste trabalho foram: nitrogênio (99,999% de pureza, White Martins), trimetilgálio, trietilgálio. Os demais reagentes foram adquiridos comercialmente, e usados sem purificação: ácidos sulfúrico (Gotaquímica, 95%), nítrico (Gotaquímica, 68%) e clorídrico (Gotaquímica, 37%), metanol (Casquímica, 99%), acetona (Casquímica, 99%), bromo (líquido, pureza = 99,8%, Casquímica) e tricloroetileno (Casquímica, 99,5%).

Água deionizada foi utilizada para a preparação das soluções e limpezas de substratos e do reator.

Os substratos de silício (orientação (1 0 0)) e de InP (policristalino) foram polidos e tratados quimicamente.

3.2 Limpeza do reator e do susceptor de grafite

A limpeza do reator é um procedimento importante, pois após algumas deposições, a parte interna do reator começa a ficar coberta por uma camada, resultante de depósitos realizados ao longo dos crescimentos.

Embora vários procedimentos de limpeza tenham sido testados, o mais efetivo é descrito a seguir:

- Inserir Ácido clorídrico (HCl) concentrado dentro de uma proveta, onde a mesma possa cobrir a maior parte do reator.
- Depois inserir o reator dentro da proveta, e fechar todo sistema (reator + proveta) com papel filme. Depois de passados alguns dias, a remoção das impurezas ocorre em grande parte.
- O reator é então retirado da proveta, é feita uma raspagem leve, para remoção da camada de impurezas, e depois ele é lavado com água destilada e sabão, e por último, a peça foi deixada para secagem. Caso ainda exista alguma impureza dentro dele, é necessária a repetição do procedimento acima citado.

O susceptor também deve ser limpo depois de algumas deposições. O procedimento de limpeza ocorreu da seguinte forma:

- Limpou-se o susceptor de grafite com solução de HCl 2 mol/L, e deixou-se por um tempo aproximadamente de 1'30". Logo em seguida, o susceptor foi colocado dentro de um béquer com água deionizada, e deixado por aproximadamente 16:00 hrs.
- Após o tempo de 16:00 hrs, foi feita uma fricção com uma escova de cerdas macias, na superfície do susceptor. A água utilizada inicialmente foi trocada por uma limpa, e novamente o susceptor foi deixado imerso em água por mais 24:00 hrs.
- Por fim, o resíduo foi retirado, utilizou-se água deionizada para lavagem do susceptor. Esse procedimento de lavagem foi realizado 4 vezes. Para finalizar essa etapa, o susceptor foi colocado em uma Placa de Petri, e depois foi levado a uma estufa para secagem.

3.3 Preparação dos substratos

Antes de iniciar o crescimento é necessária a preparação dos substratos onde será feita a síntese. Os substratos utilizados são de Silício (Si) na direção (1 0 0) e Fosfeto de índio (InP).

3.3.1 Polimento dos substratos

Para utilização dos substratos citados acima é necessário um polimento dos mesmos, com o objetivo de retirar qualquer irregularidade na superfície do mesmo. O polimento dos substratos foi realizado da seguinte maneira:

- Com o auxílio de parafina colou-se os substratos de Si e InP em placas de Petri. Essa colagem foi realizada, colocando-se Placas de Petri em cima de papéis de alumínio, sob uma chapa de aquecimento, a temperatura de aproximadamente 55° C. Quando esta derreteu, então foi possível a colagem da placa ao substrato.
- Em seguida, dentro de uma pisseta foi misturado bromo (líquido) mais metanol (CH₃OH). Essa mistura foi colocada em duas placas de Petri, as quais continham

em média 15 papéis de filtro utilizados em laboratório. Depois, foi inserido o substrato colado em uma primeira placa de Petri, dentro de outra placa, e realizaram-se movimentos circulares. Esse procedimento visava o ataque do substrato pelo Bromo, presente na mistura Br + metanol. Após os 8 minutos iniciais, percebeu-se que o substrato já se encontrava com um determinado brilho em sua superfície. Em seguida, o substrato foi limpo com metanol e colocado em cima de papéis de filtro. Para finalizar esta etapa, colocou-se metanol para diluir o bromo. Os papéis de filtro e a mistura excedente foram descartados.

- Nesta etapa, o substrato ainda colado foi levado à chapa de aquecimento, em uma placa de Petri contendo tricloroetileno (C_2HCl_3). Esperou-se o aquecimento da parafina, e então foi retirado apenas o substrato. Em seguida, o mesmo foi lavado por duas vezes com tricloroetileno, e depois novamente colocado na chapa de aquecimento. Ao ser percebida a ausência de grande parte da parafina presente no substrato, o mesmo foi retirado com o auxílio de uma pinça plástica e colocado para secagem.
- A última etapa consistiu em retirar dos substratos toda a parafina existente. Foram utilizados seis béqueres de 250 mL, contendo metanol, tricloroetileno, acetona e água deionizada e numerados de 1 a 6. Após polimento, os substratos, uns por vez foram submetidos a banhos sucessivos em (1) metanol, (2) água, (3) acetona, (4) água, (5) tricloroetileno e (6) água. Por fim, o substrato foi deixado para secagem à temperatura ambiente.

Após a etapa de polimento foram selecionadas as condições e os parâmetros para o crescimento.

3.3.2 Tratamento químico dos substratos

Alguns crescimentos foram realizados utilizando-se um ataque químico aos substratos.

Esse tratamento consiste das seguintes etapas: foram separados em três béqueres de 100 mL separadamente, $H_2SO_{4(\text{concen})}$, H_2O_2 e H_2O deionizada, na proporção de 6:1:1, respectivamente.

- Em seguida, misturaram-se esses três reagentes. E foi feita então, uma diluição de aproximadamente 20 vezes, até que toda a solução estivesse homogênea e sem bolhas.
- Os substratos foram colocados dentro do béquer que continha os três reagentes, e foram deixados por um tempo de 1 minuto.
- Após passar o tempo de 1 minuto, o sistema que continha substrato + H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O deionizada, foi diluído com aproximadamente 1L de água deionizada, até que todo o ácido estivesse sido removido, e em seguida, foram secos com ar comprimido..

3.4 Aquecimento do reator

Para aquecimento do reator foram utilizadas diversas formas, dentre elas: lâmpadas de indução por rádio frequência, forno de aquecimento com lâmpadas de infravermelho (IR) e ultravioleta (UV) (OLIVEIRA, et al., 2012). O forno de aquecimento com as lâmpadas de infravermelho junto com a luz visível foram utilizados para aquecimento do reator. Estas lâmpadas aquecem as paredes do reator, o calor é absorvido pelo suscepter de grafite, que possui boa condutividade térmica por ser um metal, e então o calor absorvido pela peça de grafite é transferido para os substratos.

Esse tipo de forno de aquecimento possui como uma das principais vantagens realizar o desprendimento das moléculas do OM (organometálico) e do fósforo (P) mais rapidamente ,já que o mesmo é uma das substâncias mais voláteis que participa do crescimento.

3.5 Sistema hidráulico, painés de temperatura e pressão

O sistema MOCVD utilizado é composto por um sistema hidráulico, anexo ao mesmo, formado por uma bomba de água e quatro mangueiras, que levam a água até o sistema. O papel da água é manter a temperatura do sistema.

O sistema também é composto por um painel de temperatura, onde é possível fazer o controle da mesma. A temperatura utilizada foi entre 400° e 800 °. A pressão do

o sistema foi controlado por meio de um painel localizado no sistema. A variação de pressão do sistema ocorre entre a mais baixa pressão 70 Tor e 760 Tor de pressão.

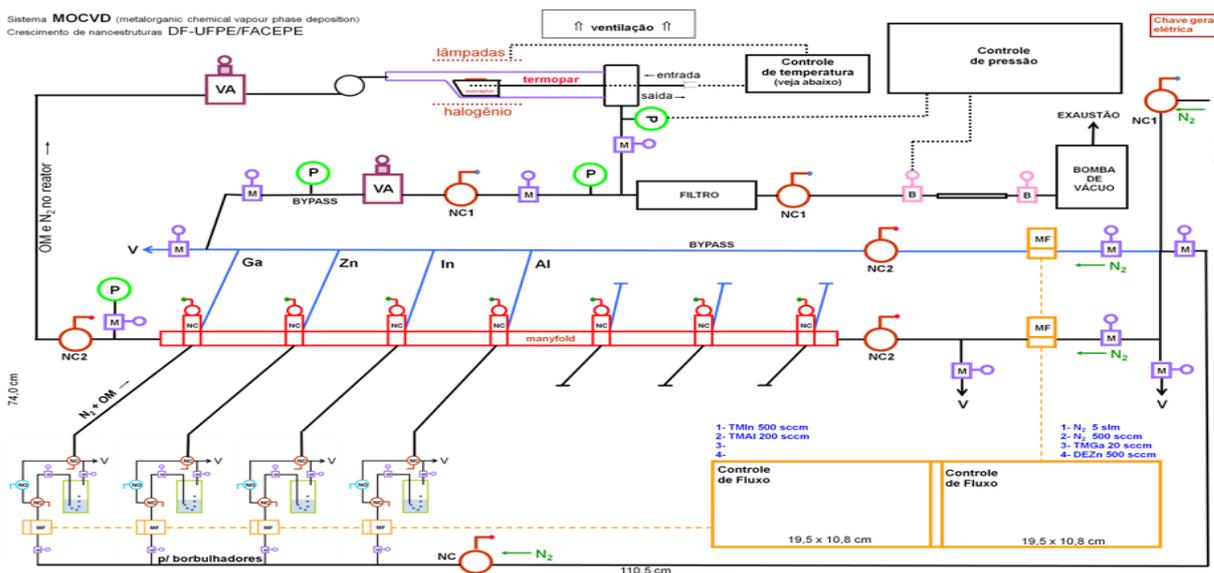


Figura 2.1: Painel de controle da pressão e chaves manuais para funcionamento do sistema.

Na Figura 2.1 tem-se a imagem do painel de controle da pressão e das válvulas manuais que dão razão ao funcionamento do sistema.

3.6 Organometálicos e gás de arraste utilizados para obtenção dos nanofios

Os compostos formados por ligações covalentes carbono-metal são chamados de organometálicos. Os organometálicos (OM) são a fonte principal de crescimento nesse tipo de sistema, o MOCVD. A combinação deles com as moléculas dos substratos dá origem às diversas formas de estruturas crescidas. Dentre os organometálicos têm-se alguns que podem ser utilizados nesse sistema: $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, etc. Os organometálicos utilizados nos crescimentos foram o $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ou Trimetilgálio (TMGa) e o $\text{Ga}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ou Trietilgálio (TEGa).

O nitrogênio (N_2) é um gás inerte, utilizado como gás de arraste, e o seu papel é conduzir o organometálico até o reator, além de ser utilizado na abertura e fechamento das válvulas do sistema. Alguma das vantagens na sua utilização consiste no fato dele não ser um gás tóxico, além do baixo custo para sua utilização. Porém, seu manuseio

deve ser grande importância, pois ao existir vazamento desse gás em ambiente fechado, ele pode causar asfixia e morte lenta.

A temperatura de ebulição do Nitrogênio líquido é 77 Kelvin (K), e quando ele é utilizado a baixas temperaturas, como é o caso do sistema MOCVD, esse valor de 77K é mantido, fazendo com que haja uma evaporação lenta do líquido, até ele chegar no reator, e realizar o papel de condução do OM. O N₂ ao chegar ao cilindro, onde está o organometálico, borbulha dentro deste, e conduz o OM. O fluxo de organometálico enviado ao local do crescimento depende da pressão de vapor do organometálico e do fluxo do gás de arraste, nesse caso N₂. O fluxo total de N₂ utilizado no sistema foi de 5 slm (slm- *standard liter per minute*). O fluxo de organometálico pode ser calculado a partir do fluxo do gás de arraste que o conduz até o local do crescimento, de acordo com a Eq. II-1:

$$F_{OM} = (F_{(N_2 + OM)} \times PV_{OM}) / PM \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$F_{N_2 + OM}$ = fluxo da mistura de N₂ com TEGa ou TMGa (que borbulha no cilindro).

PV_{OM} = pressão de vapor do TEGa ou TMGa na temperatura do banho (no nosso caso - 10 °C para o TEGa, e -18 °C para TMGa).

PM = pressão da mistura na canalização do sistema (no nosso caso 760 Tor).

F_{OM} = fluxo da mistura em sccm (*standard cubic centimeter per minute*).

O fluxo em média dos organometálicos utilizados nesse trabalho (TMGa e TEGa) foi em torno de 0,5 a 1,0 sccm.

A seguir, serão descritas como ocorrem as análises das técnicas que foram utilizadas para a caracterização das amostras.

3.7 Parâmetros/condições pra o crescimento

Para o crescimento dos nanofios foram considerados diversos parâmetros como tipo e o fluxo do organometálico utilizado, tempo de crescimento, temperatura e pressão do sistema, temperatura e fluxo do organometálico. Como parâmetros significativos pra o crescimento dos nanofios obteve-se o tempo de crescimento, temperatura e pressão do sistema e fluxo do organometálico.

Os substratos utilizados foram Si (1 0 0) e InP (policristalino). A razão para utilização do InP (policristalino) está no fato de que os crescimentos realizados nesse

trabalho não necessitam de agentes dopantes, assim como o In incorporado nos nanofios, como será discutido nas seções 4.1 e 5.1, é proveniente do substrato.

Todas as estruturas obtidas nesse trabalho foram crescidas pelo MOCVD, descrito pela seção 2.2, localizado na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), no laboratório de Fotônica do grupo do Prof. Anderson Gomes, juntamente com o professor Marco Sacilotti. A pressão e a temperatura de crescimento foram variadas entre 70 Tor – 740 Tor e 550 °C – 700 °C, respectivamente. Variou-se o tipo de substrato e a sua posição no susceptor com relação ao fluxo de gases. O organometálico utilizado foi o TEGa $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ e TMGa $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$. O fluxo de TEGa foi de -0,53 sccm e de -0,47 sccm para o TMGa, descrito na seção 2.4, e o fluxo de N_2 que o gás de arraste foi de 5 slm (*standard liter per minute*). O tempo de crescimento variou de 5 min a 25 min.

3.8 Microscopia óptica

O aparelho é um Olympus, modelo BX61 e possui resolução de até 1000x.

3.9 Caracterização dos crescimentos

3.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um FEI Quanta 200 FEG. As análises foram realizadas utilizando voltagem de aceleração de 2000 kv, distância de trabalho de, spot de 3,0. As amostras não foram metalizadas antes das análises.

3.9.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Energia dispersiva (EDS)

O microscópio de transmissão utilizado tem a seguinte especificação: TECNAI 20.

3.9.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

O aparelho de MFA utilizado para análise das amostras é um Shimadzu, WET-SPM, Environment Controlled Scanning Probe Microscope, modelo CH-2.

3.9.4 Difração de Raios-X

O difratômetro de raio X Bruker D8 Advance. Os parâmetros utilizados para análise de raio X foram: Janela (ou faixa angular) 2θ de 15° a 80° , passo de $0,02$ graus, tempo de aquisição de 5seg/passos , tempo total de 5 horas e 10 minutos.

3.9.5 Espectroscopia de Excitação e Emissão

As análises de luminescência foram realizadas em substratos de Si (1 0 0) com crescimento e sem crescimento dos nanofios. Foram feitas excitações em diversos valores de λ entre 240 nm e 440 nm.

O aparelho de luminescência utilizado é um Fluorolog Jobin Yvon modelo FL1039/40 com dupla excitação e grade de 1200 linhas, e em um espectrofotômetro de emissão única TRIAX 320 com grade de 1200 linhas acoplada a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P 240 nm até 440 nm.

As análises foram realizadas a temperatura ambiente. Os espectros de emissão e excitação das amostras na forma de filme fino foram obtidos em um espectrômetro

3.10 Cálculos de densidades de estados

Os cálculos teóricos são realizados através de um programa computacional desenvolvido por dois pesquisadores Prof. Guilherme M. Sipahi (USP) e Profa. Sara C. P. Rodrigues (UFRPE), para aplicação em sistemas de baixa dimensionalidade. O programa é o SSH (*Secure Shell*), e utiliza de um método autoconsistente o k.p (RODRIGUES, 1997), que fornece o gráfico de estrutura de bandas, assim como o perfil de potencial das bandas de valência e condução, como também a curva de PL teórica, para heteroestruturas envolvendo materiais dopados e não dopados.

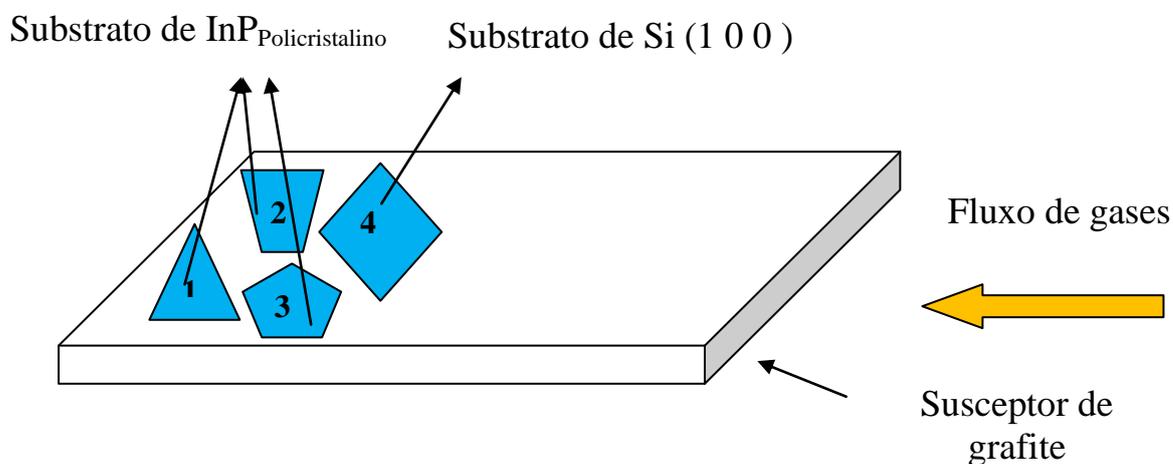
4 Crescimento em InP/Si (1 0 0)

Será descrito neste capítulo como foram realizados os crescimentos em substratos de InP policristalino e Si (1 0 0), e a caracterização dessas nanoestruturas resultantes. Foram feitos em média cinco repetições de cada um dos crescimentos que serão abordados nesse capítulo.

4.1 Crescimentos realizados com fluxo contínuo de organometálico contínuo

Nessa etapa foram utilizados os seguintes parâmetros: $T = 700^{\circ}\text{C}$, pressão de 740 Tor, TMGa como precursor, com fluxo de 0,5 a 1 sccm, tempo total de crescimento de 15 min e N_2 como gás de arraste. Os substratos utilizados neste crescimento foram de InP policristalino e Si (1 0 0). Todos os substratos nesta etapa do crescimento foram submetidos a tratamento químico, como descrito na seção 2.3.

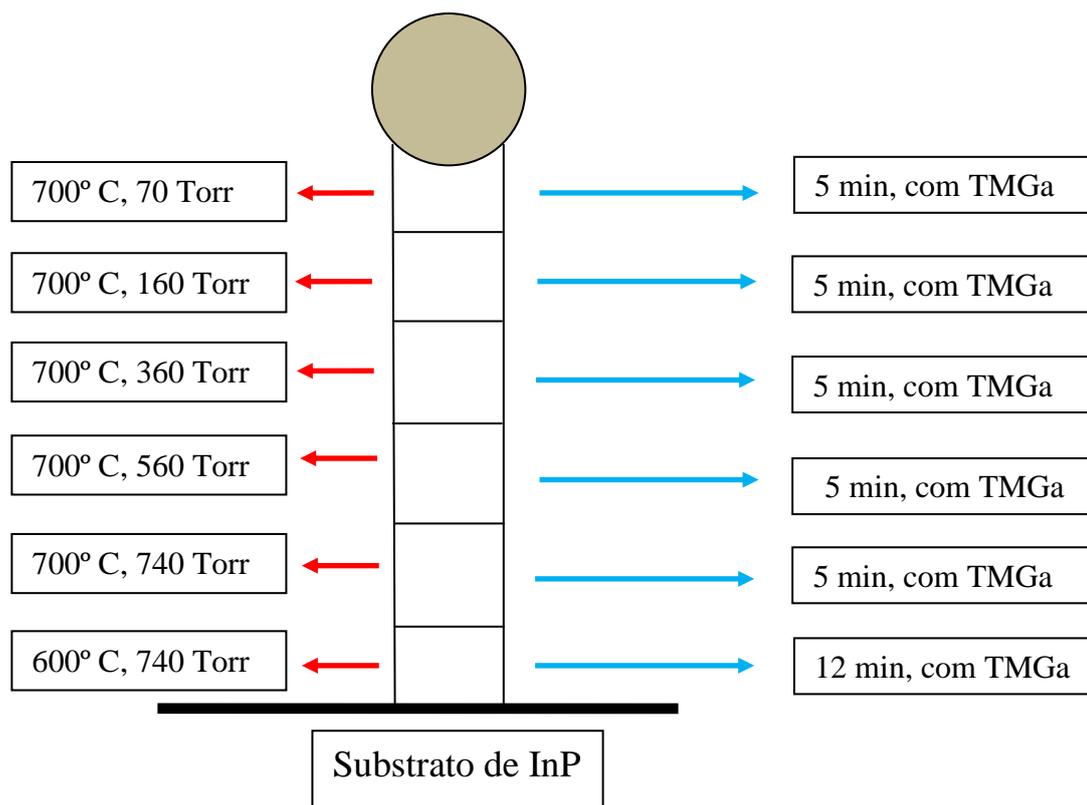
Na figura 3.1 é apresentado um esquema da posição dos substratos no susceptor para este crescimento.



Fonte: Este trabalho.

Figura 3.1: Imagem da posição dos substratos no susceptor, relativo ao crescimento J12-27 (código utilizado apenas para ordenação dos resultados).

O diagrama para o crescimento, incluindo os parâmetros utilizados, é mostrado na figura 3.2.



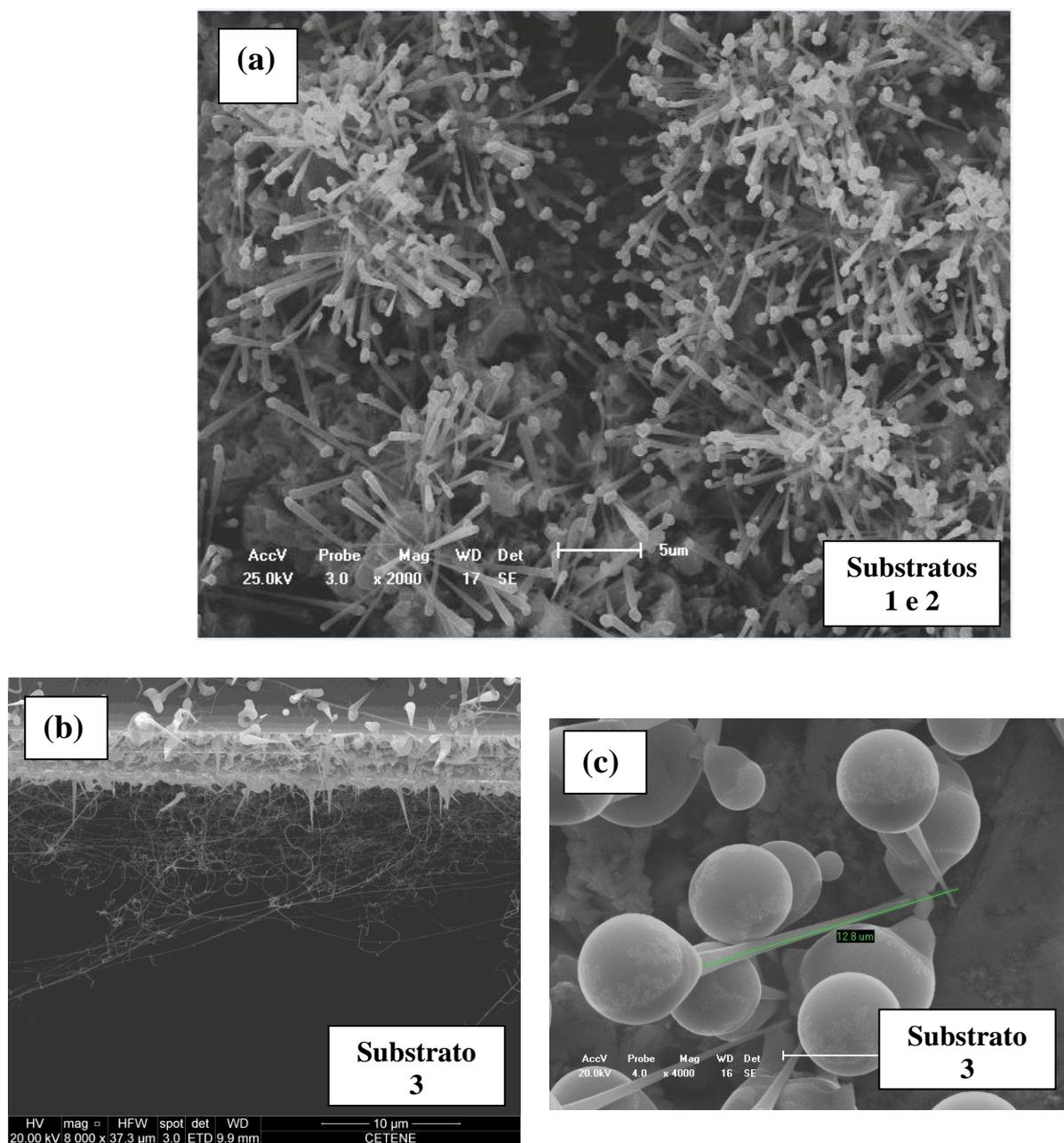
Fonte: Este trabalho.

Figura 3.2: Imagem do diagrama a e das condições do crescimento J12-23 (código utilizado apenas para ordenação dos resultados).

Os nanofios crescidos nos substratos de InP têm tamanhos de aproximadamente 13 μm .

Na figura 3.3(a) é mostrada uma imagem de MEV, onde é possível notar a presença de grande quantidade de nanofios crescidos no substrato de InP. Esse padrão foi observado nos substratos 1 e 2 (descritos na Figura 3.1).

No substrato 3 foram observados crescimentos de nanofios, porém apenas nas bordas, como pode ser visto na figura 3.3(b). Na figura 3.3(c) é mostrado nanofios sob magnificação mais alta, com destaque para o comprimento de um nanofio que possui em torno de 13 μm .



Fonte: Este trabalho.

Figura 3.3: Imagem de MEV de nanofios (a) homogeneamente sobre o substrato; (b) nanofios crescidos em menor quantidade nas bordas do substrato 3; (c) fios crescidos com estruturas esféricas em seu topo. Crescimento J12-23 (código utilizado apenas para ordenação dos resultados).

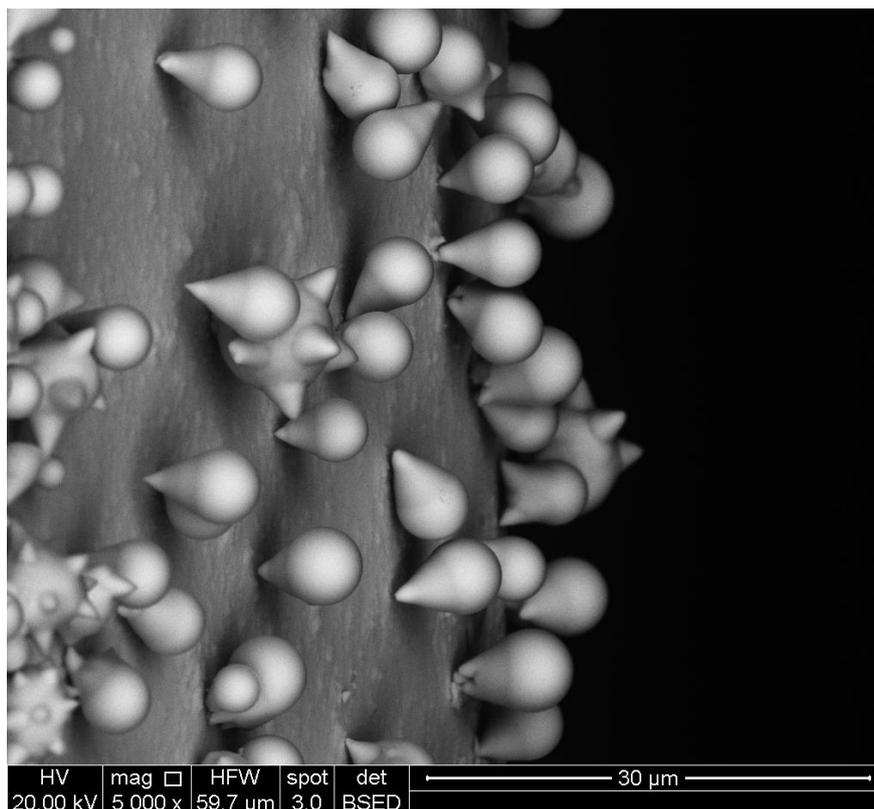
O crescimento dos nanofios ocorreu pela interação das moléculas do organometálico com os átomos do substrato. A densidade de fios na superfície depende

da orientação cristalina dos grãos de InP, além das condições de crescimento, como por exemplo, a variação de pressão ao longo do crescimento. Os nanofios obtidos no crescimento, mostrado na Figura 3.3(c), possuem tamanhos na ordem de 13 μm . Foi observado que os substratos 3 e 4 possuem uma densidade menor no que diz respeito ao crescimento dos nanofios, como pode ser visto na Figura 3.3 (b) e (c). O fluxo de OM chega primeiramente aos substratos 3 e 4, apesar da velocidade média desse fluxo ser a mesma para todos os substratos. Nos substratos 1 e 2 foram observados crescimentos de nanofios mais nas bordas.

As imagens de MET e EDS não foram realizadas para comprovar a composição dos nanofios. Porém, como esse crescimento foi baseado em outros resultados já obtidos, é possível que a composição dos nanofios seja de GaP/GaInP, formando heteroestruturas. Após o ajuste de alguns parâmetros como fluxo de organometálico, foram obtidos resultados satisfatórios, como pode ser visto na seção 4.2.

Alguns crescimentos realizados, como foi o caso do J12-27, apresentaram esferas crescidas no substrato de Si (1 0 0). Imagens de MEV mostram o padrão de crescimento obtido das nanoestruturas observadas. Na imagem de MEV mostrada na figura 3.4, pode-se observar estruturas como balões, que possuem uma base em forma de cone e o topo formado por uma estrutura esférica, além de uma distribuição dos balões por toda a superfície do substrato. Esse crescimento foi observado no substrato 4 (descrito na Figura 3.1).

Outra observação que pode ser feita é que as esferas são compostas por duas regiões: uma parte mais escura que pode estar atribuída à existência de elementos mais leves, no caso o C (carbono), e uma parte mais clara que pode estar relacionada à existência de elementos mais pesados, como o Ga (gálio). Estes elementos são oriundos do OM utilizado neste crescimento.



Fonte: Este trabalho.

Figura 3.4: Imagem de MEV do crescimento J12-27 em que são observadas estruturas com morfologias semelhantes a balões. Imagem colorida artificialmente para ilustrar os resultados.

As estruturas apresentadas na figura 3.4 possuem uma base em forma de cone, e no topo uma estrutura esférica. Com base em outros crescimentos já realizados semelhantes a esse foi possível observar que essas estruturas em forma de cone, observadas na figura 3.4, podem ser constituídas por membranas de carbono amorfo. O topo desse cone é formado por uma estrutura esférica que possivelmente é composta por gálio no seu interior revestido por membrana de carbono (MALISKA, 2012).

Com o objetivo de estudar qual o comportamento e como ocorre o início do crescimento, algumas esferas foram crescidas em substratos de Si (1 0 0) e analisada por MFA, como pode ser observado na figura 3.5. Foram utilizados os seguintes parâmetros: $T = 700^{\circ}\text{C}$, $t = 10 + 5 + 2 \text{ min} = 17$ e $P = 70 \text{ Tor}$. Na figura 3.5 encontra-se uma imagem de MFA das esferas obtidas no crescimento.

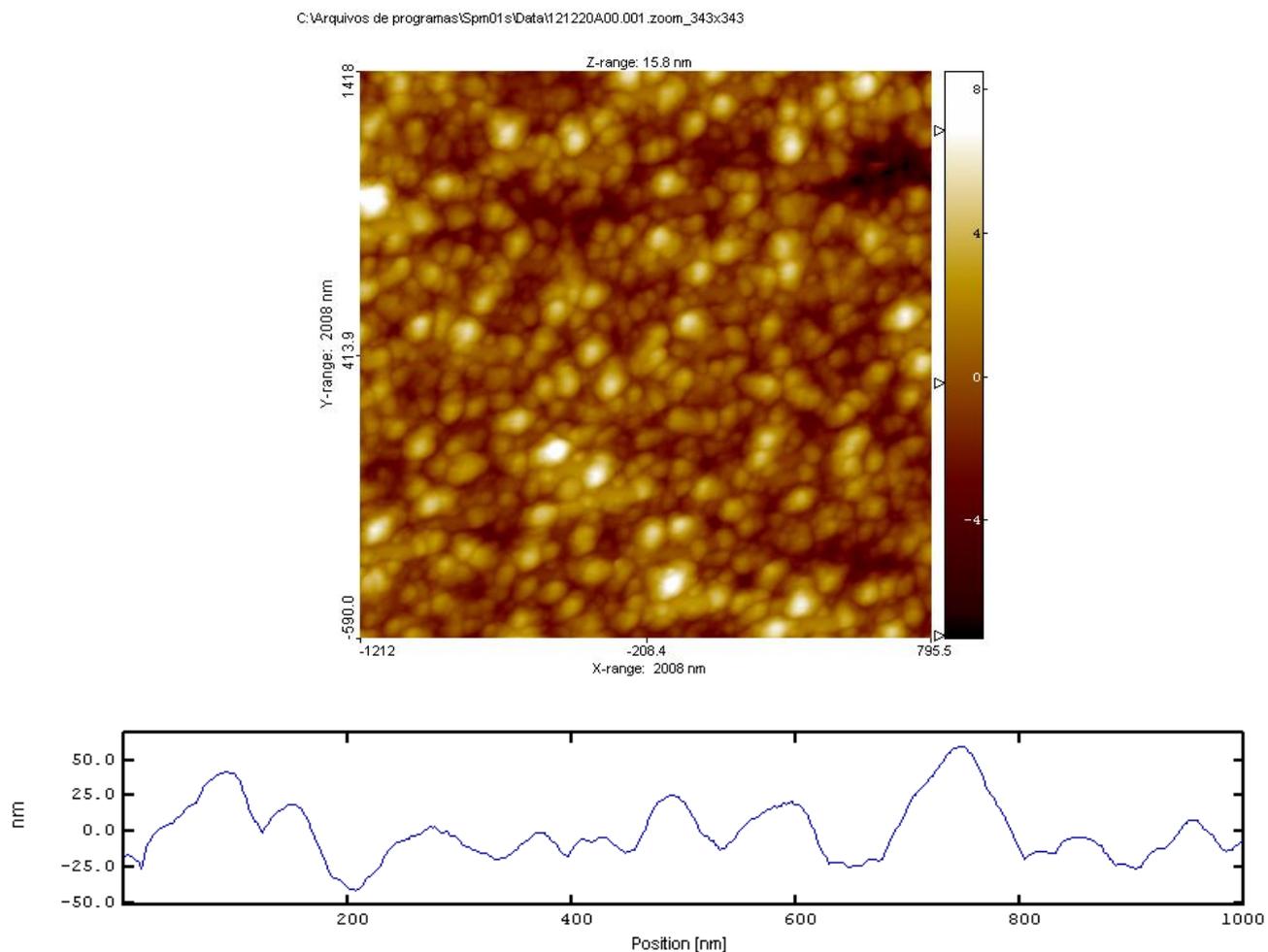
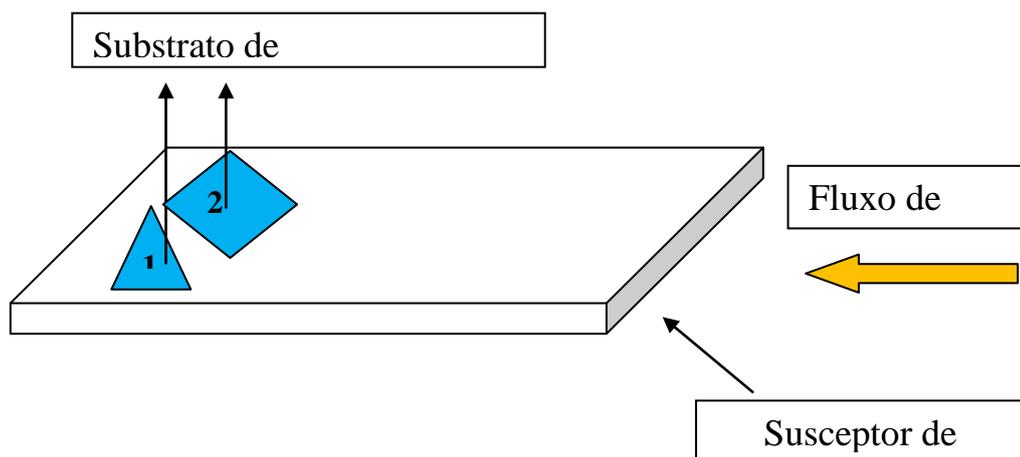


Figura 3.5: Imagem de MFA de esferas em um tempo de 2 min, com fluxo periódico de OM. Crescimento J12-52 (código utilizado apenas para organização dos crescimentos): $T = 600^{\circ}\text{C}$, $t = 10 + 5 + 2 \text{ min} = 17 \text{ min}$ periódicos e $P = 70 \text{ Torr}$.

Os estudos de AFM puderam comprovar que as esferas crescidas possuem diversos tamanhos, com diâmetros que variam em torno de 500 nm.

4.2 Crescimentos com variação de pressão 70 Torr/740 Torr

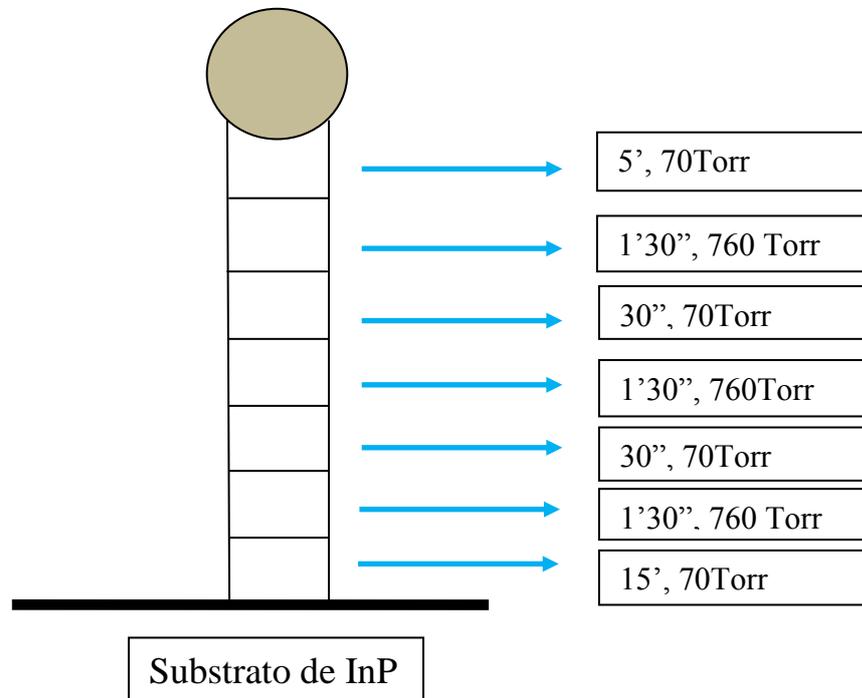
Neste tópico foram ajustados alguns parâmetros para que se pudesse observar a formação de nanofios.



Fonte: Este trabalho.

Figura 3.6: Figura esquemática que representa a posição dos substratos sobre o susceptor de grafite.

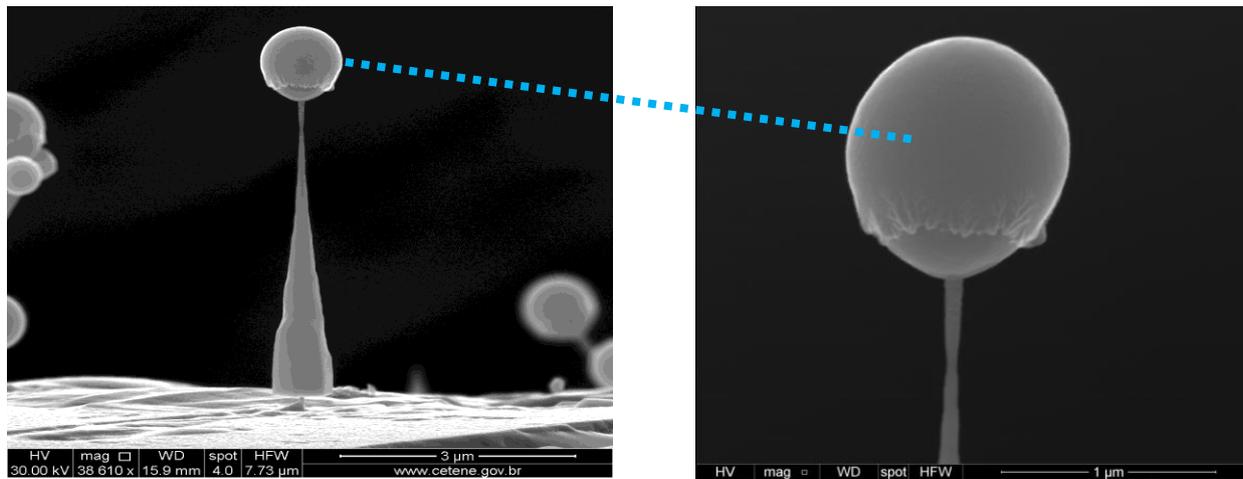
Na Figura 3.7 encontra-se um esquema de como foram realizados esses crescimentos. Foi utilizada a temperatura de 600°C e TMGa para obtenção dos nanofios. Os substratos desse crescimento não sofreram ataque químico.



Fonte: Este trabalho.

Figura 3.7: Imagem do diagrama e das condições do crescimento realizado J10-15 (código utilizado apenas para ordenação dos resultados).

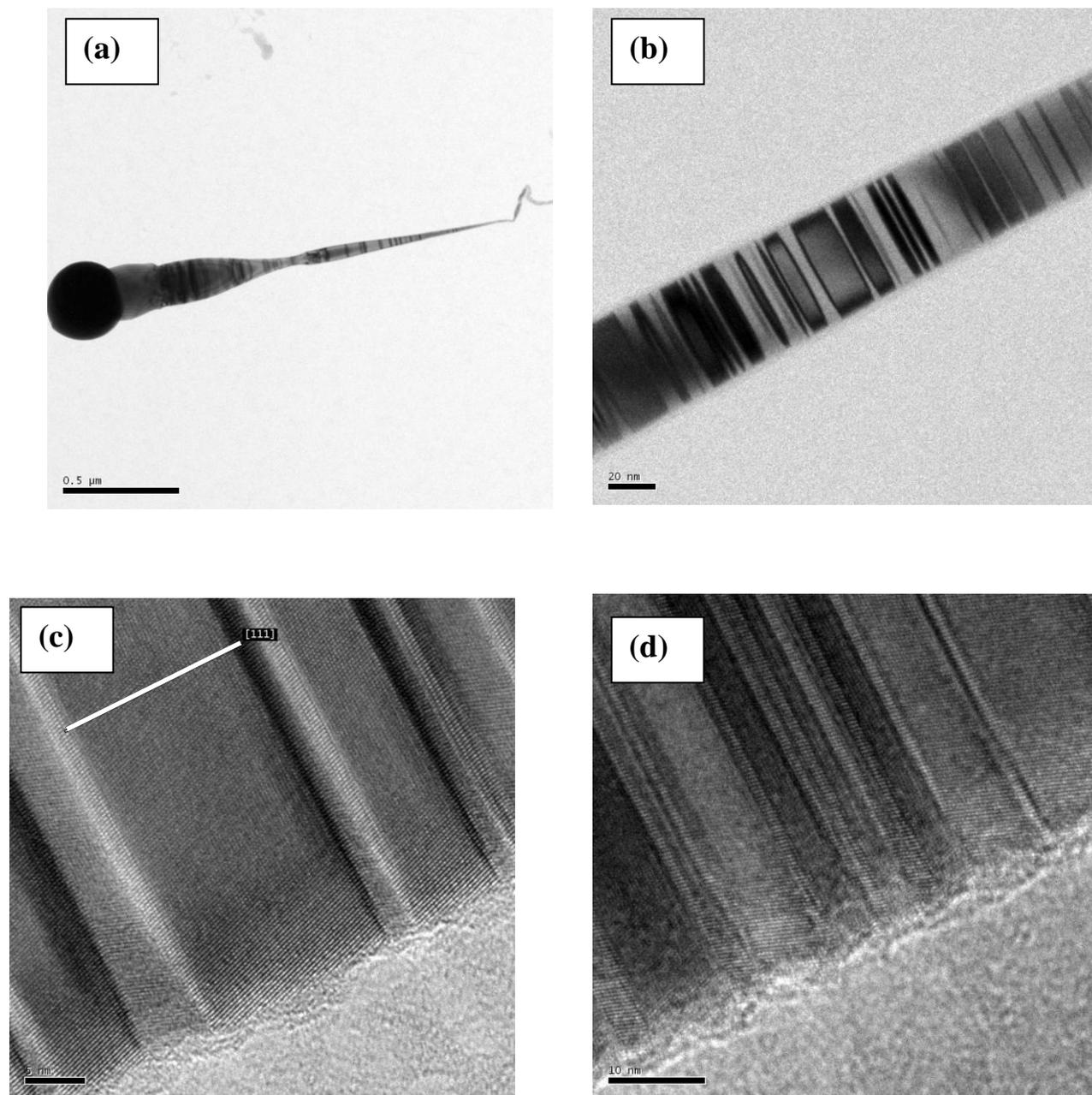
Os nanofios obtidos nesse crescimento foram analisados por MEV. A figura 3.8 mostra as imagens de MEV desses nanofios.



Fonte: Este trabalho.

Figura 3.8: MEV (a) nanofio crescido com uma estrutura esférica no topo; (b) Imagem detalhada da esfera que possivelmente apresenta de [Ga, In] no interior, com base em crescimentos semelhantes a esse (SACIOTTI, et al., 2004).

Foram realizadas microscopias de transmissão de alta resolução para definir a direção dos planos cristalinos. Na figura 3.9 as imagens de MET de alta resolução mostram a presença desses planos e sua direção. Nas figuras 3.9(a) e (b) foi possível observar a estrutura de nanofios do tipo “nós de bambu”, crescidos sobre substratos de InP. A figura 3.9(c) e (d) mostram imagens de MET de alta resolução, onde se observa a direção dos planos cristalinos.



Fonte: Este trabalho.

Figura 3.9: Imagens de MET de alta resolução em modo imagem em (a) e (b) a formação de estruturas do tipo nós de bambu; em (c) e (d) imagem de alta resolução onde é possível perceber a direção de crescimento.

As figuras de MET 3.9(a) e (b) mostram que mudanças na direção de crescimento ou mudanças na orientação do plano perpendicular à direção de crescimento são observadas através de estruturas do tipo “bambu” ao longo da haste, onde esse padrão pode estar relacionado à possível formação de falhas de empilhamento

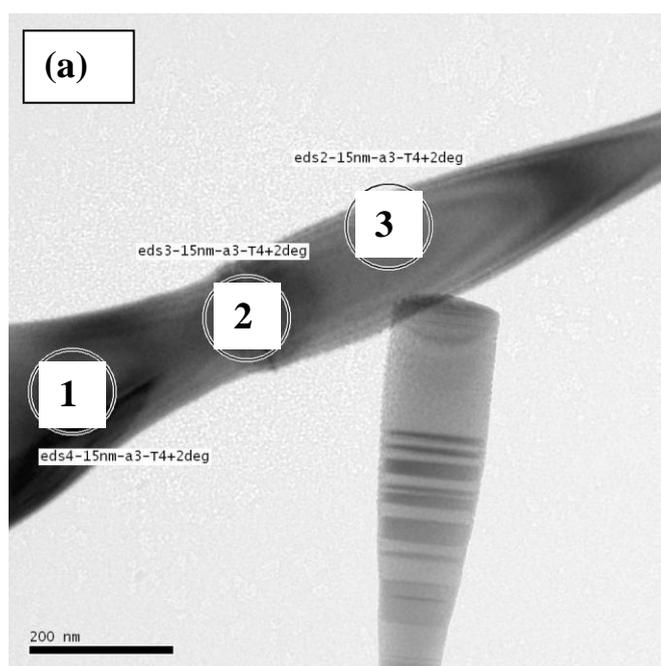
ao longo do comprimento dos fios. As falhas de empilhamento foram já observadas em diversos trabalhos sobre nanofios semicondutores III-V como InP (ADACHI, 1992; SWAMINATHAN, 1991), e em alguns trabalhos essas falhas de empilhamento associadas às fases cristalográficas podem alterar o diâmetro dos nanofios.

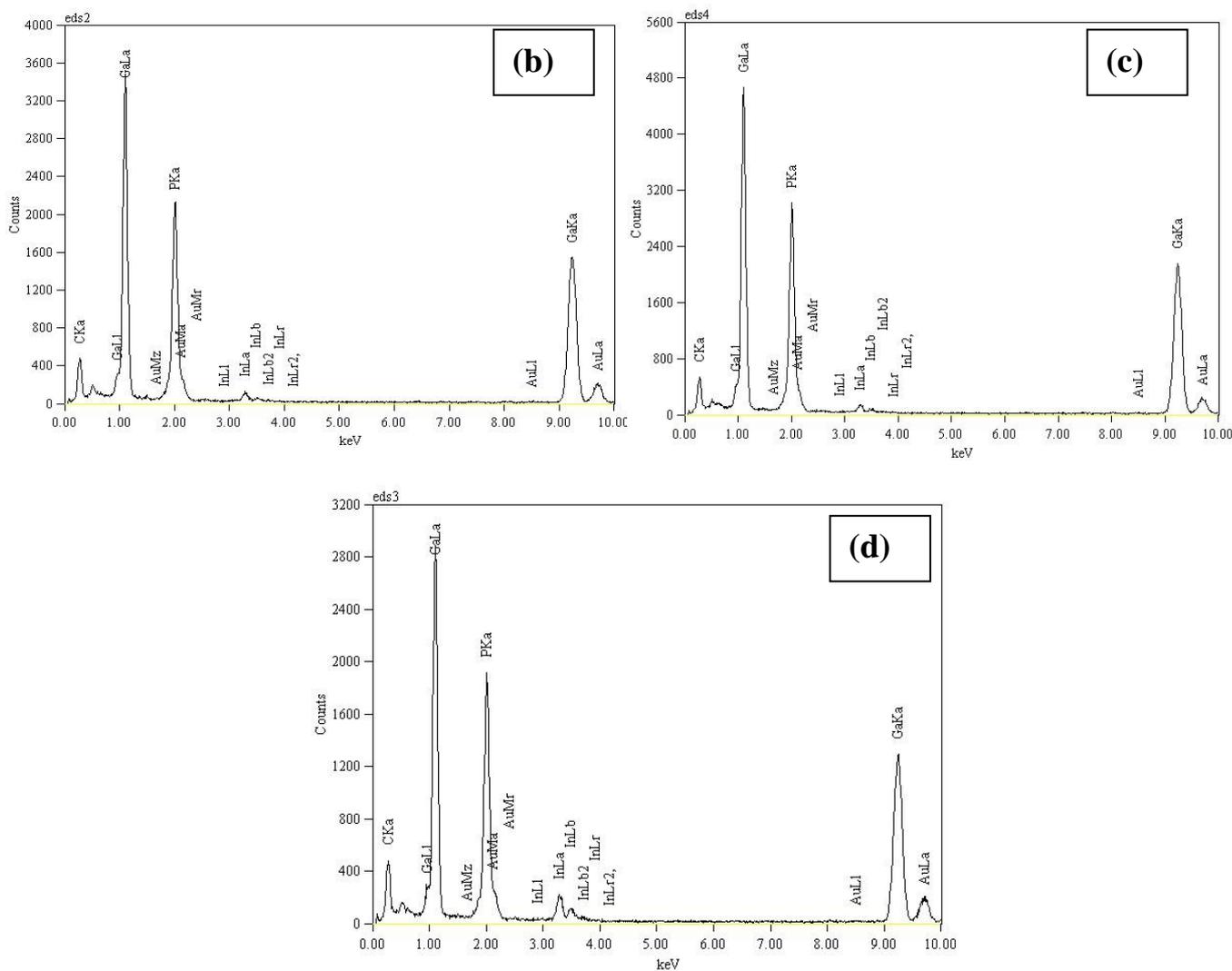
As estruturas do tipo bambu, observadas em 3.9(a) e 3.9(b) são compostas internamente por um cristal simples. Os fios podem estar envolvidos por uma fina camada de óxido de gálio que está relacionada à exposição dos substratos ao ambiente atmosférico, após o crescimento (DUAN, et al., 2000; GOMES, et al., 2007), apesar de o oxigênio não ter sido detectado no EDS.

A construção dessa haste, observada nas figuras 3.10(a) e 3.10(b) pode estar relacionada com a formação das esferas. O conjunto de pontos revela que as falhas de empilhamento são *twins* (discordâncias em hélice) e que possivelmente se cristalizam na estrutura blenda de zinco, como pode ser visto nas figuras 3.9(c) e 3.9(d).

Cristais *twinned* são assim chamados por possuírem duas partes simetricamente relacionadas uma com a outra. Esse tipo de estrutura é comum em metais e ligas. A relação entre essas partes se dá através de operações de simetria que podem ser: (a) rotação de 180° sobre o eixo, resultando em um cristal de eixo *twinned*, ou (b) uma reflexão através de um plano, dando origem a cristais de plano *twinned* (CULLITY, 1956).

Análises elementares por EDS foram realizadas para verificar a composição dos nanofios, é mostrado na figura 3.10.



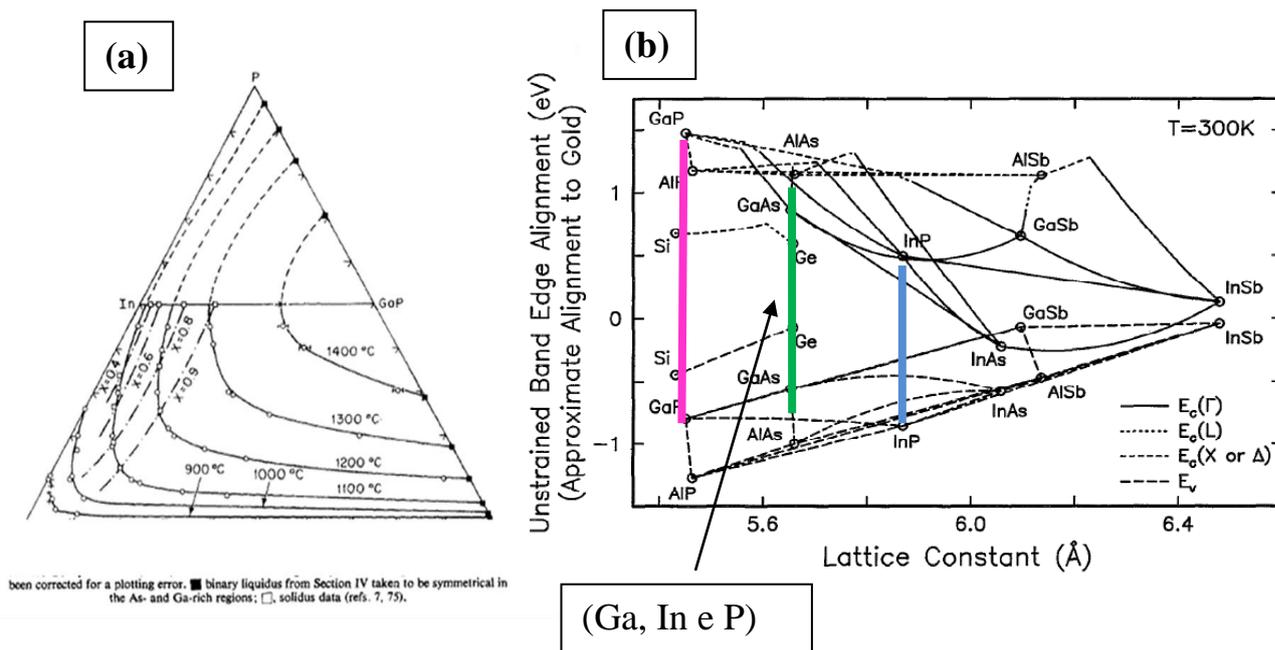


Fonte: Este trabalho

Figura 3.10: Continuação das análises elementares de EDS em: (a) três regiões do nanofio; (b) EDS da região 1; (c) EDS da região 2; (d) EDS da região 3.

A figura 3.10 mostra uma imagem de TEM de um nanofio, destacando três regiões de onde foram obtidos espectros de EDS locais. A região 1 do nanofio corresponde ao gráfico de EDS a, a região 2 corresponde ao gráfico de EDS b, e a região 3 corresponde ao gráfico de EDS c. Todos os gráficos de EDS (a, b e c) mostram a presença de Ga e P. O gráfico de EDS d apresenta a região analisada no nanofio composta por Ga, P e In. Esse padrão sugere a formação de heteroestruturas de GaP/GaInP.

A análise de MET e EDS mostrou a presença de uma heteroestrutura de GaP/GaInP. De acordo com o diagrama de fases clássico de materiais semicondutores, mostrado na figura 3.11, a incorporação de In na liga só acontece em temperaturas de crescimento acima de 650°C (DUAN, et al., 2000). Na figura 3.11(b) é possível observar o comportamento com ausência de tensão da descontinuidade das bandas em função do parâmetro de rede dos semicondutores (WYCHKOFF, 1963). A temperatura máxima utilizada no crescimento é em média 700°C. A formação de heteroestruturas só começa a ocorrer quando a temperatura torna-se acima de 650°C, pois é nessa temperatura que o índio (I) começa a ser incorporado na liga.



Fonte: DUAN, et al., 2000 e WYCHKOFF, 1963.

Figura 3.11: (a) Representação do diagrama de fase de um sólido das curvas de isoconcentração; (b) Energias das bandas de valência e condução plotadas como uma função da constante de rede de semicondutores.

O GaP é um semicondutor de *gap* indireto, e devido a essa característica ele pode ser utilizado para a fabricação de LEDs. A energia do *gap* do GaP é de 2,338 (CHIARAMONTE, 2007). O InP é um semicondutor de *gap* direto, com $E_g = 2,38$ eV, de grande interesse tecnológico, pois apresenta por exemplo, propriedades de transporte bastante interessantes (WYCHKOFF, et al., 1963; KASPER, 1964). “A temperatura de evaporação congruente para In e P a partir de cristais de InP é cerca de 350 °C” (DUAN, et al., 2000). Tanto o semicondutor GaP como o InP possuem a estrutura cristalina

cúbica de face centrada da blenda de zinco. As estruturas blenda de zinco são formadas pelo átomo de um dos elementos na posição 0 0 0 e pelo átomo do outro elemento na posição $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. A estrutura pode ser observada como uma rede entrelaçada por redes cúbicas de faces centradas, no caso do GaP, com átomos de Ga e outra com átomos de P, deslocadas de $\frac{1}{4}$ da diagonal do cubo.

Para o InP o entendimento é o mesmo do GaP. A estrutura do GaP e InP encontra-se na figura 3.12.

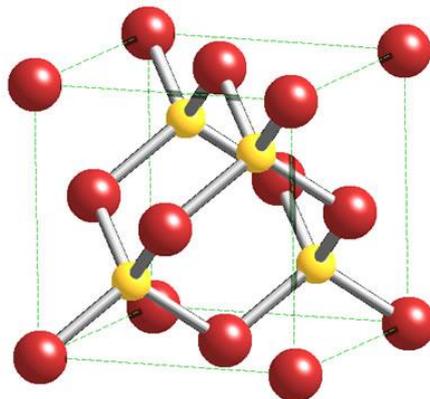


Figura 3.12: Estrutura do GaP e InP: fase cúbica blenda de zinco (DUAN, et al., 2000).

A liga $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ possui $E_g = 1,9$ eV a 300 K (CHIARAMONTE, 2007), e pode ser formada pela combinação dos parâmetros dos semicondutores GaP e InP.

4.3 Comparação do modelo VLS com os resultados obtidos

Como já foi discutido na seção 1.1.6 o mecanismo VLS é o mais utilizado para explicar o crescimento de nanofios. Neste modelo uma partícula metálica catalisadora dá início ao crescimento do fio (CHEYSSAC, et al., 2006; DUAN, et al., 2001; LAUHON, et al., 2002). De acordo com o VLS a partícula catalisadora fornece nutrientes para o crescimento do fio. Ocorre uma difusão dos nutrientes que se encontram na fase de vapor para dentro da partícula metálica, e após essa difusão inicia-se o crescimento (CHEYSSAC, et al., 2006).

Os crescimentos realizados nesta etapa do trabalho por MOCVD ocorrem com a presença de partículas metálicas catalisadoras, as esferas que crescem no topo dos nanofios. Porém, existe uma distinção dos resultados obtidos nesse trabalho em relação ao VLS, que está relacionado ao fato de que o diâmetro do fio não é proporcional ao

diâmetro das esferas, como é comumente observado nos crescimentos por VLS. A formação de estruturas 3D se dá pela interação das moléculas do OM com os átomos do substrato

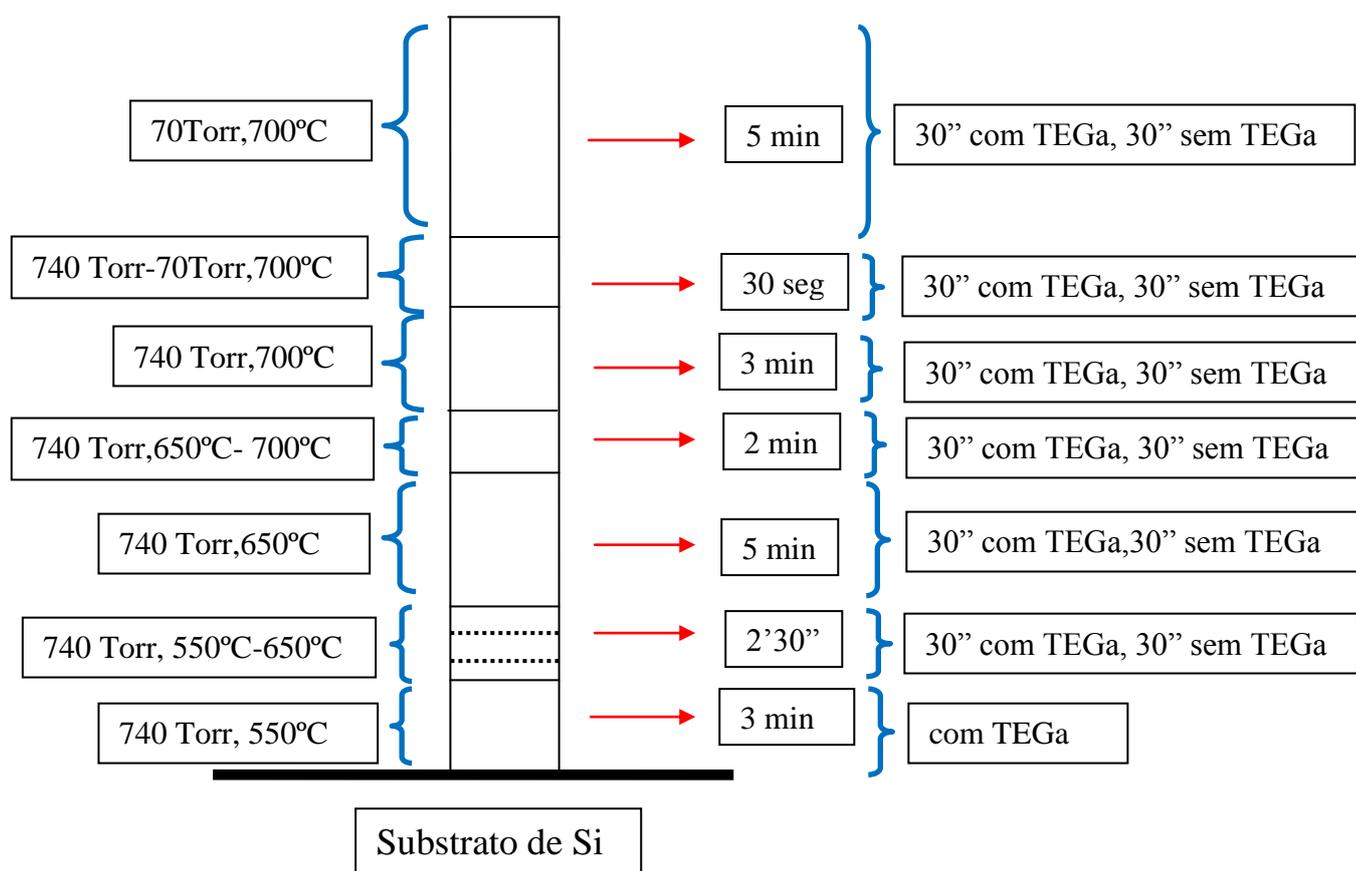
5 Crescimento dos nanofios em substratos de Si

Nesta etapa será descrito como foram preparados os nanofios de GaInP em substratos de Si, a partir de um novo método de crescimento.

5.1 Crescimento com fluxo periódico de TEGa

Os parâmetros utilizados para o crescimento dos nanofios em substratos de Si (100) foram: o precursor que como o TEGa ($(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) como precursor, N_2 como gás de arraste, $T = 550^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ Torr} - 740 \text{ Torr}$ e tempo de crescimento de aproximadamente 22min. Nesta etapa nenhum substrato recebeu tratamento químico.

A figura 4.1 mostra o diagrama dos parâmetros utilizados no crescimento J12-37.



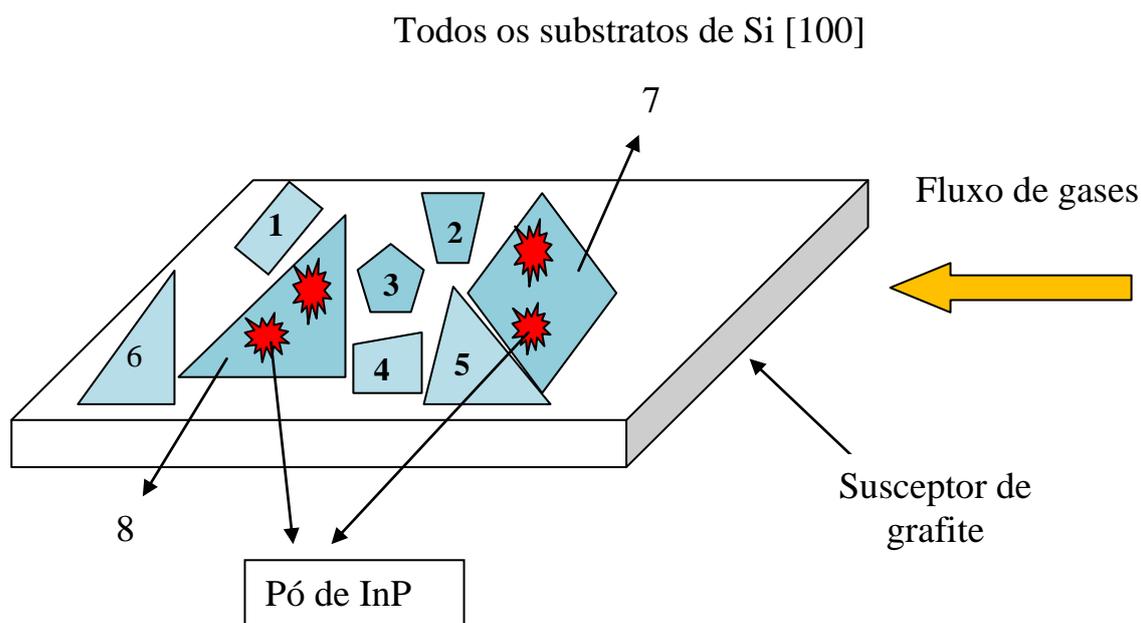
Fonte: Este trabalho.

Figura 4.1: Diagrama das condições do crescimento realizado J12-37.

O crescimento foi realizado com fluxo periódico de OM, ou seja, com corte de organometálico por 30 seg, e reenvio do organometálico também de 30s após os 3 min

iniciais até o fim do crescimento. Estas condições de envio alternado, de 30 seg com OM e 30 seg sem OM, foram determinadas após vários testes com várias condições de crescimento.

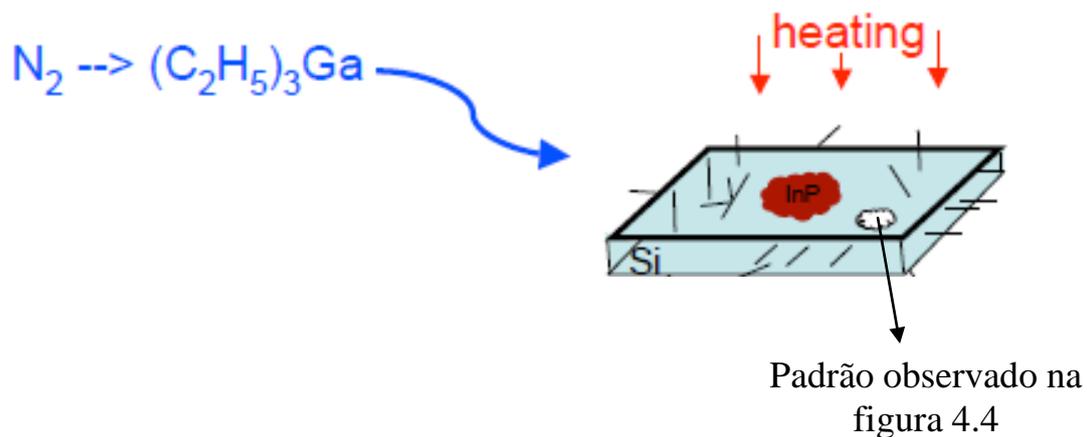
Este método foi utilizado para o crescimento de nanofios semicondutores sobre substratos de Si (1 0 0) com pó de InP. A utilização de pó de InP torna seus grãos com orientação (1 1 1). A figura 14 mostra um esquema do pó de InP sobre os substratos de Si (1 0 0).



Fonte: Este trabalho.

Figura 4.2: Esquema representativo do substrato de Si sem pó de InP (1,2,3,4 e 5) e com pó de InP (7 e 8).

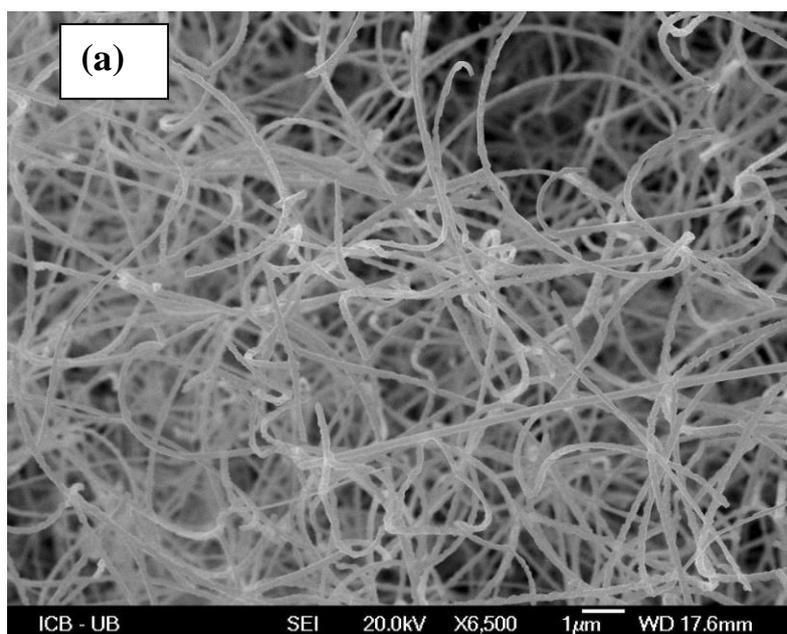
A posição dos substratos assim como a presença ou não de InP são dois fatores que influenciam na densidade e tipo de crescimento, como pode ilustrado na figura 4.3. Os nanofios crescem ao redor do pó de InP que está sobre o substrato de Si. Os substratos 7 e 8 (com pó de InP) possuem melhores crescimentos de nanofios, quando se trata de em termos de quantidade e tamanho. O fato de esses dois substratos possuírem o pó de InP os torna mais propícios a melhores crescimentos de nanofios.

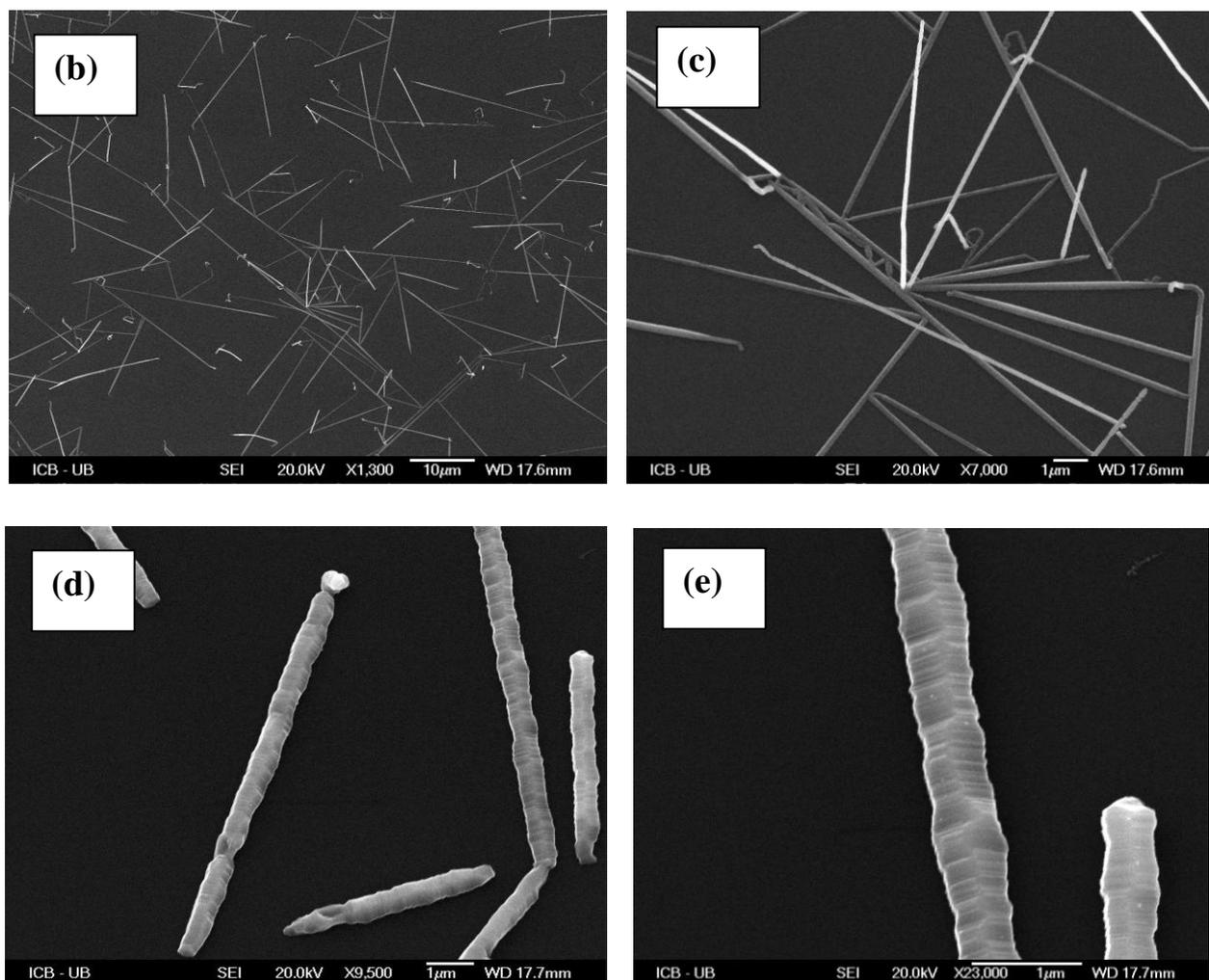


Fonte: Este trabalho.

Figura 4.3: Esquema da posição dos substratos utilizados nesse crescimento.

A densidade de crescimento foi um dos pontos observados, assim como a formação de 3 tipos de padrões de nanofios. Na figura 4.4 esses padrões podem ser observados através de imagens de MEV dos substratos após os crescimentos.





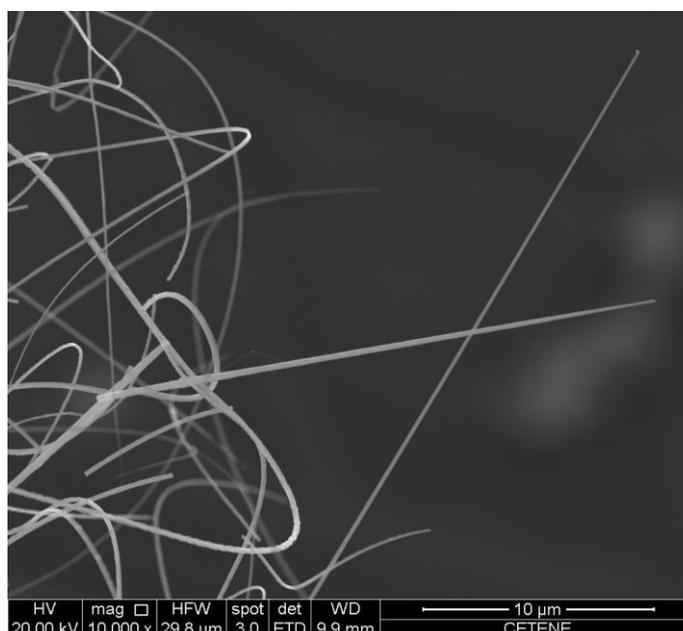
Fonte: Este trabalho.

Figura 4.4: Imagens de MEV dos três padrões de nanofios obtidos: (a) fios do tipo novelo de lã; (b) e (c) fios com planos sobrepostos uns sobre os outros ao longo do comprimento ou nanofios retos; (d) e (e) fios interconectados formando uma rede, com ramificações.

Na figura 4.4 (a) foi possível observar o padrão do tipo lã, o qual foi crescido tanto nas bordas dos substratos como no centro. Nas figuras 4.4 (c) e (d) ocorreu a formação de planos cristalinos que parecem ter sido crescidos uns sobre os outros. Nas figuras 4.4 (e) e (f) são mostrados fios conectados uns aos outros formando uma espécie de rede. Os trabalhos existentes na literatura abordam o crescimento de nanofios com esferas no topo, ou seja, a presença de um catalisador (TATEBAYASHI, et al., 2010; LIU, et al., 2011; ALGRA, et al., 2008). Neste trabalho o crescimento dos nanofios não ocorre com esferas no topo.

Um dos fatores que pode estar relacionado ao crescimento desses nanofios em todos os substratos é que o pó de InP colocado em alguns dos substratos interage com o OM produzindo os nanofios. A disposição dos substratos com relação ao fluxo de OM inicial também interfere no crescimento. Por outro lado, como o pó de InP foi colocado em cima apenas dos substratos 7 e 8, como pode ser visto na figura 4.4, quando o vapor de OM chega à superfície dos substratos arrasta grãos de InP para os substratos que inicialmente não possuíam o pó.

As imagens de MEV comprovam também que os nanofios crescem com comprimentos entre 10 e 100 μm e diâmetro entre 10 e 300 nm. Na figura 4.5 foi possível observar alguns nanofios muito longos.

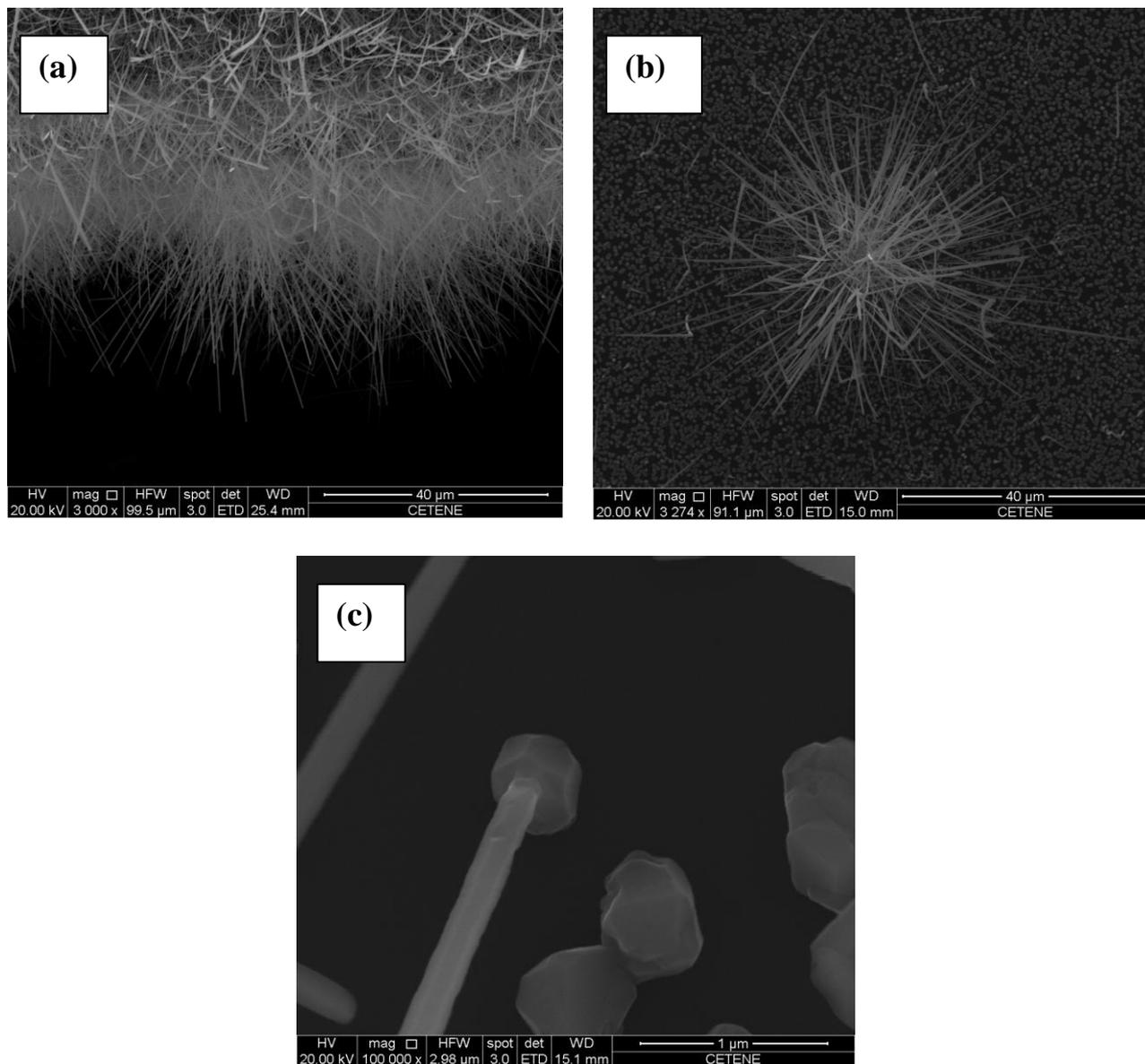


Fonte: Este trabalho.

Figura 4.5: Imagem de nanofios crescidos com tamanhos que variaram de 10 a 300 μm de comprimento.

Os substratos 1, 2, 3, 4, 5 e 6, mostrados na figura 4.2, também apresentaram crescimento, porém a densidade (no que diz respeito a quantidade de crescimento) é bem menor, e os nanofios são melhores observados em regiões como as bordas, como mostra a figura 4.6(a). Algumas regiões do centro também apresentaram crescimento, mas em menor quantidade. Os fios crescidos nessa região cresceram de forma aglomerada, como mostra a figura 4.6(b). Em outras regiões destes substratos foram encontrados fios saindo de estruturas que apresentam um formato hexagonal Figura 4.6(c). Há uma diferença um pouco significativa entre os substratos 1, 2, 3, 4, 5 e 6

(figura 4.2). O substrato 1 e 6 (figura 4.2) por estarem mais afastados do fluxo inicial de TEGa, apresentaram uma densidade de fios maior, quando comparados com os substratos que estavam mais próximos da fonte de TEGa (substratos 2, 3, 4 e 5). Os substratos 2, 3, 4 e 5 estavam mais susceptíveis à incorporação de In, já que ao redor deles estavam os dois substratos de com pó de InP.



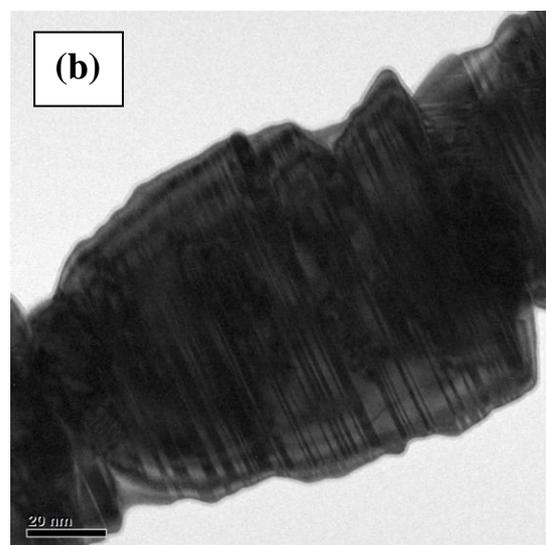
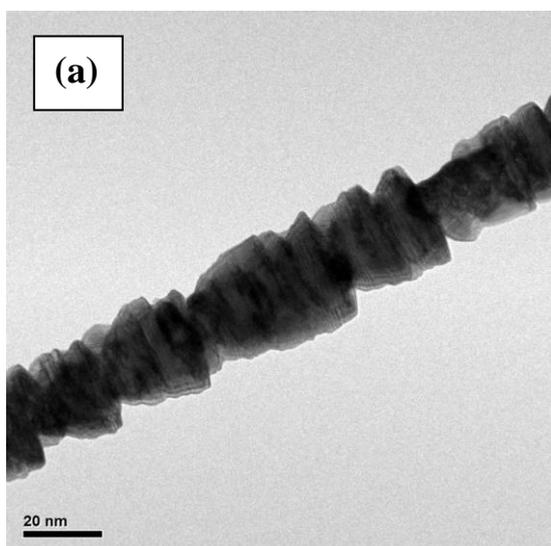
Fonte: este trabalho.

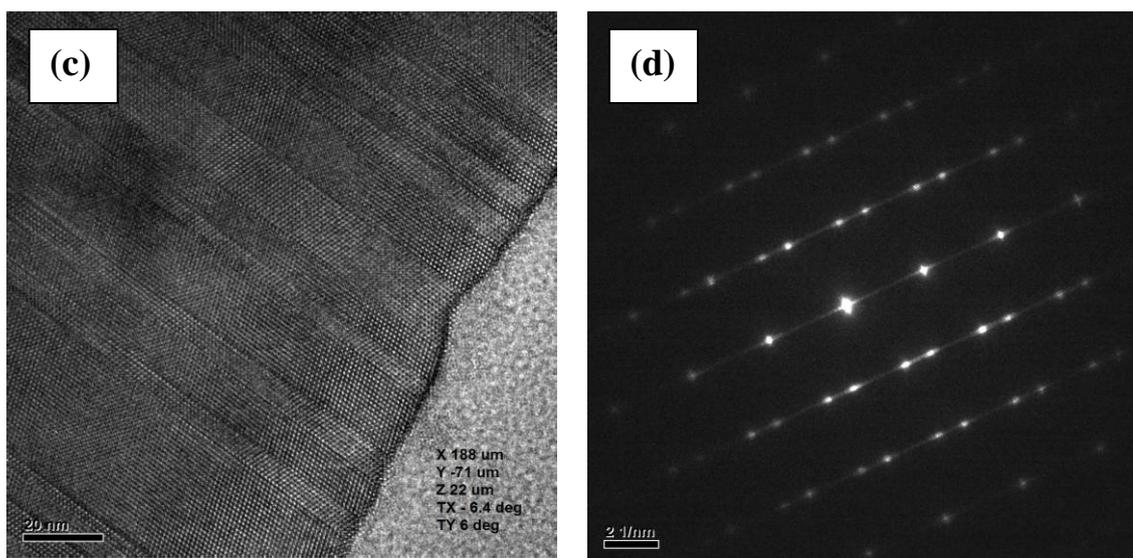
Figura 4.6: Imagem de MEV (a) nanofios crescidos nas bordas dos substratos 2 e 3; (b) nanofios crescidos do tipo aglomerados; (c) nanofios que crescem a partir de estruturas com formatos hexagonais.

O pó de InP foi colocado apenas sobre os substratos 1 e 4. Entretanto, acreditamos (ou acredita-se) que o vapor de TEGa e o gás de arraste removeram grãos de InP em direção aos outros substratos. Isso permitiu o crescimento de nanofios de GaInP em todas as amostras.

A formação de nanoestruturas de formas variadas nesse crescimento, assim como o processo pelo qual ocorre a formação dos nanofios ainda não é bem compreendido. Algumas razões podem explicar parcialmente esse padrão de crescimento como: o tipo de organometálico utilizado, nesse caso TEGa, a variação de pressão que ocorre quando se alterna com corte e envio de fluxo de TEGa.

A figura 4.7 mostra imagens de MET de alta resolução, em que se percebe a formação de estruturas do tipo bambu ao longo dos nanofios. Possivelmente estas estruturas se relacionam à formação de falhas de empilhamento (ADACHI, 1992; SWAMINATHAN, et al., 1991). (figuras 4.7(a) e (b)). Na figura 4.7(c) pode-se observar a presença de um conjunto de pontos que determinam a formação da estrutura blenda de zinco, além da presença de twin ao longo da direção de crescimento [111] dos fios. A figura 4.7(d) mostra o padrão de difração com direção de crescimento [111].





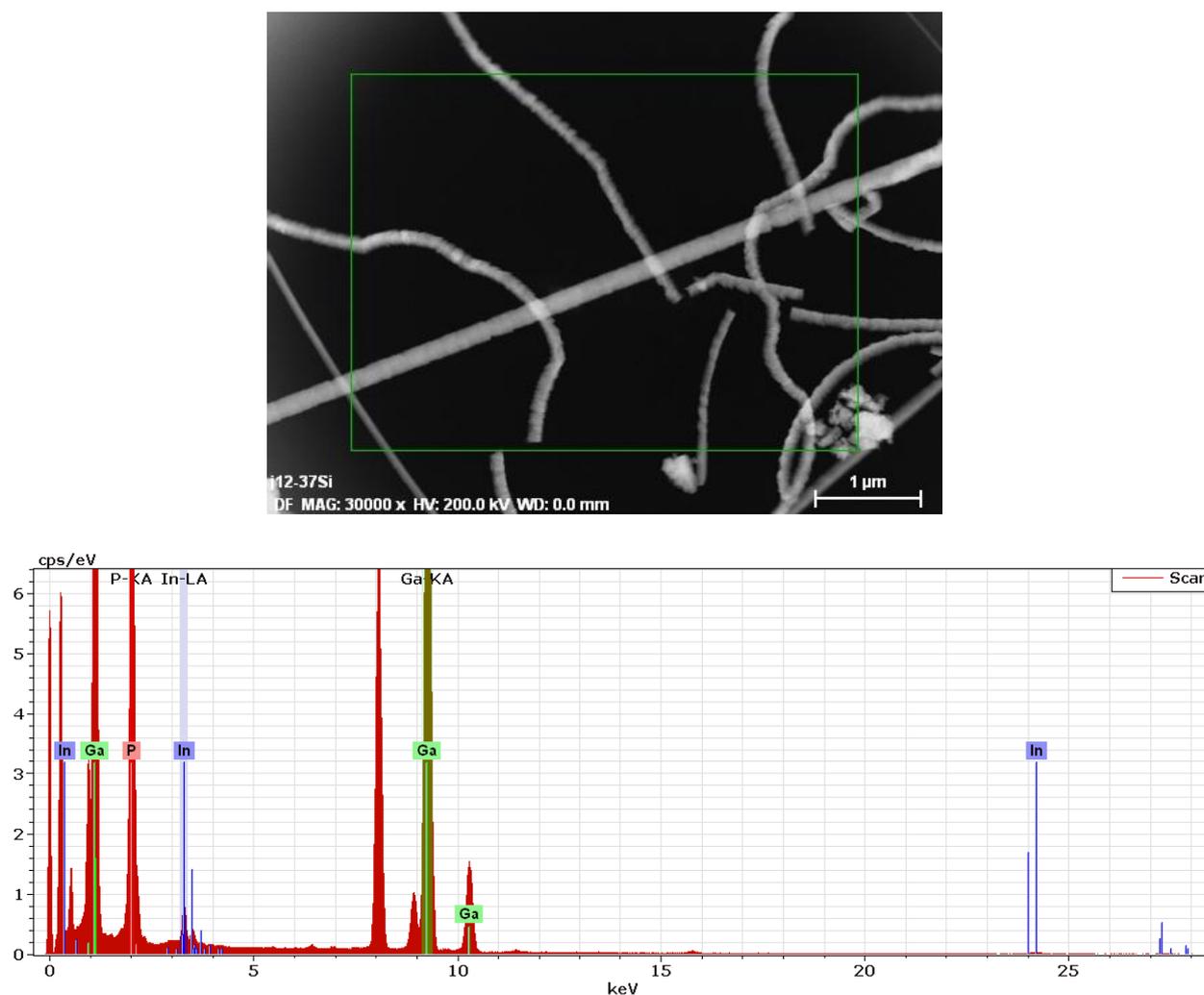
Fonte: Este trabalho.

Figura 4.7: Imagem de MET: (a) e (b) nanofios com nano-discos; (c) alta resolução onde a direção de crescimento é $[111]$; (d) padrão de difração dos nanofio.

Os nanofios são formados por monocristais de GaInP e ao longo da direção de crescimento encontram-se estruturas compostas de discos monocristalinos. A formação de estruturas do tipo nano-discos pode estar relacionada às falhas de empilhamento. Essas falhas são comumente encontradas em nanofios III-V crescidos por VLS na direção $[111]$, e podem afetar as propriedades elétricas dos nanofios (IKONIC, et al., 2004; SOGA, et al., 1988), onde pode ser visto nas figuras 4.7(a) e (b). Esses nanodiscos possuem forma elíptica e estão rotacionados em 60° em relação ao outro, esse resultado pode ser confirmado pela figura 4.7(d).

Na figura 4.7(c) existe a formação de conjuntos de pontos que revelam as falhas de empilhamento. É conhecido na literatura que para semicondutores como GaP, InP e GaInP, por exemplo, a direção na família de crescimento $[111]$ (EL-MASRY, et al., 1998; HORNER, et al., 1993) é considerada a preferencial para substratos monocristalinos (BHUNIA, et al., 2004).

Análise de EDS confirmou a presença de Ga, In e P nos nanofios, porém com uma porcentagem de In bem menor quando comparada com a porcentagem dos crescimentos relatados no capítulo 3. Na figura 4.8 encontra-se um espectro de EDS, como também uma imagem de MEV, onde foi possível observar a presença de Ga, In e P, em três regiões escolhidas no nanofio.

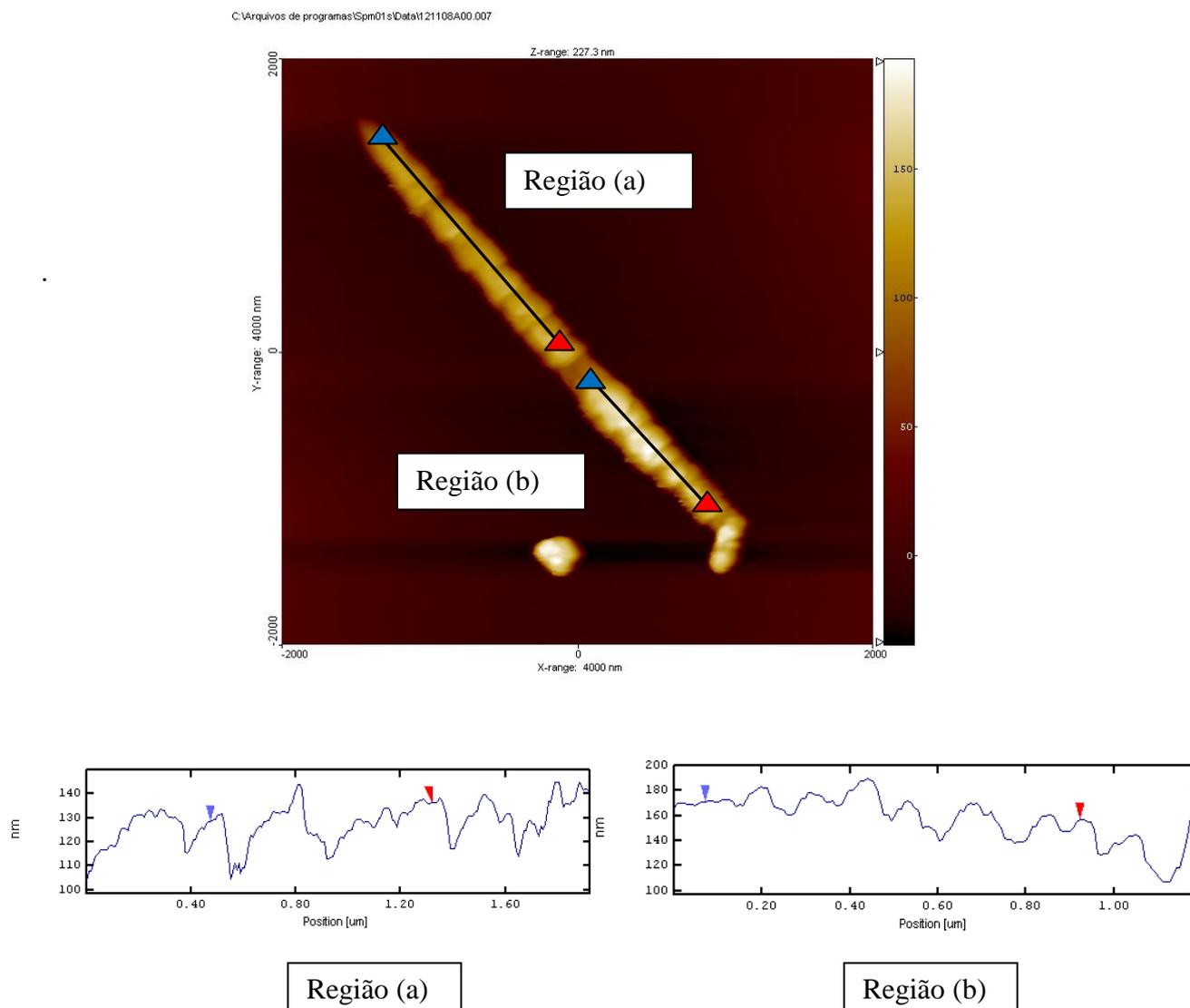


Fonte: este trabalho.

Figura 4.8: Imagem de EDS que mostra a composição do nanofio analisado.

A porcentagem de In no nanofio pode ser estimada em torno de 15 %. Essa quantidade é bem pequena e pode estar relacionado com a pequena exposição dos substratos à fonte de In, já que nos crescimentos apresentados no capítulo 3, essa quantidade de In estimada era em torno de 30%. O In incorporado no nanofio nessa etapa do trabalho provém do pó de InP, o qual não foi distribuído uniformemente em todos os substratos. Alguns trabalhos utilizam TMIIn (trimetilíndio) como agente dopante de nanofios (LIU, et al., 2010).

O estudo de MFA nos nanofios é algo que já vem sendo abordado por diversos trabalhos (YU, et al., 2010; TIWARI, et al., 1992). Foi realizado um estudo de MFA nos nanofios crescidos com o objetivo de avaliar a superfície topográfica deles. Na figura 4.9 são mostrados resultados da análise dos nanofios por MFA.



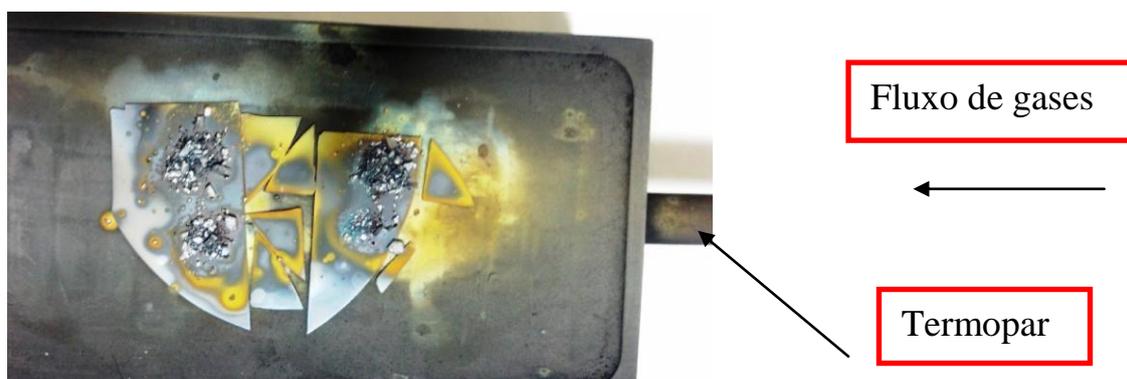
Fonte: este trabalho.

Figura 4.9: Imagem de MFA de duas regiões (a) e (b) analisadas em um nanofio, onde pode ser possível observar a topografia do mesmo.

A figura 4.9 apresenta duas regiões do nanofio que foi escolhida para realização do AFM. A região (a) analisada na figura 4.9 está entre 100 nm e 150 nm, demonstrando possivelmente o diâmetro do nanofio na região analisada. É possível observar que o local analisado encontra-se acima de 150 nm, evidenciando que essa região possui uma altura maior do que a analisada na região (b). Possivelmente o diâmetro dessa região do fio é maior do que na outra região. As regiões 4.9(a) e (b) relacionam a posição x altura das regiões analisadas, referente à figura 4.9, respectivamente. A heterogeneidade dos valores de alturas nas regiões analisadas pode

estar relacionada à presença dos domínios cristalinos, ou seja, dos planos cristalinos observados na imagem 4.9.

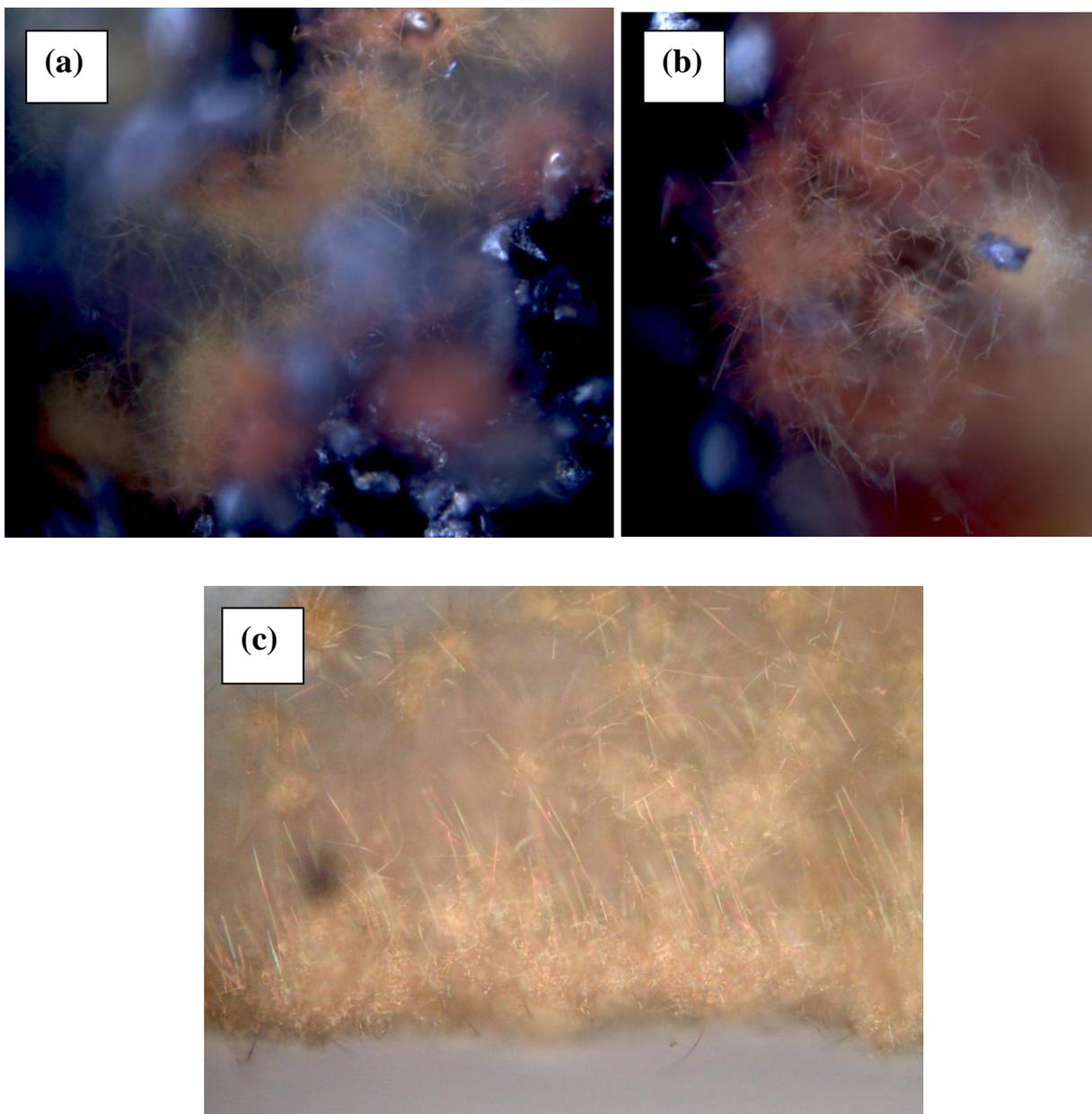
Os crescimentos obtidos nesta etapa do trabalho apresentaram uma coloração intensa, ao serem retirados do reator. Na figura 4.10 é apresentada uma imagem dos substratos após o crescimento.



Fonte: Este trabalho.

Figura 4.10: Imagem dos substratos com crescimento com cores amarela e laranja, após serem retirados do reator.

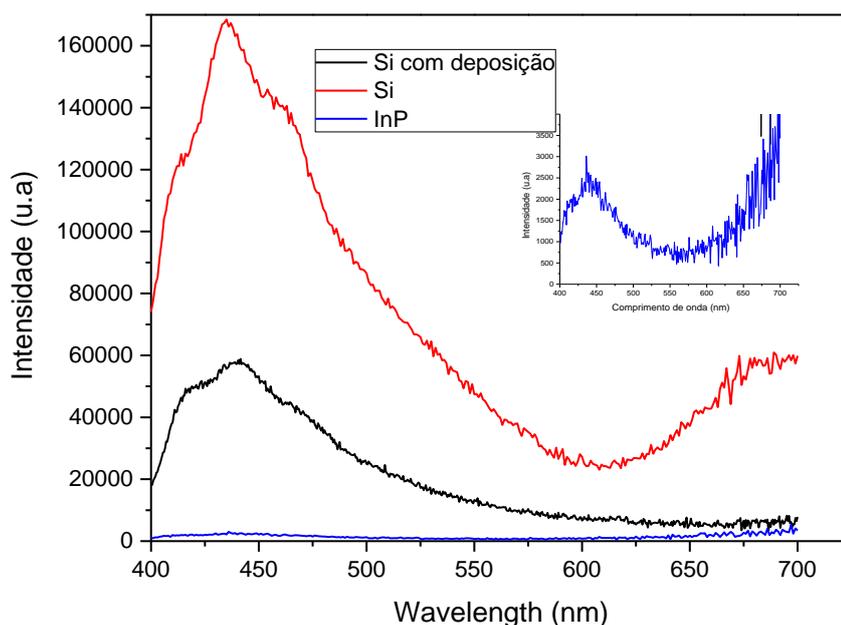
Os substratos foram então analisados por um microscópio óptico e foram observadas regiões de crescimento com cores em tom de vermelho e laranja, além de alguns fios apresentarem várias cores (pode estar relacionado a um efeito óptico), como é mostrado nas figuras 4.11.



Fonte: Este trabalho.

Figura 4.11: Imagem de MO (a), (b) e (c) de nanofios com colorações intensas.

Nas figuras 4.12(a) e 4.12(b) é observada uma luminescência intensa nos nanofios, que pode estar relacionado a efeitos de interface. O gap do GaInP é em torno de 1,9 eV (CHIARAMONTE, 2007), onde GaInP é a composição dos nanofios obtidos nessa etapa do crescimento. Ao serem analisadas no microscópio óptico as amostras apresentaram uma cor intensa em torno do vermelho e laranja. Medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente foram realizadas para o substrato de silício, para o InP e para o material depositado, como pode ser observado na figura 4.12



Fonte: Este trabalho.

Figura 4.12: Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente do substrato de Si ($\lambda_{\text{excitação}} = 400 \text{ nm}$), InP ($\lambda_{\text{excitação}} = 400 \text{ nm}$) e do material depositado ($\lambda_{\text{excitação}} = 400 \text{ nm}$)

A comparação dos três espectros mostra que a região analisada apresenta uma banda de emissão com máximo em 400 nm, devido, possivelmente, a defeitos na banda de condução. O gráfico menor inserido no gráfico maior se refere à curva de emissão do substrato de InP, que também ocorre em 400 nm.

Medidas de raio X foram realizadas para o substrato de Si (1 0 0) sem e com crescimento. A figura 4.13 mostra um difratograma que contém os picos do substrato de Si puro, como também os picos referentes ao substrato de Si com crescimento.

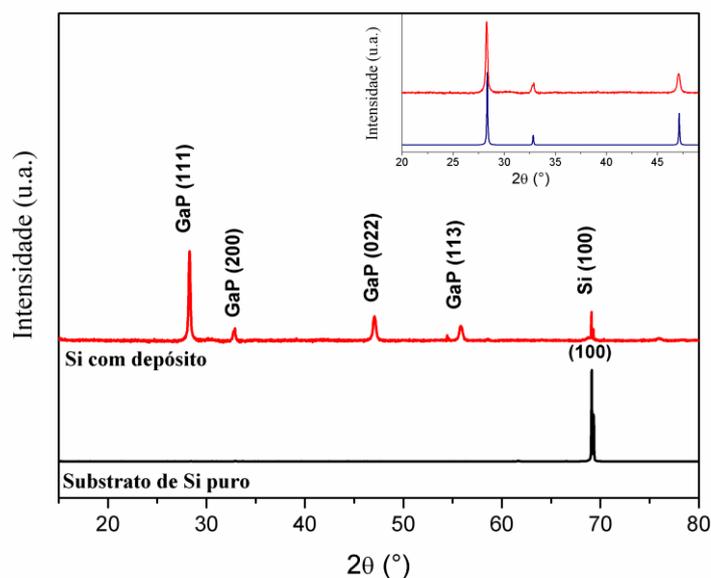


Figura 4.13: Difratoograma de raio X para substratos de Si sem deposição (linha preta) e com deposição (linha vermelha). No detalhe é apresentado o padrão do material depositado (linha vermelha) e o difratograma gerado a partir do arquivo.cif para o GaP (linha azul) (GUDIENSEN, et al., 2002).

Observa-se que o difratograma do Si com deposição apresenta os picos característicos do GaP e do Si puro (SCHÄFER, et al., 2012). Como visto anteriormente, o espectro de EDS (figura 4.8) mostrou que os nanofios são compostos por Ga, In e P. Assim, espera-se que o difratograma do Si com depósito apresente uma fase minoritária contendo In, ou seja, o GaInP. O detalhe proposto no difratograma compara o Si com depósito (linha vermelha) com o difratograma calculado do GaP (linha azul), mostrando que esta fase é predominante.

A não utilização de uma partícula catalisadora, a densidade, o tamanho e a ausência de dopantes são alguns dos fatores que caracterizam esse novo método proposto nessa etapa do trabalho. Este novo método permite crescer nanofios de GaP/GaInP sobre substratos de Si (1 0 0) sem a necessidade de uma esfera catalisadora no topo desses nanofios. O padrão obtido nestes crescimentos contradiz o modelo VLS, no qual os fios crescem a partir de uma partícula catalisadora, no caso esferas localizadas no topo das nanoestruturas.

6 Energia Excitônica e Densidades de Estados

Esse capítulo irá se concentrar na apresentação de resultados experimentais para interfaces tipo II (ALVAREZ, et al., 2011), considerando a interação excitônica para o par (e- / h+) para sistemas A/B como AlInAs/InP e CdTe/CdSe.

6.1 Sistema AlInAs/InP

A partir da curva original de fotoluminescência do sistema AlInAs/InP (ABRAHAM, et al., 1993), mostrada na figura 5.1, foi reconstruída uma nova curva, figura 5.2, que relaciona a densidade de estados experimental em função da energia excitônica. Foram considerados e atribuídos três valores de energia: $E_{(médio)}$ (energia no ponto médio), $E_{(maior)}$ e $E_{(menor)}$. A distância entre a $E_{(maior)}$ e a $E_{(menor)}$ foi considerada como sendo a $\Delta(Q_e + Q_l)$ (quantificação de elétrons e lacunas que se recombinaram). Não se sabe exatamente a contribuição real de cada portador, por isso foi considerado neste trabalho um valor geral para os dois portadores. O valor de menor energia foi relacionado ao $\Delta S'$ ($\Delta S'$ foi escolhido apenas para denotar o valor de energia). O valor de $h\nu$ foi considerado como sendo o fóton gerado pela recombinação do par e- /h+. Foi então proposta a equação abaixo

$$E_{Exc} \times h\nu = \Delta S' + \Delta(Q_e + Q_l) - 1\Delta E_{Exc} \quad \text{Eq. (5.1)}$$

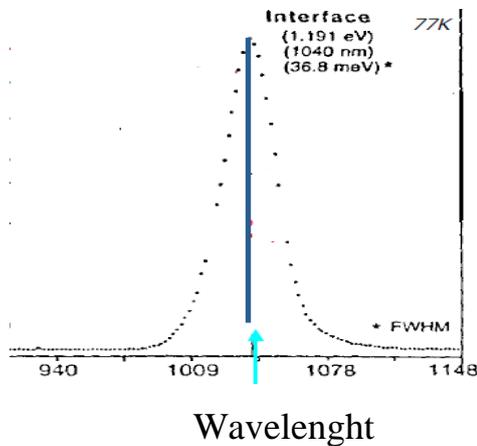
onde $1\Delta E_{Exc}$ é a variação da energia excitônica. Devido ao fato de não se saber como ocorre a recombinação de elétrons e lacunas, utilizamos um valor de $E_{(médio)}$ para representar tal fato, e por isso multiplicamos ΔE_{Exc} por 2. Porém, descontando-se o exciton do lado esquerdo da equação, tem-se

$$h\nu = \Delta S' + \Delta(Q_e + Q_l) - 2\Delta E_{Exc} \quad \text{Eq. (5.2)}$$

A partir dos valores propostos para $\Delta S'$, os valores de $h\nu$ e $\Delta(Q_e + Q_l)$, foram então calculados e obtidos e a interação excitônica entre o elétron e a lacuna no material AlInAs/InP no valor de 38 meV, como pode ser visto na figura 5.1. Ainda não existe na literatura dados experimentais de energia excitônica de poços quânticos de interface tipo

II. Diversos trabalhos propuseram cálculos de densidades de estados, mas nenhum deles indica que foram obtidos valores experimentais.

O cálculo do valor de densidades de estados está em andamento.

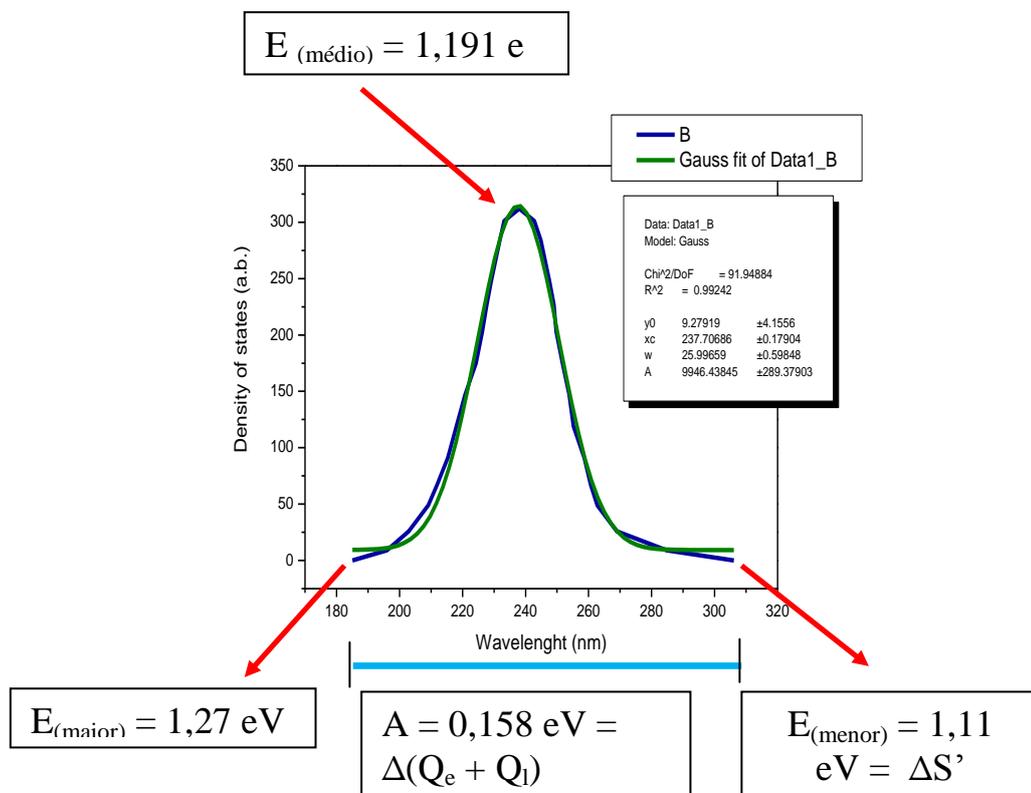


$$h\gamma = \Delta S' + \Delta(Q_e + Q_h) - 2\Delta E_{EXC}$$

$$1,191 \text{ eV} = 1,11 \text{ eV} + 0,158 \text{ eV} - 2\Delta E_{EXC}$$

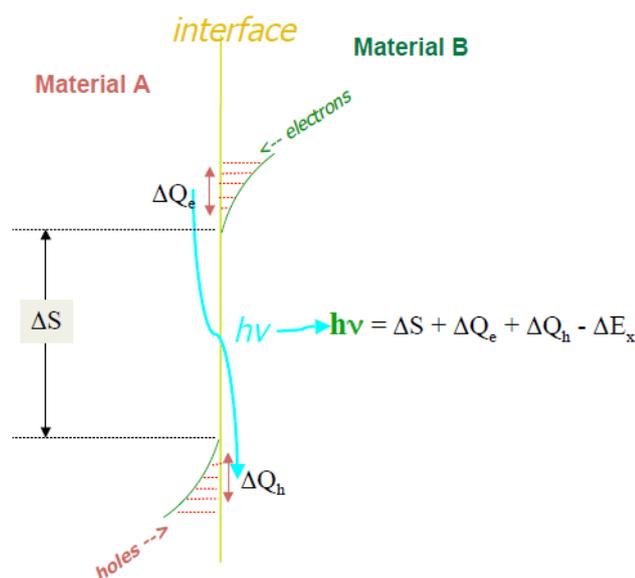
Fonte: este trabalho.

Figura 5.1: Curva original de fotoluminescência, onde foram extraídos os valores utilizados para calcular o valor da interação excitônica.



Fonte: este trabalho.

Figura 5.2: Curva construída para valores experimentais de densidades de estados.



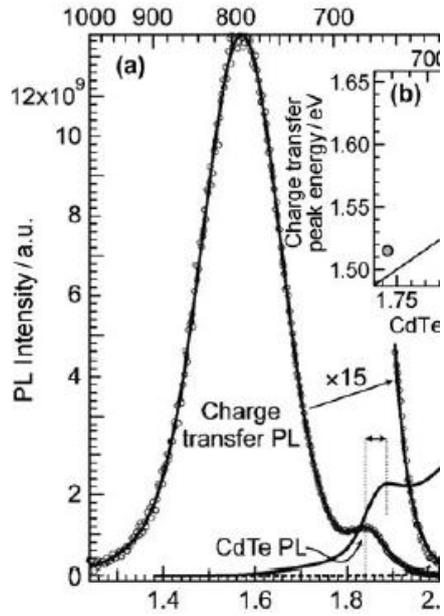
Fonte: este trabalho.

Figura 5.3: Esquema que representa o poço quântico, através da equação que mostra a energia excitônica.

6.2 Sistema CdTe/CdSe

A partir da curva original de fotoluminescência do sistema CdTe/CdSe (SCHOLEN, et al., 2008 ; KUMAR, et al., 2007) mostrada na figura 5.4, foi reconstruída uma nova curva, figura 5.5, que relaciona a densidade de estados experimental em função da energia. Assim como para o sistema AlInAs/InP, a expressão utilizada para calcular a energia excitônica é equação 5.2.

A partir dos valores propostos para ΔS , $h\nu$ e $\Delta(Q_e + Q_h)$, foi então calculada e obtida a interação excitônica entre o elétron e a lacuna no material CdTe/CdSe no valor de 147,5 meV, como pode ser visto na figura 5.5. Assim como para o sistema AlInAs/InP, ainda não existe na literatura valores referentes a dados experimentais de energia excitônica para o material CdTe/CdSe. Devido a esse fato os cálculos para os valores de energia excitônica estão em andamento.



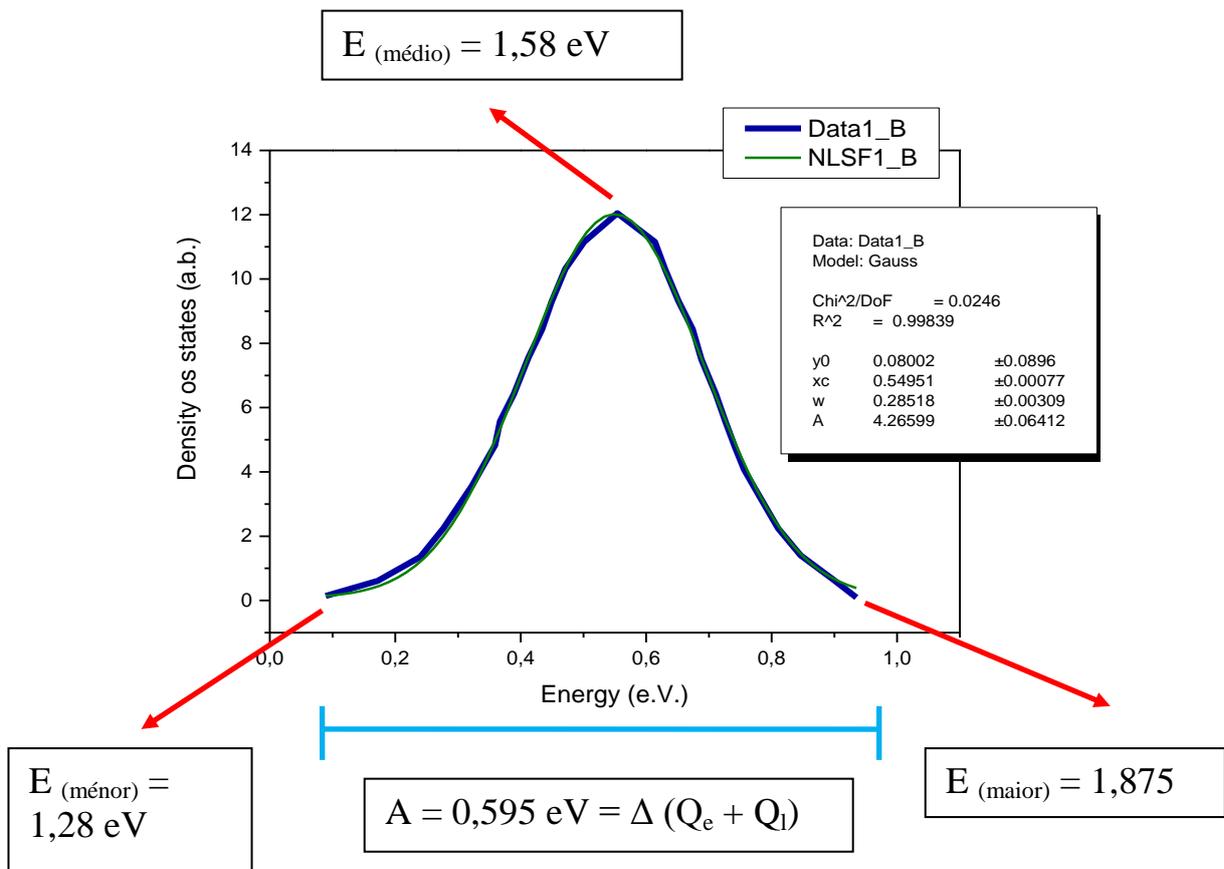
$$h\nu = \Delta S' + \Delta (Q_e + Q_h) - 2\Delta E_{\text{EXC}}$$

$$1,58 \text{ eV} = 1,280 \text{ eV} + 0,595 \text{ eV} - 2\Delta E_{\text{EXC}}$$

$$E_{\text{EXC}} = 147,5 \text{ meV}$$

Fonte: este trabalho.

Figura 5.4: Curva original de fotoluminescência para o CdTe/CdSe.



Fonte: este trabalho.

Figura 5.5: Curva construída para valores experimentais de densidades de estados.

Os resultados tanto para o sistema AlInAs/InP (38 meV) quanto para o sistema CdTe/CdSe (147,5 meV) mostram que a interface da energia excitônica é muito maior do que para semicondutores tipo *bulk*, apesar dessas cargas serem separadas no espaço. Cálculos teóricos com relação à densidade de estados nesses dois sistemas ainda estão em andamento. Com os resultados da densidade de estados compatível com os picos de fotoluminescência de interface dos sistemas, apresentado na literatura será possível comparar os valores experimentais com os valores teóricos propostos. Estes resultados semi-empíricos de exciton de interface ainda não são encontrados na literatura.

7 Conclusões e Perspectivas

A técnica de deposição química de organometálicos na fase vapor (MOCVD) é bastante eficiente na produção de nanoestruturas, particularmente de nanofios semicondutores. Este trabalho apresentou o crescimento de nanofios semicondutores de GaP/GaInP e GaInP por MOCVD. Alguns crescimentos obtidos apresentaram estruturas esféricas como base em forma de cone. Fatores como temperatura e pressão do sistema, fluxo e estrutura do organometálico, posição dos substratos no susceptor, tiveram papel significativo na estrutura dos materiais obtidos.

As estruturas obtidas foram caracterizadas por MEV, MET, MFA, DFR-X e Fotoluminescência. Os primeiros resultados obtidos se concentraram na síntese de heteroestruturas de GaP/GaInP. As imagens de MEV e MET apresentaram nanofios com estruturas do tipo bambu ao longo do seu comprimento, além da direção dos planos cristalinos ser $\langle 111 \rangle$. Os nanofios obtidos possuem estruturas esféricas em seu topo. Apesar desse padrão de crescimento se assemelhar ao VLS (*Vapor Liquid Solid*), esse mecanismo não parece justificar os resultados obtidos nessa etapa do trabalho. O EDS mostrou a composição desses nanofios como sendo de Ga, In e P em algumas regiões, e em outras de Ga e P, confirmando a formação de heteroestruturas de GaP/GaInP. Imagens de MFA mostraram a presença de uma superfície mais acidentada ao longo dos fios.

Os resultados obtidos no capítulo 4 foram obtidos a partir de um novo método proposto para crescimento de nanofios. A introdução de pó de InP sobre substratos de Si (1 0 0) deu razão ao crescimento de três padrões de nanofios: fios retos, fios conectados e fios em forma de novelo de lã, comprovados por MEV. Os fios crescidos não possuem estruturas esféricas em seu topo, o que contradiz os princípios do VLS. Os nanofios obtidos possuem comprimento na ordem de 10 – 100 μm e diâmetro variando de 10-300 nm. Imagens de MET e AFM confirmaram apresentaram a superfície lateral dos nanofios como sendo acidentada, e a presença de nanodiscos representados como torções (twin). O EDS confirmou a presença de Ga, In e P em diversas regiões do nanofios. A incorporação de In foi em torno de 13%. Medidas de raio x comprovaram a presença de picos característicos de GaP. A luminescência à temperatura ambiente apresentou a formação de picos largos, que podem estar associados à composição de Ga, In e P, a distribuição do pó de InP no substrato, a composição de In no nanofio, as variações de pressão e temperatura do sistema ao longo do crescimento.

7.1 Perspectivas

A emissão de luz a partir de nanofios semicondutores é um aspecto de grande interesse por parte das indústrias e comunidade científica. A realização de medidas futuras de Fotoluminescência à baixa temperatura, bem como a técnica de Catodoluminescência poderão trazer resultados interessantes no que diz respeito à detecção de algum tipo de emissão suficiente para a construção de dispositivos optoeletrônicos.

A difração de raios-x sob geometria de incidente rasante será de grande importância para caracterização dos nanofios obtidos nesse trabalho, pois ela permitirá obter a orientação dos planos cristalinos que compõem a estrutura cristalina tanto do GaInP quanto do GaP.

A proposição de um mecanismo que define como ocorrem os crescimentos dos nanofios através de cálculos computacionais é uma das propostas para investigações futuras.

Uma das propostas é a aplicação desses nanofios semicondutores em sensores, células solares, lasers.

8 Referências

- ABRAHAM, P., MONTEIL, Y., SACILOTTI, M., BENYATTOU, T., GARCIA, M.A., MONEGER, S., TABATA, A., LANDERS, R., MORAIS, J., PITAVALL, M., *Optical studies of InP/InAlAs/InP interface recombination*, Applied Surface Science, 65/66, 1993, 777.
- ABRAHAM, P., PEREZ, M.A.G., BENYATTOU, T., GUILLOT, G., SACILOTTI, M., LETARTRE, X., *Photoluminescence and band offsets of AlInAs/InP*, Semiconductor Science Technology, 10, 1995, 1.
- ADACHI, S., *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds: InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs and InGaAsP*, John Wiley & Sons, New York, 1992, 280.
- ALGRA, R.E., VERHEIJEN, M.A., BORGSTRÖM, M.T., FEINER, L-F., IMMINK, G., ENCKEVORT, W.J.P.V, VLIEG, E., BAKKERS, E.P.A.M., *Twining superlattices in indium phosphide nanowires*, Nature Letters, 456, 2008, 369.
- ALVAREZ, J., NGO, I., GUEUNIER-FARRET, M-E, KLEIDER, J-P., Yu, L., CABARROCAS, P.R., PERRAUD, S., ROUVIÉRE, E., CELLE, C., MOUCHET, C., SIMONATO, J-P., *Conductive-probe atomic force microscopy characterization of silicon nanowires*, Nano Research Letters, 6, 2011, 110.
- ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D., *Solid State Physics*, HRW International Editions, United States of America, 1976, caps. 5 e 6.
- BAO, J., BELL, C.D., and CAPASSO, F., *Optical Properties of Rotationally twinned InP nanowire heterostructures*, Nano Letters, 8, 2008, 836.
- BHUNIA, S., KAWAMURA, T., FUJIKAWA, S., NAKASHIMA, H., FURUKAWA, K., TORIMITSU, K., and WATANABE, Y., *Vapor-liquid-solid growth of vertically aligned InP nanowires by metalorganic vapor phase epitaxy*, Thin Solid Films, 24, 2004, 244.

BREMMER, S., *Solar Electric Systems*, Seminário ECE Spring, University of Delaware, 2009.

CARIDE, A.O., *A Microscopia do novo milênio, grupo de nanoscopia*, Revista do Centro Brasileiro de Pesquisas em Física, 39, 2013, 2.

CHEYSSAC, P., SACILOTTI, M., and PATRIARCHE, G., *Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials*, Journal of Applied Physics, 100, 2006, 044315.

CHIARAMONTE, T., *Crescimento e caracterização de estruturas de baixa dimensionalidade para aplicações no espectro visível*, Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, 2007.

CUI, J., XIAO, H., LIU, J., LUAN, C., JI, J., and PEI, H., *Morphology and growth mechanism of gallium nitride nanotowers synthesized by metal-organic chemical vapor deposition*, Journal of Alloys and Compounds, 563, 2013, 72.

CULLITY, B.D., *Elements of X ray Diffraction*, Osmania University Library, University of Notre Dame, 56, 1956, caps 1, 2, 3 e 4.

DUAN, X.F., HUANG, Y., CUI, Y., WANG, J., and LIEBER, C.M., *Highly polarized photoluminescence and polarization-sensitive photodetectors from single indium phosphide nanowires*, Nature, 409, 2001, 66.

DUAN, X.F., WANG, J, and LIEBER, F.C.M., *Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires*, Applied Physics Letters, 76, 2000, 1116.

EL-MASRY, N., PINER, E.L., LIU, S.X., and BEDAIR, S.M., *Phase separation in InGaAn grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Optical Quantum Electron, 72, 909, 1998, 40.

FORTUNATO, E., *As novas metas da nanotecnologia: aplicações e implicações*, Universidade de Lisboa, 2005, 1.

GOODHEW, P.J., HUMPHREYS, H., and BEALAND, R., *Electron Microscopy and Analysis*, 3^a edição, London and New York, 2001, 54.

GUDIENSEN, M.S., WANG, J., and LIEBER, M.C., *Size dependent photoluminescence from single Indium phosphide nanowires*, Journal of Physical Chemistry B, 106, 2002, 4036.

GOMES, P.F., GODOY, M.P.F., VELOSO, A.B., NAKAEMA, M.K.K., IIKAWA, F., BRASIL, M.J.S.P., BORTOLETO, J.R.R., COTTA, M.A. and MADUREIRA, J.R., *Exciton binding energy in type II quantum dots*, Physica Status Solid, 4, 2007, 385.

HAN, S.S., HIGO, A., YUNPENG, W., DEURA, M., SUGIYAMA, M., NAKANO, Y., PANYAKEOW, S., and RATANATHAMMAPHAN, S., *Effect of GaP and GaP/InGaP insertion layers on the structural and optical properties of InP quantum dots grown by metal-organic vapor phase epitaxy*, Microelectronic Engineering, 112, 2013, 143.

HIRUMA, K., YAZAWA, M., KATSUYAMA, T., OGAWA, K., HARAGUCHI, K., KOGUCHI, M., and KAKIBAYASHI, H., *Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers*, Journal of Applied Physics, 77, 1995, 447.

HORNER, G.S., MASCARENHAS, A., ALONSO, R.G., FRIEDMAN, D.J., SINHA, K., BERTNESS, K.A., ZHU, J.G., and OLSON, J.M., *Polarized photoluminescence measurements of the valence-band splitting in single-variant, spontaneously ordered GaInP*, Physical Reviews, 48, 1993, 4944.

IKONIC, Z., KELSALL, R.W., and HARRISON, P., *Waveguide design for mid- and far-infrared p-Si/SiGe quantum cascade lasers*, Semiconductor Science and Technology, 19, 2004, 76.

KASPER, J.S., and RICHARDS, S.M., *The crystal structures of new forms of silicon and germanium*, Acta Crystallographica, 17, 1964, 752.

KITTEL, C. K., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 8ª edição, United States of America, 2005, caps. 1 a 5.

KROEMER, H., *Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks*, Reviews of Modern Physics, 73, 2001, 783.

KUI, J., XIAO, H., LIU, J., LUAN, C., JI, Z., and PEI, H., *Morphology and growth mechanism of gallium nitride nanotowers synthesized by metal-organic chemical vapor deposition*, Journal of Alloys and Compounds, 563, 2013, 72.

KUMAR, S., JONES, M., Lo, S.S., and SCHOLLES, G.D, *Nanorod heterostructures showing photoinduced charge separation*, Small, 3, 2007, 1633.

LAURETO, E., DIAS, I.F.L, DUARTE, J.L., FILHO, D.de O.T., LOURENÇO, S.A., and MENESES, E.A., *Técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores*, Semina: Ciências Exatas e Tecnológica, Londrina, 26, 2005, 23.

LIEBER, C.M., *Semiconductor Nanowire: A Platform for Nanoscience and Nanotechnology*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 122, 2000, 8801.

LAUHON, L.J., GUDIJKSEN, M.S., WANG, D., AND LIEBER, C.M., *Epitaxial core-shell and core-multi-shell nanowires heterostructures*, Nature, 420, 2002, 57.

LI, K.L., SUN, Y.R., DONG, T.R., ZHAO, Y.M., YU, S.Z., ZHAO, C.Y., and YANG, H., *Tilt generation and phase separation in metamorphic GaInP buffers grown on GaAs substrates by metal – organic chemical vapor deposition*, Journal of Crystal Growth, 364, 2013, 158.

LIU, C., HWANG, Y.J., JEONG, H.E., and YANG, P., *Light-Induced charge transport within a single asymmetric nanowires*, Nano Letters, 11, 2011, 3755.

MALISKA, A.M., *Microscopia Eletrônica de Varredura*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012, 6.

MANASEVIT, H.M., *Recollections and reflections of MO-CVD*, Journal of Crystal Growth, 55, 1981, 1.

OHLSSON, B., BJORK, M., MAGNUSSON, M., DEPPERT, K., SAMUELSON, L., and WALLENBERG, L., *Size-, shape-, and position controlled GaAs nano-whiskers*, Applied Physics Letters, 79, 2001, 3335.

OLIVEIRA, D.S., TIZEI, L.H.G., UGARTE, D., and COTTA, M.A., *Spontaneous Periodic Diameter Oscillations in InP Nanowires: The Role of Interface Instabilities*, Nano Letters, 13, 2012, 4099.

REIMER, L., and KOHL, H., *Transmission Electron Microscopy*, Springer, United States of America, 5ª edição, 36 2008, 290 - 315.

RESENDE, S., *Materiais e dispositivos eletrônicos*, Livraria da Física, 2ª edição, São Paulo, 2004 caps. 2, 4 e 5.

RODRIGUES, S.C.P., *Propriedades de transporte vertical em Super-Redes de Poços Delta tipo-n em GaAs*, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1997.

SACIOTTI, M., *Crescimento e Caracterização de ligas semicondutoras III-V obtidas pelo método dos organometálicos (MOVPE)*, Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, 1991.

SACIOTTI, M., DECOBERT, J., SIK, H., POST, G., DUMAS, C., VISTE, P. and PATRIARCHE, G., *Structural studies of nano/micrometric semiconducting GaInP wires grown by MOCVD*, Journal of Crystal Growth, 272, 2004, 198.

SACIOTTI, M., CHEYSSAC, P., PATRIARCHE, G., DECOBERT, J., CHIARAMONTE, TH., CARDOSO, L.P., PILLIS, M.F., BRASIL, M.J., IIKAWA, F., NAKAEMA, M., LACROUTE, Y., VIAL, JC. and DONATINI, F., *Organometallic*

precursors as catalyst to grow three dimensional micro/nano structures: spheres, clusters and wires, Surface and Coatings Technology, 201, 2007, 9104.

SCHÄFER, S., REICH, A., WANG, Z., KIPP, T., and MEWS A., *Charge separation in CdSe/CdTe hetero-nanowires measured by electrostatic force microscopy*, Applied Physics Letters, 100, 2012, 022110.

SCHÄFER, S., WANG, Z., ZIEROLD, R., KIPP, T. and MEWS, A., *Laser-Induced Charge Separation in CdSe Nanowires*, Nano Letters, 11, 2011, 2672.

SCHOLLES, G.D., *Controlling the optical properties of inorganic nanoparticles*, Advanced Functional Materials, 18, 2008, 1157.

SCHETMAN, D., BLECH, I., GRATIAS, D., and CAHN, J.W., *Quasi-periodic Materials – Crystal Redefined*, Physics Review Letters, 53, 1984, 1951.

SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., OVERTON, T.L., ROURKE, J.P., WELLER, M.T. and ARMSTRONG, F.A., *Química Inorgânica*, Bookman, 4ª edição, cap. 4, Porto Alegre, 2008.

AUTOR: TÍTULO: DATA DE PUBLICAÇÃO: Disponível em:
<<http://www.imperial.ac.uk/research/exss/research>>. Acesso em: 20 jun 2013.

SOGA, T., KOHAMA, Y., UCHIDA, K., TAJIMA, M., JIMBO, B., and UMENO, M., *MOCVD growth and characterization of GaAs and GaP grown on Si substrate*, Journal of Crystal Growth, 93, 1988, 499.

SWAMINATHAN, V., and MACRANDER, A.T., *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures*, Prentice Hall, cap. 1, Ney Jersey, 1991.

TATEBAYASHI, J., LIN, A., WONG, P.S., HICK, R.F., and HUFFAKER, D.L, *Visible light emission from self-catalyzed GaInP/GaP core-shell double heterostructures nanowires on silicon*, Journal of Applied Physics, 108, 2010, 034315.

TATEBAYASHI, J., MARIANI, G., LIN, A., HICKS, R.F., and HUFFAKER, D.L., *Optical characteristics of GaInP/GaP double-heterostructure core-shell nanowires embedded in polydimethylsiloxane membranes*, Applied Physics Letters, 96, 2010, 253101.

TIBA, C., *Solar radiation in the Brazilian northeast*, Renewable Energy, 22, 2001, 565.

TIWARI, S., and FRANK, D.J., *Empirical fit to band discontinuities and barrier heights in III-V alloy systems*, Applied Physics Letters, 60, 1992, 630.

TRENTLER, T.J., HICKMAN, K.M., GOEL, S.C., VIANO, A.M., GIBBONS, P.C., and BUHRO, W.E., *Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductors : an analogy to vapor-liquid-solid growth*, Science, 270, 1995, 1791.

VISTE, P., COLOMBIER, I., DONATINI, F., VIAL, J.C., BALDECK, P., HERINO, R., DUC-MAUGÉ, A., GODFROYD, J., LACROUTE, Y. and SACILOTTI, M., *Optical and Structural studies of GaN structures selectively grown by MOCVD*, Journal of Crystal Growth, 272, 2004, 466.

VURGAFTMAN, I., MEYER, J.R. and RAM- MOHAN, L.R., *Band parameters for III- V compound semiconductors and their alloys*, Journal Applied Physics, 89, 11, 2001.

WAGNER, R.S. and ELLIS, W.C., *Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth*, Applied Physics Letters, 4, 1964, 89.

WALLENTIN, J., EK, M., WALLEMBERG, L.R., SAMUELSON, L., DEPPERT, K., and BORGSTRÖM, M.T., *Changes in Contact angle of seed particle correlated with increased zincblende formation in doped InP nanowires*, Nano Letters, 10, 2010, 4807.

WALLENTIN, J., PONCELA, L.B., JANSSON, A.M., MERGENTHALER, M.E., JACOBSSON, D., WALLEMBERG, L.R., DEPPERT, K., SAMUELSON, L.,

HESSMAN, D. and BORGSTRÖM, M.T., *Single GaInP nanowires p-i-n junctions near the direct to indirect bandgap crossover point*, Applied Physics Letters 100, 2012, 251103.

WANG, J., GUDIENSEN, M., DUAN, X., CUI, Y. and LIEBER, Ch., *Highly Polarized Photoluminescence and Polarization-Sensitive Photodetectors from Single Indium Phosphide Nanowires*, Science, 293, 2001, 1455.

WATANABE, Y., BHUNIA, S., FUJIKAWA, S., KAWAMURA, T., NAKASHIMA, H., FURUKAWA, K. and TORIMITSU, K., *Heteroepitaxial metalorganic vapor phase epitaxial growth of InP nanowires on GaP (111)B*, Thin Solid Films, 464-465, 2004, 248.

WU, Y.Y. and YANG, P.D., *Direct observation of Vapor-liquid-Solid nanowires growth*, Journal American Chemical Society, 123, 2001, 3165.

WYCHKOFF, R.W.G., *The Structure of Crystal*, Read Books, New York, 1, 1963, caps. 2, 3 e 4.

YU, H., LI, J., LAOMIS, R.A., WANG, L.W., and BUHRO, W., *Two-versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots*, Nano Letters, 2, 2003, 517.

YU, S., MIAO, G., JIN, Y., ZHANG, L., SONG, H., JIANG, H., LI, Z., LI, D., and SUN, X., *Growth and optical properties of catalyst-free InP nanowires on Si (1 0 0) substrates*, Physica E, 42, 2010, 1540.

YU, Y., ZHAO, Y., GAO, F., and HOU, Li., *Synthesis of InP semiconductor nanowires containing stacking faults structure*, Materials Letters, 107, 2013, 178.

