Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Homogeneidade química, interfaces e defeitos estruturais em nanofios de semicondutores III-V

Luiz Henrique Galvão Tizei

Orientação: Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte
DFA-IFGW-UNICAMP

Este exemplar corresponde à Redação Final da Tese de Doutorado defendida pelo Aluno Luiz Henrique Galvão Tizei e aprovada pela Comissão Julgadora, 28 de abril de 2011

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte, IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edson Roberto Leite, Dept. Química/UFSCar

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner, Dept. de Metalurgia/UFRGS

Prof. Dr. Fernando Iikawa, IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso, IFGW/UNICAMP

Campinas, 2011.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

T545h

Tizei, Luiz Henrique Galvão
Homogeneidade química, interfaces e defeitos estruturais em nanofios de semicondutores III-V / Luiz Henrique Galvão Tizei. – Campinas, SP : [s.n.], 2011.

Orientador: Daniel Mario Ugarte.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanofios. 2. Semicondutores III-V. 3. Elétrons – Difração. 4. Defeitos estruturais. 5. Deformação estrutural. 6. Torção de Eshelby. 7. Crescimento vapor-líquido-sólido. 8. Microscopia eletrônica de transmissão. 9. Espectroscopia de Raios-X dispersados em energia. 10. Espectroscopia de perda de energia de elétrons. I. Ugarte, Daniel Mario. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Chemical homogeneity, interfaces and structural defects in III-V semiconductor nanowires
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Nanowires
  2. III-V semiconductors
  3. Electrons – Diffraction
  4. Structural defects
  5. Structural deformation
  6. Eshelby twist
  7. Vapor-liquid-solid growth
  8. Transmission electron microscopy
  9. Energy dispersed X-ray spectroscopy
  10. Electron energy loss spectroscopy
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**
  Prof. Daniel Mário Ugarte
  Prof. Edson Roberto Leite
  Prof. Paulo Fernando Papaleo Fichtner
  Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
  Prof. Fernando Iikawa
- **Data da Defesa:** 28-04-2011
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUIZ HENRIQUE GALVÃO TIZEI – RA 016709,** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/04/2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte – DFA/IFGW/UNICAMP

(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Fernando Iikawa – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso – DEQ/IFGW/UNESP

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner – EE/ UFRGS

Prof. Dr. Edson Roberto Leite – DQ/UFSCAR

Aos meus pais e à minha família

Agradecimentos

Sou muitíssimo grato ao Prof. Daniel Mario Ugarte, meu orientador neste projeto, pelo apoio, pela motivação, pelos ensinamentos e compreensão ao longo destes 5 anos. O que aprendi com ele não se restringiu ao âmbito técnico, mas se estendeu a todos os aspectos da minha formação como pesquisador e englobou, inclusive, melhorias das minhas capacidades culinárias. Devo a ele grande parte da minha concepção do que é ciência e do que é ser um pesquisador. Levarei para meus futuros trabalhos as formas de pensar e pesquisar que aprendi com Daniel. Espero poder ensiná-las a outros no futuro.

Aos meus pais, Rita e Augusto, ao meu irmão, Pedro, e a toda minha família minha eterna gratidão por todo o apoio das mais diferentes formas ao longo de todo meu aprendizado. Sem dúvida, devo a eles minha vontade de compreender, minha curiosidade e meu gosto por estudar; sem eles nunca teria chegado a este estágio.

À minha esposa, Andréia Hisi, por todo o carinho, companheirismo e cumplicidade. Seu apoio constante foi fundamental para os resultados que alcançamos. Além disso, agradeço pela sua simpatia e alegria em nossa convivência.

Agradeço à Profa. Mônica Alonso Cotta por tudo que me ensinou, pelas conversas sobre crescimento de nanofios e materiais semicondutores, pela simpatia e disposição para ensinar e ensinar. Agradeço pela colaboração contínua ao longo destes 5 anos.

Agradeço à Profa. Thalita Chiaramonte pela colaboração nos projetos sobre nanofios semicondutores ao longo do doutorado.

Sou grato aos colegas, Vitor, Maureen, Arthur, Giulia, Bruno, Renata e Prof. Varlei Rodrigues do Grupo de Física de Nanoestruturas e Materiais Nanoestruturados.

Sou grato ao grupo de propriedades ópticas do IFGW-UNICAMP, em especial ao Prof. Fernando Iikawa, ao Everto Geiger Gadret e ao Guilherme Osvaldo Dias, pela colaboração, pelas discussões e pela ajuda em os experimentos de fotoluminescência.

Agradeço ao Hélio Obata por toda ajuda no crescimento dos nanofios.

Ao grupo do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Jefferson Bettini, Conrado Ramos Moreira Afonso, Paulo Cesar Silva, Sidnei Ramos de Araújo e aos colegas de grupo por tudo que me ensinaram e pelas

Agradecimentos

discussões sobre microscopia, meus agradecimentos. Ao Fabio Zambello agradeço por todo apoio em diferentes experimentos.

Agradeço aos meus companheiros de graduação, em especial ao Oscar, e aos meus colegas de pós-graduação pela sua amizade, pelas discussões sobre física e pelas incontáveis festas, churrascos, etc.

A todo os professores que me ensinaram ao longo de toda minha vida acadêmica, dentro e fora da sala de aula, meus agradecimentos. Em especial, agradeço a alguns que marcaram minha formação: Prof. Marcus Aloizio Martinez de Aguiar, Prof. Hugo Luis Fragnito**,** Prof. Alberto Vazquez Saa, Prof. Alcebíades Rigas, Prof. Carlos Ourivio Escobar, Prof. Fernando Cerdeira, Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello, Prof. Richard Landers, Prof. Eduardo Granado M. Silva, Prof. Guillermo G. Cabrera Oyarzun e Prof. Antonio Rubens Britto de Castro.

Agradeço a comissão julgadora que participou da avaliação deste trabalho, Prof. Edson Roberto Leite, Prof. Paulo Fernando Papaleo Fichtner, Prof. Fernando Iikawa, Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso, Prof. Richard Landers e Prof. Rogério Magalhães Paniago.

Je souhaite remercier tous les membres du groupe STEM d'Orsay pour leur hospitalité, leur amitié, leur sympathie et l'aide qu'ils m'ont apportée pendant mon séjour en France et dans mon travail au Laboratoire de Physique des Solides: Prof. Odile Stephan, Mathieu Kociak, Prof. Christian Colliex, Katia March, Marcel Tencé, Michael Walls, Alexandre Gloter, Claudie Mory, Alberto Zobelli, Susana Trasobares, Nathalie Brun, Bénédicte Daly, Marie-France Cozic, Sylvie Falcinelli, Luiz Zagonel, Benoit Laslier, Almudena Torres, Fei-Ting Huang, Farah Attouchi, Laura Bocher, Santhana Moorthy, Rodrigo Fernandez-Pacheco, Guillaume Boudarham, Arthur Losquin et Zackaria Mahfoud. En spécial, je souhaite remercier Odile Stephan pour accepter mon stage doctoral dans le groupe. Je suis très heureux d'avoir eu la chance d'apprendre auprès de vous et d'avoir fait partie entière du groupe. Depuis le premier jour à Orsay, je me suis senti le bienvenu. En résumé, merci beaucoup.

I would like to thanks Prof. Alan J. Craven for his kindness, patience and teachings during my stay at the LPS, Orsay.

Agradecimentos

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro (bolsa de doutorado 2007/58962-1 e os microscópios eletrônicos). Agradeço também ao CNPq, a CAPES, ao CNRS, ao projeto STEEM e a IUF pelo apoio financeiro e ao LNLS pelo apoio técnico, financeiro e pelo uso dos microscópios eletrônicos.

Agradecimentos

The road not taken

Robert Frost (1874-1963)

Two roads diverged in a yellow wood,
And sorry I could not travel both
And be one traveler, long I stood
And looked down one as far as I could
To where it bent in the undergrowth;

Then took the other, as just as fair,
And having perhaps the better claim,
Because it was grassy and wanted wear;
Though as for that the passing there
Had worn them really about the same,

And both that morning equally lay
In leaves no step had trodden black.
Oh, I kept the first for another day!
Yet knowing how way leads on to way,
I doubted if I should ever come back

I shall be telling this with a sigh
Somewhere ages and ages hence:
Two roads diverged in a wood, and I –
I took the one less traveled by,
And that has made all the difference.

"Experience is simply the name we give to our mistakes"

Atribuido a Oscar Wilde (1954-1900)

O desenvolvimento de novos materias tem grande interesse devido à ocorrência de novos fenômenos e propriedades, as quais podem ser usadas em futuras aplicações tecnológicas. Em particular, nas últimas décadas, esforços imensos foram realizados buscando compreender nanomateriais e os efeitos da redução de tamanho e de dimensão.

Entre os diferentes avanços alcançados, podemos citar o desenvolvimento significativo de nanofios semicondutores (estruturas quasi-unidimensionais) com dezenas ou centenas de nanometros de espessura e milhares de nanometros de comprimento. O método mais utilizado para o crescimento de nanofios é o método catalítico chamado VLS (Vapor-Líquido-Sólido), no qual uma nanopartícula metálica serve como sorvedouro preferencial de átomos de um vapor e, também, como posição para a formação de um sólido (nanofio). O VLS foi proposto por Wagner e Ellis nos anos 60. Em nossos trabalhos, nos concentramos no estudo de nanofios de semicondutores III-V crescidos em um reator de Epitaxia de Feixe Químico (CBE) catalisados por nanopartículas de Au. Mais especificamente, estudamos nanofios de InP, InAs, InGaP, InAsP e heteroestruturas InP/InAs/InP.

Como a qualidade de interfaces e homogeneidade química do material crescido, influenciam diretamente as propriedades ópticas e elétricas de nanofios, nossa pesquisa nos levou a avaliar os limites da aplicação de diversas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão aplicadas: TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão), STEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão em Varredura), HRTEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução), EDS (Espectroscopia de Raios-X Dispersados em Energia) e EELS (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons). Como consequência, determinamos os limites de detecção de variações químicas e de medidas de larguras de interfaces das diferentes técnicas. Em particular, devido às limitações impostas pelo dano por radiação no material, propusemos o uso de deslocamentos químicos de plasmons (EELS) para a caracterização química de nanoestruturas de semicondutores III-V.

Desenvolvemos uma metodologia para a análise de seções transversais de nanofios de InAsP. Os experimentos realizados indicam a diferença entre os semicondutores produzidos por crescimento axial (catalítico) e por radial (bidimensional). Além disso, a análise química detalhada de heteroestruturas InP/InAs/InP levou a detecção de concentrações inesperados de As no segmento final de InP. Interpretamos esta observação como uma indicação de que As difunde através da nanopartícula catalisadora durante o crescimento, demonstrando uma rota de incorporação de elementos do grupo V em nanofios crescidos pelo método VLS.

Finalmente, estudamos os efeitos de defeitos estruturais extendidos, como discordâncias na morfologia e distorções estruturais de nanofios. Neste sentido, observamos a torção de Eshelby em nanofios de InP contendo discordâncias em parafuso únicas. Nossos resultados mostram que as taxas de torção medida são muito maiores (até 100%) do que o previsto pela teoria elástica macroscópica. Isto mostra as mudanças significativas nas propriedades mecânicas

e estruturais em nanoestruturas e ilustra o papel importante de estudos detalhados de microscopia eletrônica para a análise de deformações em nanoestruturas.

Abstract

The development of new materials has great interest due to the possibility of finding new phenomena and properties, which can be used in technological applications. In particular, in the last decades, huge efforts have been made in order to understand nanomaterials and, the effects of size and dimensionality reduction.

Among different advances, it is worth noting the significant development of semiconductor nanowires (quasi-one dimensional structures) with tens or hundreds of nanometers in diameter and thousands of nanometers in length. The catalytic method VLS (Vapor-Liquid-Solid) is the most used approach for nanowire preparation, in which a metal nanoparticle serves as a preferential sink for atoms from a vapor and, also, as the position for the solid nucleation; this method was proposed by Wagner and Ellis in the 60s. In our work, we have focused on the study of III-V semiconductor nanowires grown by Chemical Beam Epitaxy (CBE) catalyzed by Au nanoparticles. Specifically, we have studied different III-V nanowires (InP, InAs, InGaP and InAsP), as ell as, some heterostructured wires (InP/InAs/InP).

As the quality of interfaces and the chemical homogeneity of materials directly influence the optical and electrical properties of nanowires, our research have led us to assess the limit of applicability of several characterization techniques based on transmission electron microscopy: TEM (Transmission Electron Microscopy), STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersed X-Ray Spectroscopy) and EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). As a consequence, we have determined the detection limit for the measurement of chemical composition variations and interface widths. In particular, due to the limitations imposed by radiation damage on III-V nanowires, we have proposed the use of Plasmon chemical shifts (EELS) to the chemical characterization of III-V nanostructures.

We have analyzed the cross sections of InAsP nanowires and we have been able to reveal a difference between the semiconductors materials produced by the axial (catalytic) and radial (bidimensional) growth. Through the detailed chemical analysis of InP/InAs/InP heterostructures we have detected an unexpected concentration of As in the last InP segment of the heterostructure. We have interpreted this result as an indication that As diffuses through the catalytic nanoparticle during growth. This demonstrates an incorporation route for group V atoms in nanowires grown by VLS.

Finally, we have studied the effects of extended structural defects, like dislocations, in the morphology and structural distortions of nanowires. In this sense, we have observed the Eshelby twist in InP nanowires containing a single screw dislocation. Our results show that measured twist rates are much larger (up to 100%) than the predictions from the elasticity theory. This shows the significant change of mechanical and structural properties in nanoscale and, illustrates the important role of a careful electron microscopy studies to analyze deformations in nanostructures.

Índice

Resumo.....xiii

Abstract..... xv

Índice..... xvii

Capítulo I Introdução 1

I.1 Início Histórico 1

I.2 Anos 2000: a volta dos nanofios 2

I.3 Miniaturização: quanto menor melhor 3

I.4 Física em (quase) uma dimensão 3

I.5 Por que entender a homogeneidade química e a qualidade de interfaces 4

I.6 Defeitos em nanofios semicondutores 5

I.7 Conclusão 6

I.8 Referências 7

Capítulo II Crescimento de nanofios de semincondutores III-V 13

II.1 Introdução..... 13

II.2 Crescimento por CBE 13

II.3 Crescimento de nanofios de semicondutores IV 15

II.4 Crescimento de nanofios de semicondutores III-V por VLS 17

II.5 Nucleação de camadas e rota de incorporação alternativa de In em nanofios de InP .. 20

II.6 Influência da rota de incorporação de átomos na homogeneidade química e na largura de interfaces em nanfios 21

II.7 Crescimento de nanofios de semicondutores III-V mediado por discordância em parafuso 22

II.8 Crescimento radial 25

II.9 Parâmetros de crescimento utilizados nas amostras analisadas 26

II.10 Referências 29

Índice

Capítulo III Método experimentais 31

III.1 Introdução 31

III.2 Microscopia eletônica de transmissão 31

III.3Microscopia eletrônica de transmissão – Difração de elétrons 35

III.4 Difração de elétrons – linhas de Kikuchi 38

III.5 Microscopia de transmissão em varredura 40

III.6 Difração de elétrons com o feixe convergente 46

III.7 Espectroscopia de raios-X dispersados em energia 47

III.8 Espectroscopia de perda de energia de elétrons 52

III.9 Estrutura cristalina da blenda de zinco e da wurtzita 56

III.10 Preparação de nanopartículas de Au 59

III.11 Preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão 61

III.12 Equipamentos utilizados 65

III.13 Referências 67

Capítulo IV Caracterizão química de nanofios 71

IV.1 Introdução 71

IV.2 Dano por radiação em nanofios de semicondutores III-V 72

IV.3 Comparação de técnicas para quantificação química de nanoestruturas 74

IV.3.1 Espectroscopia de raios-X dispersados em energia 74

IV.3.2 Espectroscopia de perda de energia de elétrons na região de grandes perdas (> 50 eV) 75

IV.3.3 Tomografia por sonda atômica 77

IV.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução quantitativa 78

IV.3.5 Análise quantitativa de imagens de campo escuro anular em alto ângulo (HAADF) 78

IV.3.6 Conclusão 79

IV.4 Deslocamento químico de plasmons 79

IV.5 Determinação da energia de ressonância do plasmon 83

IV.6 Resolução espacial 85
IV.7 Parâmetros experimentais usados 89
IV.8 Aplicação ao estudo de interfaces 89
IV.9 Aplicação à detecção de pequenas variações de concentração 93
IV.10 Rota de incorporação de As em nanofios de semicondutores III-V 96
IV.11 Aplicação à caracterização de dano pelo feixe de elétrons 102
IV.11 Variações de composição radiais em nanofios de InAsP e InGaP 104
IV.12 Referências 106

Capítulo V Torção de Eshelby em nanofios semicondutores 111

V.1 Introdução..... 111
V.2Modelo de torção de Eshelby em cilindros 111
V.3Medida de torção em nanofios semicondutores III-V 117
V.4 Quantificação do vetor de Burgers 126
V.5 Comparação dos resultados com o modelo de Eshelby 135
V.6 Implicações das distorções 137
V.7 Referências 139

Capítulo VI Conclusões e Perspectivas 141

V.1 Conclusões 141
V.2 Perspectivas 143

Apêndice A Artigo I: III-V semiconductor nanowire growth: does arsenic diffuse through the metal nanoparticle catalyst? 145

Apêndice B Artigo II: Characterization of interface abruptness and material properties in catalytically grown III-V nanowires: exploiting Plasmon chemical shift 150

Apêndice C Artigo III: Enhanced Eshelby twist on thin III-V semiconductor nanowires and precise measurement of local crystal rotation …… 159

Apêndice D Transcrição do poema "Infinitozinho" ……... 169

I. Introdução

I.1 Início histórico

O desenvolvimento de materiais com novas propriedades sempre atraiu o interesse da comunidade científica e tecnológica. Como exemplos recentes, podemos citar a descoberta de nanotubos de carbono[1], fulerenos[2], filmes finos semicondutores[3] e metálicos[4], pequenas partículas metálicas[5], grafeno[6], entre muitos outros. A importância de novos materiais e suas geometrias alternativas é evidente tanto para a pesquisa fundamental, onde fenômenos inesperados aparecem, quanto para a pesquisa aplicada, onde estes fenômenos podem fomentar o melhoramento de tecnologias existentes ou o desenvolvimento de inexistentes. Em particular, sistemas quase unidimensionais, como nanotubos, nanofios metálicos e nanofios semicondutores, são candidatos em potencial tanto para desenvolvimentos esperados de funções existentes, como contatos em dimensões nanométricas[7], quanto para os inexistentes, como transistores de elétrons únicos[8] ou fontes de fótons únicos[9].

Neste sentido, buscando novos materiais, durante os anos 60-70 diversos grupos[10,11,12,13,14] cresceram agulhas (*whiskers*) de materiais semicondutores como Si, SiC, BeO, GaAs, InP, etc. *Whiskers* foi o nome aplicado pelos autores originais destes trabalhos; atualmente, estes objetos são chamados de nanofios. O interesse original nestes objetos era fundamentalmente à compreensão do mecanismo de crescimento. Entre as propostas mais aceitas podemos citar o crescimento mediado por discordâncias em parafuso[15,16,17,18] (Capítulos II e V) e o mecanismo catalítico VLS (*Vapor-Liquid-Solid*, Vapor-Líquido-Sólido). O primeiro destes tinha como motivação a proposta de Frank, Cabrera e Burton[7] para o crescimento de camadas bidimensionais de semicondutores devido à presença de defeitos em uma superfície. Apesar de diversas tentativas[15,17,19,20] este mecanismo de crescimento foi provado somente em 2008 através da observação direta da presença de discordâncias em parafuso no interior de nanofios semicondutores[21,22] de PbS e PbSe. No Capítulo V, descreveremos as deformações estruturais em nanofios de InP devido à presença deste defeito[23].

Por este motivo, o segundo mecanismo catalítico VLS, proposto em 1964 por Wagner e Ellis[12] nos laboratórios da Bell Telephone em Murray Hill, foi o aceito e o utilizado nas décadas subseqüentes, o qual discutiremos no Capítulo II. Foi através deste mecanismo que crescemos da maioria do nanofios semicondutores em nossos trabalhos[24,25,26,27].

Apesar do grande potencial para a observação de novos fenômenos e aplicação em dispositivos, nanofios foram pouco explorados durante as quatro décadas entre 1960 e 2000.

I.2 Anos 2000: a volta dos nanofios

Uma pesquisa atual (2011) na *Web of Science* aponta mais do que 1800 trabalhos publicados com as palavras chaves *nanowire* e *semiconductor*. Atualmente aproximadamente 350 artigos são publicados sobre este tema anualmente, segundo esta base de dados.

O crescimento acelerado da pesquisa sobre nanofios teve início no final dos anos 90 e começo dos anos 2000 (Figura I.1).

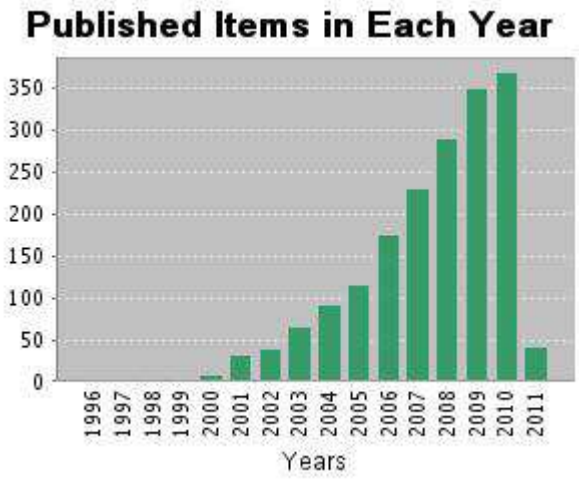

Figura I.1: Número de publicação com as palavras chaves *nanowires* e *semiconductor* na *Web of Science* (fonte *Web of Science*)

Este segundo impulso inicial à pesquisa em nanofios pode ser associado ao grupo de pesquisa de Charles Lieber[28]. Na década subseqüente, a possibilidade da descoberta de novos fenômenos em diversas áreas (física, química, biologia, entre outras) induziu a formação e migração de vários grupos para a pesquisa fundamental e aplicada em nanofios. A pesquisa desenvolvida buscou tanto avanços incrementais (como discutiremos na Seção I.3) como novas tecnologias não existentes em outros sistemas (Seção I.4)

I.3 Miniaturização: quanto menor melhor

Como Feynman disse em seu famoso seminário *There is plenty of room down there*[29] um desafio fascinante para a humanidade seria explorar o espaço disponível em pequenas escalas. Basicamente, sua idéia era a redução de todos os dispositivos como tornos, armazenadores de informação (*"...the Encyclopedia Brittanica on the head of pin?"*[29]), motores, computadores, etc.

Esta idéia é a seguida, por exemplo, pela indústria de semicondutores para a produção e o melhoramento de processadores, memórias, discos-rígidos, etc, modernos. Nestes, o aumento de poder de processamento e volume de armazenamento é alcançado (basicamente) pela redução dos dispositivos. O processo de inovação dos últimos 50 anos pode ser resumido pela lei de Moore[30], que "prevê" (depois de uma correção no período de duplicação, como o próprio autor assume[30]) a duplicação do número de transistores em um processador a cada dois anos. Esta foi seguida entre 1971 (processador 4004 da Intel com 2300 transistores) à 2008 (processador Quad-Core Itanium Tukwila da Intel com 2,000,000,000 transistores).

Na direção de miniaturização nanofios são objetos adequados. A possibilidade da síntese de objetos com 5 nm de diâmetro e 100 nm de comprimento permite a redução drástica de dispositivos. Por exemplo, nos últimos dez anos nanofios foram utilizados para a produção de sensores[31], células solares[32], transistores[33] e memórias[34,35]. Recentemente (2011), um processador com 496 nós de nanofios casca-caroço (*core-shell*) de Si/Ge foi confeccionado pelo grupo de Charles Lieber[36]. Este processador tem densidade de dispositivos comparável à tecnologia de 32 nm da Intel, porém tem 10^7 vezes menos transistores. Estes avanços, podem ser vistos como avanços incrementais, já que representam a recriação de funções existentes em objetos diferentes e menores. Entretanto, mesmo estas dependem de mudanças drásticas dos processos de fabricação. Por exemplo, o crescimento de nanofios é processo *bottom-up* (de baixo para cima), que em si, já difere das técnica convencionais de litografia *top-down* (de cima para baixo).

Estes desenvolvimentos são importantes para o aprimoramento das tecnologias atuais e pode fomentar a produção de novos dispositivos. Apesar disso, eles apresentam melhoramentos incrementais de concepções já existentes. Contudo, como discutido por Thomas Kuhn[37], o progresso da ciência é guiado por grandes transições (como o desenvolvimento dos transistores iniciais) e não somente por incrementos seqüenciais (como sua redução incremental).

I.4 Física em (quase) uma dimensão

É conhecido que a redução de dimensões e de tamanho em materiais podem levar a novos fenômenos físicos interessantes. Estes efeitos de tamanho e dimensionalidade têm origem tanto no confinamento espacial de portadores de carga, éxcitons, plasmons, fótons, etc, abaixo do seus comprimentos típicos (comprimento de Fermi, raio de Bohr, comprimento de onda, etc), sendo,

então, efeitos puramente quânticos, quanto no aumento da razão superfície/volume, o que resulta no aumento significativo de fenômenos de superfície.

Sobre a redução de dimensões podemos citar, como exemplos, experimentos de quantização da condutividade em uma dimensão[38,39], o efeito Hall quântico em gases bidimensionais[40,41], a formação de "átomos artificiais" em zero dimensões (pontos quânticos, *quantum dots*)[42] e a emissão de poços quânticos em duas dimensões[43,44]. Considerando os efeitos de redução de tamanho temos como exemplo a mudança de absorção de pontos quânticos[42] e nanopartículas metálicas[45,46], mudanças de *gap* em nanopartículas de Si[47], mudanças do comprimento de emissão em nanofios de InP[48] e de poços quânticos[49], diminuição da temperatura de liquefação de metais[50] e alterações de propriedades mecânicas em pilares de Ni[51]. Finalmente, sobre efeitos do aumento da razão superfície/volume podemos citar a luminescência visível de Si poroso[52], mudanças drásticas nas características de absorção de metais nanométricos[45,46], melhoria de propriedades catalítica de metais[53], entre muitos outros.

Em particular, em nanofios semicondutores, diversos efeitos interessantes já foram demonstrados, como alterações das propriedades de luminescência[48], aumento expressivo do fator giromagnético[54], emissão de fótons únicos[9], politipismo estrutural wurtzita/blenda de zinco[55,56] e dependência com o diâmetro da magneto-resistência[57]. Assim, nanofios quase unidimensionais são uma plataforma importante para a compreensão da física em baixas dimensões.

Além disso, devido à grande área superficial disponível (aumento da razão superfície/volume) para a relaxação estrutural, nanofios representam geometrias ideais para a formação de heteroestruturas entre materiais com grande descasamento de parâmetro de rede sem defeitos estruturais[24,25,58,59,60]. Isto representa um avanço importante em diversas áreas, já que junções entre materiais têm grande interesse, enquanto que defeitos estruturais, em geral, são detrimentais ao funcionamento de dispositivos.

Assim, nanofios apresentam geometrias que têm permitido diversos avanços, que podem ser vistos como possíveis candidatos para grandes transições e desenvolvimento de novas tecnologias.

I.5 Por que entender a homogeneidade química e a qualidade de interfaces?

Como descrevemos nas duas últimas Seções, nanofios podem levar a desenvolvimentos tanto em ciência fundamental quanto no aprimoramento de dispositivos. Em ambos os casos, as propriedades químicas e estruturais são essenciais para o controle e melhoramento de propriedades eletrônicas e ópticas de nanofios. Por exemplo, é conhecido que mudanças da concentração química em camadas de $In_xGa_{x-1}P$ em poços quânticos de InGaP/GaAs podem induzir degradações significativas da eficiência de emissão de luz[61].

Assim, a homogeneidade química de nanofios é essencial para o uso eficaz destes objetos. Este é um dos problemas que buscamos compreender em nossos trabalhos (Capítulos II e IV). Em especial, um dos nossos objetivos foi a caracterização da homogeneidade da composição química radial em nanofios de ligas ternárias (Capítulo IV). Isto envolveu o desenvolvimento de métodos para a produção de seções transversais de nanofios e de técnicas de microscopia eletrônica de caracterização para a detecção de pequenas mudanças químicas (Capítulo IV).

Além da homogeneidade química, a qualidade de interfaces é fundamental ao bom funcionamento de dispositivos. Por exemplo, a qualidade da interface em poços quânticos determina as suas propriedades de emissão[62]. Por este motivo, a capacidade de crescimento de interfaces abruptas entre materiais (pequenas larguras) é importante. A qualidade final de interfaces depende de vários fatores, como a capacidade de átomos nesta região difundirem de um material ao outro. Isto abre uma pergunta sobre a estabilidade de um interface perfeitamente abrupta, sendo que configurações com interfaces difusas podem ser energeticamente favoráveis. Então, uma pergunta fundamental é quão abrupta pode ser uma interface e como podemos quantificar esta grandeza em dimensões nanométricas. Este foi um segundo problema que discutimos em nossos trabalhos. Neste sentido, foi necessário a aplicação de técnicas de microscopia analíticas (Capítulo III) à análise de interfaces (Capítulo IV) em nanofios semicondutores. Em particular, buscamos quantificar a largura de interface considerando os limites das técnicas utilizadas.

I.6 Defeitos em nanofios semicondutores

Defeitos em materiais cristalinos influenciam diretamente suas propriedade eletrônicas e ópticas[63,64,65], sendo que, em geral, a grandeza importante é a densidade de defeitos no material. Como em nanofios o volume de material é extremamente reduzido, a presença de um único defeito pode alterar drasticamente o seu comportamento.

Atualmente diversos grupos tem buscado compreender o efeito de defeitos em nanofios. Por exemplo, já foram estudados a influência de discordâncias em nanofios de Au[66], a geração de discordâncias em nanofios casca-caroço[67] e mudanças da dinâmica de defeitos (*twins*) em nanofios de Ag em diferentes temperaturas[68]. Em particular para nanofios semicondutores, um problema que tem atraído a atenção da comunidade científica é o controle da densidade de defeitos (*twins*, falhas de empilhamento, transições blenda de zinco/wurtzita)[27,55,56]. Neste caso, o controle sobre a formação de defeitos pode levar à síntese de materiais com diferentes propriedades (livres de defeitos ou com densidade uniforme).

Neste sentido, a compreensão detalhada do comportamento de um nanofio contendo defeitos individuais pode levar à descoberta de novas estruturas que possuam comportamentos inesperados. Em particular, devido a grande área superficial disponível à relaxação estrutural, a presença de defeitos cristalinos pode induzir alterações morfológicas drásticas, levando assim a

criação de novas geometrias. A proximidade da superfície (aproximadamente uma centena de átomos) ao núcleo do defeito (região onde a deformação é expressiva) pode resultar em interações complexas entre o campo de deformação e a superfície, levando processos de relaxação não esperados. Com isso, a compreensão dos efeitos estruturais de defeitos estendidos em nanofios semicondutores é de suma importância. Em nossos trabalhos, estudamos as alterações estruturais e morfológicos em nanofios de InP contendo discordâncias em parafuso individuais (Capítulo V), através de um conjunto de técnicas de microscopia eletrônica. É interessante notar que estes defeitos observados foram os propostos na década de 50 como mediadores para o crescimento de *whiskers*.

I.7 Conclusão

As contribuições principais descritas nesta tese podem ser em três tópicos: 1) caracterização química detalhada de nanoestruturas semicondutoras através de técnicas de microanálise; 2) compreensão do mecanismo de crescimento de nanofios semicondutores; e 3) estudo de deformações em nanofios contendo defeitos estruturais.

A análise da composição química de nanoestruturas possuí limitações dependendo do material e da técnica empregada, o que discutimos em nosso trabalho. Consideramos os limites de diferentes técnicas espectroscópicas em nanofios de semicondutores III-V. Em particular, analisamos os limites impostos pelo dano por exposição ao feixe de elétrons a análises de espectroscopia de raios-X. Neste sentido, nossas principais contribuições foram a proposta do uso do deslocamento químico de plasmons para microanálise nestes materiais (o que leva a redução da dose necessária de duas ordens de magnitude) e a implementação de um método quantitativo de medida em interfaces com larguras nanométricas.

Sobre o crescimento de nanofios, nossa contribuição principal foi a determinação de uma rota de incorporação de átomos do grupo V em materiais crescidos pelo método Vapor-Liquído-Sólido. Isto foi conseguido através da análise da composição química de heteroestruturas InP/InAs/InP em nanofios catalisados por nanopartículas de Au.

Finalmente, desenvolvemos atividades de medidas quantitativas de distorções estruturais em nano-sistemas. Em particular, determinamos as deformações em nanofios semicondutores contendo uma discordância em parafuso. Este tipo de defeito, induz uma rotação no material, conhecida como Torção de Eshelby. Para caracterizar este sistema utilizamos técnicas avançadas de imagem e difração, em particular, difração de elétrons resolvida espacialmente (informação estrutural com resolução da ordem de 1 nm). Nossa principal contribuição foi, além da medida da taxa de torção do cristal, a proposta e aplicação de uma metodologia quantitativa para a determinação da geometria (vetor de Burgers) da discordância. Com isso, fomos capazes de comparar as previsões do modelo de Eshelby com nossas observações e demonstrar que as torções medidas são muito maiores que as previstas pelo modelo.

Em suma, nossos trabalhos foram fundamentalmente voltados à compreensão do crescimento de nanofios, da distribuição de composição química e das peculiaridades estruturais de nanofios de semicondutores III-V utilizando ou desenvolvendo, quando necessário, técnicas avançadas de microscopia eletrônica.

I.8 Referências

[I.1] Iijima S, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56 (1991).

[I.2] Kroto H, Space, starts, C-60 and soot, *Science*, **242**, 1139 (1988).

[I.3] Buhiyan A G, Hashimoto A e Yamamoto A, Indium nitride (InN): a review on growth, characterization and properties, *J. App. Phys.*, **94**, 2779 (2003).

[I.4] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Vandau F N, Petroff F, Eitenne P, Creuzet G, Friederich A e Chazelas J, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).

[I.5] Kimoto K, Kamiya Y, Nonoyama M e Uyeda R, An electron microscope study on fine metal particles prepared by evaporation in argon gas at low pressure, *Jap. J. App. Phys.*, **2**, 702 (1963).

[I.6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieve I V, Dubonos S V e Firsov A A, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme, *Nature*, **438**, 197 (2005).

[I.7] Yanson A L, Bollinger G R, van den Brom H E, Agrait N e van Ruitenbeek J M, Formation and manipulation of metallic wire of single gold atoms, *Nature*, **395**, 783 (1998).

[I.8] Thelander C, Martensson T, Björk M T, Ghlsson B J, Larsson M W, Wallenberg L R e Samuelson L, Single-electron transistors in heterostructure nanowires, *App. Phys. Lett.*, **83**, 2052 (2003).

[I.9] Babinec T M, Hausmann B J M, Khan M, Zhang Y, Maze J R, Hemmer P R e Loncar M, A diamond nanowire single-photon source, *Nat. Nanotech.*, **5**, 195 (2010).

[I.10] Merz K M, Silicon carbide – A high temperature semiconductor (Nova Iorque, Pergamon Press, 1960).

[I.11] Edwards P L e Happel Jr. R J, Berilium oxide whiskers and platelets, *J. App. Phys.*, **33**, 943 (1962).

[I.12] Wagner R S e Ellis W C, Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth, *App. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).

[I.13] Berman I e Ryan C E, The growth of silicon carbide needles by vapor-liquid-solid method, *J. Cryst. Growth*, **9**, 314 (1971).

[I.14] Givargizov, Fundamental aspects of VLS growth, *J. Cryst. Growth*, **31**, 20 (1975).

[I.15] Eshelby J. D., Screw dislocations in thin rods, *J. App. Phys.* **24,** 176-179 (1953).

[I.16] Frank F. C., Capillary Equilibria of Dislocated Crystals, *Acta Cryst.*, **4** 497-501 (1951).

[I.17] Johnson Jr. R T e Dragsdorf R D, Detection of axial screw dislocation in $BaTiO_3$ whiskers using K_α X-radiation, *J. App. Phys.*, **39**, 6118 (1968).

[I.18] Kroupa F, The formation of a whisker with a screw dislocation, *Czechoslovak J. Phys.*, **8**, 740 (1958).

[I.19] Sears G. W, Twist in lithium fluoride whiskers, J. Chem. Phys., 31, 53-54 (1959) .

[I.20] Sears G. W., DeVries R. C. and Huffine C., J. Chem. Phys., 34, 2142-2143 (1960).

[I.21] Bierman M. J., Lau Y. K. A., Kvit A. V., Schmmit A. L. and Jin Song, Dislocation-driven nanowire growth and Eshelby twist, Science, 320, 1060-1063 (2008).

[I.22] Zhu J., Peng H., Marshall A. F., Barnett D. M., Nix W. D. e Cui Y., Formation of chiral branched nanowires by the Eshelby twist, Nature Nanotech., 3, 477-481 (2008).

[I.23] Tizei L H G, Crave A J, Zagonel L F, Tencé M, Stéphan O, Chiaramonte T, Cotta M A, Ugarte D, Enhanced Eshelby twist on thin III-V semiconductor nanowires and precise measurement of local crystal rotation, submetido, *Nano Lett.*, (2011).

[I.24] Tizei L H G, Chiaramonte T, Ugarte D e Cotta M A, III-V semiconductor nanowire growth: does arsenic diffuse through the metal nanoparticle catalyst?, *Nanotechnology*, **20**, 275604 (2009).

[I.25] Tizei L H G, Chiaramonte T, Cotta M A, Ugarte D, Characterization of interface abruptness and material properties in catalytically grown III-V nanowires: exploiting Plasmon chemical shift, *Nanotechnology*, **21**, 295701 (2010).

[I.26] Gadret E G, Dias G O, Dacal L C O, de Lima Jr. M M, Ruffo C V R S, Iikawa F, Brasil M J S P, Chiaramonte T, Cotta M A, Tizei L H G, Ugarte D, Cantarero A, Valence-band splitting energies in wurtzite InP nanowires: photoluminescence spectroscopy and *ab initio* calculations, *Phys. Rev. B*, **82**, 125327 (2010).

[I.27] Chiaramonte T, Tizei L H G, Ugarte D, Cotta M A, Kinetics effects in InP nanowire growth and stacking fault fomartion: the role of interface roughnening, em revisão, *Nano Lett.* (2011).

[I.28] Morales A M e Lieber C M, A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires, *Science*, **279**, 208 (1998).

[I.29] Feynman R P, The pleasure of finding things out, (Londres, Penguin Books, 1999).

[I.30] Moore G, Excerpts from a conversation with Gordon Moore: Moore's Law, entrevista Intel 2005.

[I.31] Zheng G, Patolsky F, Cui Y, Wang W U e Lieber C M, Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays, *Nat. Biotech.*, **23**, 1294 (2005).

[I.32] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R e Yang P, Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat. Mat.*, **4**, 455 (2005).

[I.33] Cui Y e Lieber C M, Devices assembled using silicon nanowire building blocks, *Science*, **291**, 851 (2001).

[I.34] Parkin S S P, Hayashi M e Thomas L, Magnetic domain-wall racetrack memory, *Science*, **320**, 190 (2008).

[I.35] Lu W e Lieber C M, Nanoeletronics from the bottom up, *Nat. Mat.*, **6**, 841 (2007).

[I.36] Yan H, Choe H S, Nam S, Hu Y, Das S, Klemic J F, Ellebogen J C e Lieber C M, Programmable nanowire circuits for nanoprocessors, *Nature*, **470**, 240 (2011).

[I.37] Kuhn T, The structure of scientific revolutions, Primeira edição (Chicago, Chigado University Press, 1962).

[I.38] Wees B J, van Houten H, Beenakker C W J, Williamson J G, Kouwenhoven L P, van der Marel D e Foxon C T, Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 848 (1988).

[I.39] Rodrigues V, Fuhrer T e Ugarte D, Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4124 (2000).

[I.40] von Klitzing K , Dorda G e Pepper M, New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance, *Phys. Rev. Lett*, **45**, 494 (1980).

[I.41] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P e Geim A K, Room-temperature quantum hall effect in graphene, *Science*, **315**, 1379 (2007).

[I.42] Alivisatos A P, Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots, *Science*, **271**, 933 (1996).

[I.43] Brunner K, Bockelmann U, Abstreiter G, Walther M, Böhm G, Tränkle G e Weimann G, Photoluminescence from a single GaAs/AlGaAs quantum dot, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3216 (1992).

[I.44] Hegarty J, Golder L e Sturge M D, Localized and delocalized two-dimensional excitons in GaAs-AlGaAs multiple-quantum-well structures, *Phys. Rev. B*, **30**, 7346 (1984).

[I.45] Link S e El-Sayed M A, Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).

[I.46] Jensen T R, Malinsky M D, Haynes C L e Van Duyne R P, Nanosphere lithography: tunable localized plasmon resonance spectra of silver nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10549 (2000) .

[I.47] Mitome M, Yamazaki Y, Takagi H e Nakagiri T, Size dependence of plasmon energy in Si clusters, *J. App. Phys.*, **72**, 812 (1992).

[I.48] Gudiksen M S, Wang J e Lieber C M, Size-dependent photoluminescence from single Indium Phosphide nanowires, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4036 (2002).

[I.49] Singh J, Bajaj K K e Chaudhuri S, Theory of photoluminescence line shape due to interfacial quality in quantum well structures, *App. Phys. Lett.*, **44**, 805 (1984).

[I.50] Buffat Ph e Borel J-P, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A*, **13**, 2287 (1976).

[I.51] Shan Z W, Mishra R K, Syed Asif S A, Warren O L e Minor A M, Mechanical annealing and source-limied deformation in submicrometre-diameter Ni crystals, *Nat. Mat.*, **7**, 115 (2008).

[I.52] Cullis A G, Canham L T e Calcott P D J, The structural and luminescence properties of porous silicon, *J. App. Phys.*, **82**, 909 (1997).

[I.53] Bell A T, The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis, *Science*, **299**, 1688 (2003).

[I.54] Nilsson H A, Caroff P, Thelander C, Larsson M, Wagner J B, Wernersson L-E, Samuelson L e Xu H Q, Giant, level-dependent g factor in InSb nanowire quantum dots, *Nano Lett.*, **9**, 3151 (2009).

[I.55] Carroff P, Bolinsson J e Johansson J, Crystal phases in III-V nanowires : from random toward engineered polytypism, *IEEE J. Quant. Electr.*, **99**, 18 (2010).

[I.56] Caroff P, Dick K A, Johnsson J, Messing M E, Deppert K e Samuelson L, Controlled polytypic and twin-plane in III-V nanowires, *Nat. Nanotech.*, **4**, 50 (2009).

[I.57] Zhang Z B, Sun W Z, Dresselhaus M S, Ying J Y e Heremans J, Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays, *Phys. Rev. B*, **61**, 4850 (2000).

[I.58] Dick K A, Kodambaka S, Reuter M C, Deppert K, Samuelson L, Seifert W, Wallenberg L R, Ross F M, The morphology of axial and branched nanowire heterostructure, *Nano Lett.*, **7**, 1817 (2007).

[I.59] Larsson M W, Wagner J B, Wallin M, Hakansson P, Fröberg L E, Samuelson L, Wallenberg L R, Strain mapping in free-standing heterostructured wurtzite InAs/InP nanowires, *Nanotechnology*, **18**, 015504 (2007).

[I.60] Wen C-Y, Reuter M C, Bruleu J, Tersoff J, Kodambaka S, Stach E A, Ross F M, Formation of compositionally abrupt axial heterojuntctions in silicon-germanium nanowires, *Science*, **326**, 1247 (2009)

[I.61] Bettini J, Crescimento de InGaP sobre GaAs por epitaxia de feixe química, Tese de doutorado, orientador: M M G CarvalhoIFGW-UNICAMP (2003).

[I.62] Tizei L H G, Bettini J, Carvalho M M G e Ugarte D, Heterostructure interface roughness characterization by chemical mapping: Application to InGaP/GaAs quantum wells, *J. App. Phys.*, **104**, 074311 (2008).

[I.63] Wolfword D J, Bernholc J e Haller E E, Impurities, defects and diffusion in semiconductors, Primeira edição (Londres, Materials Research Society, 1990).

[I.64] Willardson R K e Beer A C, Semiconductors and semimetals, Vol. 4: Physics of III-V compounds, (Londres, Academic Press, 1968).

[I.65] Stoneham A M, Theory of defects in solids: electronic structure of defects in insulators and semiconductors, Segunda edição (Oxford, Clarendon Press, 2001).

[I.66] Gall K, Diao J K e Dunn M L, The strength of gold nanowires, *Nano Lett.*, **4**, 2431 (2004).

[I.67] Gutkin M Y, Ovid'ko I A e Sheinerman A G, Misfit dislocations in composites with nanowires, *J. Phys. Cond. Mat.*, **15**, 3554 (2003).

[I.68] Lagos M J, Sato F, Galvao D S e Ugarte D, Mechanicam deformatio of nanoscale metal rods: when size and shape matter, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 055501 (2011).

II. Crescimento de nanofios de semicondutores III-V

II.1 Introdução

Neste Capítulo descreveremos o processo de crescimento de nanofios de semicondutores III-V (contendo In, Ga, As, P). Em nossos trabalhos, estudamos nanofios dos seguintes materiais: InP, InAs, InAsP e InGaP. Na Seção II.2, explicaremos brevemente os fundamentos da técnica de Epitaxia de Feixe Químico (CBE, *Chemical Beam Epitaxy*). Na Seção II.3 descreveremos o mecanismo VLS (*Vapor-Liquid-Solid*, Vapor-Líquido-Sólido) para o crescimento catalisado de nanofios de semicondutores IV (Si e Ge). Este mecanismo foi aplicado para o crescimento dos nanofios estudados nesta tese. Na Seção II.4, analisaremos o crescimento de nanofios de semicondutores III-V, que envolve a incorporação de duas espécies químicas em paralelo. Na Seção II.5, discutiremos o processo de formação de novas camadas no crescimento e uma rota alternativa de incorporação de In em nanofios de InP. As implicações da existência de duas rotas de incorporação ao crescimento de interfaces e à homogeneidade de ligas ternárias será discutido na Seção II.6. Na Seção II.7, descreveremos a influência da presença de discordâncias individuais em parafuso no crescimento de nanofios de semicondutores III-V. O crescimento radial dos nanofios será discutido brevemente na Seção II.8. Finalmente, na Seção II.9 descreveremos os parâmetros usados para o crescimentos dos nanofios descritos nesta tese.

II.2 Crescimento por CBE

Atualmente, existem diversas técnicas de crescimento de cristais por métodos de deposição, como MBE (*Molecular Beam Epitaxy*, Epitaxia de Feixe Molecular), MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Deposição por Vapor Químico de Organometálico), entre outras. Todos os nanofios analisados nesta tese foram crescidos por CBE[1] no equipamento

localizado no Departamento de Física Aplicada (DFA) do Instituto de Física (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em colaboração com a Prof. Mônica Cotta. A idéia fundamental de todas as técnicas de epitaxia é obter o crescimento de materiais com relação de orientação com o substrato. Por exemplo, busca-se o crescimento de poços quânticos de InGaP/GaAs/InGaP na direção [001] sobre um substrato de GaAs [001][2], com cristais com poucos defeitos e interfaces de alta qualidade, como mostrado na Figura II.1.

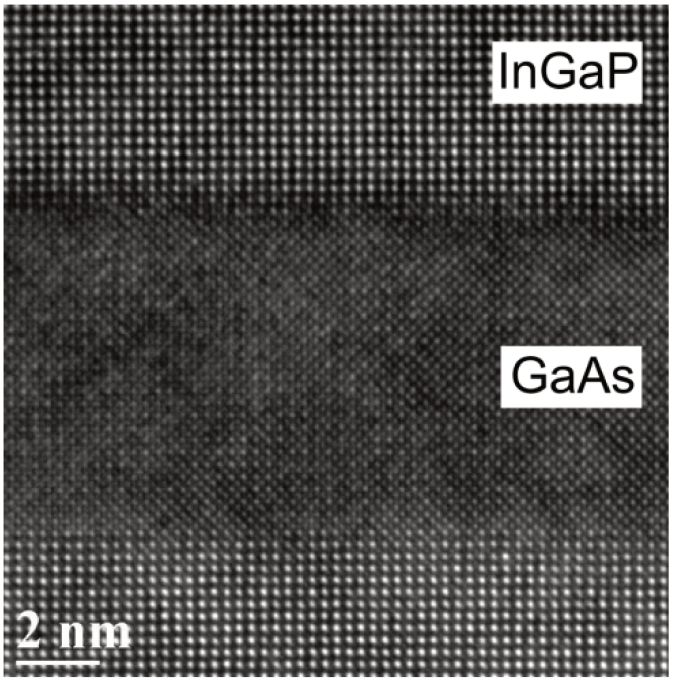

Figura II.1: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de um poço quântico de InGaP/GaAs/InGaP crescido sobre GaAs [001] por CBE.

CBE tem como base fundamental a exposição de substratos aquecidos a feixes atômicos oriundos de fontes gasosas ou de vapor em uma câmara de vácuo a baixas pressões (10^{-8} Pa sob vácuo e 10^{-5} Pa durante crescimentos). Os precursores (compostos que contêm os elementos químicos do material a ser formado) padrões usados por nós para o crescimento de semicondutores III-V foram: Trimetil-Índio (TMI, vapor), Trietil-Gálio (TEG, vapor), Arsina (AsH_3, gás) e Fosfina (PH_3, gás).

O fluxo de gases precursores do grupo V é regulado por controladores de fluxo de massa com taxas entre 0.5 sccm (centímetros cúbico padrão por minuto) e 50 sccm. Devido a sua alta estabilidade estes gases precursores são craqueados em uma célula de alta temperatura (aproximadamente 1050 °C). Os elementos craqueados incidem sobre o cristal na forma de dímeros (As_2 e P_2) e são incorporados ao cristal (ou eventualmente a um nanofio). Os fluxos de

precursores do grupo III também são regulados por controladores. Entretanto, devido a baixa pressão dos vapores de precursores, gás H_2 é utilizado como gás portador (*carrier gas*) o que eleva a pressão até valores controláveis. Como a temperatura para a quebra das moléculas precursoras (300 °C) é menor do que as temperaturas típicas de crescimento (400 °C – 600 °C), os substratos são utilizados como craqueador.

Os elementos craqueados incidem sobre o substrato e são presos à superfície com uma certa probabilidade. Estes elementos difundem pela superfície (caminhos livres médios da ordem de micrômetros) e são incorporados a rede mantendo a estrutura cristalina (preferencialmente em degraus no cristal, onde o número de ligações livres é menor) do material ou a nanopartículas catalisadoras (como para o caso de crescimento de nanofios). Um esquema de uma câmara de CBE é mostrado na Figura II.2.

Entre as variáveis as quais controlamos durante os crescimentos temos: tipo, orientação e temperatura do substrato, pressões parciais de cada precursor, razão entre as pressões de precursores e tamanho das nanopartículas catalisadoras (além do seu método de síntese). Nas próximas duas Seções discutiremos o crescimento VLS de nanofios de semicondutores IV e III-V.

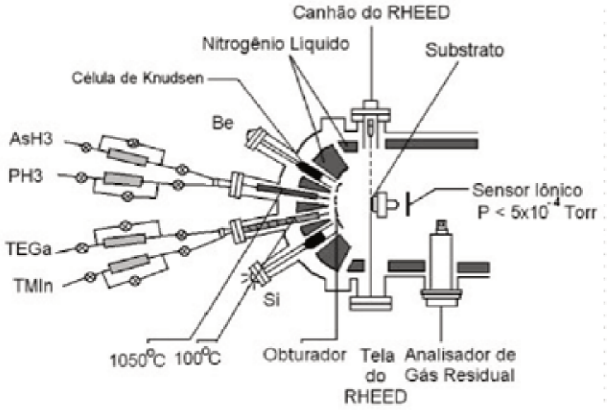

Figura II.2: Esquema de uma câmara de crescimento por CBE.

II.3 Crescimento de nanofios de semicondutores IV

O primeiro modelo para a compreensão do crescimento de pilares micrométricos (*whiskers*) de Si catalisado por ouro foi proposto por Wagner e Ellis[1] nos anos 60. Nestes crescimentos pequenas partículas de Au (0.1 μm à 200 μm) foram posicionadas sobre substratos de Si {111}. Estes substratos foram colocados em câmaras de crescimento (como uma câmara de CBE) e aquecidos à 950 °C, resultando na formação de pequenas gotas de ligas Au-Si. Moléculas de Tetracloreto de Silício ($SiCl_4$) foram introduzidas na câmara utilizando-se H_2 como gás portador (*carrier gas*). Após um certo período, a observação final foi a formação de pilares com

diâmetros entre 100 nm e 0.2 mm e comprimentos da ordem de micrometros (mais finos) ou da ordem de milímetros (mais grossos). O conjunto de observações apresentadas pelos autores[3] mostra que os pilares não possuem defeitos em seu interior, ou seja, o mecanismo de crescimento não pode ser mediado por discordâncias em parafuso, como previsto por Frank[4] (Seção II.7). Além disso, a presença de catalisadores metálicos é fundamental para a formação de pilares. Estas partículas se localizam no topo dos pilares durante todo o crescimento.

As três observações supracitadas levaram a formulação do mecanismo de crescimento VLS. Neste mecanismo o fluxo de átomos de Si (*vapor*, resultante da redução do $SiCl_4$) tem como sorvedouro preferencial a partícula de liga Si-Au, que pode atuar também como catalisadora da redução do $SiCl_4$. O Si entra na partícula *líquida* e é incorporado ao cristal *sólido* de Si na interface Si-Au(líquido)/Si(sólido). Este mecanismo de crescimento é representado no esquema da Figura II.3.

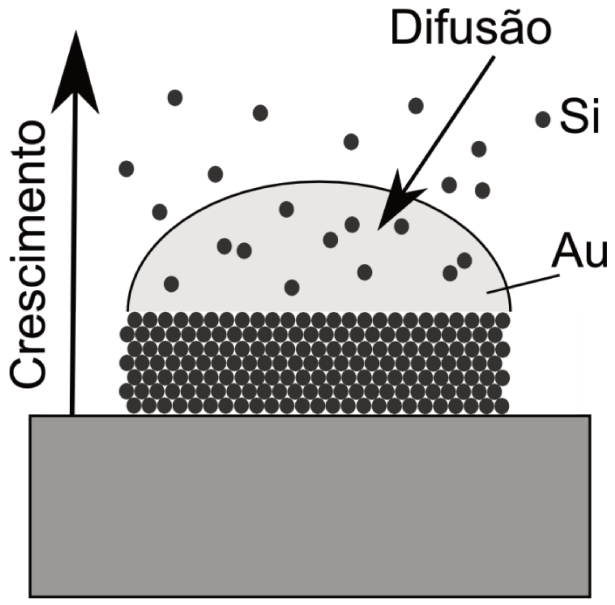

Figura II.3: Esquema do crescimento de um nanofio de Si. Átomos incidem sobre a nanopartícula de ouro e difundem através dela até a interface semicondutor/metal. Nesta interface os átomos são incorporados à fase sólida, resultando no crescimento vertical do nanofio.

Após a observação inicial, estes objetos quasi-unidimensionais foram pouco pesquisados pela comunidade científica. Entretanto, no começo dos anos 2000 o grupo de Charles Lieber publicou uma série de trabalhos demonstrando a aplicação destas estruturas semicondutoras em protótipos de dispositivos reais, como transistores[5]. Isto resultou no ressurgimento do interesse por estes materiais. Durante a última década, diversos grupos têm aplicado este mecanismo de crescimento usando diversas técnicas experimentais para a formação de nanofios de

semicondutores IV (à partir de nanopartículas metálicas). Estes experimentos confirmaram a validade do mecanismo proposto. Os diversos avanços mostraram como as condições experimentais determinam as propriedades e a qualidade dos nanofios obtidos[6,7].

II.4 Crescimento de nanofios de semicondutores III-V por VLS

Como descrito na Seção anterior, o processo de formação de nanofios de semicondutores IV é bem estabelecido, sendo aceito que os átomos que compõem o nanofio difundem através da nanopartícula catalisadora. Isto concorda diretamente com a proposta original de Wagner e Ellis[3].

Por outro lado, para semicondutores III-V (que contêm In, Ga, P e As) o processo de formação não é completamente compreendido. Ao contrário do que para semicondutores de materiais como Si e Ge, não existe grupos que realizam experimentos *in situ* que permitam medidas da composição química das nanopartículas catalisadoras.

Por este motivo, a composição das nanopartículas é inferida, em geral, com base em experimentos *ex situ*. Devemos enfatizar que existem evidências de que a composição é diferente daquela durante o crescimento (Si/Ge[8], InSe[9], GaAs[10]). Experimentos de EDS (*Energy Dispersed X-Ray Spectroscopy*, Espectroscopia de Raios-X Dispersados em Energia) mostram para diversos sistemas (InP[11], InAs[11], GaAs[10,12]) que as nanopartículas, após o crescimento e exposição à atmosfera, contêm somente átomos do grupo III (In e Ga). Desta forma, a ausência completa de átomos do grupo V levam diretamente à pergunta sobre qual é a rota de incorporação destes átomos. Existem dois cenários possíveis: 1) ou os átomos do grupo V difundem pela nanopartículas e não ficam armazenados nela após o crescimento ou 2) estes átomos são incorporados por uma outra rota, como a difusão pela interface nanofio/nanopartícula.

Experimentos de crescimento de heteroestruturas de InP/InAs em nanofios mostram que a concentração de In na nanopartícula é diferente durante o crescimento de InP e de InAs[11]. Isto mostra que o estado da nanopartícula muda dependendo de qual precursor do grupo V é fornecido para o crescimento. Então, o estudo detalhado de nanofios crescidos com trocas sucessivas do precursor do grupo V pode fornecer informações importantes sobre a rota de incorporação destes átomos, assim como sobre a possibilidade da formação de interfaces abruptas (levando-se em conta o tempo de troca do estado/composição do catalisador). Isto será discutido na Seção II.6 Especificamente, devemos compreender a rota de incorporação e a dinâmica de troca de precursores, já que isso determinará como interfaces serão crescidas (Figura II.4) Com base nesta hipótese, analisamos a estrutura e a composição química de nanofios contendo a heteroestrutura InP/InAs/InP, e suas nanopartículas, crescidos em duas temperaturas 420 °C e 450 °C (amostras A e B, respectivamente). Detalhes do crescimento são descritos na Seção II.9.

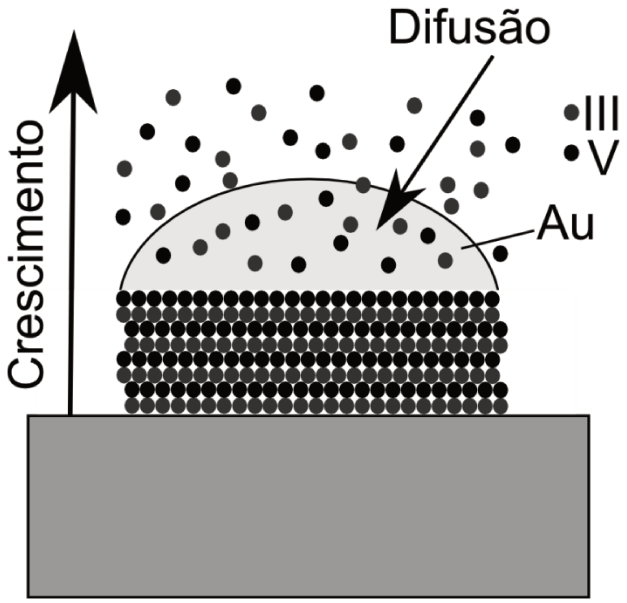

Figura II.4: Esquema do crescimento de um nanofio de semicondutor III-V. Os átomos de elementos destes dois grupos incidem sobre a nanopartícula de ouro e difundem através dela até a interface semicondutor/metal (esta rota para o grupo V é disputada). Nesta interface os átomos são incorporados à fase sólida, resultando no crescimento vertical do nanofio.

Na Figura II.5 mostramos imagens típicas de TEM (*Transmission Electron Microscopy*, Microscopia Eletrônica de Transmissão) das amostras A (a-b) e B (c-d). Os nanofios das duas amostras cresceram com a estrutura da wurtzita (hexagonal) com seu eixo principal ao longo da direção [0001] da estrutura. Os fios apresentam o formato de cones, com as pontas, contendo a nanopartícula catalisadora, mais finas (devido ao *tappering*). Além disso, falhas de empilhamento, típicas destes materiais, foram observadas ao longo de todos os nanofios (apontadas por setas brancas nas Figuras II.3e-f). Nas Figuras II.3e-f podemos observar também as interfaces InP/InAs (amostra A) e InAs/InP (amostras A e B), apontadas pelas setas pretas. Apesar do baixo contraste, nota-se que o segmento final de InP é drasticamente mais longo na amostra B.

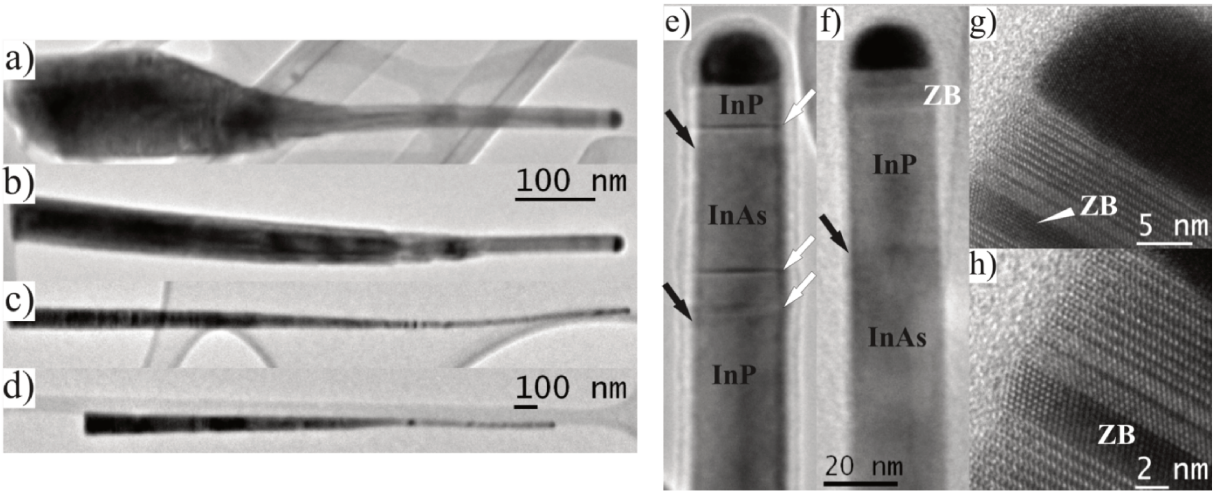

Figura II.5: a-b) e c-d) Imagens de TEM dos nanofios das amostras A e B, respectivamente. As duas amostras foram crescidas por um período idêntico, mostrando que a taxa de crescimento à 450 °C é maior que à 420 °C. e) e f) Imagens de maior magnificação mostrando a ponta dos nanofios de a) e c), respectivamente. As setas pretas apontam interfaces entre InP e InAs e as setas brancas apontam defeitos estruturais. A região marcada ZB corresponde ao segmento com a estrutura da blenda de zinco. g) e h) Imagens de resolução atômica da região onde há a mudança de wurtzita para blenda de zinco.

Isto pode ser visto com maior clareza na Tabela II.1, na qual as taxas de crescimento do InP e InAs nas duas amostras são apresentadas. Percebemos que a taxa de crescimento é sempre maior para crescimentos à 450 °C. Uma outra diferença estrutural importante entre as duas amostras é a presença de uma mudança da estrutura cristalina de wurtzita para blenda de zinco próxima a interface semicondutor/metal nos nanofios da amostra B. Uma destas mudanças, que possuem alguns nanômetros de comprimento, pode ser vista em detalhe nas imagens apresentadas nas Figuras II.5g-h (indicada por uma seta branca em g). Nas regiões onde estas mudanças ocorrem podem ser observados também defeitos estruturais como *twins* ou falhas de empilhamento (Figura II.5h). Evidentemente, estas observações podem estar relacionadas com o processo de resfriamento da amostra, uma vez que ocorrem no final do último segmento crescido.

Os resultados sobre estas amostras e a discussão sobre a rota de incorporação do grupo V em nanofios semicondutores serão apresentados no Capítulo IV. Em particular associaremos as mudanças estruturais citadas a variações químicas no material (InP) oriundas do armazenamento de As na nanopartícula catalisadora.

	420 °C (A)		450 °C (B)	
	InAs	InP	InAs	InP
Comprimento Médio (nm)	55 ± 3	25 ± 3	141 ± 4	37 ± 3
Taxa de crescimento (nm s^{-1})	0.46 ± 0.01	1.7 ± 0.4	1.18 ± 0.04	2.6 ± 0.6

Tabela II.1: Comprimentos médios e taxas de crescimento do InAs e do InP (segmento final) nas duas amostras. Note que a taxa de crescimento cresce em função da temperatura para os dois materiais.

II.5 Nucleação de camadas e rota de incorporação alternativa de In em nanofios de InP

Nas duas Seções anteriores descrevemos um modelo para a incorporação (VLS) de átomos em nanofios semicondutores. Entretanto, nada foi dito sobre o processo de formação de novas camadas atômicas. Atualmente, o modelo aceito descreve que o crescimento de nanofios acontece "camada a camada" a partir da formação de núcleos (que servem como pontos preferenciais para o acúmulo de material), como para o caso de crescimento bidimensional de semicondutores[4]. Ou seja, o material que difunde através da nanopartícula é solidificado em um ou mais núcleos. Estes fornecem sítios preferenciais para a deposição de novos átomos, devido à presença de degraus (cantos dos núcleos). O preenchimento de cada camada gerada por estes núcleos é alimentado pela nanopartícula catalisadora, que funciona como um reservatório de átomos.

Resultados recentes sobre o crescimento de nanofios de Si/Ge[7] e de InP[17] mostram que, de fato, este é o mecanismo de criação de novas camadas. Porém, existe uma diferença crucial entre a formação de núcleos em filmes bidimensionais e em nanofios. No primeiro caso, diversos núcleos aparecem sobre o cristal, que crescem em conjunto até que uma nova camada é completa. Ou seja, a presença de um núcleo não inibe a formação de um segundo. Por outro lado, para crescimento de nanofios semicondutores, foi demonstrado que o crescimento acontece, em geral, "camada a camada", sendo que em cada instante do crescimento existe no máximo um núcleo na interface semicondutor/metal[6].

Entretanto, experimentos em nanofios de InP[17] mostram que a nucleação de mais do que uma camada pode ocorrer, levando à mudanças no ângulo de contato da nanopartícula líquida com o nanofio. Este resultado, em paralelo com medidas das taxas de crescimento axiais e da concentração de In na nanopartícula catalisadora, indica que uma rota alternativa de incorporação de In deve existir. Esta inclusão de átomos acontece pela da difusão ao longo da interface

metal/semicondutor através da linha de três fases (*triple phase line*, TPL), onde há a formação dos núcleos, como mostrado na Figura II.6.

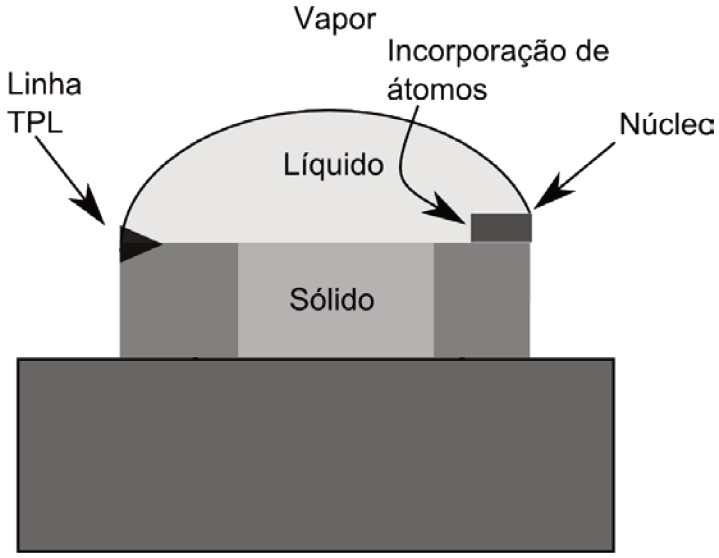

Figura II.6: Diagrama de um nanofio mostrando onde os núcleos que dão origem a cada camada são formados e a TPL (triângulo preto). Uma possível rota alternativa de incorporação de Índio é através difusão pela interface circular definida pela linha TPL.

II.6 Influência da rota de incorporação de átomos na homogeneidade química e na largura de interfaces em nanofios

É evidente que o mecanismo de incorporação de átomos influencia diretamente a qualidade de um material crescido por técnicas de epitaxia. Por exemplo, é conhecido que a introdução de um fino filme (2-3 monocamadas) de GaP em interfaces de InGaP/GaAs resulta em interfaces mais abruptas com melhores propriedades ópticas devido a difusão de As quando GaAs é crescido sobre InGaP[18].

Para nanofios de semicondutores III-V existem duas rotas conhecidas para a incorporação de átomos à estrutura: difusão através 1) da nanopartícula catalisadora e 2) da interface metal/semicondutor (linha TPL). Esta observação, somada a possíveis efeitos de superfície na inclusão preferencial de diferentes espécies atômicas, levanta perguntas sobre o resultado final do crescimento catalítico, principalmente no que diz respeito ao crescimento de ligas.

Em primeiro lugar, é natural esperarmos que a razão entre as energias de incorporação de diferentes átomos (In e Ga, por exemplo) próximo à superfície e ao centro dos nanofios sejam diferentes. Este fato isolado, resultaria na incorporação preferencial de um espécie na superfície e em uma variação radial da composição química. Além disso, a velocidade de incorporação de

cada espécie pode ser diferente, dependendo da rota de introdução. Assim, a existência de dois caminhos para o crescimento de material pode, também, induzir variações radiais em nanofios de ligas de semicondutores (como InAsP ou InGaP), como visto esquematicamente na Figura II.6. Isto é, se In for preferencialmente incorporado pela linha TPL, haverá um gradiente da razão In/Ga ao longo do raio da nanoestrutura formada. Está foi uma das questões principais que buscamos explorar durante nosso trabalho, procurando formas de detectar a existência destas variações. Isto nos levou a analisar os limites de detecção de cada técnica de nano análise.

O crescimento catalítico mediado pela difusão de precursores pela nanopartícula metálica levanta outra pergunta importante, além da homogeneidade radial do material. A cada momento durante o crescimento a nanopartícula catalisadora se comporta como um reservatório de átomos. Dessa forma, quando o material em crescimento é trocado há um atraso entre a troca dos precursores na câmara e o esvaziamento do conteúdo da nanopartícula. Efetivamente, isto significa que, caso o esvaziamento seja lento, haverá um período durante o qual dois materiais (InAs e InP, por exemplo) serão crescidos em "paralelo" (uma liga, na verdade), resultando em um material intermediário. Este fato tem importante implicação para o crescimento de interfaces, que evidentemente envolve a alteração de materiais.

Assim, a compreensão da cinética de consumo do conteúdo armazenado é importante para o crescimento de interfaces de alta qualidade (abruptas). Isto abre uma outra pergunta importante, como ficará claro nos Capítulos III e IV, sobre como caracterizar interfaces. Isto é, dadas as técnicas de análise química com resolução nanométricas existentes (Capítulo III) e suas limitações, qual é o limite alcançável de precisão na medida de larguras de interfaces. Este é um problema grande em microscopia eletrônica de materiais porque envolve a análise sobre os limites de quantificação de diferentes técnicas, o estudo de materiais sob o efeito de feixes eletrônicos focalizados (o que resulta em dano por radiação) e a compreensão do resultado destes limites na precisão de medidas de larguras de interfaces.

No Capítulo IV apresentaremos em detalhes nossos esforços para responder estas perguntas.

II.7 Crescimento de nanofios de semicondutores III-V mediado por discordância em parafuso

O modelo crescimento de semicondutores em superfícies perfeitas é baseado na formação de núcleos (pequenas ilhas), que dão origem as camadas subseqüentes do material[4] (Figura II.7a), como discutido anteriormente. Entretanto, comparações entre as taxas de crescimento estimadas por modelos e experimentos realizados entre os anos 40 e 50 indicaram discrepâncias. Segundo a teoria de Frank[19] as taxas de crescimento só podem ser estimadas corretamente reconhecendo-se que as superfícies cristalinas não são perfeitas. Neste caso, os degraus criados por defeitos (Figura II.7b, mostra um possível defeito) permitiriam a formação de núcleos com menor custo

energético, aumentando a taxa de deposição para uma determinada condição experimental. A conclusão geral do modelo de Frank é que cristais contendo defeitos crescem mais rápido, já que a energia de adição de um átomo é menor do que em um cristal perfeito.

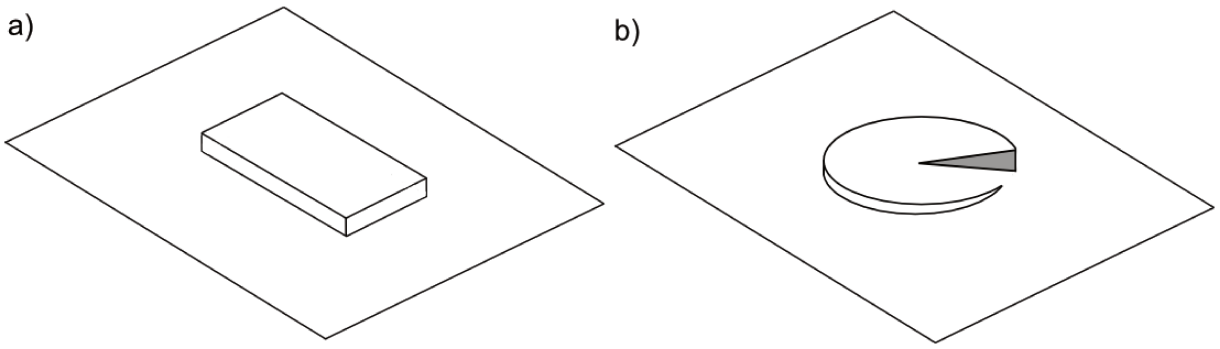

Figura II.7: Esquemas de um núcleo bidimensional em uma superfície perfeita (a) e um defeito tipo discordância em parafuso (b). Segundo a teoria de Frank[14] a taxa de crescimento esperada em uma superfície perfeita (como em a) é muito menor do que a observada experimentalmente. Entretanto, a presença de degraus em defeitos (como em b) aumenta a taxa de crescimento esperada, considerando que a energia de formação de um núcleo é menor.

A mesma idéia pode ser aplicada ao crescimento de nanofios. Na Seção II.5 discutimos como acontece a formação de novas camadas na interface semicondutor/metal. Analogamente ao modelo para superfícies de semicondutores, a presença de uma discordância em parafuso no interior de um nanofio deve diminuir a energia de formação de novas camadas do material na direção de crescimento (axial).

Em amostras de nanofios da liga ternária InGaP observamos o crescimento de dois grupos de nanofios; um com comprimento menor do que 2 µm e outro com comprimento maior que 4 µm (Figura II.8). Em geral, discrepâncias são observadas[18] em nossos crescimentos de nanofios, pois a distribuição espacial e os tamanhos das nanopartículas utilizadas (Capítulo II) não são uniformes. Entretanto, nestas amostras específicas, a densidade de fios longos, muito maiores do que a média é particularmente baixa, indicando que algum efeito, além dos supracitados, pode ter influenciado a taxa de crescimento.

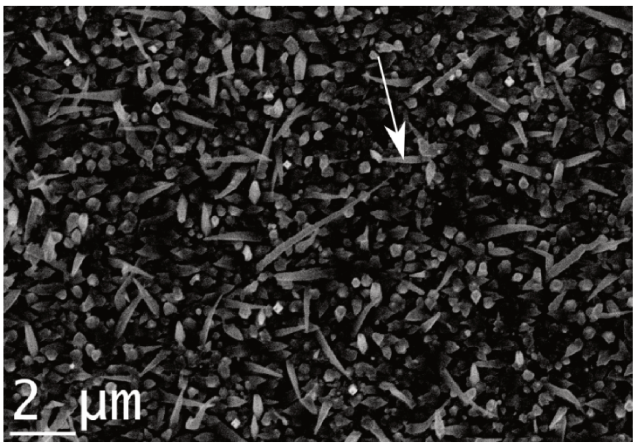

Figura II.8: Imagem de SEM mostrando um nanofio longo no centro da imagem e uma grande concentração de nanofios curtos.

Experimentos de TEM revelaram que os nanofios longos contêm uma discordância em parafuso em seu centro (Figura II.9b-c), enquanto que os curtos não (Figura II.9a). Estas observações concordam com a idéia do modelo proposto por Frank aplicada ao crescimento de nanofios. A idéia é equivalente a usada na explicação do crescimento preferencial em discordância em Epitaxia de Fase Líquida (*Liquid Phase Epitaxy*, LPE), na qual a presença de discordância em parafuso acelera o crescimento do material[20,21].

Recentemente, o crescimento de nanofios coloidais de ZnO foi explicado através de um modelo baseado no crescimento preferencial do material em discordâncias em parafuso presentes no substrato de GaN[22].

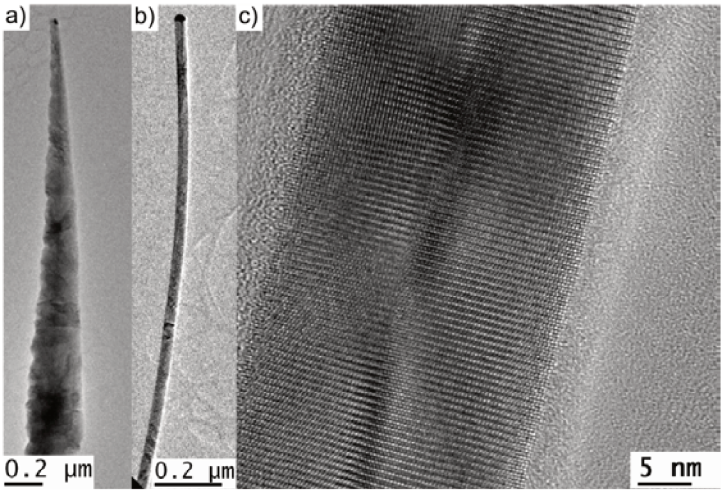

Figura II.9: a) Imagem de baixa magnificação de um nanofio curto, com formato cônico. b-c) Imagens de TEM de baixa e alta magnificação da região próxima a nanopartícula catalisadora de um nanofio longo, com forma de agulha. Experimentos de difração e imagens de alta resolução mostram que o nanofio de a) não possui um defeito enquanto que o de b-c) possui.

Uma análise completa das modificações estruturais e morfológicas dos nanofios devido à presença de discordâncias individuais e baseadas na teoria elástica será apresentada no Capítulo V. Neste caso o uso de técnicas avançadas e não rotineiras foi necessário.

II.8 Crescimento Radial

Na Seção II.2 descrevemos o crescimento epitaxial de semicondutores através de técnicas como CBE. Nestes processos novas camadas de material são depositadas sobre a superfície do cristal presente na câmara. Nas Seções II.3 e II.4 descrevemos o modelo VLS, no qual nanofios semicondutores são crescidos utilizando-se uma nanopartícula metálica.

Entretanto, é natural esperar que o fluxo de átomos precursores presentes na câmara de crescimento atinjam a superfície dos nanofios. Localmente, a superfície do nanofio é equivalente a superfície do cristal *bulk* (exceto no caso de possíveis relaxações da estrutura cristalina devido ao tamanho reduzido do material). Desta forma, a superfície do nanofio se comporta como um novo substrato para o crescimento do cristal.

O resultado deste processo é o crescimento radial do nanofio. Levando-se em conta o crescimento axial, sabemos que diferentes regiões do nanofio serão expostas ao fluxo de átomos por tempos diferentes. Considerando a taxa de crescimento do filme bidimensional constante, esperamos que regiões expostas por um período mais longo (as primeiras crescidas) possuam um raio maior que as regiões crescidas no final do processo. A combinação dos crescimentos axial e

radial culminam em nanofios com formatos de agulhas, com razão de aspecto dependente da relação entre as duas taxas de crescimento (Figura II.9). Esta análise concorda, em geral, com as observações experimentais.

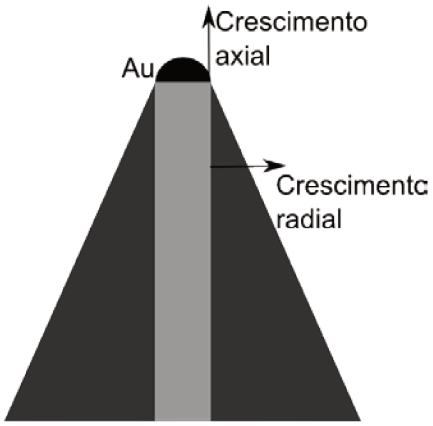

Figura II.9: Diagrama do efeito da combinação de crescimento axial (cinza claro) mediado pela nanopartícula de Au (preta) e crescimento radial (cinza escuro). O resultado é a formação de nanofios cônicos, com razão de aspecto dependente da razão entre as taxas de cada mecanismo de crescimento.

No Capítulo IV mostraremos como a combinação do crescimento bidimensional e do crescimento catalítico culmina na formação de nanofios casca-caroço (*core-shell*) quando há o crescimento de ligas ternárias InAsP e InGaP.

II.9 Parâmetros de crescimento utilizados nas amostras analisadas

Nesta seção descreveremos os parâmetros de crescimento usados nas amostras descritas nesta tese: temperatura de crescimento (T), atmosfera de aquecimento (vácuo ou pressão de arsina), fluxos de TMI(Trimetil Índio), TEG (Trietil Gálio), PH_3, e AsH_3, tempo de crescimento (t), atmosfera de resfriamento (vácuo, PH_3 ou AsH_3) e nanopartículas utilizadas. Os substratos utilizados em todos os casos foram GaAs monocristalinos orientados na direção [001] nominal.

II.9.1 Crescimentos de InP

CBE2482: nanofios InP

T = 420 °C aquecida com 25% de AsH_3

45 minutos de crescimento com TMI 20% e PH_3 30%

Resfriada com 17% de PH_3

Nanopartículas coloidais em água, tamanho médio 25 nm

CBE2652: nanofios InP

T = 420 °C aquecida com 25% de AsH_3

15 minutos de crescimento com TMI 60% e PH_3 30%

Resfriada com 17% de PH_3

Nanopartículas coloidais em água, tamanho médio 25 nm

CBE2653: nanofios InP

T = 420 °C aquecida com 25% de AsH_3

11,25 minutos de crescimento com TMI 80% e PH_3 30%

Resfriada com 17% de PH_3

Nanopartículas coloidais em água, tamanho médio 25 nm

II.9.2 Crescimentos de InP/InAs/InP

CBE2729: nanofios de InP/InAs/InP

T = 420 °C aquecida com 25% de AsH_3

15 minutos de crescimento com TMI 20% e PH_3 30%

2 minutos de crescimento com TMI 20% e AsH_3 8%

15 segundos de crescimento com TMI 20% e PH_3 30%

Resfriada em vácuo

Nanopartículas coloidais em água, tamanho médio 25 nm

CBE2751: nanofios de InP/InAs/InP

T = 450 °C aquecida com 25% de AsH_3

15 minutos de crescimento com TMI 20% e PH_3 30%

2 minutos de crescimento com TMI 20% e AsH_3 8%

15 segundos de crescimento com TMI 20% e PH_3 30%

Resfriada em vácuo

Nanopartículas coloidais em água, tamanho médio 25 nm

II.9.3 Crescimentos de InAsP

CBE2897: nanofios InAsP

T = 485 °C aquecida com 25% de AsH_3

45 minutos de crescimento com TMI 20 %, AsH_3 8 % e PH_3 30%

Resfriada com 17% de PH_3

Nanopartículas evaporadas termicamente em Ar, grande dispersão de tamanho

II.9.4 Crescimentos de InGaP

CBE2897: nanofios InGaP

T = 480 °C aquecida com 25% de AsH_3

45 minutos de crescimento com TMI 16%, TEG 18% e PH_3 30%

Resfriada com 17% de PH_3

Nanopartículas evaporadas termicamente em Ar, grande dispersão de tamanho

II.10 Referências

[II.1] Foord J S, Davies G J e Tsang W T (editors) Chemical beam epitaxy and related techniques (Wiley) (1997).

[II.2] Tizei L H G, Bettini J, Carvalho M M G e Ugarte D, Heterostructure interface roughness characterization by chemical mapping: Application to InGaP/GaAs quantum wells, *J. Appl. Phys.*, **104**, 074311 (2008).

[II.3] Wagner R S e Ellis W C, Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth, *App. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).

[II.4] Burton W K, Cabrera N e Frank F C, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **243**, 299 (1951).

[II.5] Cui Y e Lieber C, Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks, *Science*, **291**, 851 (2001).

[II.6] Ross F M, Controlling nanowire structures through real time growth studies, *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 114591 (2010).

[II.7] Schmidt V, Wittemann J V, Senz S e Gösele U, Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties, *Ad. Mater.*, **21**, 2681 (2009).

[II.8] Kodambaka S, Tersoff J, Reuter M C e Ross F M, Germanium nanowire growth below the eutectic temperature, *Science* **316** 698 (2007).

[II.9] Sun X, Yu B, Ng G, Nguyen T D e Meyyappan, III-VI compound semiconductor indium selenide (In_2Se_3) nanowires: synthesis and characterization, *App. Phys. Lett.*, **89**, 233121 (2006).

[II.10] Persson A I, LarssonM W, Stendström S, Ohlsson B J, Samuelson L e Wallenberg L R, Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth *Nat. Mater,.* **3,** 677 (2004).

[II.11] Fröberg L E, Wacaser B A, Wagner J B, Jeppesen S, Ohlsson B J, Deppert K e Samuelson L, Transientes in the formation of nanowire heterostructures, *Nano Lett*, **8**, 3815 (2008).

[II.12] Harmand J C, Patriarche G, Péré-Laperne N, Mérat-Combes M-N, Travers L e Glas F, Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203101 (2005).

[II.13] Okamoto H and Massalski T B Monograph Series on Alloy Phase Diagrams: Phase Diagrams of Binary Gold Alloys (Metals Park, OH: ASM International) (1987).

[II.14] Panish M B Ternary Condensed Phase Systems of Gallium and Arsenic with Group IB Elements, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 516 (1967).

[II.15] Glas F, Harmand J-C, Patriarche G, Whe does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blende semidonctors?, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146101 (2007).

[II.16] Tizei L H G, Chiaramonte T, Ugarte D, Cotta M A, Characterization of interface abruptness and material properties in catalytically grown III-V nanowires: exploiting Plasmon chemical shift, *Nanotechnology*, **21** 295701 (2010).

[II.17] Chiaramonte T, Tizei L H G, Ugarte D, Cotta M A, Kinetics effects in InP nanowire growth and stacking fault fomartion: the role of interface roughnening, em revisão, *Nano Lett.* (2011).

[II.18] Bettini J, Crescimento de InGaP sobre GaAs por epitaxia de feixe química, Tese de doutorado, orientador: M M G CarvalhoIFGW-UNICAMP (2003).

[II.19] Burton W K, Cabrera N e Frank F C, Role of dislocations in crystal growth, *Nature*, **163**, 398 (1949).

[II.20] Möhling W, Weishart H e Bauser E, Nature of dislocations promoting growth in liquid phase epitaxy of gallium arsenide, *J. Cryst. Growth*, **130**, 466 (1993).

[II.21] Beketov G V, Rashkovetskiy L V, Rengevych O V e Zhovnir G I, AFM study of micromorphology and microscopic growth mechanisms of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ LPE epitaxial layers, *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoeletr.*, **3**, 45 (2000).

[II.22] Morin S A e Jin S, Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of ZnO nanowires seeded by dislocations in GaN substrates, *Nano Lett.* **10**, 3459 (2010).

III. Métodos experimentais

IIII.1 Introdução

Neste Capítulo descreveremos os métodos experimentais de microscopia eletrônica e espectroscópicos utilizados para a caracterização dos nanofios semicondutores estudados nesta tese. A descrição é sucinta e busca mostrar as vantagens e dificuldades de cada técnica em um contexto geral de ciência de materiais. No começo do Capítulo IV, descreveremos os limites que encontramos quando algumas destas técnicas são aplicadas à análise de nanofios (fundamentalmente a sensibilidade/precisão de cada técnica e os limites à medidas em interfaces).

Na Seção II.2 descreveremos a Microscopia Eletrônica de Transmissão. Nas Seções II.3 e III.4 a técnica de difração de elétrons e o processo de formação de linhas de Kikuchi são explicados. A Microscopia de Transmissão de Elétrons em Varredura e a técnica de Difração de Elétrons com Feixe Convergente são descritas na Seção II.5 e II.6. Analisaremos nas Seções II.7 e II.8 experimentos de Espectroscopia de Raios-X Dispersados em Energia e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons, usados na caracterização química de materiais. As estruturas cristalinas dos nanofios estudados nesta tese (wurtzita e blenda de zinco) serão apresentadas na Seção II.9. As rotas de preparação de amostras serão descritas na Seção II.10. Finalmente, os equipamentos principais utilizados em nossos trabalhos serão enumerados.

III.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica de rotina para a caracterização estrutural de materiais com dimensões nanométricas. Inicialmente, esta técnica foi desenvolvida nos anos 30, sendo que o primeiro microscópio

eletrônico de transmissão foi construído por Ernst Ruska em 1931 (ganhador do prêmio Nobel de 1986 por este desenvolvimento).

Um microscópio eletrônico pode ser visto fundamentalmente como um sistema de projeção (Figura III.1)[1,2,3]. Ele é constituído basicamente por um canhão de elétrons, lentes condensadoras, uma lente objetiva, lentes intermediárias, lentes projetoras e aberturas. Os canhões mais utilizados são termiônicos (fios de tungstênio ou monocristais de LaB_6) e de emissão por efeito de campo (pontas finas com dezenas de nanômetros de tungstênio). As lentes condensadoras formam um feixe de elétrons paralelo que é transmitido através da amostra. A lente objetiva produz a difração do cristal no seu plano focal e uma imagem real do cristal em seu plano imagem. Esta imagem (ou sua transformada de Fourier, difração) é magnificada pelo sistema de lentes intermediárias e finalmente projetada em um sistema de detecção. Atualmente, CCDs (*Charge-Coupled Devices*) são os detectores mais utilizados.

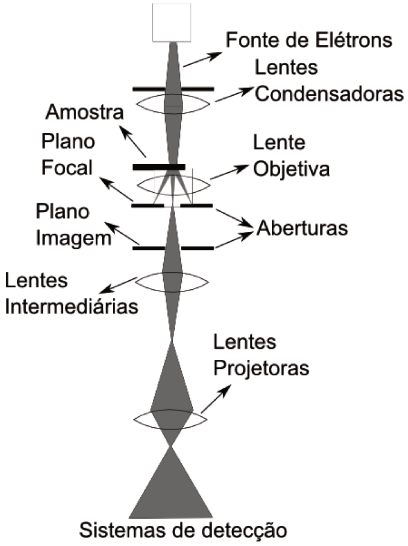

Figura III.1: Diagrama de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Estes sistemas funcionam basicamente como um sistema de projeção. Usando equipamentos deste tipo pode-se obter imagens e padrões de difração da amostra.

O padrão de intensidade no espaço real, a imagem, (ou no espaço recíproco, a difração) observado depende diretamente de como os elétrons se propagam através da amostra. Sabemos que dentro de um cristal os elétrons se propagam como ondas de Bloch (em nossos trabalhos estudamos materiais cristalinos). O momento cristalino, $\boldsymbol{k}$, das ondas que podem ser excitadas (e conseqüentemente as direções de espalhamento) em um cristal dependem de sua estrutura cristalina, da sua orientação em relação ao feixe de elétrons e das condições de contorno com o feixe incidente[1,2,3,4] (direção, energia, largura em energia, divergência). A amplitude de cada uma destas ondas está diretamente relacionada com a espessura de cristal. Entretanto, para sistemas para os quais mais de duas ondas têm amplitudes expressivas, a intensidade final de cada onda só

pode ser calculada numericamente[1,2,4]. Mais detalhes sobre o processo de formação de imagens podem ser encontrados nas seguintes referências[1,2,4] (na Figura III.2a mostramos, como exemplo, uma imagem de TEM de um nanofio de InP).

Como o padrão de distribuição de intensidade está diretamente ligado a estrutura cristalina é natural que TEM seja ideal para o estudo de propriedades estruturais de materiais. Por exemplo, imagens de TEM são usadas para a análise de defeitos cristalinos[1,2], variações de espessura de cristais, morfologia de objetos nanométricos, de interfaces, etc.

Microscópios de transmissão típicos (geração pré-correção de aberração esférica) também são capazes de formar imagens com resolução espacial da ordem de angstroms (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), o que permite a observação direta da estrutura cristalina no espaço real. Com isso, podemos analisar a estrutura atômica com alta resolução espacial, sendo que somos capazes de observar defeitos cristalinos individuais como discordâncias ou falhas de empilhamento (a Figura III.2b mostra uma falha de empilhamento em um nanofio de InP). Porém, simulações de imagens que consideram os efeitos do processo de formação destas são necessárias para interpretações corretas.

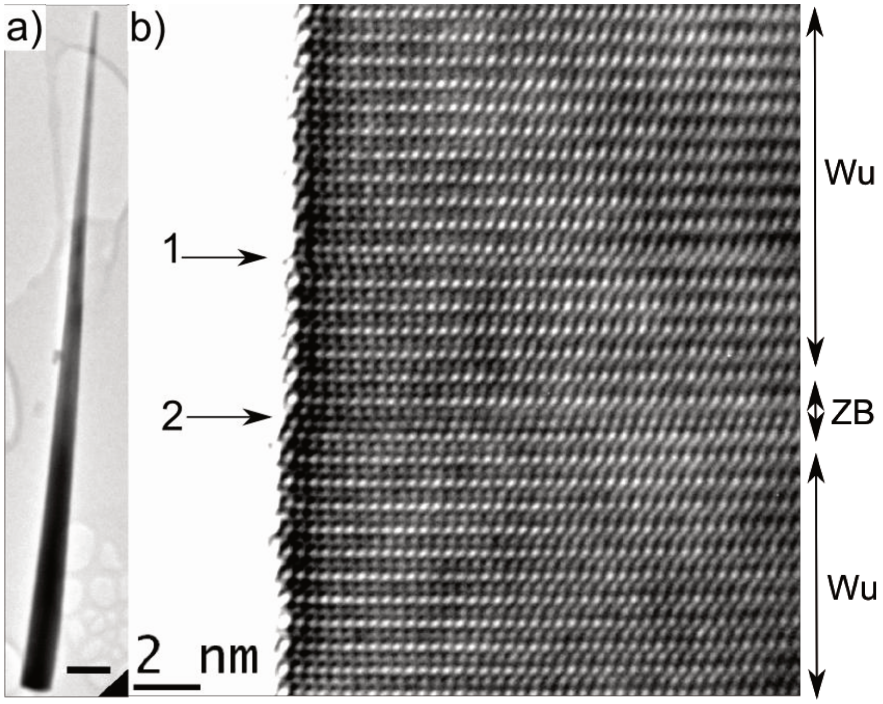

Figura III.2: a) Imagem de TEM de baixa magnificação de um nanofio de InP. b) Imagem de alta resolução (HRTEM) de uma região do nanofio mostrado em a). Nesta imagem podemos ver uma projeção da estrutura cristalina (wurtzita, Wu) orientada no eixo de zona [2-1-10]. As duas setas apontam dois efeitos estruturais: 1) uma falha de empilhamento e 2) uma região blenda de zinco (ZB, com três monocamadas).

Além de informações estruturais, imagens de HRTEM contêm informação da composição química. É conhecido que em experimentos de difração cinemática de Raios-X a intensidade espalhada em cada direção está relacionada com o fator de estrutura[5], que contém informação química. Neste caso, cada elétrons sofre apenas um evento de espalhamento, como na aproximação de Bohr. Efetivamente, isto quer dizer que efeitos da redução da intensidade do feixe incidente são desprezíveis e que a intensidade difratada cresce monotonicamente com a espessura do cristal, o que é válido para pequenas espessuras (comparado com o comprimento típico de interação). Analogamente, a intensidade de cada feixe difratado de elétrons também contém informação química. Porém, é conhecido que a seção de choque para a interação de um elétron é maior do que para raios-X. Neste caso, para cristais mais espessos que o comprimento típico de interação, a intensidade do feixe incidente é substancialmente reduzida, o que não pode ser desprezado. Além disso, elétrons podem sofrer mais do que um espalhamento elástico no cristal, resultando na transferência de intensidade entre os feixes difratados. Com isso, há uma interação complexa entre os diferentes feixes difratados, que é conhecida como difração dinâmica. Mesmo assim, para determinados materiais e condições experimentais, a quantificação da composição química é possível através da análise da intensidade em imagens de HRTEM (métodos como QuantiTEM[6] e Chemical Mapping[4]). Todavia, devido às dificuldades impostas pelo processo de formação de imagens de HRTEM está técnica depende fortemente de simulações de imagens[4]. Durante os nossos trabalhos de mestrado estudamos a aplicação do Chemical Mapping à análise de interfaces entre semicondutores III-V[6].

Na mesma direção, outros métodos de análise de imagens foram desenvolvidos para obter informação quantitativa sobre distorções locais em cristais, como o GPA[7] (*Geometric Phase Analysis*) e o método de procura de picos[8] (*peak find method*). Nestes métodos a idéia básica é quantificar a distância entre colunas atômicas nas imagens (por diferentes técnicas numéricas) e correlacionar estas medidas com distorções estruturais. Estes já foram aplicados em diversos trabalhos para a quantificação de distorções (distorções em Ni_3Ti_4[9],em nanopartículas de Au[10] e nanofios de GaN/InGaN[11]). Além disso, através de relações entre o parâmetro de rede e a composição química, ilhas de Si/Ge sobre Si foram caracterizadas[12].

Na última década o desenvolvimento de corretores de aberração esférica[13] (lentes magnéticas com novas funções) permitiu a construção de microscópios com resolução espacial subangstron[14]. Desta forma, estudos da estrutura cristalina local em defeitos e contorno de grãos e interfaces são possíveis[15]. Vale ressaltar que a evolução impressionante do *hardware* não evitou que todas estas análises dependam crucialmente da compreensão detalhada do processo de formação de imagens a partir de simulações. Efetivamente, tornou-se necessária a compreensão *mais* detalhada de todos os processos de interação entre elétrons e matéria.

III.3 Microscopia eletrônica de transmissão – Difração de Elétrons

Além da formação de imagens com resolução abaixo do limite de microscópios ópticos, um microscópio de transmissão permite medidas de difração de elétrons, abrindo novas possibilidades para estudos sobre a estrutura cristalina de materiais. Em uma aproximação grosseira, podemos interpretar a difração de elétrons por um cristal usando a lei de Bragg, em analogia com o espalhamento de Raios-X. A capacidade de obter informação estrutural com resolução espacial (limitada pelo tamanho da abertura que seleciona a região iluminada) torna microscópios eletrônicos uma ferramenta fundamental para o estudo de nano-sistemas[1,2].

Apesar de qualitativamente semelhante à difração de raios-X, o resultado de difração de elétrons tem peculiaridades importantes. A primeira delas está ligada diretamente com o comprimento de onda dos elétrons de 100 kV – 300 kV, que é muito menor (0.00370 nm à 0.00164 nm) do que o comprimento típico de Raios-X utilizados (0.1 nm). Assim, a esfera de Edwald tem um raio muito maior do que em experimentos de Raios-X e, conseqüentemente, tem uma curvatura muito menor.

A segunda tem relação com a geometria de amostras para microscopia de transmissão, mais especificamente com suas pequenas espessuras (dezenas ou centenas de nanômetros). A amplitude no espaço recíproco, *A(q)*, (a intensidade difratada é o módulo ao quadrado desta amplitude) para a difração de um cristal depende de dois fatores: o fator da estrutura, *F*, que depende das posições atômicas na cela unitária e de um fator, *G*, que depende da geometria (tamanho e forma) do cristal[2] (Equação III.1):

$$A(q) = F * G$$

$$F = \sum_{k=1}^{n} f_k \exp\left[-2\pi i \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r_k}\right]$$

$$G = \sum_m \sum_n \sum_o \exp\left[-2\pi i \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r_g}\right], \qquad \text{(III.1)}$$

sendo $\boldsymbol{r}_k$ a posição do átomo k na cela unitária, f_k o seu fator de espalhamento, $\boldsymbol{q}$ o vetor transferência de momento (que na condição de Bragg[5] respeita $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{g}$) e $\boldsymbol{r}_g$ a posição da origem da cela unitária *(m,n,o)*. O fator *G* tem que ser somado sobre todo o cristal (valores de *(m,n,o)* para "varrer" todo o cristal). É neste fator que os efeitos da difração em um cristal finito aparecem. Em experimentos convencionais de difração de Raios-X (difração de Laue[5], por exemplo) os tamanhos típicos de amostras (~ mm) é aproximadamente 10^7 vezes maior que espaçamentos atômicos (~Å). Desta forma o fator de estrutura terá máximos em pontos bem definidos (que no limite de cristais infinitos se tornam funções delta de Dirac).

Por outro lado, este não é o caso para amostras de TEM, cujas espessuras (~100 nm) são apenas 10^3 vezes maior do que espaçamentos atômicos. Com isso, a amplitude no espaço recíproco terá intensidade expressiva não apenas para $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{g}$, mas também para $\boldsymbol{q}$ *diferente* (porém próximo) à $\boldsymbol{g}$. Intuitivamente, podemos compreender este efeito de forma análoga à difração em uma rede finita de fendas. Quando maior o número de fendas, menor será a largura a meia altura dos picos de difração e vice-versa. Assim, para objetos finitos esperamos difração mesmo fora da condição de Bragg.

Quantitativamente, podemos determinar quão grande pode ser o desvio da condição de Bragg para que ainda haja intensidade expressiva difratada definindo-se o erro de excitação $\boldsymbol{s}$[5]. Este vetor quantifica qual a distância entre o vetor $\boldsymbol{q}$ e a condição de Bragg $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{g}$. Logo $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{g} + \boldsymbol{s}$, sendo $\boldsymbol{s}$ a distância entre a esfera de Edwald e o ponto $\boldsymbol{g}$ no espaço recíproco (Figura III.3). Neste caso,

$$G = \sum_m \sum_n \sum_o \exp\left[-2\pi i(\boldsymbol{g} + \boldsymbol{s}) \cdot \boldsymbol{r_g}\right]$$

$$G = \sum_m \sum_n \sum_o \exp\left[-2\pi i \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r_g}\right]. \qquad \text{(III.2)}$$

Como $\boldsymbol{is}*\boldsymbol{r_g}$ ($\boldsymbol{s}$ é da ordem de 0.5 nm^{-1} e $\boldsymbol{r_g}$ varia da rodem de 0.1 nm) varia lentamente (passos bem menores do que 2π) em função de $\boldsymbol{r_g}$ as somas podem ser trocadas por integrais sobre o volume do cristal. *G* pode ser então escrito como

$$G = G_x G_y G_z$$

$$G_i = \frac{\sin(\pi s_i M_i a_i)}{\pi s_i a_i}, \qquad \text{(III.3)}$$

sendo M_i o número de celas unitárias na direção *i* de um cristal com comprimento $L_i = M_i * a_i$ e s_i a projeção *i* do vetor $\boldsymbol{s}$. A Equação III.3 mostra que em função do valor de $\boldsymbol{s}$ o fator de estrutura *F(q)* pode ter valores não nulos mesmo para $\boldsymbol{q}$ diferente de $\boldsymbol{g}$. Efetivamente, este efeito pode ser interpretado da seguinte forma: os "pontos" da rede recíproca são estendidos, como pequenos bastões (para o caso de filmes finos, Figura III.3a; em outras geometrias outro efeitos aparecem[2]). É por este motivo que em padrões de difração de elétrons de um cristal orientado em seu eixo de zona podemos observar difração em diferentes famílias de planos atômicos mesmo utilizando um feixe (quase) monocromático (ao contrário da difração de Laue para *bulk*, na qual um feixe policromático é usado[5]).

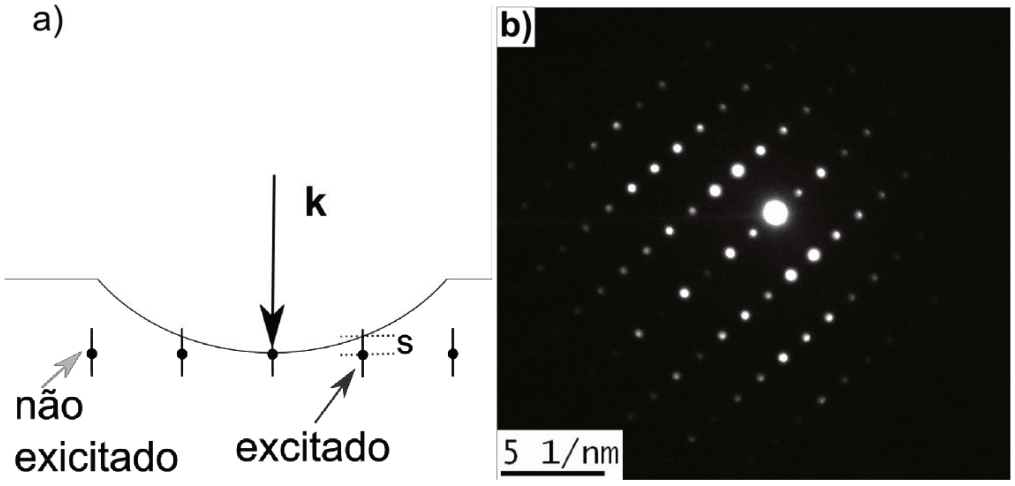

Figura III.3: a) Geometria da difração de elétrons de um cristal orientado em um eixo de zona. O vetor ***k*** indica a direção de incidência do feixe de elétrons e define a esfera de Edwald. Os traços verticais representam a extensão do pontos no espaço recíproco devido à pequena espessura da amostra. Com isso, pontos que não tocam a esfera de Edwald podem ser excitados (seta preta). A distância entre a esfera de Edwald e o ponto de difração determina o erro de excitação ***s***. b) Exemplo de difração de elétrons do nanofio de InP mostrado na Figura III.2 orientado no eixo de zona [01-1**Erreur ! Signet non défini.**0]. Note que muitos pontos de difração são excitados.

Uma diferença final entre a difração de elétrons e de raios-X está ligada à maior seção de choque de elétrons para interação com a matéria. O primeiro efeito disso é a dependência não linear da intensidade difratada em cada direção com a espessura. O que observamos efetivamente é que, devido ao processo de propagação de elétrons em um cristal, a intensidade de cada feixe terá um comportamento complexo em função da espessura, ocorrendo a troca de intensidade entre diferentes feixes (difração dinâmica). Este efeito de oscilação é conhecido como *pendellösung* (pêndulo) *effet*[1,2]. Isso torna fundamental a simulação dos efeitos de propagação dos feixes para a predição da intensidade de cada feixe difratado.

A difração de elétrons em um microscópio eletrônico é uma ferramenta essencial para o estudo de materiais nanométricos. Como exemplo de aplicações recentes desta técnica podemos citar o descobrimento de nanotubos de carbono[16] e a observação de contornos de grãos em grafeno[17].

Apesar da grande versatilidade, experimentos de difração de elétrons convencionais tem uma dificuldade intrínseca. Como há a excitação de feixes difratados mesmo para $\boldsymbol{s}$ não nulo o padrão de difração depende pouco (qualitativamente) da relação de orientação entre o feixe de elétrons e o cristal para ângulos pequenos (próximos à um eixo de zona). Dessa forma, a orientação de cristais usando difração de elétrons é imprecisa, o que torna fundamental o uso de uma outra técnica para este problema (assim como para outros experimentos que buscam quantificar pequenas mudanças de orientação ou de espaçamento atômico, como no Capítulo V).

Um ponto final a realização de experimentos de difração em um TEM é a resolução espacial da técnica. Sabemos que para obtermos o padrão de difração é necessário que o feixe incidente seja um onda (quase) plana, que em geral possuí mais do que 1 μm de extensão espacial. Contudo, o uso de aberturas em um plano imagem (entre a amostra e os dispositivos de detecção) permitem o obtenção de espacialmente resolvida de regiões menores. As menores aberturas que podem ser utilizadas têm (no espaço real) da ordem de 100 nm (na realidade elas possuem 10 μm, mas são demagnificadas), sendo limitadas por efeitos de aberração esférica[1,2] (imagens de diferentes feixes difratados têm deslocamentos diferentes proporcionais ao ângulo de Bragg).

III.4 Difração de elétrons – Linhas de Kikuchi

Como discutido no final da Seção anterior, padrões de difração de elétrons não são precisos o suficiente para a orientação de cristais devido à possibilidade de excitação de feixes alguns graus fora da condição de Bragg. Por este motivo, uma técnica alternativa é necessária para este fim.

É conhecido que os padrões de difrações de elétrons típicos contêm linhas, chamadas linhas de Kikuchi, que permitem o alinhamento preciso de cristais (como ficará claro a seguir). Estas linhas aparecem como diminuições ou aumentos da intensidade do fundo difuso dos padrões. Resumidamente, a origem física destas linhas é o espalhamento elástico de elétrons que foram espalhados inelásticamente[1,2] (dois espalhamentos em seqüência).

O fundo de padrões de difração de elétrons é formado através do espalhamento inelástico dentro do material. Os elétrons são espalhados em todas as direções, com maior seção de choque em pequenos ângulos. O resultado disso é um fundo difuso com intensidade alta no centro do padrão de difração (ângulo de espalhamento pequeno). A expressão exata da seção de choque depende do tipo de interação envolvida (excitação de elétrons, plasmons, fônons, etc.). Entretanto, a característica fundamental é que há eventos para todos os ângulos (continuamente), com maior concentração para ângulos pequenos.

O aparecimento de linhas de excesso e decréscimo acontece devido ao espalhamento elástico (difração) deste fundo difuso em direções preferenciais. Ou seja, uma fração dos elétrons

espalhados inelasticamente respeita a condição de Bragg e por este motivo determinadas regiões do fundo conterão excesso de elétrons. Como o número total de elétrons é conservado, outras regiões conterão menos elétrons (Figura III.4).

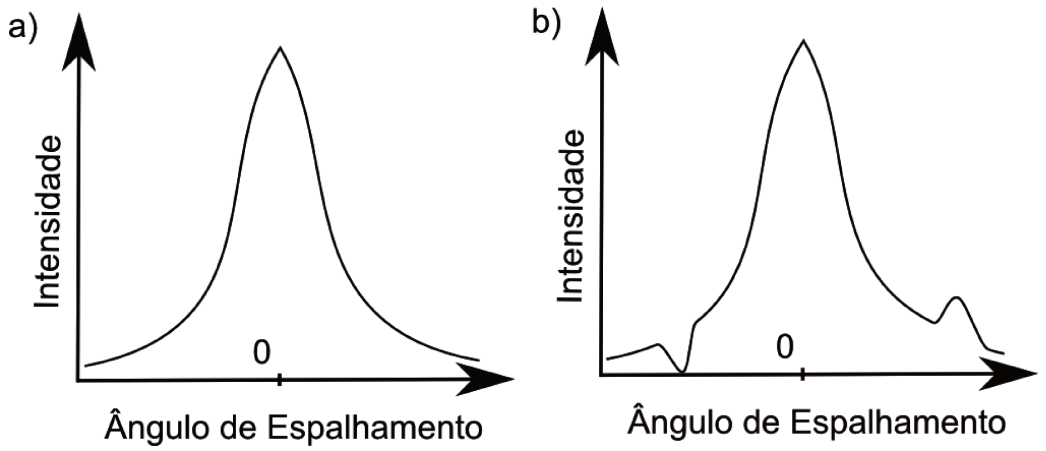

Figura III.4: a) Curva esquemática do fundo difuso espalhado inelasticamente em um sólido. b) O resultado do espalhamento elástico do fundo difuso resulta no aparecimento de linhas de excesso e de deficiência, as linhas de Kikuchi.

Este efeito pode ser diretamente compreendido na Figura III.5a. Quantitativamente a posição das linhas de Kikuchi é definida pelo lugar geométrico, conhecido como cones de Kossel[2] (Figura III.5a), dos elétrons que respeitam a condição de Bragg. Observando detalhadamente a geometria destes cones percebemos que as linhas de Kikuchi são, na verdade, hipérboles. Entretanto, devido aos pequenos ângulos de Bragg típicos para difração de elétrons de centenas de kilovolts estas hipérboles são efetivamente linhas nas regiões medidas.

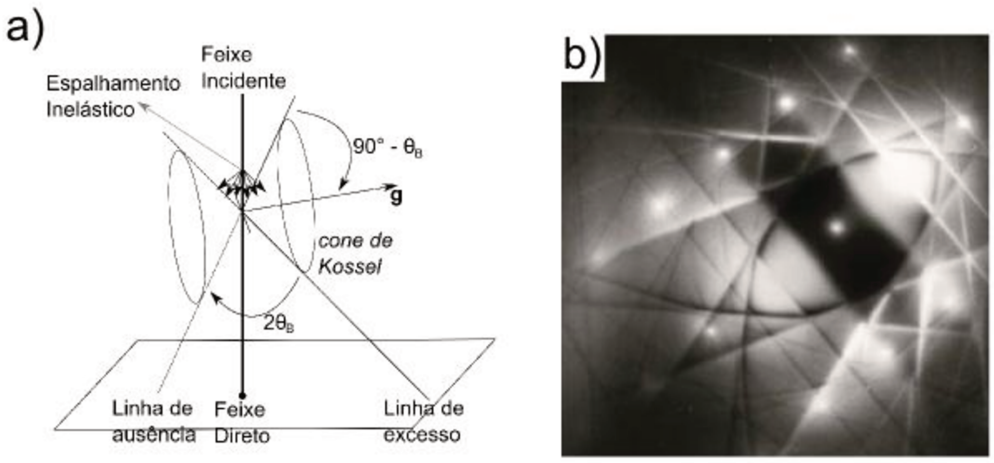

Figura III.5: a) Geometria da formação das linhas de Kikuchi. Elétrons espalhados inelasticamente dão origem ao fundo do padrão de difração. Alguns destes respeitam a condição de Bragg e são espalhados elasticamente, dando origem às linhas de excesso e ausência. As posições das linhas são definidas pelos cones de *Kossel*, cuja orientação está diretamente ligada a orientação do cristal. b) Padrão difração de um cristal de Al; podemos observar os pontos de difração e as linhas de Kikuchi. Imagem b) retirada da Referência 1.

É importante notar que os cones de Kossel estão diretamente ligados à orientação do cristal, já que rotações do cristal levam a alterações do lugar geométrico definido pelos ângulos de Bragg. Efetivamente, isto quer dizer que pequenas mudanças de orientação entre o feixe incidente e o cristal levam diretamente a mudanças nas posições das linhas de Kikuchi. Por este motivo, estas linhas são fundamentais para a orientação precisa de cristais em microscópios eletrônicos, já que suas posições dependem da orientação do cristal enquanto que os pontos de difração (Seção III.3) não. As linhas de Kikuchi também permitem uma medida direta do erro de excitação ***s*** de um dado ponto do espaço recíproco.

Além disso, estas linhas permitem a observação de pequenas distorções (rotações) da estrutura cristalina de materiais. Experimentos deste tipo serão apresentados no Capítulo V, quando discutiremos a influência de discordâncias em parafuso individuais em nanofios semicondutores.

III.5 Microscopia eletrônica de transmissão em varredura

Além das técnicas de projeção (descritas nas últimas duas Seções), um microscópio eletrônico de transmissão permite realizar experimentos de microscopia de transmissão em varredura. Neste caso, o sistema de lentes condensadoras do microscópio é utilizado para a

formação de um feixe focalizado (Figura III.6a). Este feixe (uma sonda), como em qualquer técnica de microscopia de varredura, é varrido sobre a amostra e algum tipo de sinal é adquirido. Por exemplo, podemos detectar o sinal de elétrons transmitidos em baixo ângulo ou em alto ângulo ou de fótons emitidos pela amostra, etc (Figura III.6b). A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Varredura (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*) foi desenvolvida por Baron Manfred von Ardenne em 1938. O protótipo original foi destruído em 1944, durante um bombardeio aliado. A técnica só foi retomada em 1970 por Albert Crewe e colaboradores na Universidade de Chicago[18]. Nos trabalhos originais, Crewe demonstrou a capacidade de observar átomos pesados individuais usando STEM[19].

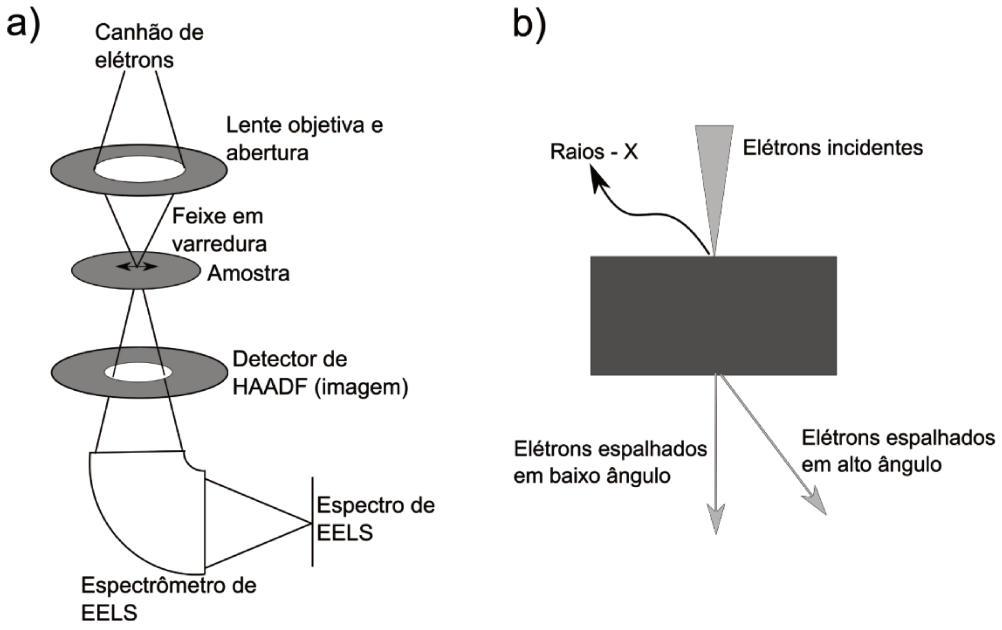

Figura III.6: a) Diagrama de um microscópio STEM. Neste tipo de equipamento o sistema de lentes condensadoras é usado para a formação de um feixe de elétrons convergente pequeno (<1 nm). Este feixe é varrido sobre a amostra e sinais para a formação de imagens e espectros são medidos. b) Os elétrons incidentes do feixe convergente interagem com a amostra e geram diversos sinais, como raios-X, elétrons espalhados inelasticamente e elétrons espalhados elasticamente.

Microscópios STEM existem em duas configurações: 1) microscópios dedicados, como o VG HB 501 e Nion UltraSTEM100 que utilizamos; e 2) microscópios híbridos, com sistema de lentes configurado para permitir a realização de STEM e TEM em um mesmo equipamento, o JEOL 2100F no qual realizamos experimentos.

O fundamental por trás de STEM é a capacidade de obter informação (imagem, difração ou espectroscopia) com alta resolução espacial (menor do que 1 nm ou mesmo 1 Å, dependendo do equipamento). Isto é alcançado porque os sinais adquiridos são oriundos (em quase todos os casos, exceto por efeitos de delocalização, Seção IV.5) do volume através do qual o feixe eletrônico se propaga. Com isso, a resolução espacial da informação obtida será limitada pelo tamanho da menor sonda que pode ser formada. Vale ressaltar que a propagação dos elétrons no cristal tem grande importância, devido a efeitos como o de canalização/descanalização (*channeling/dechanneling*) entre colunas atômicas ou o espalhamento elástico do feixe, como ficará claro na discussão sobre a obtenção de imagens por STEM.

Em microscópios padrões modernos (sem correção de aberração esférica) o tamanho típico da menor sonda fica entre 1 Å e 2 Å, como por exemplo, no JEOL 2100F instalado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Nestes sistemas o tamanho da menor sonda é fundamentalmente limitado pelo brilho[1,2] do canhão de elétrons e pela aberração esférica da lente objetiva (em experimentos em Si fomos capazes de observar espaçamentos 1.36 Å, o que define o tamanho máximo da sonda). Em microscópios da última geração (pós anos 2000) com canhões de emissão de elétrons por efeito de campo (maior brilho possível) e corretores de aberração esférica[20], feixes com diâmetros menores do que 1 Å são obtidos (como os microscópios TEAM0.5 da FEI e UltraSTEM200 da Nion).

No que segue, discutiremos brevemente o processo de formação de imagens de campo claro (BF, *Bright Field*), campo escuro anular (ADF, *Annular Dark Field*) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF, *High Angle Annular Dark Field*). A idéia fundamental de aquisição em série de sinais em uma determinada região pode ser diretamente estendido à detecção de outros sinais, como aqueles descritos nas próximas três Seções (difração e espectroscopias). Em especial, é possível a obtenção em paralelo de diferentes sinais, permitindo a formação de imagens e a medida de informação espectroscópica (raios-X, elétrons, luz). Com isso, podemos correlacionar a medidas espectroscópicas com posições no objeto estudado.

Imagens de campo claro são formadas detectando-se a intensidade de elétrons incidentes sobre um detector posicionado no eixo óptico do microscópio (ângulo de espalhamento próximo de zero). O detector padrão para este tipo de experimento são cintiladores YAG que convertem o sinal eletrônico em luz. A luz proveniente do cintilador é detectada utilizando-se um fotomultiplicador. O contraste das imagens obtidas depende da cristalografia e não pode ser univocamente associado à espessura ou à composição química do material (Figura III.7 mostra um exemplo de uma imagem de BF). Na verdade, o que observamos são oscilações da intensidade do feixe difratado na direção [000]. Estas oscilações têm origem na difração dinâmica dos elétrons no cristal. Desta forma, a interpretação correta de imagens depende da simulação de imagens, como em TEM e HRTEM[1,2,21]. Vale ressaltar que existe um teorema, conhecido como teorema da reciprocidade[1,2], o qual diz que para toda configuração para formação de imagens em modo TEM existe uma equivalente em modo STEM. Por isso, imagens de resolução atômica de BF-STEM são equivalentes a imagens de resolução atômicas de HRTEM[1,2] (Figura III.7c).

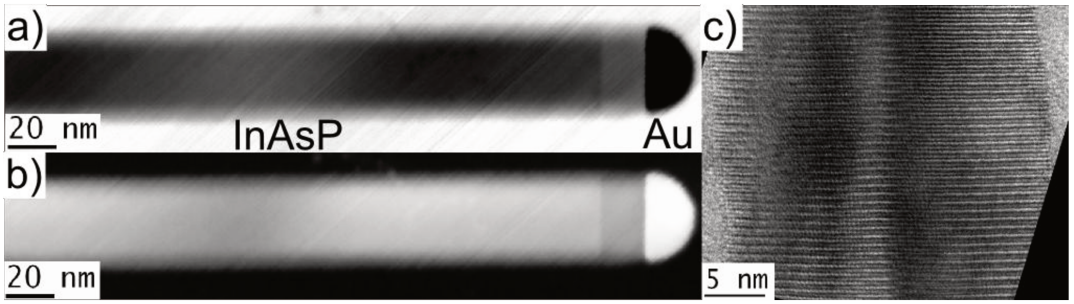

Figura III.7: a) Imagem de campo claro (BF) de um nanofio de InAsP e sua nanopartícula catalisadora de Au. Note que a imagem contém informação química (além de informação estrutural). b) Imagem de campo escuro (ADF) da mesma região, que também informação química e estrutural. c) Imagem de BF-STEM de resolução atômica de um nanofios de InGaP (Capítulo V). A informação contida nesta imagem é equivalente à contida em imagens de HRTEM (comparar com Figura V.15a).

No mesmo sentido, imagens de ADF em STEM têm relação direta com imagens de campo escuro em modo TEM. Neste caso, um detector anular (também composto por um cintilador YAG em série com um fotomultiplicador) é utilizado para medir a intensidade de elétrons espalhado em uma determinada faixa angular. Os ângulos típicos medidos em ADF são menores do que 80 mrad, de forma que, em geral, mede-se a intensidade de feixes difratados pela amostra. O contraste em imagens feitas por está técnica também contêm informação tanto devido à difração do cristal quanto à variações químicas[1,2] (Figura III.7b e Figura III.8a).

Finalmente, imagens de HAADF são formadas a partir da medida da intensidade de elétrons espalhados em alto ângulo (> 80 mrad). Nesta faixa angular o sinal medido é proporcional ao número de elétrons espalhados elasticamente nos núcleos atômicos, porém já sem coerência de fase. Isto quer dizer que o sinal não depende de efeitos de difração, mas somente da interação coulombiana entre um núcleo atômico e o feixe eletrônico. Por este motivo, as imagens obtidas por esta técnica contêm informação diretamente relacionada a massa dos átomos que compõem o material. Assim, o contraste destas imagens é denominado contraste de Z, o número atômico, (*Z contrast*), sendo que a intensidade detectada em uma dada faixa angular é proporcional a uma potencia de Z[22,23],

$$I \propto Z^{x} \qquad \text{(III.4)},$$

sendo que tipicamente $1 < x < 2$. Como exemplo, uma imagem de HAADF de uma interface InAs/InP de alta resolução é mostrada na Figura III.8b.

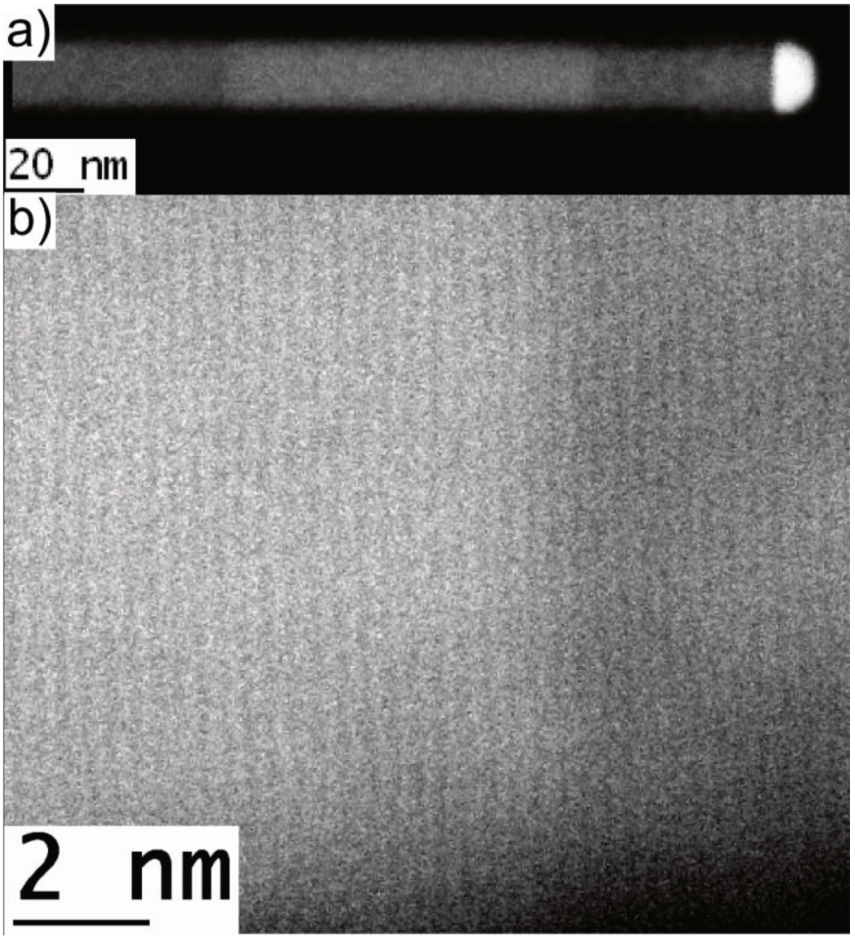

Figura III.8: a) Imagem de ADF baixa magnificação de uma heteroestrutura InP/InAs/InP/Au em um nanofio. b) Imagem de HAADF da interface InAs/InP mostrada em a) com resolução atômica. A intensidade em b) é proporcional, em primeira aproximação, ao número atômico médio.

Como dito anteriormente, a resolução espacial destas imagens (assim como os outros sinais que podem ser medidos) é limitada pelo tamanho do feixe eletrônico assim como pelos efeitos de propagação dentro do material: aumento do diâmetro do feixe devido ao espalhamento elástico.

Este efeito depende do espalhamento dos elétrons por efeitos de difração (coerente, em pequenos ângulos) ou pelo espalhamento elástico em altos ângulos (não coerente). Entretanto, o espalhamento em altos ângulos destes não influencia a formação de imagens (já que este é o dos sinal que detectamos). Além disso, o número total de elétron espalhado em altos ângulos é muito menor do que o número difratado. Assim, em experimentos espectroscópicos (Seções III.6 e III.7) o alargamento do feixe pelo efeito de difração é o mais importante (já que os sinais medidos são diretamente proporcionais a corrente).

Uma forma de quantificar o efeito da difração no tamanho efetivo do feixe é calcular a dimensão do feixe após ser difratado por um ângulo de Bragg típico e ser propagado por um cristal de tamanho *L* (Figura III.9), considerando parâmetros experimentais típicos. Como exemplo, utilizamos um feixe com diâmetro inicial de 0.7 nm (valor típico em nossos experimentos de espectroscopia de raios-X) se propagando em um cristal de wurtzita com 20 nm de espessura (a estrutura cristalina e diâmetro de nossos nanofios, Seção III.7). Um ângulo de Bragg padrão é o associado à família de planos {0001} (θ_B = *3.7* mrad). Assim, o feixe é espalhado em um ângulo $2*\theta_B$ = *7.4* mrad que após 20 nm de propagação equivale a um aumento de 0.15 nm no diâmetro (considerando que o espalhamento ocorre na superfície de entrada). Com isso, vemos que, no pior cenário, o aumento é de 0.3 nm comparado com os 0.7 nm iniciais. Para nossos experimentos em nanofios semicondutores (Capítulo IV) vemos que este aumento no diâmetro tem influência muito menor do que outros efeitos que limitaram as medidas realizadas[24].

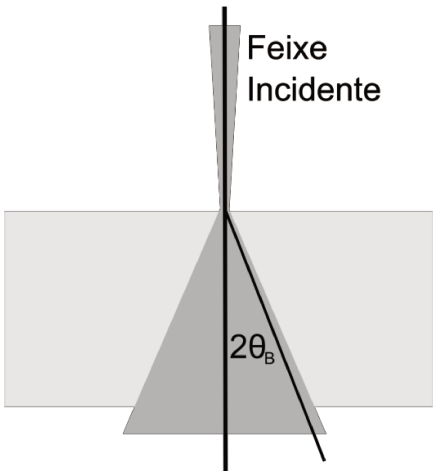

Figura III.9: Aumento do diâmetro total do feixe devido à difração de elétrons no cristal. O aumento representado na figura é o pior cenário, no qual o evento de espalhamento ocorre na superfície de entrada.

É evidente que a discussão apresentada é uma aproximação ao efeito de alargamento do feixe. A compreensão detalhada deste efeito requer a análise da propagação das diferentes ondas de Bloch dentro do cristal, o que determina a dimensão da onda eletrônica no interior do cristal. Este aspecto da propagação de elétrons em cristais tem atraído a atenção nos últimos anos devido a possibilidade da realização de experimentos de espectroscopia com resolução atômica[25,26,27] (sendo a compreensão do diâmetro do feixe em função da distância de propagação crucial). Nestes casos, é fundamental compreender se o sinal observado é oriundo da coluna sobre a qual o feixe incide ou de outras regiões da amostra (devido ao alargamento do feixe).

III.6 Difração de elétrons com o feixe convergente

Assim como em um TEM, em um microscópio STEM também podemos realizar experimentos de difração de elétrons. A diferença fundamental em STEMs é que o feixe que incide sobre a amostra é focalizado, ao contrário dos feixes de elétrons usados em TEMs (aproximadamente uma onda plana). Isto introduz a possibilidade de realizar experimentos de difração com melhor resolução espacial (até nanométrica), já que a limitação não é o tamanho da abertura mínima realizável (50nm - 100 nm), mas o tamanho da sonda. Este tipo de experimento também pode ser realizado em TEMs, alterando-se a configuração das lentes condensadoras.

Podemos interpretar um feixe focalizado como uma superposição de ondas planas com diferentes direções de propagação e amplitudes. Assim, esperamos que o padrão de Difração de Elétrons com Feixe Convergente (CBED, *Convergent Beam Electron Diffraction*) seja, efetivamente, a superposição de padrões de difração de diversas ondas planas em um intervalo restrito de direções de incidência. Assim, CBED é equivalente a soma de uma série de padrões de SAED com feixes em diferentes orientações (entre $\boldsymbol{k_1}$ *e* $\boldsymbol{k_2}$, na Figura III.9b).

Com isso, sabemos que um padrão de CBED será composto por círculos de intensidade difratada (ao contrário de pontos pequenos) pelo cristal, devido a geometria do espalhamento (Figura III.10a). Desta forma, para cada direção de excitação (cada onda plana) há uma esfera de Edwald. Como a variação de direção do feixe é contínua, uma região do espaço recíproco é recoberta. Assim, um conjunto de pontos $\boldsymbol{g}$ podem ser excitados com diferentes erros de excitação $\boldsymbol{s}$ (Figura III.10b). Esta informação está contida em cada disco no padrão de CBED.

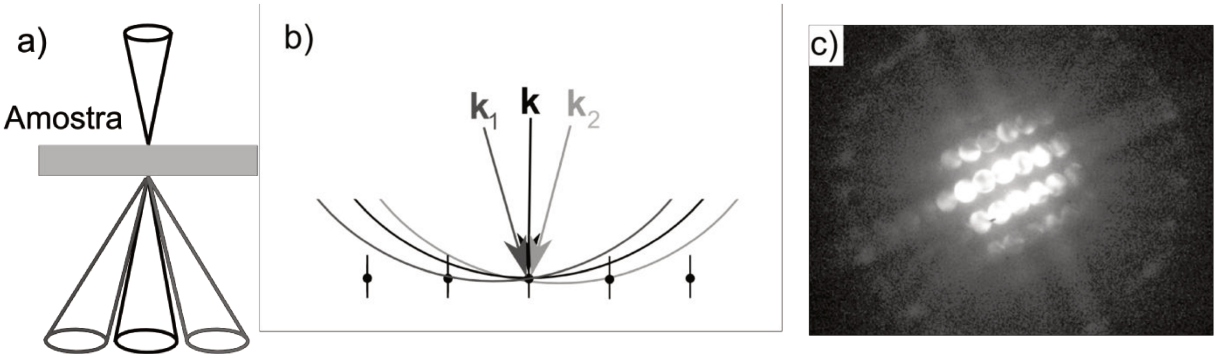

Figura III.10: a) Em um feixe convergente o ângulo de incidência dos elétrons não é fixo. Elétrons deste feixe incidem sobre a amostra em um ângulo sólido definido (representado pelo círculo). Como os elétrons são espalhados em ângulos de Bragg, o resultado final é o espalhamento de elétrons em discos no plano focal. b) Devido à presença de diferentes vetores ***k*** (direções), existe um distribuição de esferas de Edwald, o que resulta na excitação de cada ponto ***g*** com diferentes erros de excitação. c) Exemplo de um padrão de CBED de um nanofio de InGaP (Capítulo V).

O resultado final é que os padrões de difração são formados por círculos de maior intensidade com seus centros nos pontos de difração (de um padrão SAED comum) superpostos a linhas de Kikuchi (Figura III.10c). A interpretação de padrões de CBED permitem a medida precisa de diversas grandezas, entre elas a energia do feixe incidentes[1,28], pequenas mudanças de parâmetro de rede[1,28], distribuição de tensão em cristais[1,28], medidas da cela unitária e da simetria de cristais[28], etc.

Em nosso trabalho utilizamos CBED porque foi necessária a realização de experimentos de difração com resolução nanométrica para as medidas de distorções em nanofios. Estas distorções acontecem em dimensões nanométricas e não são acessíveis por técnicas de difração de projeção.

III.7 Espectroscopia de raios-X dispersados em energia

Até o momento descrevemos resumidamente as técnicas de formação de imagens e de análise estrutural a partir de difração de elétrons que utilizamos em nossos trabalhos. Nesta Seção começaremos a discussão sobre técnicas espectroscópicas, descrevendo a espectroscopia de Raios-X Dispersados em Energia (EDS, *Energy Dispersed X-Ray Spectroscopy*). Para a obtenção de informação com alta resolução espacial é necessária a capacidade de formação de feixes nanométricos. Isto é possível tanto em TEMs como em STEMs (dada uma configuração canhão/sistema óptico adequada). Apesar disso, a existência de módulos de controle do feixe em

STEMs e TEM/STEMs (microscópios híbridos) aumentam a viabilidade e mesmo a possibilidade de realizar certos experimentos.

O objetivo de experimentos de EDS é a obtenção de informação química da amostra sendo estudada. Isto é possível analisando-se os fótons de raios-X emitidos devido ao decaimento de átomos excitados pelo feixe de elétrons de alta energia (Figura III.11a). É conhecido que os raios-X emitidos pelo decaimento atômico possuem energias bem definidas (aparecem em picos de emissão) e são característicos da transição atômica que lhes dá origem[1,2,3,5] (Figura III.11b). Por exemplo, átomos de Cobre excitados por um feixe de elétrons emitem raios-X característicos em 8.04 keV, o que é usado para a formação de feixes em tubos de raios-X[5]. Como a energia dos fótons emitidos está diretamente ligada a um decaimento específico de um átomo em especial, analisando-se a energia dos fótons detectados podemos inferir quais elementos estão presentes[1,2,29].

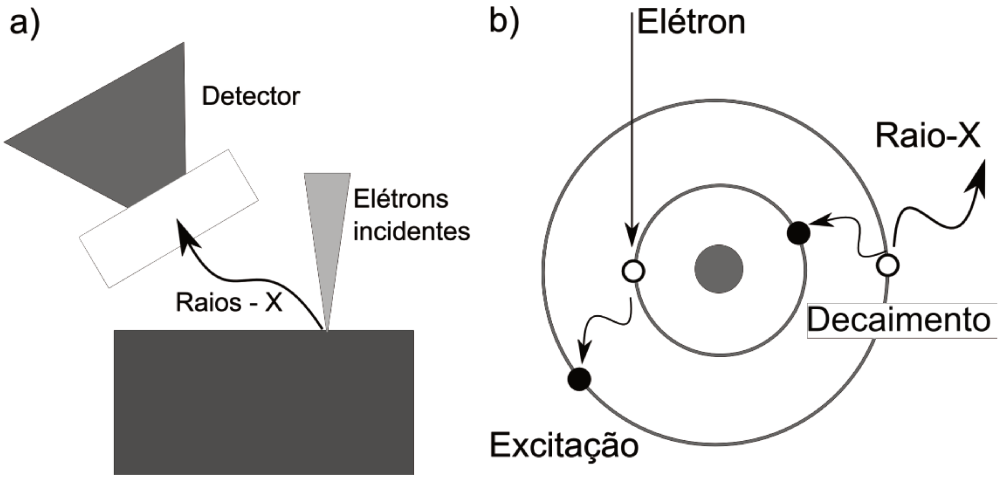

Figura III.11: a) Digrama básico de um experimento de EDS. b) Um elétron do feixe excita uma transição eletrônica entre duas camadas. A transição deste elétron excitado de volta à sua camada original pode resultar na emissão de raios-X. O número de fótons em função da energia é medido, em geral, usando um detector semicondutor Si(Li)

A medida da energia de raios-X em microscópios de transmissão é feita a partir de detectores posicionados próximos à amostra dentro da coluna do microscópio. Em sistemas comerciais típicos, estes detectores são junções p-i-n de Si conhecidos como Si(Li) (região intrínseca dopada do Li)[1] nos quais raios-X incidentes excitam pares elétron-buraco (este é o sistema utilizado em todos os nossos experimentos). A contagem do número de pares nos contatos da junção é proporcional à energia do raio-X incidente. Além destes detectores, existem sistemas baseados na contagem de raios-X difratados em uma determinada direção por um monocristal (WDS, *Wavelength Dispersed X-Ray Spectroscopy*[1]), que são pouco utilizados em

TEM/STEM devido à necessidade de aquisição em série (longos tempos de exposição) e a pequena intensidade disponível. Nos últimos anos detectores que permitem a contagem de um fluxo maior de raios-X, conhecidos como *Silicon-Drift* foram desenvolvidos[1]. Entretanto, para sistemas limitados pelo número de fótons total, ou seja, pela baixa estatística (como é o caso em sistemas nanométricos), não há vantagens (até o momento).

Em um microscópio eletrônico de transmissão comercial padrão (como aqueles usados por nós), o detector de raios-X é posicionado em uma flange da coluna na altura da lente objetiva. Este detector pode ser introduzido na coluna durante os experimentos, de tal forma que a distância entre este e a fonte de raios-X seja a menor possível, maximizando-se, assim, o ângulo sólido de detecção.

Um espectro típico de EDS em um dado material (Figura III.12) apresenta o número de contagens em função da energia. Este espectro é constituído por um conjunto de picos (característicos de cada elemento presente e devido às transições específicas entre estados eletrônicos) e um fundo contínuo, decorrente da desaceleração de elétrons de alta energia no material (efeito conhecido como *Bremsstrahlung*[1,5]). A análise qualitativa de um destes espectros permite a identificação de elementos presentes na amostra (sabemos quais são as energias associadas às transições de todos os átomos).

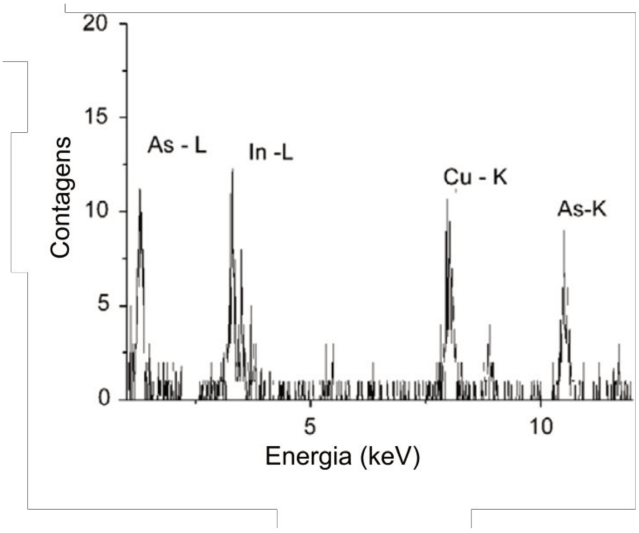

Figura III.12: Espectro de InAs mostrando o número de fótons detectados em função da energia. Neste, observamos a presença das linhas de emissão K e L do As e L do In. O pico associado a linha K do Cu aparece devido à grade de Cu que suporta a amostra.

O número de fótons presentes em um espectro depende da corrente total do feixe de elétrons (I_F), das seções de choque de excitação de cada transição atômica (σ_{In}), das seções de

choque para emissão de fótons (produção de fluorescência, ω), e as características do sistema de detecção (geometria, eficiência, perdas, G_{det}). Conhecendo todas estas variáveis, poderíamos, em princípio, calcular a concentração atômica de cada elemento dado um espectro. Entretanto, o conhecimento de todas estas variáveis para todos os elementos é inviável (além das limitações técnicas, como geometria do detector, estabilidade da corrente do feixe e espessura da amostra).

Mesmo assim, a análise quantitativa de concentrações em materiais é possível utilizando um método conhecido como *Cliff-Lorimer*[1,2,24,30]. Este método tem como base o uso de padrões de materiais com concentrações conhecidas como referência para a quantificação da composição química em amostras desconhecidas. Isto é possível supondo-se que a intensidade de fótons integrada em um determinado pico, referente a um elemento, depende linearmente da concentração:

$$I_A = k_A(\sigma_{In}, \omega, I_F, G_{det}) * C_A \qquad \text{(III.5)},$$

sendo C_A a concentração de um determinado elemento, I_A a sua intensidade e k_A uma constante que inclui a dependência da intensidade em todas as variáveis desconhecidas. A hipótese de linearidade é razoável, uma vez que intuitivamente esperamos que a concentração apareça como um fator multiplicativo em cada uma destas variáveis. Por exemplo, espera-se que o número de átomos excitado seja linear com o número de átomos presentes. Ou seja, não deve haver interações entre os diferentes átomos nos processos de excitação e de decaimento radiativo.

Dada a validade da equação III.5, podemos escrever a razão entre a intensidade de dois picos como:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} * \frac{I_A}{I_B}$$

$$k_{AB} = \frac{k_A(\sigma_{In},\sigma_{Raio-X},I_F,G_{det})}{k_B(\sigma_{In},\sigma_{Raio-X},I_F,G_{det})}. \qquad \text{(III.6)}$$

Com isso, se conhecermos a constante k_{AB} entre dois elementos, podemos calcular, a partir das razões de suas intensidades detectadas, suas concentrações. Além disso, para materiais com mais de dois elementos podemos calcular a concentração de cada um (dada suas intensidades) se conhecermos os coeficientes k entre pares de elementos[1,2,30].

A precisão deste método depende de vários fatores. Entre outros, podemos citar a absorção de raios-X pelo material e a fluorescência secundária devido a excitação do material por raios-X provenientes de outras bordas de emissão do mesmo ou de outro elemento. Entretanto, estes dois pontos são fundamentais para amostras grossas, como as estudadas, em geral, em microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) convencional[31].

Mesmo para amostras finas, nas quais efeitos de absorção são desprezíveis, é necessário considerar a precisão experimental deste método. Existem dois fatores que contribuem para este erro: 1) a precisão com a qual as concentrações dos padrões são conhecidas e 2) a precisão da integral da intensidade em cada pico considerado. O primeiro fator não é uma limitação técnica, e depende da existência de padrões adequados ao experimento que desejamos realizar. Por exemplo, à caracterização de nanofios de InAsP podemos usar fios de InP e InAs como referências (supondo que as ligas sejam 50%/50%).

Por outro lado, a precisão da integral da intensidade de cada pico é uma dificuldade fundamental. Sabemos que a estatística de fótons emitidos pela amostra respeita à estatística poissoniana[32]. Com isso, no melhor dos casos, a precisão com a qual podemos medir I_A é dada por

$$\Delta I_A = \sqrt{I_A}. \qquad \text{(III.7)}$$

Porém, sabemos que em cada região do espectro há um fundo devido à radiação de *Bremsstrahlung*[1,5]. Este fundo deve ser subtraído, já que sua intensidade depende da energia E [5]. Em pequenos intervalos de E este fundo pode ser aproximado por uma reta. Assim, a quantificação da intensidade em um determinado pico de emissão envolve a subtração de um fundo linear e a integral da intensidade. Com isso, temos dois erros associados, que devem ser sempre considerados: os erros 1) da subtração do fundo e 2) da estatística poissoniana. O erro 1 é mais importante em baixas energias, onde a intensidade de raios-X de fundo é maior.

Assim, como discutiremos no Capítulo IV, experimentos de EDS são fundamentalmente limitados pela precisão obtida na medida da intensidades e na existência de padrões adequados. Com isso, para amostras finas, os erros estatísticos (sem considerar o erro do padrão) em experimentos padrões ficam na faixa entre 5% e 10%. Em amostras que sofrem por dano por radiação (Capítulo IV), a realização destes experimentos é ainda mais complicado.

III.8 Espectroscopia de perda de energia de elétrons

Além de EDS, uma outra técnica espectroscópica na microscopia eletrônica de transmissão bastante difundida é a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*). O fundamento desta técnica é a medida do espectro de energia do feixe de elétrons após sua interação com uma amostra, quantificando, assim, a energia absorvida pelo material. Esta quantificação é possível, considerando que a energia do canhão de elétrons é fixa, com precisão entre centenas ou milhares de meV em feixe de centenas de keV. Esta precisão depende da estabilidade da fonte de alta tensão e da qualidade do local onde o microscópio está instalado.

Em um experimento de EELS (Figura III.13a), um feixe eletrônico (focalizado ou paralelo) incide sobre a amostra (fina; quão fina será discutido a seguir) e interage com o material. Para cada evento de interação o material tem uma certa probabilidade de absorver energia do feixe, resultando em perdas de energia. O feixe transmitido é dispersado em energia utilizando-se um espectrômetro (por exemplo, um setor magnético) e detectado usando, em geral, uma CCD (*Charge-Couple-Device*). Outros detectores possíveis são fotomultiplicadores e fotodiodos. O resultado é um espectro de número de elétrons em função da perda de energia em relação à referência (que é a energia do feixe incidente)[33].

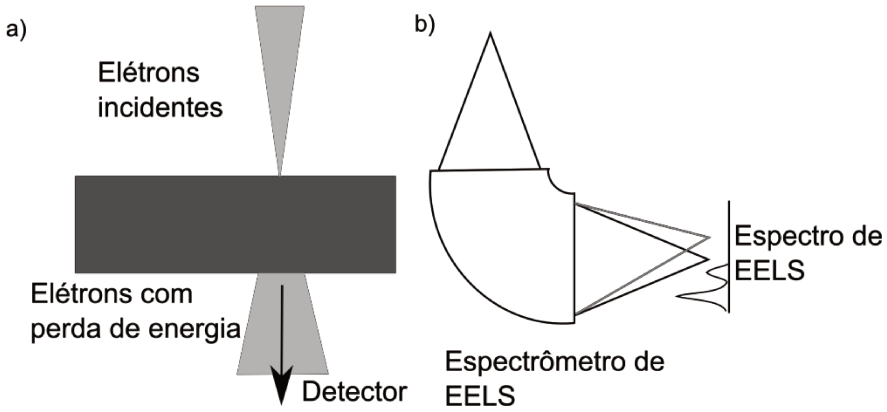

Figura III.13: a) Diagrama de um experimento de EELS: um feixe quasi monocromático de elétrons incide sobre uma amostra; uma parte dos elétrons transmitidos perdem energia por interações inelásticas; o espectro de perdas de energia é medido. b) Diagrama de um setor magnético, o tipo de espectrômetro de EELS mais utilizado atualmente.

Tipicamente, espectrômetros de EELS são setores magnéticos que dispersam o feixe em energia[33] (Figura III.13b), posicionados no final da coluna do microscópio. O tipo de espectrômetro EELS mais utilizado atualmente são setores magnéticos (ângulo de deflexão próxima à 90°) . Dentro do setor há um campo magnético constante que deflete elétrons em

trajetórias dependentes da energia de entrada. Com isso, o resultado final é a formação de um espectro de intensidade de elétrons em função da perda de energia, que é detectado por uma CCD. Além dos setores magnéticos, existem outros tipos de espectrômetros menos comuns, como os filtros *Castaing-Henry*, de *Wien* e *Omega*[33]. Em um setor magnético, um campo magnético constante é aplicado perpendicular à direção de propagação dos elétrons, levando-os a realizar trajetórias circulares (força de Lorentz). A dispersão em energia ocorre porque elétrons com diferentes energias de entrada têm trajetórias próprias (Figura III.13b), dependentes da magnitude do campo magnético do setor. A dispersão típica para elétrons de 100-300 keV é de alguns μm por eV. Desta forma, em espectrômetros mais modernos lentes extras magnificam o espectro a ser medido em um detector bidimensional. Isto é necessário por que o espaçamento entre pixels nestes dispositivos é de 10 μm a 35 μm e desejamos medir espectros com resolução em energia de dezenas de meV. Mais detalhes sobre a instrumentação utilizada em experimentos de EELS podem ser encontrados na Referência 33.

A interpretação de resultados de EDS é bastante direta, no entanto a interpretação dos espectros de EELS é muito mais complexa, já que isto requer uma compreensão detalhada dos processos de absorção de energia dos elétrons pelos materiais. Um espectro típico de EELS (diagrama da Figura III.14) apresenta três regiões distintas: 1) pico de perda zero; 2) região de pequenas perdas, entre 0-50 eV; 3) e região de grandes perdas, maiores do que 50 eV.

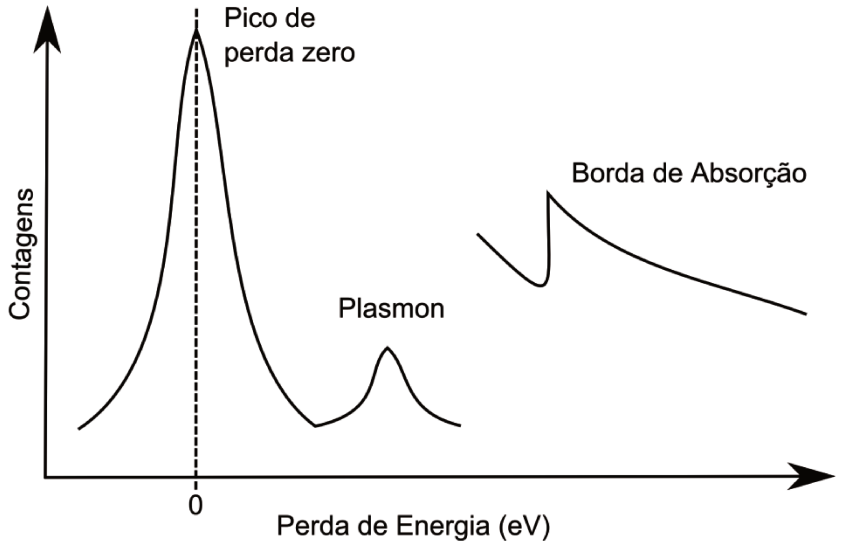

Figura III.14: Esquema das três regiões distintas de um espectro de EELS: 1) Pico de perda zero (0 eV), 2) região de pequenas perdas (0-50 eV) onde se observam os plasmons e 3) regiões de grandes perdas (> 50 eV) na qual as bordas de absorção são detectadas.

O pico de perda zero existe devido ao fato que de a maioria dos elétrons não perdem, ou perdem pouca, energia ao atravessarem a amostra (espalhamento elástico ou inelástico em fônons). A determinação da posição deste pico nos espectros medidos é importante, porque

fornece uma referência para a calibração da escala de energias (o ponto de perda nula). Além disso, a medida da intensidade deste pico pode ser usada, por exemplo, em quantificações da espessura da amostra[33] em função do caminho livre médio dos elétrons.

Os eventos de absorção na região de pequenas perdas tem diversas origens físicas, como por exemplo, a excitação de plasmon[33,34,35] (o pico esquematizado nesta região na Figura III.14), de transições interbandas[33], de radiação Cherenkov[33,36] e de radiação de transição[33]. Em nosso trabalho, nos concentramos no estudo das absorções devido aos plasmons de volume e dos seus deslocamentos em energia devido a variações da composição química. Os estudos que realizamos serão discutidos no Capítulo IV, onde a teoria dielétrica de plasmons será brevemente apresentada.

Finalmente, na região de perdas maiores do que 50 eV observamos fundamentalmente os eventos de absorção devido a excitações de elétrons entre um estado eletrônico atômico ocupado localizado de caroço (*core electrons*) e os estados desocupados do sólido. Estes eventos dão origem às chamadas bordas de absorção atômicas. Por exemplo, a borda K do Oxigênio ocorre devido a transições de elétrons 1s e ocorre a partir de 530 eV, sendo essa a mínima energia necessária para excitar um elétron 1s para o primeiro estado desocupado. É evidente que os eventos de absorção devido à excitação destes elétrons acontecem acima de 530 eV, já que há mais estados disponíveis acima do primeiro estado desocupado. A taxa de transição (T_{if}) entre dois níveis eletrônicos (*i,f*) é determinada pela conhecida regra de ouro de Fermi[33,37]:

$$T_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H'|i\rangle|^2 \varrho(E), \qquad \text{(III.9)}$$

sendo *H'* a Hamiltoniana da perturbação no sistema, *i* o estado inicial e $\rho(E)$ a densidade de níveis desocupados com energia *E* (do estado final *f*). O número de elétrons que perde uma energia específica será proporcional a esta taxa de transição. Com isso, vemos que a intensidade em uma dada energia será proporcional a densidade de estados desocupados, multiplicada pela matriz de transição da Hamiltoniana da perturbação.

A possibilidade de eventos de absorção com um distribuição contínua de energia (transições com estado final no vácuo, onde há um contínuo de estados desocupados) da origem ao fundo dos espectros de EELS na região de grandes perdas[33]. Este fundo respeita uma lei de potência E^{-r} e limita drasticamente experimentos de quantificação de concentrações atômicas usando EELS. Como em EDS, podemos calcular a intensidade integrada I_k em uma determinada borda de absorção *k*, sendo a intensidade do feixe I_0, o número de átomos do elemento N_A e a seção de choque da borda $\sigma_k(\beta)$ (integrada até o ângulo de coleção β definido pela entrada do espectômetro),

$$I_k = NI_0\sigma_k(\beta). \quad \text{(III.10)}$$

Assim, experimentos baseados em razões de intensidades e no uso de padrões, como para EDS, permitem a quantificação de composições químicas. Porém, os erros associados à subtração do fundo não linear e utilização de extrapolações (não interpolações) são maiores do que aqueles de experimentos de EDS.

Além do comportamento não linear do fundo, existe uma outra dificuldade ligada a análises por EELS: o formato da borda de absorção está diretamente ligado momento angular do estado eletrônico inicial. Para níveis com momento angular nulo (*l=0*, s), as bordas têm posição inicial (*onset*) bem definidas e aparecem como picos seguidos de uma calda longa (dente de serra, Figura III.15.a). Elementos como C, O e N têm bordas deste tipo. Por outro lado, níveis com *l>0* possuem bordas com formatos arredondados e com início mal definidos (*delayed edges*, Figura III.15b). Isto se deve, basicamente, ao potencial efetivo que é introduzido no potencial total da equação de Schrödinger devido ao momento angular não nulo (energia centrífuga). Isto introduz dificuldades tanto à definição da região onde se deve integrar a intensidade de uma dada borda como à subtração do fundo de cada espectro. Este tipo de borda aparece em elementos como S, P, As, In e Ga.

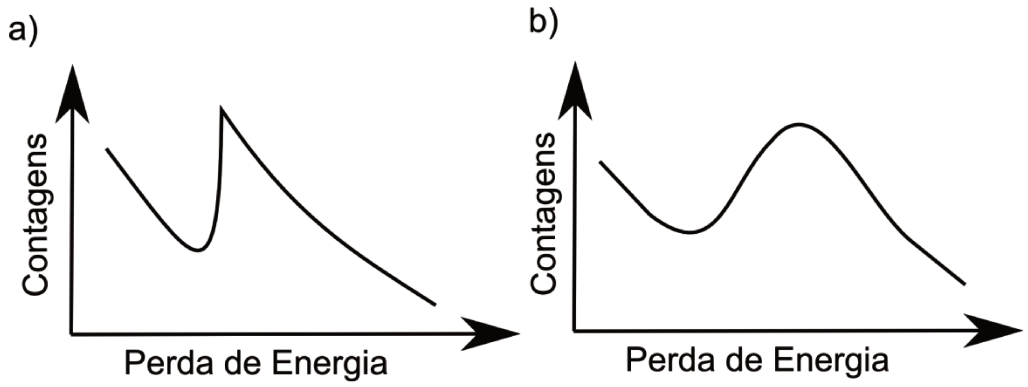

Figura III.15: Curvas esquemáticas de bordas de absorção boas para análise (a) e de difícil análise (b). As bordas boas são caracterizadas por um início abrupto e ocorrem devido a transições com estados eletrônicos iniciais 1s (K), como em C, N e O. As outras bordas apresentam um início difuso devido ao momento angular não nulo dos estados iniciais, como em S, As, P, In e Ga. Bordas como em a) são ideais para análises de EELS.

Porém mesmo estes elementos (como qualquer outro) possuem níveis 1s, que apresentam bordas bem comportadas. Então, resta a pergunta, porque todas as análises não são realizadas utilizando-se estas bordas (1s, 2s)? O motivo principal é a queda rápida da seção de choque inelástica[33] em função da energia absorvida:

$$\frac{d\sigma}{dE} \propto E^{-r}. \qquad \text{(III.11)}$$

Somando-se a esta limitação física, experimentos de EELS são tipicamente restritos a faixa entre 0 eV e 1000 eV devido a não linearidade dos setores magnéticos utilizados.

Além das dificuldades já citadas, existem limitações para a preparação de amostras para experimentos de EELS. Estas devem ser finas (menor do que um comprimento livre médio dos elétrons no material). Isto porque, a ocorrência de espalhamento múltiplos resulta no acréscimo ou na subtração de elétrons de determinadas regiões do espectro, induzindo mudanças nas intensidades (e concentrações) quantificadas, além de deformações no espectro.

Mais detalhes sobre a realização de experimentos e tratamento de dados de EELS podem ser encontrados nas referências 1 e 33.

III.9 Estrutura cristalina da blenda de zinco e da wurtzita

Em nossas tese, focalizamo-nos no estudo de nanofios semicondutores III-V. Estes materiais, InP, InAs, GaAs, GaP e suas ligas possuem, em materiais macroscópicos (*bulk*), a estrutura da blenda de zinco[38]. Entretanto, em nanofios (raio $<$ 100 nm) a estrutura estável pode ser tanto a da blenda de zinco como a da wurtzita (estrutura estável do GaN e do InN), como demonstrado por diversos trabalhos[39,40,41] recentes.

A estrutura da blenda de zinco é cúbica de face centrada com dois átomos na cela unitária[3] (como a estrutura do diamante, porém com um átomo diferente em cada subrede, Figura III.16a-b). Os vetores da rede são:

$$\boldsymbol{a} = (0, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2})a$$

$$\boldsymbol{b} = (\tfrac{1}{2}, 0, \tfrac{1}{2})a$$

$$\boldsymbol{c} = (\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, 0)a, \qquad \text{(III.12)}$$

sendo a parâmetro de rede da cela unitária. As posições de cada átomo na cela são (o sub-índice se refere ao grupo, III ou V):

$$\boldsymbol{r}_{III} = (0,0,0)$$

$$\boldsymbol{r}_{V} = (\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4})a. \qquad \text{(III.13)}$$

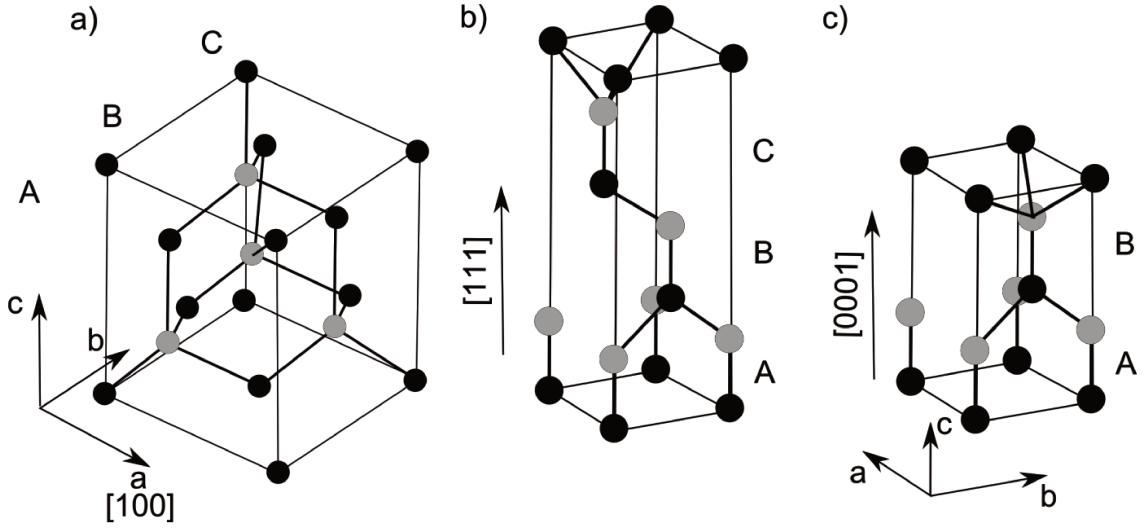

Figura III.16: a-b) Estrutura da blenda de zinco em duas direções de observação. A primeira com a direção [001] na vertical mostra a simetria cúbica do cristal (direção [111] ao longo da diagonal do cubo). A segunda direção de observação demonstra o empilhamento de planos ABCABC na direção [111]. c) Estrutura da wurtzita com a direção [0001] na vertical mostrando o empilhamento ABAB da estrutura e sua similaridade com a estrutura da blenda de zinco.

Já a estrutura da wurtzita[42] é composta por uma estrutura hexagonal simples[3] com quatro átomos na cela unitária (Figura III.16c). Os vetores da rede são:

$$\boldsymbol{a} = (\tfrac{1}{2},\tfrac{\sqrt{3}}{2},0)a$$

$$\boldsymbol{b} = (\tfrac{1}{2},-\tfrac{\sqrt{3}}{2},0)a$$

$$\boldsymbol{c} = (0,0,c/a)a, \qquad \text{(III.14)}$$

sendo *a* e *c* os parâmetros de rede da estrutura. As posições atômicas na cela são:

$$\boldsymbol{r}_{III1} = (0,0,0)$$
$$\boldsymbol{r}_{III2} = (\tfrac{2}{3},\tfrac{1}{3},\tfrac{1}{2})$$
$$\boldsymbol{r}_{V1} = (0,0,u)$$
$$\boldsymbol{r}_{V2} = (\tfrac{2}{3},\tfrac{1}{3},\tfrac{1}{2}+u), \qquad \text{(III.15)}$$

sendo que *u* é o parâmetro adimensional estrutural interno da cela unitária (*cell-internal structural parameter*). Para a estrutura ideal da wurtzita:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$$
$$u = \frac{8}{3}\ . \qquad \text{(III.16)}$$

Vale notar que estas duas estruturas podem ser construídas a partir do empilhamento (*stacking*) de bicamadas atômicas (III-V) em arranjos hexagonais. A blenda de zinco segue a seqüência ABCABC, enquanto que a wurtzita segue ABAB (direção de crescimento [111] da blenda de zinco ou [0001] da wurtzita). Efetivamente, a diferença entre as duas estruturas só aparece para a distância entre segundos vizinhos. Essa similaridade entre as duas estruturas faz com que a barreira energética entre a formação de uma ou outra seja pequena. Desta forma, estruturas mistas[40,41,42] (homoestruturas blenda de zinco-wurtzita) ou com alta densidade de falhas de empilhamento[3,41] (A<u>BCB</u>CABC, por exemplo) são facilmente observadas.

Por um lado, este crescimento misto é desvantajoso para determinadas aplicações, já que defeitos cristalinos servem como centros espalhadores de elétrons, o que diminuí, por exemplo, a condutividade do material. Por outro lado, já foi demonstrado que a homoestrutura blenda de zinco/wurtzita em InP se comporta como um poço quântico tipo II[43], do qual a fotoluminescência foi observada. Além disso, experimentos recentes têm demonstrado a capacidade de se construir super-redes de transições estruturais ao longo de nanofio[44,45].

III.10 Preparação de nanopartículas de Au

Como descrito na Capítulo II, para o crescimento catalítico de nanofios de semicondutores IV e III-V é necessário o uso de nanopartículas metálicas como catalisadores. Por exemplo, já foram crescidos nanofios utilizando-se nanopartículas de Au[46], Al[47] e Ga[48]. Existem diversos métodos para a síntese e deposição destas nanopartículas em substratos, como evaporação térmica, rotas químicas, *sputtering*, etc. Em nossos trabalhos, utilizamos nanopartículas de Au sintetizadas por rotas químicas e por evaporação.

A síntese química utilizada foi o método Turkevich[49]. Esta síntese utiliza meio aquoso e se baseia na redução do ácido $HClAu_4$ em ouro metálico utilizando-se citrato de sódio. A reação acontece a 100 °C sob agitação constante e pressão ambiente. Além de atuar como agente redutor, o citrato de sódio atua como passivador da superfície das nanopartículas, limitando o crescimento das nanopartículas. De fato, o volume de citrato utilizado determina a área superficial total que pode ser recoberta de nanopartículas (o resultado final é, então, nanopartículas de Au recobertas por citrato). Assim, quando maior o volume total de citrato, menor o raio das nanopartículas obtidas (uma vez que a razão superfície/volume cresce para raio decrescente). A solução obtida, de cor vermelha, é estável por um certo período (entre 1 e 6 meses). A síntese padrão que utilizamos produzia nanopartículas com diâmetros médios de 25 nm, porém com grande dispersão de tamanho (em geral entre 15 nm e 35 nm). Nossas sínteses foram realizadas no LSQ do LNLS.

As nanopartículas dispersadas na solução aquosa podem ser depositadas no substrato utilizado de diversas maneiras. O método que desenvolvemos garantiu reprodutibilidade razoável da distância média entre nanopartículas (entre 0.1 μm e 1.0 μm). Neste método, a solução coloidal é colocada sobre um substrato de GaAs [001] nominal, de forma que o substrato é totalmente coberto (como o substrato é hidrofóbico uma gota é formada na superfície). A gota fica sobre o substrato por um certo período, durante o qual as partículas aderem ao substrato de forma aleatória (a cada colisão uma partícula tem uma certa probabilidade de ser aderida). Após o fim do período pré-determinado, lavamos o substrato em água deionizada e o secamos usando gás N_2. Observações de SEM de substratos com diversos tempos de exposição à solução mostraram que exposições entre 10 minutos e 15 minutos resultam nas densidades superficiais desejadas.

Este método de síntese foi o utilizado no crescimento da maior parte dos fios estudados neste trabalho (InP, InAs e heteroestruturas InP/InAs/InP). Entretanto, um dos nossos objetivos era a caracterização de ligas ternárias de semicondutores III-V (InAsP, InGaP, etc). Tentativas de crescimento destas ligas utilizando nanopartículas sintetizadas pelo meio aquoso foram mal sucedidas (ou não havia crescimento de fios ou a densidade era muito baixa). Nossa hipótese era que o passivante das nanopartículas (citrato de sódio) estava impedindo o crescimento catalítico (é conhecido que CBE é extremamente sensível à qualidade das superfícies).

Por este motivo, buscamos um método alternativo que permitisse a obtenção de nanopartículas metálicas sem o passivante. O método escolhido foi a evaporação de Au em uma atmosfera de Argônio com baixa pressão (dezenas de torr), como proposto por Uyeda[50] nos anos 60 para síntese de pequenas partículas. Neste método um cadinho contendo ouro metálico é colocado dentro de uma câmara de evaporação. A câmara é evacuada (bomba mecânica mais difusora) até a pressão ficar abaixo de 10^{-6} torr. Argônio é então introduzido na câmara até algumas dezenas de torr (a pressão é regulada de tal forma que ocorra a formação de uma nuvem de partículas, como descrito a seguir). O cadinho é aquecido por efeito Joule de tal forma que o ouro fique líquido e de cor laranja/amarelo. Neste momento há a formação de uma nuvem (branca) de partículas. A nuvem incide sobre o substrato posicionado acima do cadinho (Figura III.17). O substrato é aquecido até 350 °C utilizando-se uma lâmpada posicionada atrás dele. Um *shutter* foi utilizado para controlar o tempo de exposição ao fluxo de partículas e, assim, a densidade média. Para exposições de algumas dezenas de segundos, obtivemos as densidades desejadas. As partículas obtidas têm em média entre 10 nm e 50 nm (apesar de partículas muito maiores terem sido observadas).

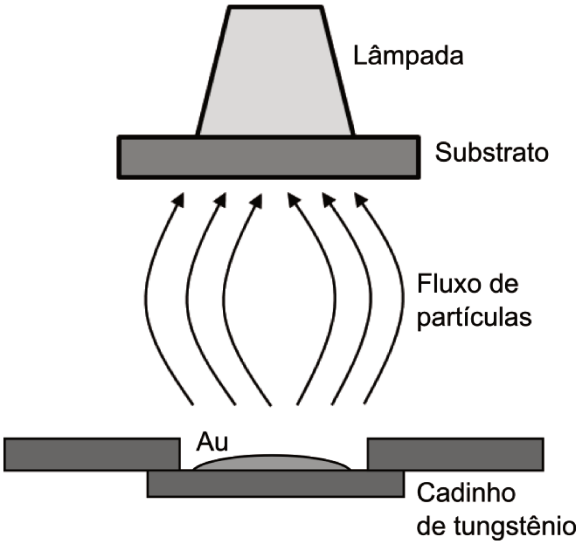

Figura III.17: Método de síntese física de nanopartículas de Au com base no método de Uyeda: ouro é evaporado em uma atmosfera de Ar; a nuvem formada incide sobre um substrato aquecido à 350 °C. O resultado final é um substrato com uma distribuição de nanopartículas metálicas.

Utilizando-se as partículas preparadas por este método de evaporação fomos capazes de crescer nanofios de ligas ternárias InAsP e InGaP (Capítulos IV e V).

III.11 Preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão

Para experimentos de microscopia eletrônica de transmissão convencional amostras finas (<100-300 nm) são necessárias. Porém, para experimentos de alta resolução espacial e de EELS amostras com espessuras inferiores à 50 nm são desejáveis (e quanto mais fina, melhor). Por este motivo, diversas técnicas para a preparação de amostras finas existem, como o método de seção transversal[4] (*cross section*). Estes métodos podem ser demorados, dependendo do material estudado e da qualidade desejada.

Para nanofios, cujos raios em geral são menores do que 100 nm, a preparação para observação por TEM/STEM é bastante simplificada. Como o objeto a ser observado é fino, basta posicioná-lo sobre um suporte transparente aos elétrons. No primeiro método, um filme de carbono de alguns nanômetros de espessura é depositado sobre uma grade de cobre (com 50 µm de espessura, Figura III.18), fornecendo um filme com resistência mecânica suficiente para sustentar os nanofios. No segundo método um filme descontínuo grosso (presença de furos, *holey carbon*) ou uma rede grossa (*lacey carbon*) de carbono são depositados sobre a mesma grade. Este método fornece maior resistência mecânica à amostra e a possibilidade de observar regiões do nanofio sem interferência do filme de carbono (ideal para EELS). Os nanofios podem ser posicionados sobre a grade de diversas formas. O método mais simples e livre de solventes é raspar a grade (sendo segurada por uma pinça) sobre o substrato contendo fios, transferindo-os no processo. Como este processo é livre de solventes ele reduz as fontes de contaminação da amostra (um problema sempre enfrentado em microscopia eletrônica).

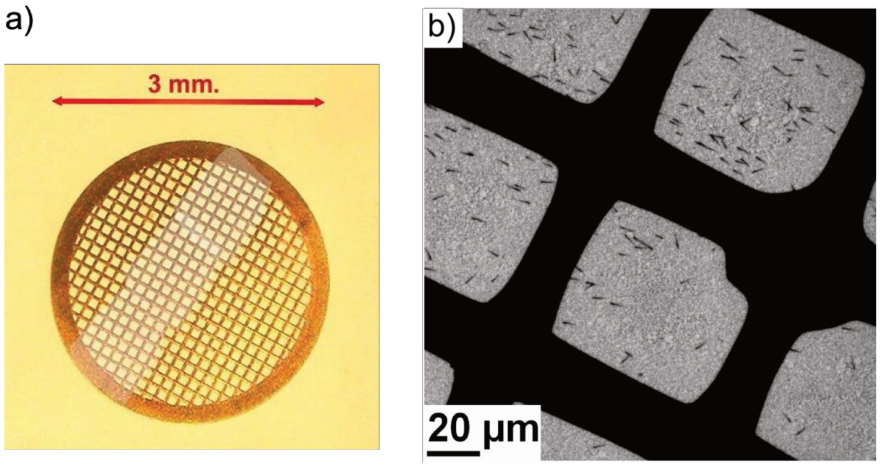

Figura III.18: a) Grade de cobre de 3 mm de diâmetro usada para suportar um filme de carbono, sobre o qual amostras finas são posicionadas (fonte *en.wikipedia.org* palavra chave *TEM*). b) Imagem de TEM de uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono com nanofios de InP dispersos em sua superfície. Os nanofios são os pequenos objetos pretos sobre o fundo cinza.

A observação de nanofios nestas grades é o método ideal para realização de imagens, difração ou análises espectroscópicas com a direção de observação perpendicular à direção de crescimento do nanofio (Figura III.19a).

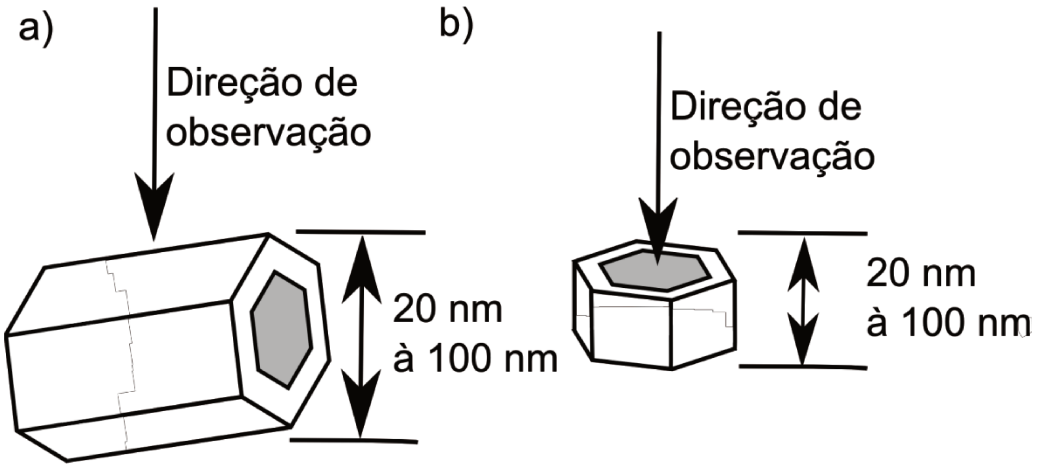

Figura III.19: Observação de um nanofio na direção perpendicular (a) e paralela (b) à direção de crescimento. A preparação de amostras para observações como em a) é simples enquanto que a preparação para observações como em b) é um desafio. Nos dois casos a amostra tem que ter espessura menor do que 30 nm - 50 nm para experimentos de TEM, EDS e EELS.

Por outro lado, um dos nossos objetivos iniciais do projeto era o estudo de possíveis variações radiais da composição química de nanofios crescidos por VLS. Para isso, foi necessária a preparação de seções transversais (direção de observação paralela à direção de crescimento) dos nanofios. Isto porque espera-se que as variações de composição químicas sejam pequenas, de tal forma que observações em projeção impediriam a detecção (Figura III.19b).

A primeira rota de preparação que foi testada foi similar às preparações convencionais de *cross sections* (a rota é mostrada esquematicamente na Figura III.20). Os nanofios que estudamos crescem sobre substratos de GaAs e ficam inclinados (suspensos) em relação a este (Figura III.20a). Para a preparação, posicionamo-os horizontalmente sobre um segundo substrato (também de GaAs) em uma direção preferencial (Figura III.20c). Isto foi conseguido raspando o substrato uma ou duas vezes em uma direção única (Figura III.20b). O substrato com os nanofios foi então coberto com cola G1 (específica para microscopia de transmissão) e colado em um terceiro substrato (Figura III.20d). Este conjunto foi então serrado, usando uma serra de fio de diamante em pedaços de 2 mm. Estes pedaços foram, por sua vez, preparados usando a rota padrão para microscopia de transmissão (polimento mecânico, *dimpler*, polimento iônico) para observação[4]. O resultado final é serrado perpendicularmente à direção de deposição dos fios (Figura III.20e)

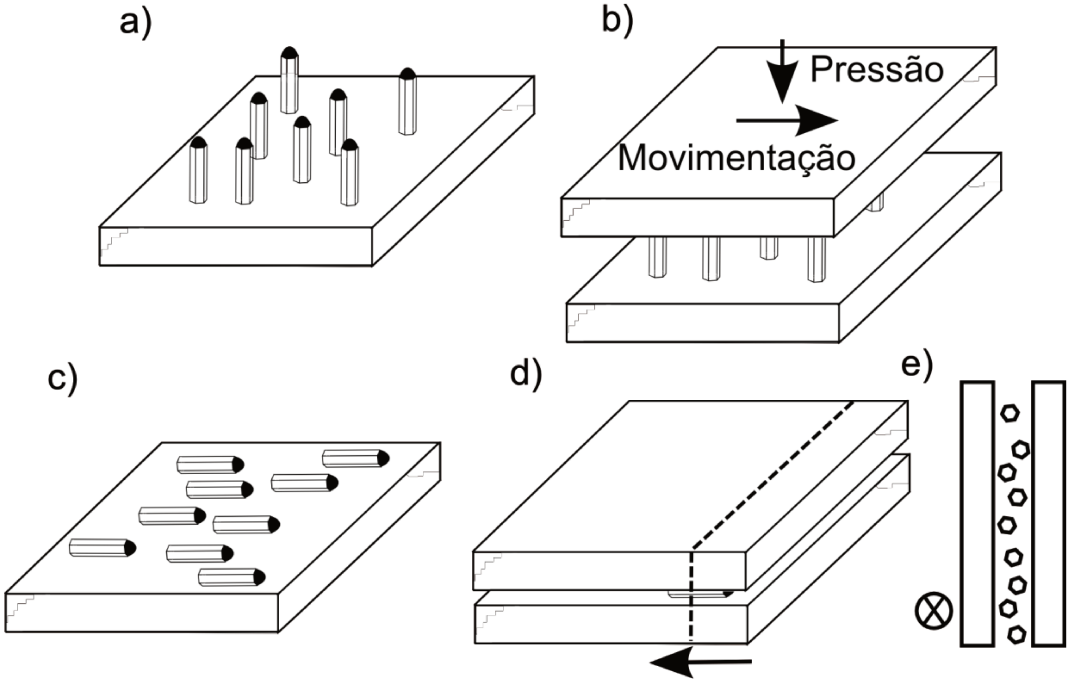

Figura III.20: Rota de preparação de amostras de seções transversais de nanofios. a) Os nanofios crescem suspensos, inclinados em relação ao substrato. b) Estes fios são quebrados e posicionados sobre o substrato pressionando-se (verticalmente) e movimentando-se em uma direção (lateralmente) um segundo substrato. c) Os nanofios ficam então orientados preferencialmente em uma direção sobre o substrato. d) Finalmente, um terceiro substrato é colocado sobre os nanofios. O resultado final é serrado (linha tracejada) perpendicularmente a direção dos nanofios, resultando em segmentos que contém seções transversais. e) Amostra final, pronta para observação, mostrando as seções transversais entre os dois pedaços de substrato. A direção de observação é mostrada em d) e e).

Com este procedimento fomos capazes de produzir algumas seções transversais de InP (Figura III.21) com qualidade razoável para experimentos de microscopia eletrônica. Para nanofios de InAsP, conseguimos a preparação de uma única amostra (Capítulo IV), porém grossa, o que não permitiu a realização de experimentos para determinar a presença de variações radiais. Acreditamos que o baixo rendimento se deve ao fato dos nanofios serem movimentados para as bordas quando o terceiro substrato é colado sobre os nanofios. Uma solução possível seria colar os fios sem o substrato sobre eles e, em seguida, polir grande parte da cola (que não pode ser grossa) e então colar um terceiro substrato (necessário para sustentação mecânica). Entretanto, ainda não tivemos sucesso com este método.

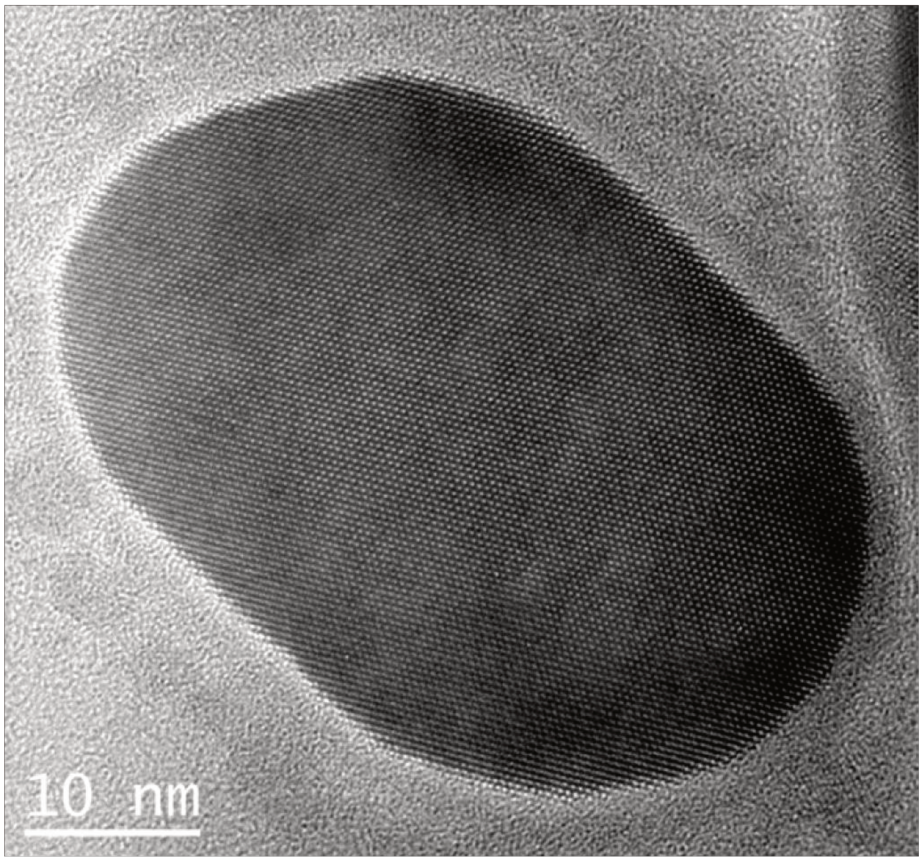

Figura III.21: Seção transversal de um nanofio de InP produzida através do método descrito. A imagem de HRTEM apresenta resolução atômica, mostrando que a amostra pode ser utilizada para experimentos de HRTEM, EDS e HAADF-STEM (e possivelmente EELS). Isto mostra que a rota de preparação funciona.

Além das tentativas por métodos convencionais de preparação de amostras, realizamos experimentos em um microscópio FIB (*Focused Ion Beam*, Feixe de Íons Focalizado) para seccionar um nanofio individual de InAsP (experiência realizada no CEMES, Toulouse, França, em colaboração com Gerard Benassayag). Neste tipo de microscópio, um feixe de íons de Gálio (2kV – 30 kV) é utilizado para retirar material (*sputtering*) do objeto observado (por colisão dos íons). Assim, dispersamos nossos nanofios sobre um substrato de GaAs e selecionamos um dos nanofios como candidato típico da amostra. A região de interesse foi então protegida com uma camada de Platina (depositada usando o feixe de Ga) e seccionada usando o feixe iônico (Figura III.22a). O resultado final foi uma lamela fina (100 nm a 200 nm no centro e 500 nm a 1000 nm na bordas) que contém o nanofio (Figura III.22b).

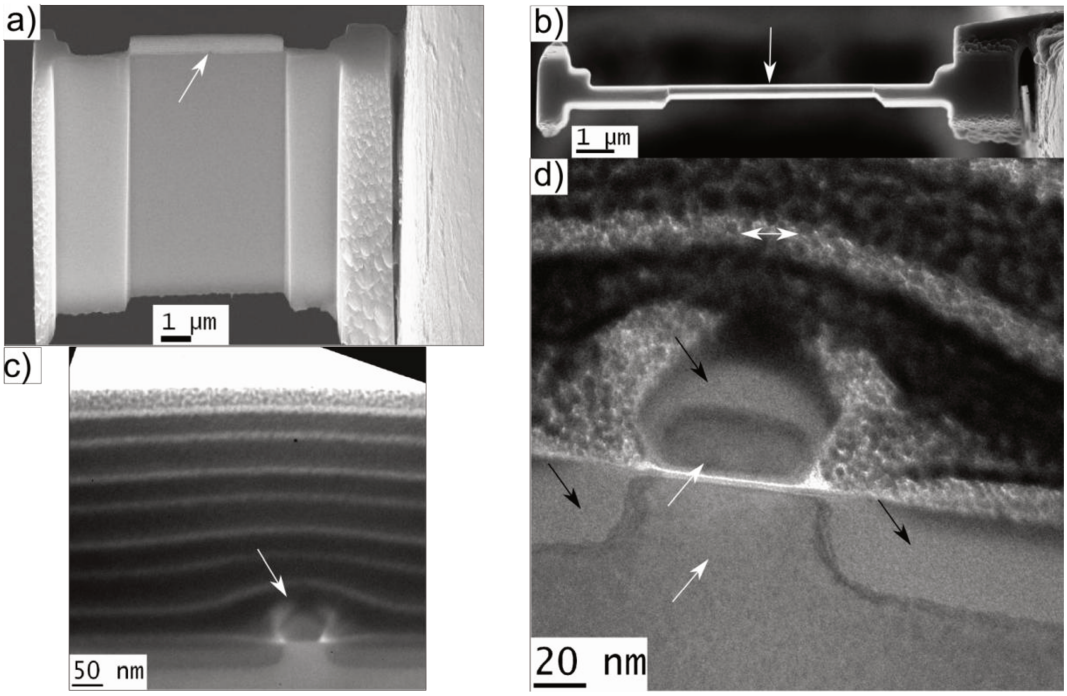

Figura III.22: Preparação de uma amostra de seção transversal por FIB. a-b) Usando um feixe de íons de Ga uma lamela contendo o nanofio (seta branca) é cortada (imagens de SEM). Esta lamela tem 1µm nas laterais (sustentação mecânica) e 100-200 nm em seu centro. c) Imagem de TEM mostrando a região que contém o nanofio e as camadas de Platina que o protegeram durante a preparação. d) Imagem de TEM mostrando o nanofio. As regiões apontadas por setas brancas (pretas) são cristalinas (amorfas). Devido a amorfização do cristal induzida pelos íons de Ga, esta rota de preparação não é viável.

Apesar de termos obtido uma seção transversal de um nanofio com espessura razoável para realização de experimentos de HRTEM e EDS (não para EELS) os experimentos não foram possíveis. Isto porque a interação do nanofio (mesmo na região protegida) com o feixe de íons resultou na amorfização do cristal (Figura III.22c). Isto pode ser observado tanto no nanofio como no substrato ao redor dele. Acreditamos que o problema, neste caso, foi a exposição ao feixe de Ga durante a deposição da Platina. Uma solução possível seria a deposição de uma camada protetora antes da introdução no microscópio FIB. Entretanto, devido a dificuldades de acesso a um equipamento deste tipo de preparação não foi tentada.

III.12 Equipamentos utilizados

Nos trabalhos descritos nesta tese foram usados os equipamentos descritos a seguir (e suas respectivas localizações).

III.12.1 Microscópios eletrônicos de transmissão (TEM)

1) JEOL 3010 URP operado à 300 kV com canhão LaB_6, resolução espacial em modo projeção 1.7 Å, espectrômetro de EDS NORAN – LME/LNLS, Campinas, Brasil
2) JEOL 2100 ARP operado à 200 kV com canhão LaB_6, resolução espacial em modo projeção 2.4 Å, espectrômetro de EDS NORAN – LME/LNLS, Campinas, Brasil
3) Akashi Topcon EM – 002B operado à 160 kV e 200 kV com canhão de LaB_6, resolução espacial em modo projeção 2 Å, espectrômetro de EDS – STEM group/LPS, Orsay, França
4) JEOL 2010 operado à 200 kV com canhão LaB_6, resolução espacial em modo projeção 2 Å, Grupo de Crio-microscopia/LPS, Orsay, França

III.12.2 Microscópios eletrônicos de transmissão em varredura (TEM/STEM)

1) JEOL 2100F URP operado à 200 kV com canhão de emissão por efeito de campo tipo Schottky, resolução em modo varredura 1.9 Å, espectrômetro de EDS NORAN, espectrômetro de EELS Gatan (Tridiem) – LME/LNLS, Campinas, Brasil

III.12.3 Microscópios eletrônicos de transmissão em varredura dedicados (STEM)

1) VG HB 501 operado à 40 kV, 60 kV e 100kV com canhão de emissão por efeito de campo (FEG), resolução em modo varredura 0.5 nm – 1 nm, espectrômetro EELS Gatan Enfina 666 com alterações, resolução em energia de 350 meV, espectrômetro para catodoluminescência, STEM group/LPS, Orsay, França
2) Nion UltraSTEM100 à 60 kV e 100 kV com corretor de aberração esférica com canhão de emissão por efeito de campo, resolução espacial em modo varredura 0.5 Å, espectrômetro EELS Gatan Enfina 666 com alterações, resolução em energia 350 meV, STEM group/LPS, Orsay, França

III.12.4 Microscópios eletrônicos de varredura (SEM)

1) JEOL 5900 LV, com canhão LaB_6, resolução espacial em modo elétrons secundários à 30 kV 3 nm, EDS Noran Voyager – LME/LNLS, Campinas, Brasil
2) JEOL 6330F, com canhão de emissão por efeito de campo (FEG), resolução espacial em modo elétrons secundários à 30 kV 1.5 nm, EDS Noran Orkid, LME/LNLS, Campinas, Brasil

III.12.5 Microscópios com feixe de íons focalizado (FIB)

1) SEM-FEG Zeiss equipado com uma coluna FIB Orsay Physics para íons de Ga com potencial de aceleração entre 1 kV e 5 kV – CEMES, Toulouse, França

III.12.6 Sistema de crescimento de Epitaxia de Feixe Químico (CBE), Rieber 32

Fontes de hidretos para grupo V (craqueados na entrada da câmara) Fontes de organometálicos com arraste de H_2 para o grupo III – LPD, DFA, IFWG, UNICAMP, Campinas, Brasil

III.13 Referências

[III.1] Williams D B e Carter C B, Transmission electron microscopy, A textbook for materials science, Segunda edição (Nova Iorque, Springer, 2009).

[III.2] Reimer L, Transmission electron microscopy, Physics of image formation and microanalysis, Segunda edição (Berlin, Springer-Verlag, 1989).

[III.3] Ashcroft N W e Mermin N D, Solid State Physics, Primeira edição (Estados Unidos, Thomson Learning, 1976) **.**

[III.4] Tizei L H G, Análise quantitativa de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de resolução atômica: aplicação ao estudo da rugosidade e interdifusão em interfaces de poços quânticos de InGaP/GaAs, tese de mestrado, orientador: Daniel Ugarte IFGW – UNICAMP (2008).

[III.5] Cullity B D e Stoch S R, Elements of X-ray diffraction, Terceira edição (Upper Saddle River, Prentice Hall, 2001).

[III.6] Kisielowski C, Schawander P, Baumann F H, Seibt M, Kim Y e Ourmazd A, An approach to quantitative high-resolution transmission electron microscopy of crystalline materials, *Ultramiscroscopy*, **58**, 131 (1995).

[III.7] Hÿtch M J, Snoeck E e Kilaas R, Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs, *Ultramicroscopy*, **74**, 131 (1998).

[III.8] Bierwolf R, Hohenstein M, Phillipp F, Brandt O, Crook G E, Ploog K, Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM, *Ultramiscroscopy*, **49**, 273 (1993).

[III.9] Tirry W e Schryvers D, Linking a completely three-dimensional nanostrain to a structural transformation eigenstrain, *Nat. Mat.*, **6**, 752 (2009).

[III.10] Johnson C L, Snoeck E, Ezcurdia M, Rodríguez-González B, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M e Hÿtch M J, *Nat. Mat.*, **7**, 120 (2007).

[III.11] Tourbot G, Bougerol C, Grenier A, Den Hertog M, Sam-Giao D, Cooper D, Gilet P, Gayral B e Daudin B, Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE, *Nanotechnology*, **22**, 075601 (2011).

[III.12] Montoro L A, Leite M S, Biggermann D, Peternella F G, Batenburg K J, M-R Gilberto e Ramirez A J, Revealing quantitative 3D chemical arrangement on Ge-Si nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9018 (2009).

[III.13] Haider M, Rose H, Uhlemann S, Kabius B, e Urban K, *J. Elec. Microsc.*, **45**, 395 (1998).

[III.14] Dahmen U, A status report on the TEAM project, *Microsc. Microanal.*, **13** (suppl. 2), 1150 (2007).

[III.15] Lia C L e Urban K, Atomic-resolution measurement of oxygen concentration in oxide materials, *Science*, **303**, 2001 (2004).

[III.16] Iijima S, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56 (1991).

[III.17] Huang P Y, Grains and grain boundaries in single-layer grapheme atomic patchwork quilts, *Nature*, **469**, 389 (2011).

[III.18] Crewe A V, Isaacson M e Johnson D, A simple scanning electron microscope, *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 241 (1969).

[III.19] Crewe A V, Wall J e Langmore J, Visibility of single atoms, *Science*, **168**, 1338 (1970).

[III.20] Luppini A R, Aberration correction in STEM, tese de doutorado, orientador: Bleloch A L, University of Cambridge (2001).

[III.21] Buseck P R, Cowley J M e Eyring L (editors), High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques, Primeira edição (Oxford, Oxford University Press, 1988).

[III.22] Peng Y, Nellist P D, Pennycook S J, HAADF-STEM imaging with sub-angstron probes: full Bloch wave analysis, *J. Elect. Microsc.*, **53**, 257 (2004).

[III.23] Pennycook S J, Rafferty B e Nellist P D, Z-contrast imaging in an aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, *Microsc. Microanal.*, **6**, 343 (2000).

[III.24] Tizei L H G, Chiaramonte T, Cotta M A, Ugarte D, Characterization of interface abruptness and material properties in catalytically grown III-V nanowires:exploiting Plasmon chemical shift, *Nanotechnology*, **21**, 295701 (2010).

[III.25] Muller D A, Koukoutis L F, Murfitt M, Song J H, Hwang H Y, Silcox J, Dellby N e Krivanek O L, Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy, *Science*, **319,** 1074 (2008).

[III.26] Kimoto K, Asaka T, Nagai T, Saito M, Matsui Y e Ishizuka K, Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS, *Nature*, **450**, 702 (2007).

[III.27] Bosman M, Keast V J, García-Muñoz, D'Alfonso A J , Findlay S D e Allen L J, Two-dimensional mapping of chemical information at atomic resolution, *Phys. Rev. Lett.*, **99** 086102 (2007).

[III.28] Spence J. C. H. E Zuo J. M., Electron Microdiffraction, Primeira edição (Nova Iorque, Plenum Press, 1992).

[III.29] Cosslett V E e Duncumb P, Micro-Analysis by flying spot X-ray method, *Nature*, **177**, 1172 (1956).

[III.30] Cliff G e Lorimer G W, Quantitative-analysis of thin specimens, *J. Microsc.*, **103**, 203 (1975).

[III.31] Reimer L., Scanning Electron Microscopy, Terceira Edição (Berlim, Springer, 2008)

[III.32] Fox M**,** Quantum optics, Primeira Edição (Oxford,Oxford University Press, 2006).

[III.33] Egerton R F, Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope, Segunda edição (London, Plenum Press, 1996)**.**

[III.34] Raether H, Excitation of Plasmons and Interband Transitinos by Electrons, Primeira edição (Berlin, Springer-Verlag, 1979).

[III.35] Nelayah J, Kociak, Stéphan O, García de Abajo F J, Tencé M, Henrard L, Tarverna D, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M e Colliex C, Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle, *Nat. Phys.*, **3**, 348 (2007).

[III.36] Jackson J. D. , Classical Electrodynamics, Terceira edição (Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1999).

[III.37] Cohen-Tannoudji C, Diu Bernard e Laloë F, Quantum Mechanics, Sétima edição (Paris, Hermann, 1977).

[III.38] Yeh C-Y, Lu Z. W., Froyen S. e Zunger A, Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors, *Phys. Rev. B*, **46**, 10 086 (1992)

[III.39] Glas F, Harmand J C e Patriarche G, Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blend semiconductors?, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146601 (2007).

[III.40] Caroff P, Bolinsson J e Johansson J, Crystal phases in III-V nanowires: from random toward engineered polytypism, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **99**, 18 (2010).

[III.41] Chiaramonte T, Tizei L H G, Ugarte D e Cotta M A, Kinetic effects in InP nanowire growth and stacking fault formation: the role of interface roughening, submetido, *Nano Lett.* (2011).

[III.42] Yeh C-Y, Lu Z W, Froyen S e Zunger A, Zinc-blend-wurtzite polytypism in semiconductor, *Phys. Rev. B*, **46**, 10086 (1992).

[III.43] Akopian N, Patriarche G, Liu L, Harmand J-C e Zwiller V, Crystal phase quantum dots, *Nano Lett.*, **10**, 1198 (2010).

[III.44] Carroff P, Bolinsson J e Johansson J, Crystal phases in III-V nanowires : from random toward engineered polytypism, *IEEE J. Quant. Electr.*, **99**, 18 (2010).

[III.45] Caroff P, Dick K A, Johnsson J, Messing M E, Deppert K e Samuelson L, Controlled polytypic and twin-plane in III-V nanowires, *Nat. Nanotech.*, **4**, 50 (2009).

[III.46] Tizei L H G, Chiaramonte T, Ugarte D e Cotta M A, III-V seminconductor nanowire gorwth: does arsenic diffuse through the metal nanoparticle catalyst?, *Nanotechnology*, **20**, 275604 (2009).

[III.47] Wen C-Y, Reuter M C, Bruley J, Tersoff J, Kodambaka S, Stach E A e Ross F M, Formation of compositionally abrupt axial heterojunctions in Silicon-Germanium nanowires, *Science*, **27**, 5957 (2009).

[III.48] Cirlin G E, Dubrovskii V G, Samsonenko Y B, Bouravleuv A D, Durose K, Proskuryakov Y Y, Mendes B, Bowen L, Kaliteevski M A, Abram R A, Zeze D, Self-catalyzed, pure zincblende GaAs nanowires grown on Si(111) by molecular beam epitaxy, *Phys. Rev. B*, **82**, 035302 (2010).

[III.49] Kimling J, Maier M, Okenve B, Kotaidis V, Ballot H e Plech A, Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited, *J. Phys. Chem.*, **110**, 15700 (2006).

[III.50] Kimoto K, Kamiya Y, Nonoyama M e Uyeda R, An electron microscope study on fine metal particles prepared by evaporation in argon gas at low pressure, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2**, 702 (1963).

IV. Caracterização química de nanofios

IV.1 Introdução

A caracterização química de nanoestruturas representa um aspecto essencial ao estudo de nano-sistemas tanto para a compreensão do processo de crescimento/síntese destes objetos quanto para a determinação e aprimoramento de suas propriedades específicas. Em particular, interfaces entre materiais possuem aplicações fundamentais no design de estruturas e sistemas tecnológicos e na compreensão de fenômenos físicos básicos (por exemplo, efeito hall quântico em interfaces Si/SiO_2[1] e GaAs/AlGaAs[2], alta mobilidade em interfaces entre óxidos[3]). Merece destaque seu papel na construção de dispositivos tecnologicamente importantes como os transistores Metal-Oxido-Semicondutor (MOSFETs[4]) as células solares[5], etc. Em dispositivos baseados em nanofios semicondutores, as interfaces também são importantes, influenciando significativamente a performance final[6,7]. Em geral, a caracterização de materiais e suas interfaces é feita em microscópios eletrônicos usando EDS (Capítulo II). Entretanto, dano por exposição ao feixe (Seção IV.2) pode limitar a aplicabilidade desta técnica em alguns sistemas.

Neste capítulo, discutiremos as limitações práticas de diferentes técnicas de caracterização química (espectroscópicas e de imagens) de nano-sistemas (Seção IV.3). Em seguida, descreveremos o uso do deslocamento químico de plasmons para medidas de composição química explorando experimentos de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) (IV.4), como uma alternativa às técnicas convencionais para a caracterização de nanofios semicondutores. Na Seção IV.5 discutiremos como a energia do pico de absorção foi quantificada e nas Seções IV.6 e IV.7 apresentaremos a precisão química e a resolução espacial da técnica propostas. Em seguida, descreveremos a aplicação da técnica (IV.8, IV.9, IV.10) a medidas de larguras de interfaces e de composição química em nanofios e compararemos os resultados com outras técnicas espectroscopia de alta resolução espacial ou nanoanálise. Discutiremos brevemente possíveis aplicações de experimentos de EELS de alta energia na Seção IV.11.

Finalmente na Seção IV.12, apresentaremos nossos resultados sobre a caracterização de seções transversais de nanofios.

IV.2 Dano por radiação em nanofios de semicondutores III-V

Durante nossos primeiros experimentos de EDS em heteroestruturas em nanofios de semicondutores III-V[8], descobrimos que particularmente o InP é altamente sensível ao feixe focalizado de elétrons de 200kV. Como mostrado na Figura IV.1, após um experimento típico de EDS o nanofio é danificado (10 s de exposição), resultando em remoção de material (como será discutido a seguir) e, eventualmente, na formação de buracos (para exposições de alguns minutos).

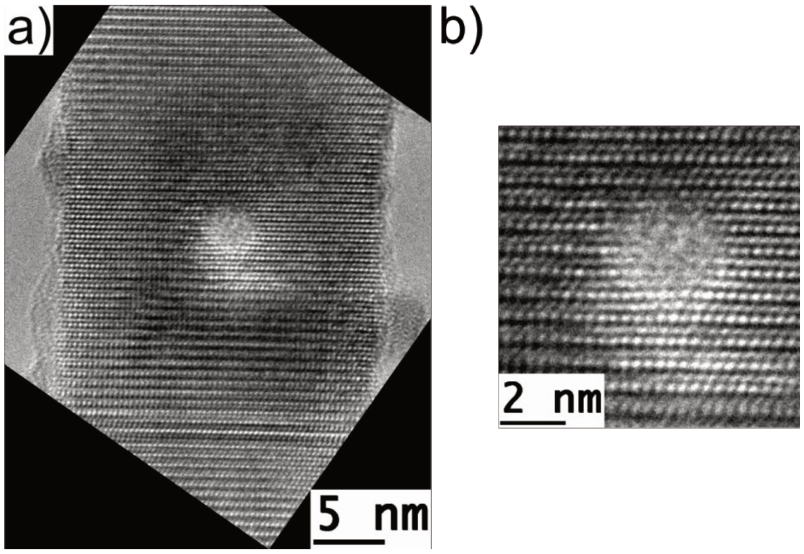

Figura IV.1: a) Nanofio de InP danificado por um feixe focalizado de elétrons de 200kV. A estrutura cristalina é mantida a poucos nanômetros do buraco, mostrando que o dano não está associado a aquecimento da amostra. b) Detalhe da região do buraco formado pelo feixe; a estrutura cristalina é mantida mesmo na sua borda

O dano observado pode ser causado pelo espalhamento elástico (*knock-on*) ou inelástico de elétrons. No primeiro caso, o momento linear transferido pelo espalhamento elástico de um elétron em um núcleo é suficiente para deslocá-lo do seu sitio na rede. Existe um momento mínimo (energia) necessário para que a ligação química seja quebrada e o átomo seja deslocado. O momento máximo transferido por colisão (espalhamento de 180° do elétron) é proporcional à energia do elétron (conservação de energia e momento) e à massa do núcleo alvo; assim, existe uma energia mínima para que um elétron possa deslocar um átomo de um cristal (essa energia é proporcional à massa do átomo), abaixo da qual este mecanismo de dano é suprimido. Já para

espalhamentos inelásticos a seção de choque é inversamente proporcional a energia dos elétrons incidentes. Assim, o dano em nanofios é causado pelo rompimento de ligações químicas, aquecimento, evaporação ou migração dos átomos do material, sendo predominante para processos envolvendo elétrons de baixa energia.

No caso dos nossos materiais, principalmente o InP, acreditamos que o mecanismo dominante de dano é *kock-on* (espalhamento elástico). Isso se deve a baixa massa do P (Z = 15). Experimentos a 100 kV e a 60 kV mostram que não existe dano observável para condições similares (corrente total e tamanho do feixe e tempo de exposição) aos experimentos realizados a 200 kV e 300 kV, mostrando que o processo de dano é fortemente suprimido.

Como o processo de dano envolve a interação de elétrons individuais com o material, a quantidade efetiva de dano é determinada pela dose de radiação à qual o material é exposto e não à intensidade em cada instante. Esta grandeza é dada por

$$D = J * A * t, \qquad \text{(IV.1)}$$

um compromisso entre o tempo de exposição, t, a densidade de corrente do feixe, J, e a área exposta ao feixe, A (o que não se aplica para processos de aquecimento da amostra, que dependem da corrente *total*, já que o aquecimento é um balanço entre a energia depositada e a energia dissipada). Evidentemente, a dose máxima à qual o material pode ser exposto determina o número de contagens nos espectros medidos. Por exemplo, para nossas heteroestruturas, o tempo típico de aquisição de espectros de EDS é da ordem de 10 s com um feixe de 1 nm em um JEOL 2100F operado à 200 kV.

Nas próximas três Seções descreveremos os limites experimentais de duas técnicas espectroscópicas, duas de formação de imagens (já descritas no Capítulo IV) e tomografia de sonda atômica aplicadas a detecção de pequenas variações químicas em amostras finas, como nanofios de semicondutores III-V. Dentro deste contexto, mostraremos que as técnicas convencionais apresentam dificuldades que limitam a menor variação detectável à faixa de alguns por cento. Desta forma, a detecção de pequenas variações de concentrações sutis ou suaves (gradientes), como a esperada para variações radiais, requer uma técnica experimental que permita a caracterização de nanofios com tempos de exposição mais curtos (dano) e com maior sensibilidade. Com este intuito, nas Seções IV.4-7 descreveremos a técnica de deslocamento químico de plasmons (*Plasmons Chemical Shift*), uma técnica de EELS já conhecida e utilizada em alguns problemas de metalurgia[9,10], aplicada a nanofios de semicondutores III-V. Os resultados principais aqui apresentados são descritos no artigo do Apêndice C[11]

IV.3 Comparação de técnicas para quantificação química de nanoestruturas

Nesta Seção compararemos as diferentes técnicas para a quantificação da composição química em nanomateriais com o intuito de demonstrar a necessidade, no estudo de nanofios, da aplicação de uma técnica alternativa às convencionais.

IV.3.1 Espectroscopia de raios-X dispersados em energia

EDS representa a ferramenta padrão para a caracterização química de nano materiais em experimentos de microscopia. Devido à fácil interpretação qualitativa de espectros e à grande difusão em sistemas comerciais esta é a técnica escolhida, em geral, como primeira tentativa para a compreensão de um sistema. Aqui a palavra *qualitativa* é extremamente importante. A observação e identificação de um pico de emissão de fótons permite a afirmação da presença de um determinado elemento químico no material. Contudo, a *quantificação* da sua concentração envolve o uso de padrões, o que, somado aos erros estatísticos da integração das intensidades, resulta em grandes erros experimentais. Para os nossos problemas específicos, a caracterização de interfaces e medidas de variações químicas radiais em nanofios, requer a compreensão dos limites de cada técnica.

No Capítulo III, descrevemos as origens dos erros associados a medidas de EDS: o uso de padrões inexatos e a estatística poissoniana de fótons. Em nossos experimentos em particular, ou seja, a caracterização de nanofios semicondutores finos (20 nm à 100 nm) de InP, InAs e InAsP, utilizamos fios puros de InP (50%-50% atômico) e InAs (50%-50% atômico) como referências e $InAs_{11}P_{39}$ (Seção IV.6) como teste de aplicações. Com estes padrões, os valores das constantes k utilizados foram: $k_{InAs} = (1.02 \pm 0.03)$ e $k_{InP} = (0.56 \pm 0.02)$[11], utilizando-se as linhas de emissão In-L (3.29 keV e 3.45 keV), As-K (10.53 keV) e P-K (2.013 keV). Nestas constantes as incertezas (desconhecidas) dos padrões foram desconsideradas e somente o erro estatístico foi computado. Isto introduz uma incerteza experimental sobre o valor absoluto da concentração química. Porém, esta suposição representa um erro sistemático na concentração total (que desconsideraremos) e permite a detecção de variações de concentração. Esta escolha de procedimento é necessária porque precisamos utilizar padrões com espessuras compatíveis aos objetos medidos e não possuímos nanofios individuais de InP e InAs caracterizados por EDS com concentrações determinadas por outras técnicas independentes.

Mesmo neste situação ideal, devemos lembrar que todas as técnicas espectroscópicas em nanoestruturas individuais requerem o uso de padrões para medidas quantitativas. Então, mesmo possuindo padrões aferidos por duas ou três técnicas, ainda seriamos limitados para quantificações de concentrações absolutas. Assim, é razoável assumir que InP e InAs tem ocupações atômicas 50% - 50%, pois dificilmente teremos concentrações expressivas de vacâncias[12] (alguns por cento, para nossas técnicas). Esta discussão é válida tanto para EDS quanto para as técnicas que descreveremos a seguir.

Considerando os padrões como hipóteses, o que resta são as incertezas devido às flutuações estatísticas do número de fótons detectados. Sabemos que campos eletromagnéticos clássicos (como uma lâmpada comum) não possuem número total de fótons constante, sendo estes caracterizados por um número médio (N) e sua flutuação ($\sqrt{N}$)[13]. Com isso, como já discutido brevemente no Capítulo III, esperamos que a incerteza da medida de um pico cuja integral possui N seja $\sqrt{N}$.

Em experimentos típicos de EDS em nanofios semicondutores de InP, InAs e suas ligas, as contagens para cada elemento (nas linhas supracitadas) são: In (100), As (100) e P (60), já com os fundos (*Bremsstrahlung*, Capítulo III) subtraídos. Estas contagens foram obtidas para exposições de 10 s em nanofios com aproximadamente 20 nm de espessura, sendo que o tempo de exposição é limitado pelo dano por radiação (Seção IV.2). Com estes números, os erros estimados seriam 10, 10 e 8, respectivamente. Porém a quantificação da precisão da medida do número de fótons envolve também a incerteza da subtração do fundo. Com isso, os erros associados são 30, 20 e 20, respectivamente, sendo que o fundo contínuo tem importância maior em baixas energias (1 - 3 keV).

Considerando estes números, o erro típico associado a cada medida é de aproximadamente 10-20% em concentrações atômicas. Este é o limite fundamental para a análise de nanofios semicondutores finos que sofrem dano por radiação. Para aumentar a precisão em nossos experimentos, devemos medir diversos espectros em posições "equivalentes" no material (por exemplo, à mesma distância a uma interface) e somá-los (os espectros são simplesmente adicionados, canal a canal), efetivamente elevando o número de contagens total. Este tipo de procedimento é razoável caso a rugosidade da interface seja pequena. Apesar do nosso esforço, os erros típicos foram de 5 % (nos melhores casos), sendo esse nosso limite de detecção para variações químicas usando EDS. Este erro se mostrou muito alto para diversos experimentos (como mostrado na Seção IV.12), o que nos levou a procurar uma técnica alternativa.

IV.3.2 Espectroscopia de perda de energia de elétrons na região de grandes perdas (> 50 eV)

Como em experimentos de EDS, podemos realizar quantificações químicas diretas usando EELS. Neste caso, as bordas de absorção específicas de cada elemento são medidas (Figura IV.2), como as do Si ou do O em uma amostra de SiO_x e, a partir da razão de intensidade de cada uma e do uso de padrões[15], podemos calcular a composição química de um objeto, como discutido no Capítulo III.

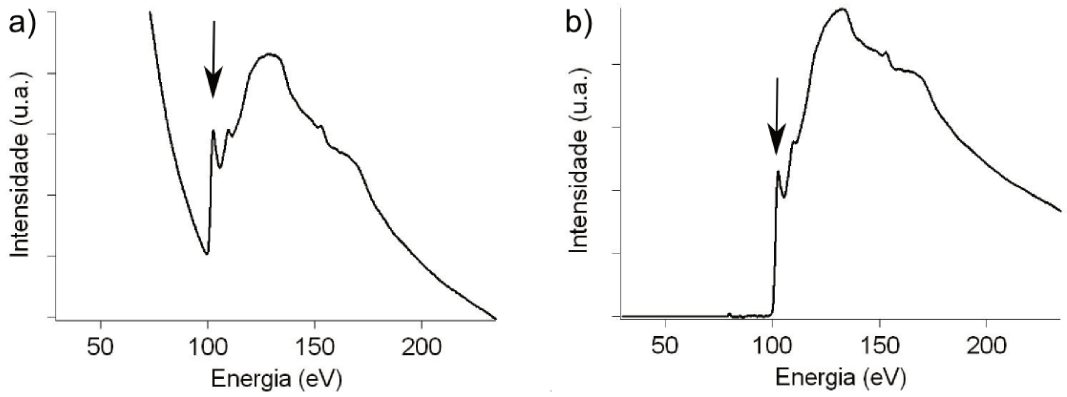

Figura IV.2: a) Borda L de absorção do estado de caroço 2p do Si em torno de 100 eV. b) sinal da borda do Si após subtração do fundo (tipo lei de potência). O pico estreito em 100 eV (flechas em a e b) aparece devido ao óxido de silício que recobre a amostra.

A quantificação, neste caso, é feita de forma análoga à EDS, sendo necessária a subtração do fundo. Contudo, como já discutido, este fundo segue uma lei de potência em função da perda de energia, sendo sua subtração realizada através de ajustes não lineares da intensidade para energias menores e maiores que a da borda de absorção. Em casos ideais, experimentos mostram que o erro neste tipo de quantificação é da ordem de 1%[14,15], em condições otimizadas ou ideais.

Contudo, EELS possui uma limitação fundamental (usando técnicas de análise de dados convencionais) para certos elementos químicos. O formato da borda de absorção depende diretamente da simetria das funções de onda dos estados inicial e final do elétron sendo excitado[15]. É conhecido que orbitais com momento angular não-nulo (como os orbitais p) possuem bordas de absorção com início (*onset*) mal definidos, o que aumenta drasticamente o erro na subtração do fundo dos espectros (*background*) e em quantificações deste tipo de bordas (por exemplo, na Figura IV.3 mostramos uma borda de Ga). Isto limita, atualmente, a aplicação de estudo de EELS de alta energia aos elementos In, Ga, As, P, ou seja, aos semicondutores III-V. Dessa forma, o uso de bordas de absorção atômicas presentes nos espectros de EELS na região alta energia em nossos nanofios é praticamente inviável.

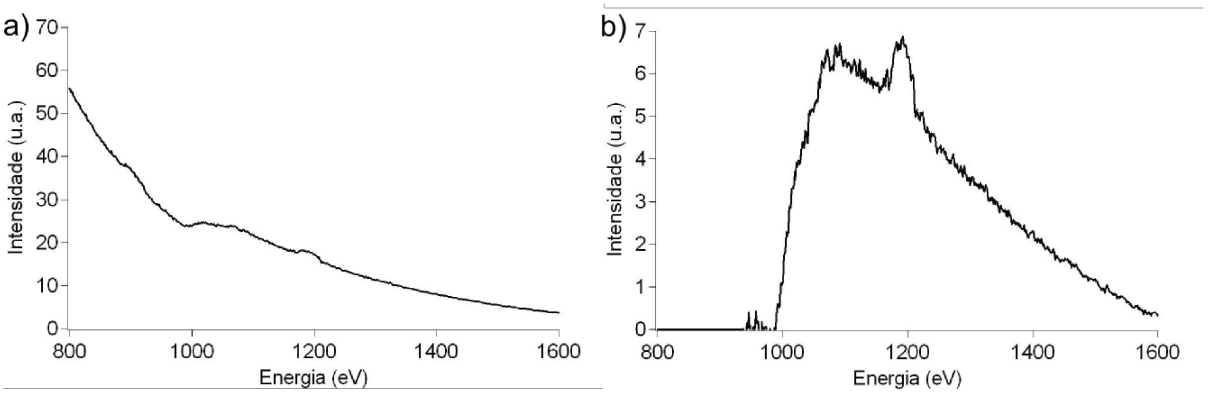

Figura IV.3: a) Espectro de EELS da borda de absorção L (2p) do Ga. b) Sinal do Ga após subtração do fundo. Note a diferença de escala entre o sinal subtraído e o sinal total. O pico observado próximo a 1200 eV aparece devido a remanescência do cintilador que havia sido exposto ao feixe direto.

Técnicas estatísticas modernas para análise de dados (como a análise de componentes independentes, *independent component analysis*[16,17]) demonstraram que a quantificação destas bordas de absorção é possível. Isto permitiria, em princípio, a obtenção de informação química direta (como EDS), com alta resolução espacial (já que a delocalização para os níveis de caroço é menor do que de plasmons) e com baixo tempo de exposição (em sistemas de detecção de alta sensibilidade). Iniciamos experimentos nesta direção, com o objetivo de quantificar as interfaces InP/InAs, mas até o momento eles não foram concluídos.

IV.3.3 Tomografia por sonda atômica

Tomografia por sonda atômica (não é uma técnica de microscopia de elétrons) é uma técnica destrutiva que analisa a distribuição espacial de elementos em um material[18]. Nesta, átomos do material são retirados através da aplicação de um campo elétrico pulsado de 0-3 kV a uma amostra em formato de ponta. Os átomos evaporados são detectados por uma grade, possibilitando a formação de uma imagem da amostra sendo evaporada (com resolução atômica[19]). A detecção do elemento que pertence a cada posição da imagem é realizada por espectroscopia de tempo de vôo[18].

Esta técnica alcança resolução espacial de alguns angstroms (após reconstrução do volume estudado) e sensibilidade química de ~0.1 %[19]. Esta técnica é ideal para o estudo de pequenas variações em composição química, como demonstrado em nanofios de Ge dopados com P[19]. Apesar disso, não a utilizamos em nossos trabalhos devido à indisponibilidade de equipamentos e às dificuldades associadas a técnica (como pequeno volume de material e reduzido número de objetos que podem ser analisados).

IV.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução quantitativa

Além das técnicas espectroscópicas EDS e EELS, é possível analisar a composição química de materiais em um microscópio eletrônico através da quantificação detalhada de imagens. Estas técnicas, como QuantiTEM[20] e Chemical Mapping[21], já discutidas no Capítulo III, envolvem a medida da composição através da quantificação da intensidade em imagens de HRTEM. Simulações de imagens sugerem, para este tipo de análises, erros típicos na faixa entre 5 % e 10 %, dependendo da qualidade da amostra. Entretanto, estes métodos dependem fundamentalmente da estrutura cristalina do material estudado. Os números apresentados são referentes a cristais de blenda de zinco orientados na direção [001], onde o contraste químico é máximo[21, 22]. Simulações para wurtzita (a estrutura da maior parte dos nossos nanofios) mostram que o contraste químico na direção [0001] é substancialmente menor[21], o que reduziria a sensibilidade destas técnicas quando aplicadas ao nosso sistema. Assim, os erros típicos são maiores do que os de EDS (10% em casos ideais).

Além destas, existem técnicas, como GPA (*Geometric Phase Analysis*)[23] e *peak find*[24], baseadas na análise na distribuição de deformações no material para a quantificação química. Porém, os sistemas estudos presentes na literatura (ilhas de Si/Ge sobre Si) mostram que os erros típicos são da ordem de 10%, sendo comparáveis ou piores do que utilizando-se EDS.

IV.3.5 Análise quantitativa de imagens de campo escuro anular em alto ângulo (HAADF)

Recentemente, foi demonstrada a reconstrução tridimensional com resolução atômica de uma nanopartícula de Ag embebida em uma matriz de Al através da análise quantitativa da intensidade em imagens de campo escuro anular em alto ângulo[25]. Esta técnica, aplicada a este sistema específico, permitiu a identificação da posição individual de cada átomo (e sua espécie) em uma nanopartícula com 3 nm de diâmetro. Como discutido no Capítulo III, a intensidade em imagens de HAAD depende do número atômico da coluna em observação. Com isso, a identificação indireta da presença de elementos químicos pode ser inferida (conhecendo-se previamente a composição da amostra). As imagens observadas possuem contraste entre Ag (Z = 47) e Al (Z = 13). É evidente que quanto menor a diferença de número atômico e quanto maior a espessura do cristal, menor será a sensibilidade da técnica.

Por este motivo, para um nanofio de 20 nm com uma interface InAs/InP, na qual o contraste de número atômico é menor (Z_{As} = 33, Z_P = 15), a sensibilidade da técnica deve ser substancialmente menor. Além disso, efeitos como a presença de vacâncias, variações de espessura e obtenção de informação química indiretamente, devem limitar a aplicação deste método a sistemas como nanofios semicondutores. Entretanto, não realizamos quantificações buscando encontrar o limite deste método (a publicação deste resultado no periódico *Nature* aconteceu em Fevereiro de 2011, dois meses antes da defesa desta tese).

I.V3.6 Conclusão

A discussão apresentada nas Subseções anteriores demonstram a necessidade da aplicação de uma técnica alternativa para a caracterização de nanofios de semicodutores III-V. Esta necessidade se deve a diferentes motivos, seja pela limitação devido ao dano por radiação seja por limitações fundamentais, como a estrutura cristalina ou espessura do material. Os problemas apresentados são típicos em análises de nano-sistemas, devido aos seus pequenos volumes de material.

Considerando a discussão anterior, propusemos a aplicação de uma técnica alternativa, conhecida como deslocamento químico de plasmons, que será descritas nas Seções seguintes.

IV.4 Deslocamento químico de plasmons

Plasmons são oscilações coletivas dos elétrons de valência/condução em materiais[26], que levam a flutuações locais da densidade de carga. Para metais simples como o alumínio, podemos prever com razoável precisão a energia do pico de absorção destas oscilações usando o modelo de Drude para um gás ideal de elétrons[27]. Para outros materiais, como semicondutores, modelos mais completos são necessários para prever o comportamento de plasmons[26]. As características destas excitações podem ser medidas através de experimentos de diversas técnicas[28,29,30]. Em especial, plasmons em sólidos são estudados por EELS (Capítulo III) na região de baixas perdas (0-50 eV). Plasmons de volume (em contraste com outros modos de excitação, chamados de plasmons de superfície[26]) tem energias típicas, E_P, da ordem de dezenas de eV (para Si a ressonância aparece em 16.9 eV e para o Al em 15.0 eV). Essa energia depende diretamente da função dielétrica, $\varepsilon(\omega)$. A condição para a ressonância é

$$\varepsilon(\omega) = 0, \tag{IV.2}$$

o que para um gás de elétrons ideal significa uma ressonância com frequência

$$\omega_p = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}, \tag{IV.3}$$

sendo n a densidade de elétrons do gás, e a carga eletrônica, m a massa do elétron e ε_0 a permissividade do vácuo.

Nesse modelo, podemos compreender fisicamente estas excitações como oscilações coletivas dos elétrons livres. Em materiais onde há densidade baixa de elétrons livres (semicondutores) os plasmons tem origem na oscilação coletiva dos elétrons ligados do material[26]. Efetivamente, o resultado final também são variações locais da densidade de carga.

O espectro de EELS ($I(\omega)$, ω representa energia) é determinado pela função perda de energia:

$$I(\omega) = Im(-1/\varepsilon(\omega)) \; = \frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon'(\omega)|^2 + |\varepsilon''(\omega)|^2}, \qquad \text{(IV.4)}$$

$\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são a parte real e imaginária da função dielétrica do material, respectivamente.

Como exemplo, apresentamos na Figura IV.4 gráficos das partes real e imaginaria de $\varepsilon(\omega)$, a curva de absorção esperada e experimental para o InAs.

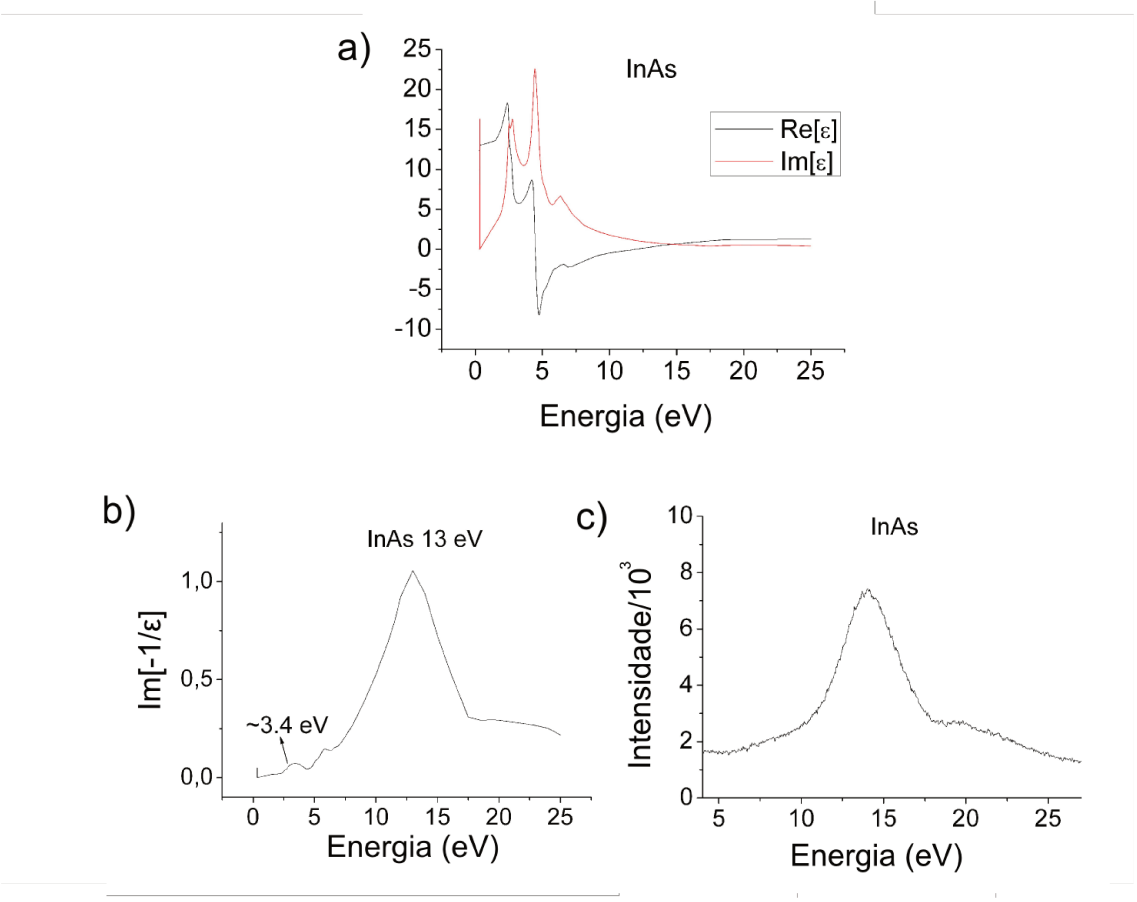

Figura IV.4: a) Parte real e imaginária da constante dielétrica do InAs[31]. b) Função perda (*Im[-1/ε(ω)]*) calculada a partir da função dielétrica do InAs, mostrando a absorção do plasmon de volume em torno de 13 eV; a excitação em 3.4 eV se deve a transições intrabanda. c) Espectro de baixa energia de EELS de um nanofio de InAs, mostrando a absorção do plasmon próximo a 14 eV. A diferença em energia entre b e c pode ser explicada pela diferença da estrutura cristalina do InAs em *bulk* (blenda de zinco) e em nanofios (wurtzita).

Evidentemente, $\varepsilon(\omega)$ é única para cada material[31]. Logo, devemos esperar que energia absorvida por um plasmon seja diferente para cada material. Em primeira aproximação, para uma liga homogenia A_xB_{1-x}, a energia E_P dependerá de x, sendo que a dependência estará relacionada com o comportamento da função dielétrica de x, o qual pode ser muito complexo e difícil de predizer. Porém, em alguns casos específicos (como para Li em Al[9] e desoxidação de alumina[10]) a mudança de energia do plasmon é bem comportada, permitindo a quantificação da composição química (x) a partir de medidas de E_P. É necessário ressaltar que a excitação de um plasmon de volume é um fenômeno de estado sólido. Logo, a quantificação da composição química depende fundamentalmente do uso de padrões conhecidos para a calibração das medidas de E_p.

O efeito de deslocamento químico do plasmon em InP e InAs é mostrado na Figura IV.5; cada curva representa o espectro de absorção do InP (linha cinza) e do InAs (linha preta), apresentando picos de absorção em 14.54 eV e 14.12 eV, respectivamente.

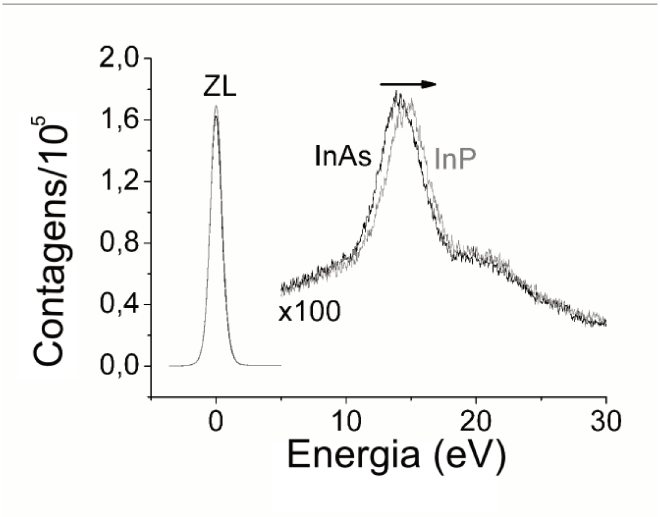

Figura IV.5: Espectros de EELS na região de baixas perdas de energia típicos de InP (cinza) e InAs (preto). A seta mostra a direção de mudança da energia de absorção do plamons entre o InAs e o InP. Os elétrons que sofrem somente espalhamentos elásticos dão origem ao pico marcado ZL (*zero loss*)

Esta diferença em energia (420 meV) é grande o suficiente, quando comparada com nossa precisão (20 meV, Seção IV.5) na determinação da energia do pico do plasmon, para que a quantificação de ligas intermediárias $InAs_xP_{1-x}$ seja possível.

As medidas citadas acima foram feitas em nanofios puros de InP e InAs e foram usadas como padrões para as medidas subseqüentes (Seção IV.6). Além destas, medimos a composição química de nanofios de $InAs_xP_{1-x}$ usando EDS (referência) e o deslocamento químico de plasmons (assumindo que a variação em energia depende linearmente de x). Os resultados foram $x = (0.39 \pm 0.05)$ para EDS e $x = (0.31 \pm 0.04)$ para deslocamento químico de plasmons. Este acordo excelente (visto as incertezas das duas técnicas) mostra que dentro dos nossos erros experimentais a hipótese que a energia depende linearmente de x é válida. Uma outra observação que corrobora esta hipótese é a variação suave da energia do plasmon através de interfaces (Seção IV.5 e IV.6); caso houvesse variações abrutas elas deveriam aparecer nestes casos.

IV.5 Determinação da energia de ressonância do plasmon

Um dado fundamental na quantificação de qualquer grandeza é a precisão da medida (apesar de evidente, este ponto é sistematicamente ignorado). Em microscopia de transmissão, a quantificação da composição química de um material é feita rotineiramente através de EDS. Porém, como discutido no Seção IV.3, o erro experimental desta técnica (até a presente data) é sempre da ordem de 5 % ou superior, devido a baixa estatística disponível para amostras finas e, em particular, para nano-sistemas.

Por outro lado, para espectros de absorção de plasmons (EELS) a estatística é alta mesmo para tempos curtos de exposição (centenas de milissegundos) por dois motivos principais: a) o sinal detectado em EELS é primário (o elétron que interagiu com o material é detectado) e b) o sinal de plasmons aparece em baixa energia (0-50 eV) onde a seção de choque inelástica é alta. Neste caso, a precisão dependerá de quão confiável é a determinação da posição do pico de absorção.

Na Figura IV.6a apresentamos o espectro de absorção de um nanofio de InP, no qual podemos observar o pico de absorção do plasmon de volume. Neste espectro, existem duas outras contribuições, que devem ser consideradas quando a energia do plasmon for quantificada: a) o fundo (*background*) devido a excitações com energias menores (como transições interbandas) e b) um segundo plasmon de volume em torno de 21 eV que atribuímos a camada de óxido que recobre os nanofios após sua exposição à atmosfera.

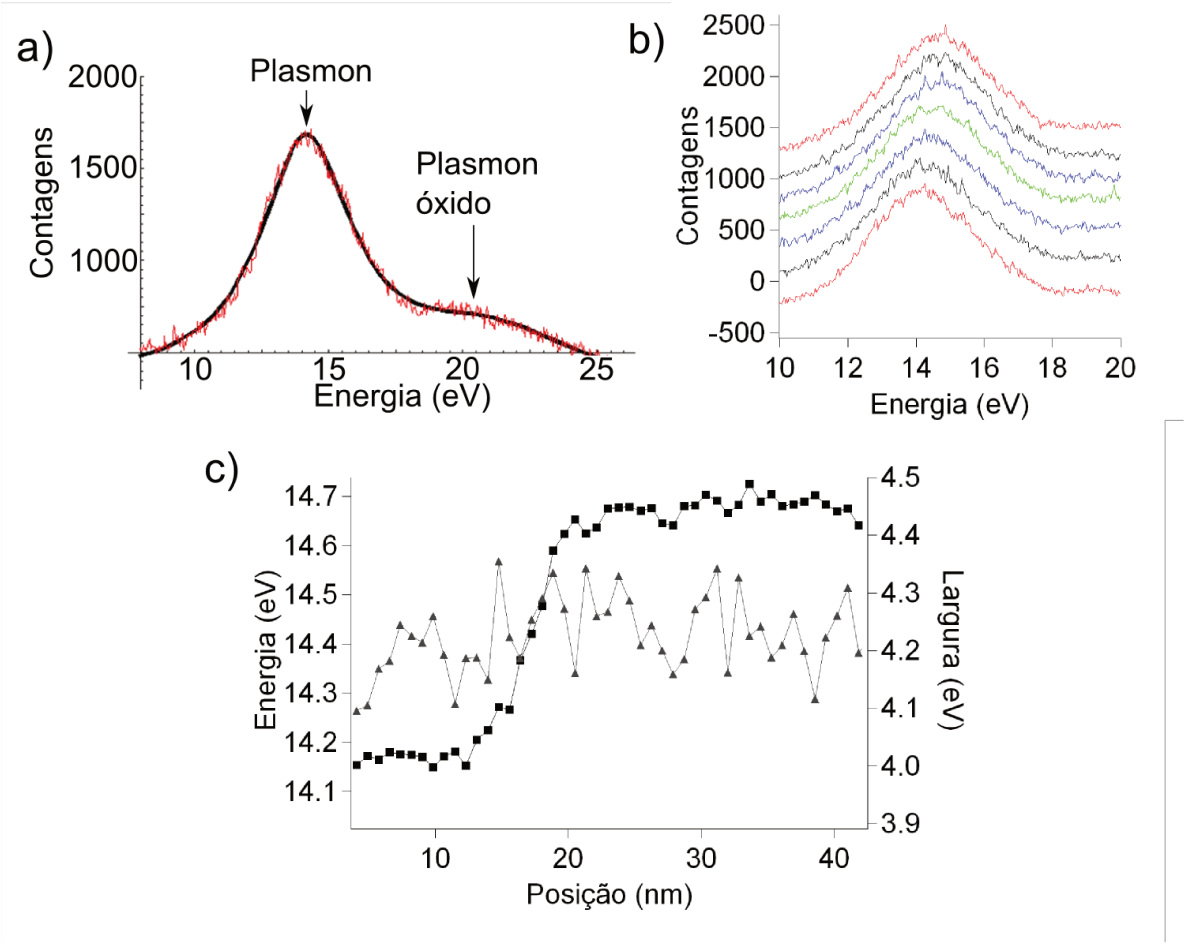

Figura IV.6: a) Espectro do InP com detalhe do plasmon do óxido e do background (linha vermelha). O ajuste não-linear é representado pela curva preta. b) Exemplo de espectros medidos ao através de uma interface InAs/InP mostrando a mudança da energia do plasmon em função da composição. c) Energia e largura da linha em função da posição através de uma interface InAs/InP: a energia muda, enquanto que a largura de linha flutua ao redor de um valor médio de 4.2 eV.

Para quantificarmos a energia do máximo de absorção do plasmon, levando em conta os pontos discutidos no parágrafo anterior, ajustamos a cada espectro medido duas lorenzianas (uma para cada plasmons) e uma reta (uma aproximação válida para o fundo em uma janela curta em baixas energias). Esse procedimento é necessário, já que variações do fundo ou do pico superposto ao pico principal alteram a posição do máximo de absorção medido mesmo que não haja variação do pico principal. Os ajustes foram feitos usando o algoritmo de ajuste não-linear do programa *Mathematica*. Um exemplo do resultado do ajuste é apresentado na Figura IV.6a.

Quantificações em espectros "simulados" (soma de duas lorenzianas, uma reta e ruído poissoniano) mostram que nosso método é limitado pelo ruído poissoniano nas faixas de contagem típicas de nossos experimentos (1500-2000 contagens por canal). Esse limite está entre 10 meV e 20 meV. Medidas em nanofios com composição constante mostram que as flutuações RMS (*root mean square*) da energia do plasmon (que deveria ser constante) é da ordem de 20 meV, coerente com os resultados de nossas simulações.

Levando em conta medidas padrões em amostras de InP e InAs, a sensibilidade obtida equivale a um erro na quantificação de 1-2% da concentração de P ou As em InAsP. Esta sensibilidade representa um avanço significativo quando comparada aos erros típicos em experimentos de EDS, permitindo a detecção de variações de composição menores do que anteriormente (Seção IV.6).

Nas Figuras IV.4b-c, mostramos a evolução da forma do pico, da largura de linha e da energia do plasmon ao longo de uma interface InAs/InP em um nanofio. Os dados indicam que não há mudanças expressivas da forma de linha do pico de ressonância. Além disso, a energia muda continuamente ao longo da interface enquanto que a largura de linha flutua ao redor de um valor médio (4.2 eV). Neste sentido, podemos considerar que os deslocamentos da energia do plasmon não estão associados a mudanças da largura de linha.

IV.6 Resolução espacial

Como discutido na introdução (Capítulo I) o interesse crescente em objetos nanométricos torna fundamental a caracterização dos limites da resolução espacial de uma técnica. Para EELS este limite pode ser determinado por três fatores principais: a) o tamanho do feixe de elétrons inicial, b) a propagação do feixe através da amostra e c) a distância típica entre o feixe e a excitação criada (delocalização). Como já discutido (Capítulo III), microscópios eletrônicos modernos são capazes de formar feixes eletrônicos subnanométricos, sendo que microscópios com correção de aberração esférica alcançam feixes com tamanho menores do que um angstrom. Além disso, os efeitos de propagação do feixe eletrônico em amostras finas é importante somente quando o feixe é subnanométrico, já que em amostras finas o efeito de espalhamento é desprezível quando comparado a outros (Capítulo III). Neste caso, tipicamente, o limite de resolução será determinado pela delocalização da excitação.

A delocalização acontece devido a probabilidade não nula de uma excitação ocorrer a uma distância $\boldsymbol{b}$ da trajetória do feixe de elétrons incidente (Figura IV.7). A distância $\boldsymbol{b}$, conhecida como parâmetro de impacto, depende diretamente da energia dos elétrons incidentes, E, e da energia da excitação criada, E_E.

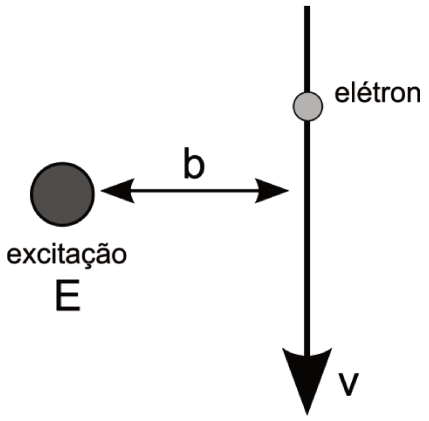

Figura IV.7: Um elétron se propagando com velocidade constante v tem probabilidade não nula de criar uma excitação com energia E a uma distância b (parâmetro de impacto). A excitação não ocorre na posição onde o feixe incide, o que leva a delocalização do sinal medido (a perda de energia medida não ocorre na posição de incidência do elétron). Este efeito limita a resolução espacial para EELS de baixa energia.

Intuitivamente, a probabilidade de criação de uma excitação, $P(\boldsymbol{b},E)$, depende da energia desta excitação, do parâmetro de impacto e da energia do elétron incidente. Esta probabilidade é proporcional ao campo elétrico criado pelo elétron no referencial do alvo. Neste caso, podemos mostrar[32] que a probabilidade é

$$P(\boldsymbol{b},E) \propto e^{\frac{b}{b_0}} \quad , \tag{IV.5}$$

$$\boldsymbol{b_0} = \frac{\hbar v}{E}, \tag{IV.6}$$

sendo que $\boldsymbol{b_0}$ é a constante de decaimento, introduzida por Bohr, da componente com freqüência $w = E/\hbar$ do campo elétrico evanescente de um elétron com velocidade v. Tipicamente, para um elétron de 200 kV e uma excitação de 16.9 eV (plasmon de volume de um cristal de silício), $\boldsymbol{b_0}$ = 13 nm. Experimentalmente, os valores medidos de delocalização são sistematicamente menores que os estimados por este cálculo simples. Por exemplo, em experimentos em esferas de Si[33] e filmes finos de Si[32] os valores típicos apresentados para a delocalização são da ordem de 2-5 nm.

Dentro deste contexto, realizamos experimentos em interfaces Si/SiO_2 em filmes finos para estimarmos o efeito de delocalização em nossas condições experimentais. Escolhemos Si como exemplo, pois a excitação de plasmon de volume neste material já foi estudada em diversos trabalhos (o que permite usar esta excitação para calibrar nosso espectrômetro) e a constante dielétrica do Si é similar à do InP e do InAs (Figura IV.8), os materiais que estudamos efetivamente.

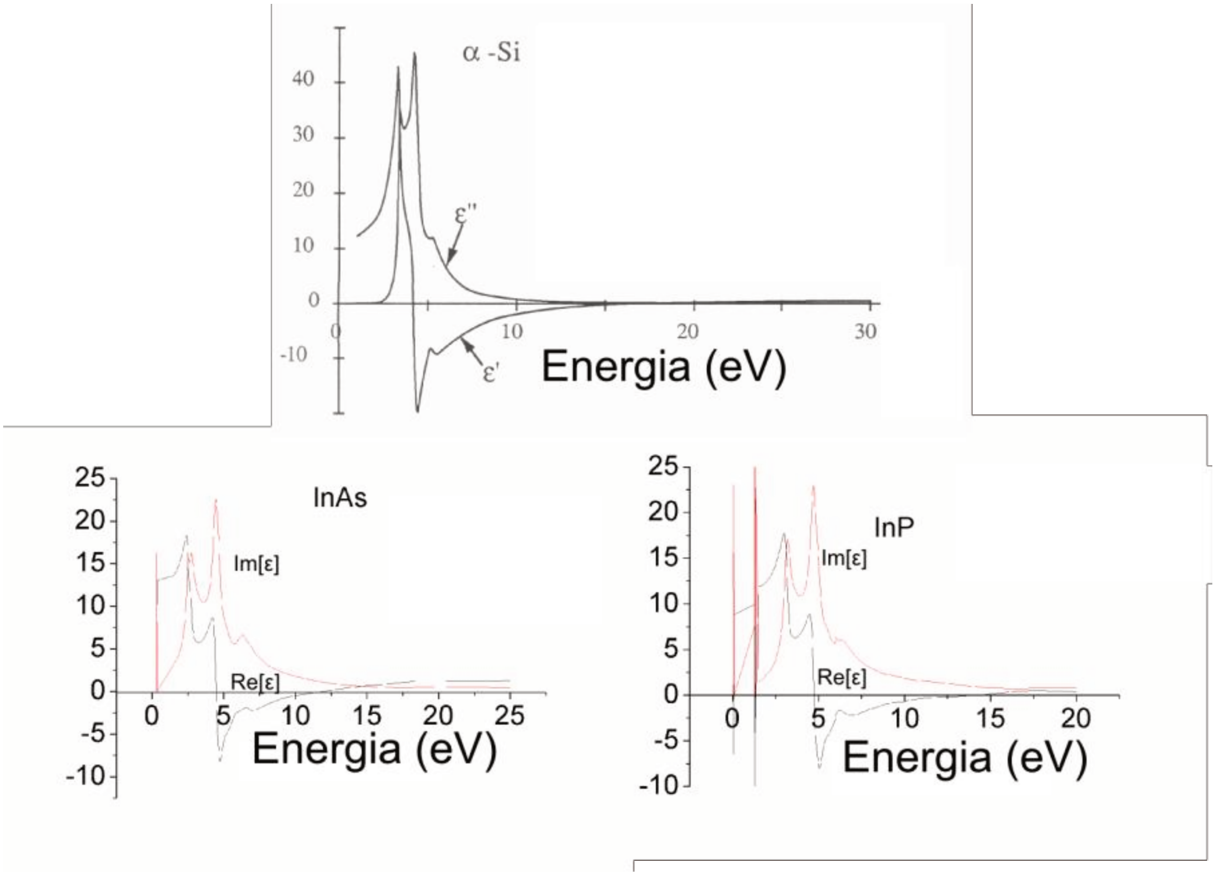

Figura IV.8: Funções dielétricas do Si, InP e InAs[31]. Escolhemos usar o Si como padrão para os experimentos de delocalização devido a similaridade entre as funções dielétricas destes três materiais e o grande número de trabalhos existente sobre plasmons neste material.

O filme de SiO_2 com aproximadamente 20 nm foi crescido sobre Si (001) expondo-se a superfície do cristal a uma atmosfera rica em H_2O a 850 °C durante uma hora. Nenhum tratamento especial foi realizado após o crescimento para melhorar a qualidade da interface. Mesmo assim, imagens de TEM/STEM (Figura IV.9) mostram que as interfaces são razoavelmente planas (a rugosidade destas interfaces não foi quantificada).

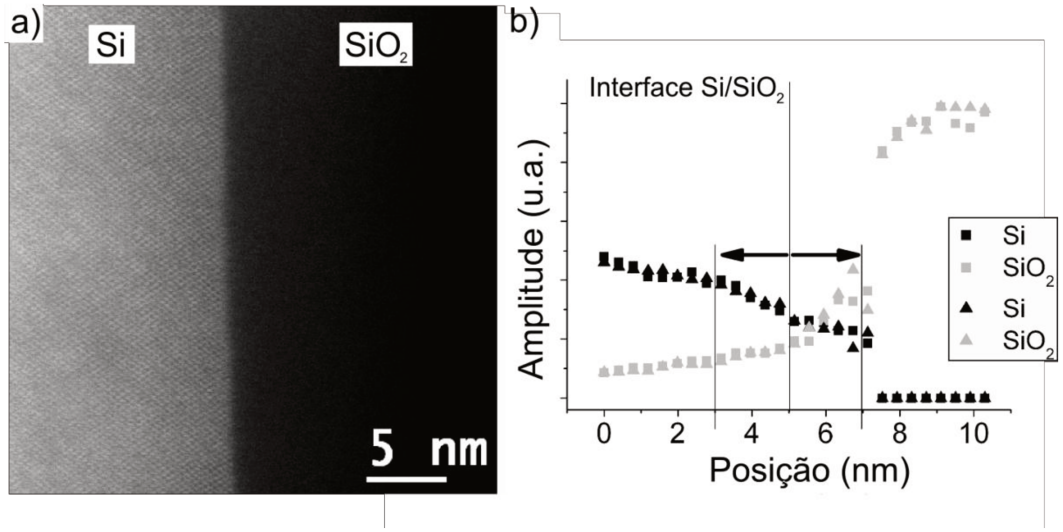

Figura IV.9: a) Imagem de HAADF de alta resolução da interface Si/SiO_2, na qual a estrutura atômica da região cristalina (direita) pode ser observada. A intensidade da imagem é proporcional ao número atômico médio. b) Perfil da amplitude da lorenziana ajustada ao pico do plasmon de volume do Si através da interface Si/SiO_2. Dois perfis paralelos são apresentados. Note que o sinal de Si se estende além da interface, uma medida da delocalização do sinal neste material.

A estimava da distância de delocalização foi feita medindo-se a amplitude do plasmon de volume do Si em função da distância do feixe em relação à interface (Figura V.8). Como para a quantificação do InP e do InAs, duas lorenzianas (uma para o plasmon de volume e outra para o plasmon de volume do SiO_2 que recobre a amostra) e uma reta para o fundo foram ajustadas a cada espectro. A amplitude considerada foi a amplitude da lorenziana. Nossos resultados mostram que a intensidade do plasmon de volume do Si é menor do que nossa sensibilidade para distâncias maiores do que 2 nm da interface (sonda 2 nm dentro do SiO_2). Este valor estimado é coerente com os dados publicados na literatura.

Com isso, acreditamos que nossa resolução espacial em qualquer experimento de EELS de baixa energia na faixa de 10-20 eV será igual ou superior a 2-3 nm, mesmo que o feixe eletrônico tenha um diâmetro menor do que este valor. De qualquer forma, a alta sensibilidade química para baixos tempos de exposição torna as análises por deslocamento químico de plasmons uma técnica útil para a caracterização de nano-sistemas e amostras muito sensíveis à radiação.

IV.7 Parâmetros experimentais usados

Os parâmetros experimentais para os resultados apresentados nas seções IV.6, IV.7, IV.8 e IV.9 são descritos a seguir.

HAADF: feixe de 0.2 nm.

EDS: feixe de 0.7 nm, 10 s de exposição.

EELS: feixe de 0.2 nm, 100-400 ms de exposição.

IV.8 Aplicação ao estudo de interfaces

A caracterização de interfaces em nano-sistemas é uma aplicação padrão para as técnicas de medidas químicas resolvidas espacialmente. Por este motivo, realizamos experimentos para a determinação da largura de interfaces entre InP e InAs em nanofios heteroestruturados usando EDS, deslocamento químico de plasmons e HAADF, afim de comparar as diferentes técnicas e demonstrar a utilidade da técnica que propomos.

Antes de apresentarmos os resultados, descreveremos brevemente os benefícios e desvantagens de cada técnica. HAADF provê informação com a melhor resolução espacial (aproximadamente um angstrom)[15,25]; porém a informação química é medida indiretamente à partir de variações da intensidade de elétrons espalhados. Por sua vez, EDS fornece informação química direta com resolução espacial limitada pelo tamanho do feixe eletrônico (para feixes maiores que 1-2 nm). Entretanto, o erro em medidas de largura de interface é limitado pelo grande erro estatístico na quantificação da composição química.

As medidas descritas acima foram feitas em nanofios de duas amostras crescidas em diferentes temperaturas, A (420 °C) e B (450 °C) (a descrição detalhada aparece no Capítulo II). A morfologia típica dos nanofios é apresentada em imagens de TEM na Figura IV.10a-b. Imagens de HAADF da região contendo a heteroestrutura destas duas amostras são mostradas na Figura IV.10c-d.

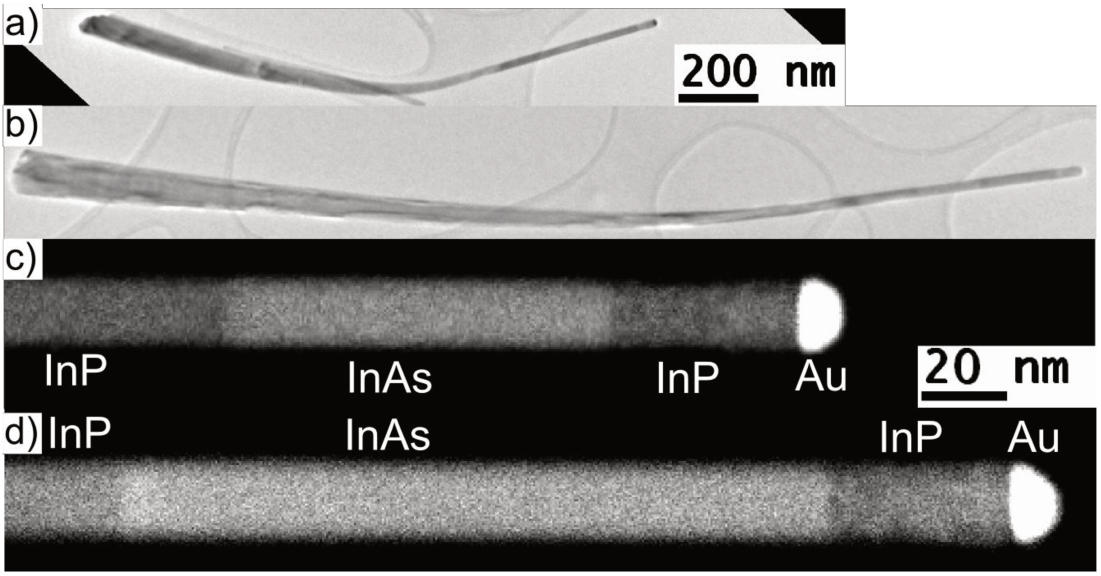

Figura IV.10: Imagens de TEM das amostras crescidas a 420 °C (a) e a 450 °C (b), mostrando a morfologia de nanofios típicos destas amostras. c) e d) Imagens de HAADF das amostras A e B, respectivamente, mostrando em detalhe a heteroestruturas InP/InAs/InP. As regiões com maior intensidade no fim dos nanofios são as nanopartículas de ouro. Os pares de imagens a-b e c-d tem escalas idênticas.

Inicialmente, discutiremos os resultados para duas interfaces, uma como exemplo de interface abrupta (InAs/InP da amostra A, sendo que a seqüência dos materiais representa a seqüência de crescimento) e de interface larga (InP/InAs da amostra B). Os perfis medidos de EDS e de deslocamento químico de plasmons são apresentados na Figura IV.11.

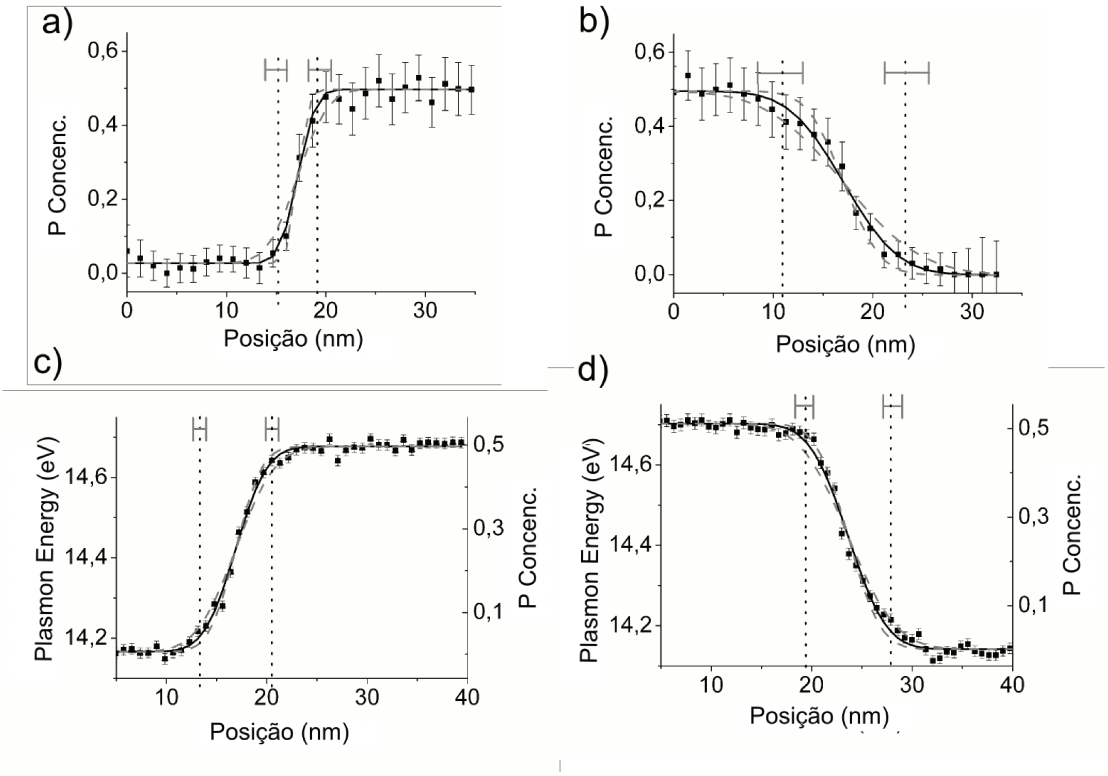

Figura IV.11: a-b) Perfis da concentração de P através das interfaces InP/InAs (amostra A) e InAs/InP (amostra B) obtidos por EDS. c-d) Perfis das mesmas interfaces medidos usando o deslocamento químico de plasmons. Os pontos marcam as medidas, a linha preta o ajuste de uma função erro, a linha vertical preta e pontilhada marca a posição inicial e final da interface (segundo a definição do Capítulo II) e as barras verticais cinzas marcam os erros na determinação destas posições.

Na Figura IV.12 apresentamos a superposição das medidas da composição química feitas usando EDS, HAADF e deslocamento químico do plasmon em EELS através das duas interfaces (InP/InAs e InAs/InP) em fios diferentes (as mesmas da Figura IV.12) . Os valores quantificados de largura de interfaces medidos para as quatro interfaces diferentes dos fios apresentados na Figura IV.11 aparecem na Tabela IV.1.

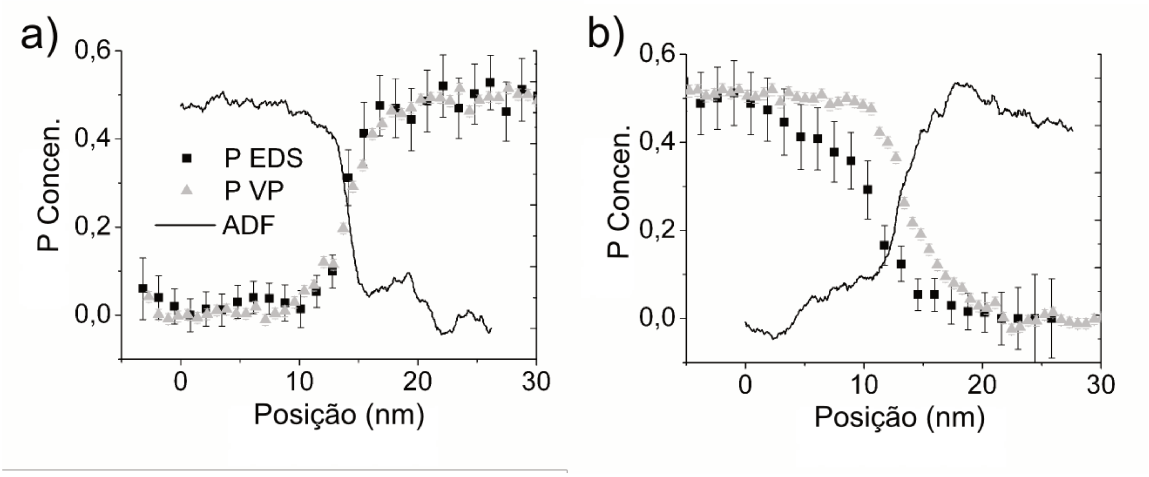

Figura IV.12: a-b) Perfis superpostos da concentração de P medida por EDS e deslocamento químico de plasmons e perfil de intensidade de uma imagem de HAADF (escala arbitrária) das interfaces InP/InAs (amostra A) e InAs/InP (amostra B), respectivamente. Os perfís medidos com técnicas diferentes apresentam comportamento similares.

Amostra	A		B	
Interface	InP/InAs	InAs/InP	InP/InAs	InAs/InP
HAADF	6 ± 1	3 ± 1	6 ± 1	2 ± 1
EDS (P)	5 ± 3	4 ± 2	12 ± 5	5 ± 1
EDS (As)	5 ± 3	4 ± 2	13 ± 5	6 ± 1
Desl. Plasm.	8 ± 2	7 ± 2	9 ± 2	8 ± 1

Tabela IV.1: Larguras das interfaces (em nm) das amostras A e B medidas usando HAADF, EDS e deslocamento químico de plasmons.

Considerando a discussão do Capítulo III sobre resolução espacial em experimentos de EDS, poderíamos esperar que as incertezas apresentadas na Tabela 1 deveriam ser da ordem do tamanho do feixe de elétrons utilizado (0.7 nm). Entretanto, evidentemente (Tabela IV.1) este não é o caso. O procedimento de ajuste adotado (ajuste de função erro[21,22]) mostra que o grande erro associado as medidas de composição de EDS aumentam drasticamente a incerteza da largura de interfaces de 0.7 nm para 2-5 nm. Intuitivamente, isto pode ser compreendido comparando-se as linhas cinzas pontilhadas (que representam as funções erro "aceitáveis") nas Figuras 12a e 12b. As larguras das interfaces medidas por deslocamento químico de plasmon são sistematicamente maiores que as medidas por EDS e HAADF, mesmo que, em experimentos de EELS, o feixe de elétrons tenha sido menor (0.2 nm) que em experimentos de EDS (0.7 nm). Este efeito pode ser entendido pelo efeito de delocalização explicado anteriormente. A exceção a esta tendência é a

interface InP/InAs da amostra B. De qualquer forma, esta diferença pode ser explicada levando em conta a grande incerteza da medida de EDS para esta interface (Tabela 1). Além disso, o efeito da diferença do tamanho do feixe de elétrons é menos importante para interfaces mais largas (por exemplo, para uma interface de 100 nm, medidas com feixes de 0.2 nm ou 0.7 nm são equivalentes). Finalmente, os resultados obtidos com as medidas de plasmons são consistentes com perfis de interfaces não planas convoluidas com funções de delocalização de 2-3 nm.

Com essa análise demonstramos que medidas de larguras de interfaces com base em quantificações de composição com deslocamento químico de plasmons são úteis em interfaces com mais de 2-3 nm. Efeitos de delocalização impossibilitam a quantificação em interfaces mais abruptas. Mesmo assim, interfaces menos abruptas são sistematicamente observadas, tornando a técnica útil em muitos casos.

IV.9 Aplicação à detecção de pequenas variações de concentração

Nossos testes com espectros simulados e quantificações em nanofios de composição uniforme mostraram que a grande vantagem de medidas usando o deslocamento químico de plasmons é a sua grande sensibilidade a pequenas variações de concentrações químicas. Desta forma, mesmo que a técnica dependa de padrões para a determinação de composições absolutas, podemos detectar pequenas mudanças das propriedades locais de um material. Aplicamos esta técnica em dois experimentos afim de demonstrar sua viabilidade: detecção de As em segmentos de InP e variação da energia do plasmon em um segmento puro de InAs.

O primeiro experimento foi realizado afim de confirmar a presença de As nos segmentos finais de heteroestruturas InP/InAs/InP em nanofios, mesmo estes segmentos sendo crescidos como InP puro (mais detalhes na Seção IV.10). Arsênico havia sido detectado em grande concentrações (~20 %) usando EDS em amostras crescidas a 450 °C[8]; em experimentos de EDS (cujo limite de detecção em nossos sistema é da ordem de 5 %) As não foi detectado em amostras crescidas a 420 °C.

As medidas de deslocamento químico de plasmon foram realizadas nos segmentos finais de InP das duas amostras (último segmento escuro dos nanofios da Figura 8). Os perfis da energia do plasmon e da concentração de As ao longo do segmento de InP para as amostras A e B são apresentados na Figura IV.13. Em concordância com os resultados dos experimentos de EDS, a concentração de As no segmento de InP da amostra crescida a alta temperatura (B) é de (0.185 ± 0.006). Por outro lado, o deslocamento do plasmon observado para a amostra crescida a baixa temperatura é consistente com a presença de (0.044 ± 0.005) de As na parte final do segmento de InP. A concentração observada não seria detectada por EDS, já que esta abaixo da sensibilidade da técnica para nosso sistema. Como será discutido na Seção IV.10, esta nova observação sugere que durante os dois crescimentos analisados o estado da nanopartícula é o mesmo e que há a difusão de As através da nanopartícula metálica.

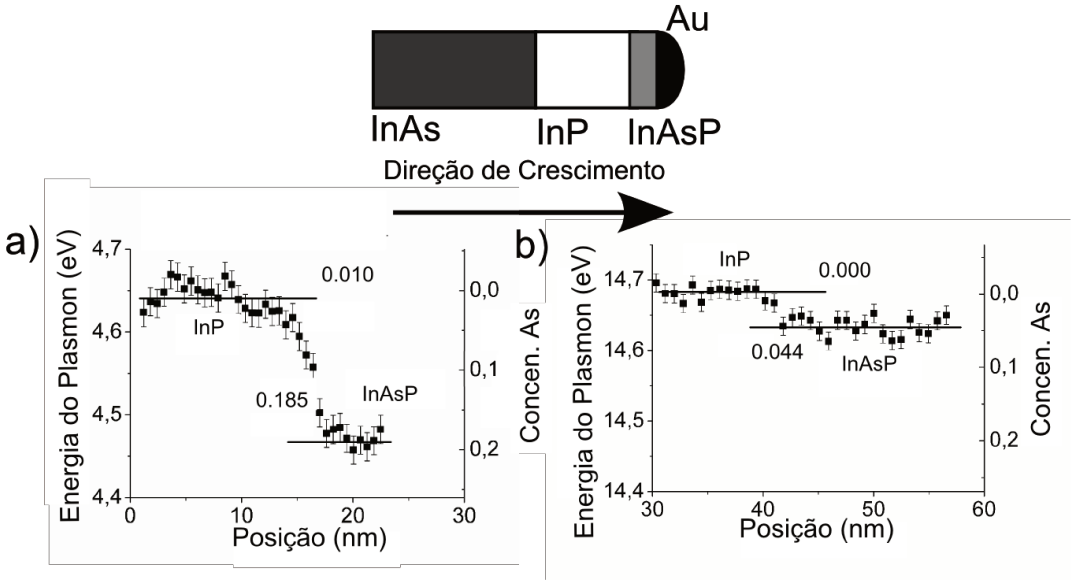

Figura IV.13: Concentração de As medida por deslocamento químico de plasmon para o segmento final de InP para as amostras B (a) e A (b). Em ambas as amostras um aumento inesperado da concentração de As foi observado na interface InP/nanopartícula de Au. A presença de As na amostra B havia sido detectada previamente através de EDS. Porém, a detecção de As na amostra A só foi possível usando o deslocamento químico de plasmons.

Finalmente, realizamos medidas ao longo dos segmentos de InAs das duas amostras de heteroestruturas crescidas. Em ambos os parâmetros (descritos no Capítulo III) foram mantidos constantes durante todo o crescimento. Assim, esperamos que a composição química seja uniforme ao longo do segmento. Entretanto, como mostramos na Figura IV.14, a energia do pico de absorção do plasmon sofre um deslocamento ao logo do segmento de InAs da amostra B de (0.23 ± 0.05) meV nm^{-1}, ou seja, (33 ± 7) meV em um segmento de 143 nm.

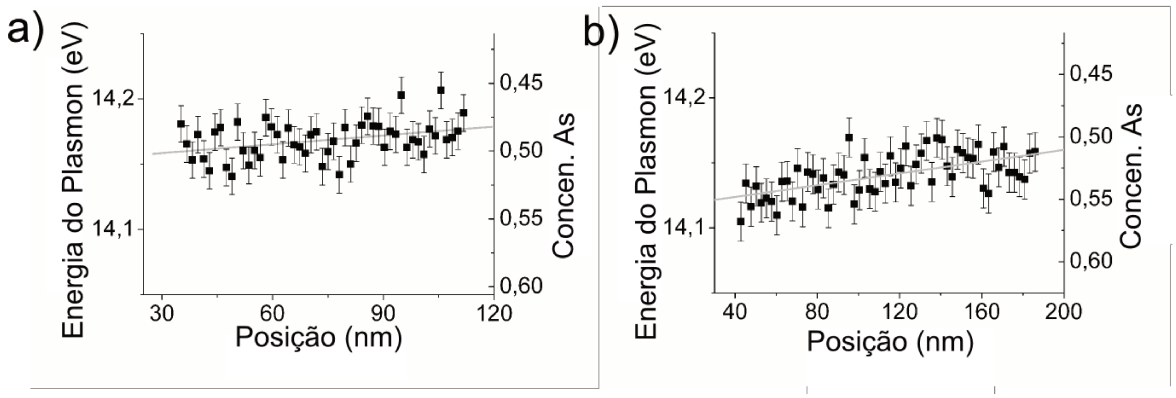

Figura IV.14: Energia do pico de absorção do plasmon de volume ao longo do segmento de InAs de nanofios das amostras A (a) e B (b). No perfil de b existe uma tendência clara de aumento da energia do plasmon para a direita. O coeficiente angular que melhor ajusta os pontos é (0.23 ± 0.05) meV nm^{-1} o que equivale a (33 ± 7) meV em um segmento de 143 nm.

Como já discutido, o deslocamento apresentado é associado a uma variação da função dielétrica do sólido e não pode ser diretamente correlacionado com mudanças químicas. Entretanto, nos segmentos medidos nenhuma mudança estrutural foi observada (o que poderia levar a variações da energia do plasmon). Além disso, caso o efeito fosse criado por distorções mecânicas (por exemplo, o *gap* de um material depende do parâmetro de rede) esperaríamos comportamento similares próximos às duas interfaces, já que a variação de parâmetro de rede é a mesma (InP/InAs e InAs/InP). Desta forma, caso o deslocamento observado tenha origem química, ele indica uma mudança na razão In/As para este segmento (material não estequiométrico). O crescimento de InP na superfície do InAs não pode explicar o efeito observado, já que, neste caso, o pico do plasmon deveria sofrer um deslocamento maior mais próximo da interface InP/InAs (onde há mais InP na superfície). Utilizando os padrões de InP e InAs usados anteriormente, o deslocamento observado equivale ao crescimento de InAs não estequiométrico com 5 % de desvio (acréscimo de In ou decréscimo de As). Medidas mais precisas que forneçam informação química direta, como tomografia de sonda atômica, poderiam confirmar esta hipótese. Finalmente, uma outra explicação possível para o efeito observado é a existência de um potencial elétrico interno no segmento, devido a efeitos de carga nas interfaces InP/InAs, InAs/InP e InP/Au NP. De fato, medidas de microscopia de sonda Kelvin (*Kelvin probe microscopy*) em nanofios da mesma amostra mostram que existe efeitos de carga em intefaces[34].

Estes dois experimentos demonstram que medidas de deslocamento de plasmons tem grande sensibilidade a pequenas variações das propriedades de sólidos. Entretanto, a correlação destas variações com mudanças químicas só é possível com conhecimento prévio sobre o sistema analisado, já que outras variáveis podem alterar a posição do plasmon. De qualquer forma, mostramos que a técnica permite detectar mudanças em objetos nanométricos inacessíveis até o

momento. Além disso, o baixo tempo de aquisição necessário permite o estudo de materiais que sofrem dano sob irradiação de um feixe eletrônico.

IV.10 Rota de incorporação de As em nanofios de semicondutores III-V

Na Seção II.4, discutimos o crescimento de nanofios de semicondutores III-V pelo método catalítico VLS. Neste, uma rota de incorporação de átomos dos elementos do grupo III por difusão através da nanopartícula catalisadora é bem estabelecida. Contudo, dentro do nosso conhecimento, não havia discussões ou experimentos demonstrando a rota de incorporação dos átomos do grupo V neste sistemas.

Como descrito na Seção II.4 e na Seção IV.9, observamos a presença (inesperada) de As nos segmentos finais de InP em nanofios contendo a heteroestrutura InP/InAs/InP através experimentos de EDS e de deslocamento químico de plasmons. Além disso, como mostrado na Figura II.5 e discutido na Seção II.4, imagens de HRTEM demonstraram a existência de uma mudança estrutural de wurtzita para blenda de zinco na região final do último segmento de InP, próximo à interface semicondutor/metal.

Para compreender mais profundamente a origem desta região cúbica nós caracterizamos detalhadamente a composição química das interfaces InP/InAs e semicondutor/metal nas duas amostras através de experimentos de EDS e EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons) usando um feixe eletrônico nanométrico. Experimentos de EDS em semicondutores III-V com dimensões nanométricas são extremamente delicados devido ao dano causado pelo feixe eletrônico com alta densidade de corrente (como discutiremos no Capítulo IV). Por este motivo os parâmetros experimentais (tempo de exposição e corrente do feixe) tiveram que ser otimizados para permitir a realização dos experimentos com estatística razoável e com nanofios pouco danificados. Como será discutido na Seção IV.11, para nossos nanofios o dano por radiação não pode ser evitado, mas apenas minimizado. Nossos experimentos em nanofios de InP mostram que o material é removido devido a exposição ao feixe eletrônico, culminando na formação de buracos (com diâmetros da ordem do diâmetro do feixe). Este dano pode causar a ejeção preferencial de uma das espécies atômicas, o que alteraria a composição medida do material. Entretanto, isso não pode induzir a detecção de outros elementos atômicos e por isso a análise que segue é justificada.

Nós adquirimos séries de varreduras em linhas (*line scans*) ao longo do eixo de crescimento do nanofio (ao longo da seta AB na Figura IV.15a). Nestas varreduras notamos a existência de diferenças marcantes entre os perfis de concentração de As entre as amostras A e B: 1) e uma alta concentração de As foi detectada na interface semicondutor/metal dos nanofios da amostra B; 2) o segmento final de InP contem até 10% de As nos nanofios da amostra A enquanto que o mesmo segmento da amostra B é puro dentro do ruído (Figura IV.15a-b). Todos

os nanofios da amostra B apresentaram a alta concentração de As, assim como a mudança estrutural descrita anteriormente.

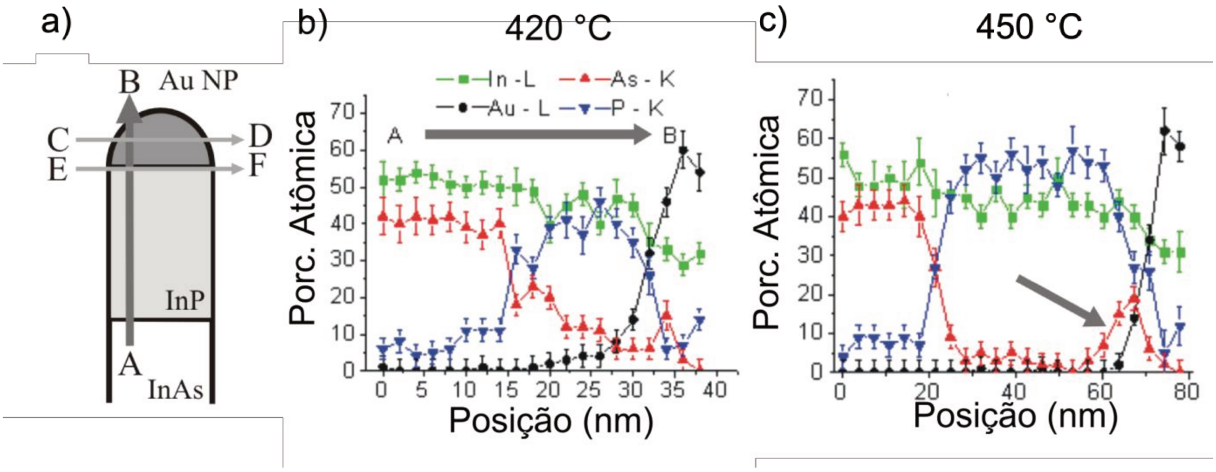

Figura IV.15: a) Diagrama das direções de varredura em relação ao eixo de crescimento (seta AB) dos nanofios. Perfis de concentração de In, As, P ou Au medidos por EDS ao longo do eixo do nanofio para as amostras crescidas a 420 °C (a) e 450 °C (b). As magnificações do eixo horizontal são diferentes devido as diferentes taxas de crescimento do InP. Note a presença de um aumento significativo da concentração de As próximo à interface semicondutor/metal em (c) (apontado pela seta cinza).

Para estudar a possível correlação espacial entre o aumento da concentração de As e a presença da mudança estrutural, realizamos experimentos análogos de EDS em um microscópio com canhão de emissão de campo (JEOL 2100F) que permite a formação de feixes eletrônicos subnanométricos. Primeiramente, verificamos que as regiões com estrutura cúbica vistas facilmente em imagens de HRTEM (Figura IV.16a) também podem ser identificadas em imagens de ADF (*Annular Dark Field*, Campo Escuro Anular) em modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) devido ao contraste de difração (o detector de ADF foi configurado para detecção entre 44 mrad e 116 mrad), mostradas na Figura IV.16b. Em seguida, cinco varreduras em linhas de EDS foram realizadas na região marcada na Figura IV.16b; a posição do nanofio em relação ao feixe foi corrigida ao longo do experimento (para compensar efeitos de deriva na amostra) usando correlação entre imagens (procedimento via *software*); as cinco varreduras foram somadas para aumentar a estatística nos perfis obtidos (Figura IV.16c). Os resultados mostram que a posição das alterações estruturais (picos no perfil de ADF, seta cinza, na Figura IV.16c) é a mesma onde há aumento da concentração de As (perfil vermelho na Figura IV.16c). As varreduras foram realizadas ao longo da direção [0001] com o nanofio orientado no eixo de zona [2-1-10], assegurando que os vetores normais às interfaces eram perpendiculares ao feixe eletrônico.

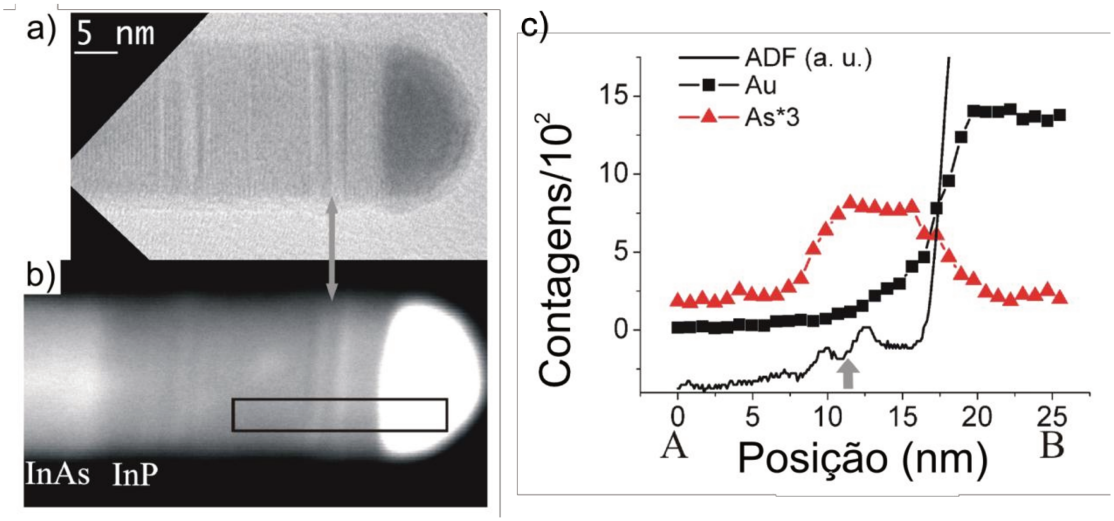

Figura IV.16: a) Imagem de TEM do segmento final de um nanofio da amostra B; a seta cinza aponta duas regiões com estrutura da blenda de zinco. b) Imagem de ADF da mesma região mostrando a interface InAs/InP as regiões de blenda de zinco (faixas claras apontadas pela seta) e a nanopartícula de Au. c) Perfis de intensidade de As (EDS), Au (EDS) e ADF medidos no retângulo marcado em b). A correlação espacial entre o aumento da concentração de As e da mudança estrutural (seta cinza) pode ser facilmente visto em c).

A observação de interfaces mais difusas e de segmentos de InP contendo As (na amostra A) mesmo após o fechamento do fluxo do precursor deste elemento pode ser explicado pela existência de uma fonte efetiva finita no sistema. Por exemplo, um fluxo residual pode existir na câmara de crescimento, o que explicaria os efeitos observados. A maior taxa de crescimento à 450 °C (consumo mais rápido de material) explica a observação de segmentos de InP puros em nanofios da amostra B. Entretanto, uma fonte remanescente de As no sistema não pode explicar o aumento da concentração deste elemento na interface semicondutor/metal após o resfriamento dos nanofios em vácuo. Neste momento, existem duas possibilidades de fontes de Arsênico: a) difusão pela superfície do nanofio à partir de segmentos próximos de InAs ou b) átomos armazenados na nanopartícula catalisadora no momento da interrupção do crescimento.

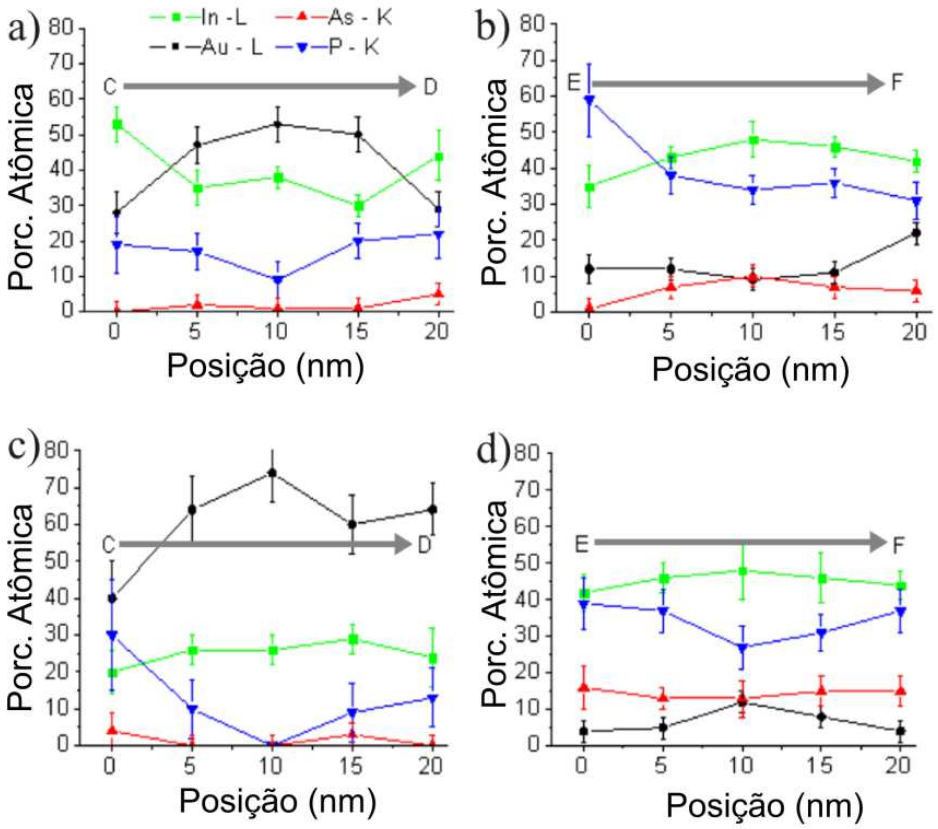

Figura IV.17: a-c) Perfis de composição de In, As, P e Au para as amostras A e B, respectivamente, medidos ao longo do centro das nanopartículas metálicas (perpendiculares ao eixo de crescimento do fio, seta CD da Figura II.4a). b-d) os mesmos perfis medidos ao longo da base da nanopartícula (seta EF na Figura II.4a). Note que não há variação radial fora do erro experimental para os perfis de As (principalmente em b-d) mostrando que a rota de incorporação do As não é através da interface semicondutor/metal.

Para testar a primeira hipótese, realizamos medidas de EDS em varreduras perpendiculares ao nanofio no centro das nanopartículas (Figuras IV.17a-c) e na região de InAsP (no nanofio próximo à interface, Figuras IV.17b-d). Os resultados mostram que os perfis radiais de As não mostram um enriquecimento na superfície do fio, como seria esperado caso esta fosse a fonte deste elemento. Além disso, esperaríamos detectar As sobre toda a superfície do segmento de InP e não somente na região da interface semicondutor/metal, o que não foi observado para a amostra B. A concentração de P presente nas nanopartículas pode ser resultado do tamanho da sonda utilizada nos experimentos (aproximadamente 4 nm).

Considerando a segunda hipótese, devemos assumir que os elementos do grupo V (As e P) difundem através da nanopartícula catalisadora durante o crescimento e que a nanopartícula é

capaz sustentar uma concentração estável destes átomos (provavelmente dependente da temperatura). Com esta hipótese somos capazes de explicar a presença de As na interface semicondutor/metal da amostra B (detectada por EDS) e na amostra A (detectada por deslocamento químico de plasmons, Capítulo IV), como será descrito a seguir.

Inicialmente, durante o crescimento do segmento de InAs, a nanopartícula no estado líquido é uma mistura de Au, In, As. Supomos que durante a troca de precursores para o crescimento de InP uma concentração não nula de As permanece na nanopartícula (no estado líquido); logo ela passa a conter Au, In, As e P. Após o fim do crescimento do segmento de InP o sistema é resfriado sob pressão de In até a temperatura ambiente. Neste processo, o conteúdo de átomos do grupo V é expulso culminando na formação de um segmento rico em As e em uma nanopartícula livre de elementos do grupo V, como observado experimentalmente. Esse processo é explicado esquematicamente na Figura IV.18.

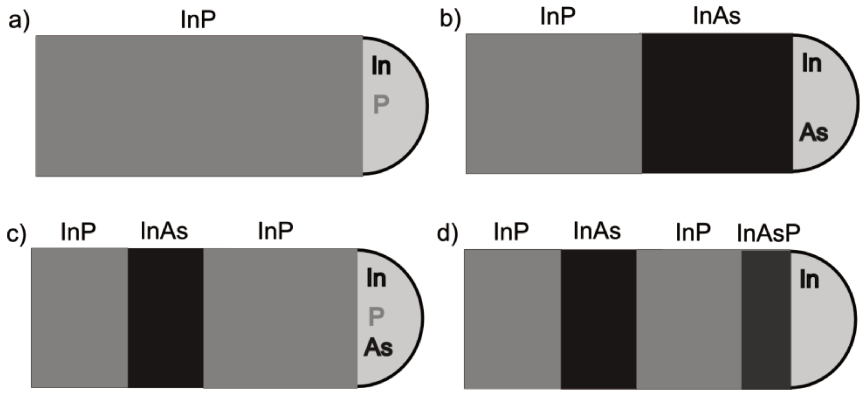

Figura IV.18: Esquema do modelo de crescimento para a heteroestrutura InP/InAs/InP em um nanofio semicondutor, resultando na formação de um final segmento de InAsP. Os elementos escritos na nanopartícula metálica (semicírculo cinza) referem-se àqueles que por ela difundem durante o crescimento. A hipótese fundamental do modelo é que As difunde pela nanopartícula catalisadora durante o crescimento de InAs e que uma certa concentração de As é armazenada durante o crescimento do segmento de InP subseqüente (quadros b e c). O As armazenado é expulso durante o resfriamento da amostra, resultando no crescimento de um segmento de InAsP.

Para corroborar este modelo de expulsão do Arsênico temos duas evidências. Primeiramente, é conhecido que para materiais massivos (*bulk*) não existe uma solução sólida estável de Au e As[13]. Para materiais nanométricos não existe resultados sobre o diagrama de fase destes materiais. Além disso, experimentos (segundo ponto) de solidificação de soluções líquidas de Au e As[14] demonstraram a formação de fases sólidas segregadas de Au e As; a contaminação de As na fase de Au é inferior a 0.2 % (limite da técnica utilizada). Estes dois pontos dão suporte a nossa hipótese de expulsão do conteúdo de As durante o resfriamento da nanopartícula

catalisadora. A implicação direta desta interpretação dos resultados é a conclusão que a rota de incorporação do As no sistema é a difusão através da nanopartícula.

Considerando este modelo, fica evidente que a composição da nanopartícula catalisadora muda durante os estágios finais de crescimento. Glas *et al*[15] propuseram um modelo termodinâmico para crescimento de nanofios de semicondutores III-V considerando, fundamentalmente, a energia para o acréscimo de camadas em uma determinada estrutura cristalina em função da geometria da nanopartícula e da sua supersaturação (composição química). Suas conclusões mostraram que, para uma determinada geometria, diferentes concentrações da partícula metálica induzem o favorecimento da estrutura cúbica (supersaturação mais baixa) ou hexagonal (supersaturação mais alta). Entretanto, este modelo não é completo, uma vez que não considera os efeitos da variação da temperatura do sistema, o que, evidentemente, ocorre nos estágios finais de crescimento. Por este motivo, várias mudanças de estrutura, como visto na Figura II.3g, podem ser observadas.

Para completar a nossa análise vamos estimar o número total de átomos de As nas nanopartículas das amostras A e B considerando os resultados de composição química dos segmentos de InAsP medidos usando EDS e deslocamento químico de plasmons[16] (Seção IV.9). As concentrações medidas nestes segmentos foram (médias) (4.4 ± 0.5) % e (18.5 ± 0.6) % para as amostras A e B, respectivamente. Primeiramente, estimaremos o número de átomos de As no segmento final de InAsP. Desconsiderando mudanças de densidade devido a mudança de composição, o número de átomos de As (N^i_{As}, $i = A$ ou B) será proporcional à concentração atômica (C^i_{As}) e ao volume do segmento (V^i_S). A razão (R_S) entre átomos de As nos dois segmentos é

$$R_S = \frac{N^A_{As}}{N^B_{As}} = \frac{C^A_{As} V^A_S}{C^B_{As} V^B_S}. \qquad \text{(IV.7)}$$

Por outro lado, se as nanopartículas catalisadoras estiverem em estados similares durante os crescimentos à 420 °C e 450 °C o número de átomos em cada uma ($N^i_{NP,As}$) deverá ser proporcional aos seus respectivos volumes (V^i_{NP}). Então, a razão (R_{NP}) de átomos de As contidos nas nanopartículas durante o crescimento pode ser calculado à partir de medidas de TEM

$$R_{NP} = \frac{N^A_{As}}{N^B_{As}} = \frac{V^A_{NP}}{V^B_{NP}}. \qquad \text{(IV.8)}$$

Finalmente, se todos os átomos de As contidos na nanopartícula metálica são expulsos para o segmento de InAsP durante a fase de resfriamento, esperamos que $R_S = R_{NP}$. Considerando os parâmetros dos nanofios analisados no Capítulo IV[12] calculamos $R_S = (0.7 \pm 0.1)$ e $R_{NP} = (0.6 \pm 0.1)$. Isto é uma evidência direta que os estados das nanopartículas durante os dois crescimentos são iguais.

Dessa maneira, os experimentos descritos nesta Seção fornecem evidências diretas de que a rota de incorporação do As em nanofios de semicondutores III-V crescidos pelo mecanismo VLS é a difusão através da nanopartícula metálica (Figura II.7). O conhecimento da rota de incorporação de átomos tem grande importância, pois pode influenciar diretamente a homogeneidade do material crescido e a largura de interfaces. Isto foi discutido com mais detalhes na Seção II.6.

IV.11 Aplicação à caracterização de dano pelo feixe de elétrons

Como discutimos na Seção IV.2, um limite importante para o estudo de materiais por microscopia eletrônica é o dano por exposição ao feixe, o que limita a estatística que pode ser obtida em medidas espectroscópicas. Sabendo que o tempo típico de aquisição de cada espectro de EELS de baixa energia é de 100 ms (100 vezes menor que para EDS), decidimos usar o deslocamento de plasmons para caracterizar o processo de dano no material.

Fizemos isto com o microscópio (JEOL 2100F com um canhão tipo de emissão de campo tipo Schottky operado a 200 kV) configurado para as condições de um experimento de EDS (sonda de 0.7 nm), utilizando uma sonda fixa e adquirindo o sinal do espectrômetro de baixa energia EELS a cada 5 s. O resultado é a evolução temporal da energia do pico do plasmon e da sua largura de linha (Figura IV.15), ou seja, a evolução em função da dose de radiação. O resultado final da experiência foi um fio com um furo de aproximadamente 2 nm (Figura IV.1), após aproximadamente 5 minutos de exposição.

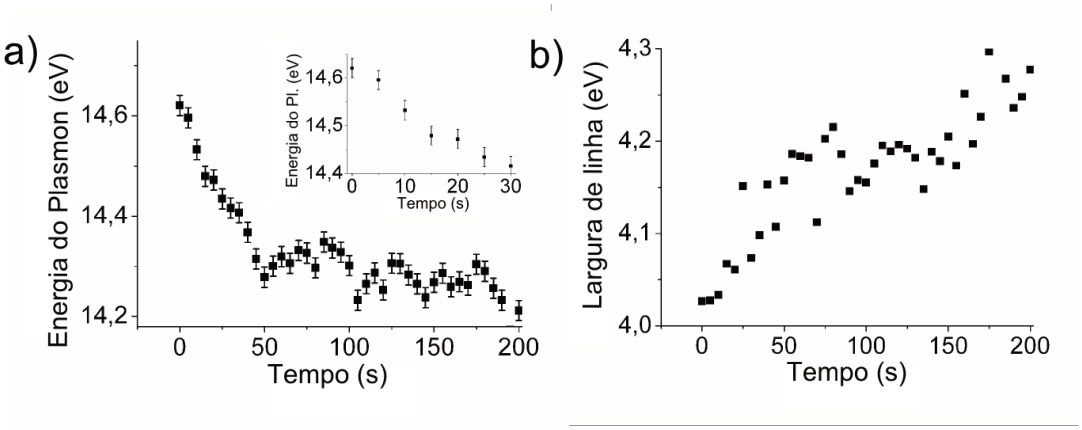

Figura IV.18: a) Energia do plasmon de um nanofio de InP em função do tempo de exposição a um feixe de elétrons de 200 kV. Este experimento foi realizado com o microscópio configurado para medidas de EDS. O *inset* mostra que a energia do plasmon muda em substancialmente em 10 s. Isto mostra que o material sofre dano em experimentos típicos de EDS. b) A largura de linha do plasmon em função do tempo de exposição aumenta, mostrando o tempo de vida da excitação diminuí com o dano.

O detalhe do gráfico da posição em energia do pico de absorção dos plasmons (Figura 18a) mostra que o material sofre mudanças significativas em 10 s. Ou seja, durante a aquisição de um espectro de EDS o material observado esta sob constante mudança, o que pode levantar dúvidas sobre a precisão dos resultados apresentados (se um dos elementos é ejetado mais facilmente, a composição química mudará em função do tempo).

Além do deslocamento para energias mais baixa, observamos que a largura do pico aumenta em função do tempo (Figura 18b). A largura do pico do plasmon esta associada ao tempo de vida da excitação[26], que por sua vez, depende do coeficiente de amortecimento desta excitação. Um dos fatores que contribuí para o decréscimo do tempo de vida é a densidade de defeitos que podem espalhar os plamons.

O conhecimento da escala de tempo na qual certos materiais sofrem dano por radiação tem grande interesse, pois demonstram os limites de aplicação de certas técnicas que requerem altas doses para a obtenção de dados com qualidade suficiente. Por exemplo, experimentos avançados de EELS com resolução atômica dependem fundamentalmente de feixes sub-angstrom com alta densidade de corrente. Dessa forma, somente materiais que resistem a alta dose de radiação podem ser estudados, como $SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$[35].

IV.12 Variações de composição radiais em nanofios de InAsP e InGaP

Como discutido no Capítulo II, um dos objetivos principais do nosso trabalho era a medida da homogeneidade química radial em materiais crescidos pelo método catalítico VLS. No Capítulo III descrevemos dois métodos de preparação de amostras para a obtenção de seções transversais para estas medidas. Apesar da baixa eficiência do método de preparação convencional de TEM, fomos capazes de produzir uma seção transversal de um nanofio de InAsP, porém não fina o suficiente para experimentos com resolução atômica.

Uma imagem de HAADF-STEM é apresentada na Figura IV.19a, na qual o facetamento hexagonal do nanofio pode ser diretamente observado (cuja direção de crescimento é a [0001]). Além disso, observamos que a intensidade da imagem varia radialmente dentro do nanofio, sendo o que o núcleo espalha um menor número de elétrons do que a região externa. Como a intensidade de imagens de HAADF é proporcional ao número atômico médio, uma interpretação plausível à observação é que a composição química do núcleo é diferente da casca.

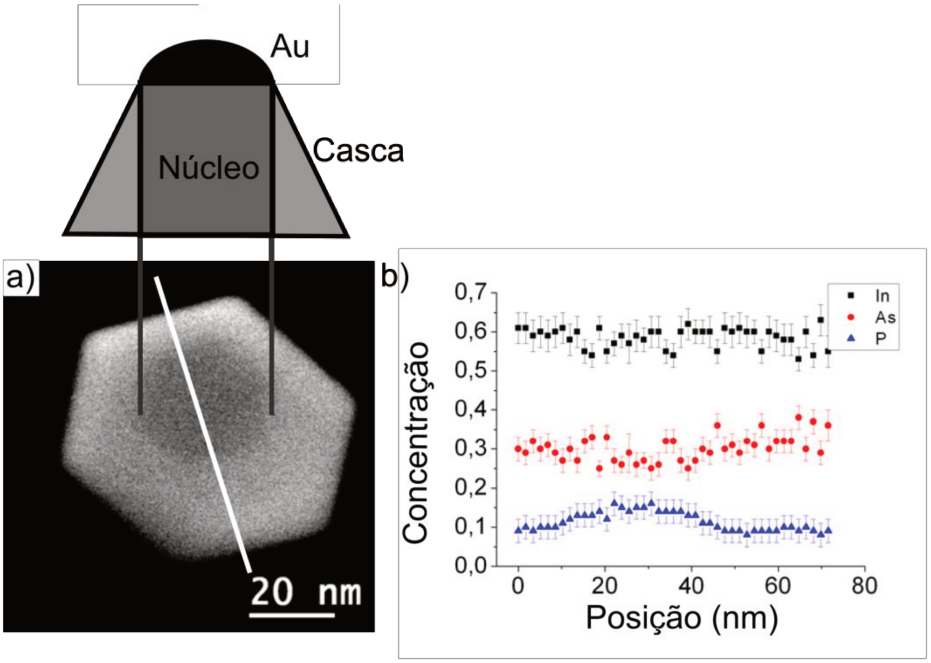

Figura IV.19: a) Imagem de ADF de uma seção transversal de um nanofio de InAsP. No centro do nanofio nota-se uma região com menor intensidade, o que indica um material com menor número atômico. O diagrama acima da imagem mostra a nossa interpretação para este resultado: o núcleo, com o tamanho típico das nanopartículas utilizadas, cresce por VLS enquanto que a casca cresce radialmente sobre a superfície livre. b) Perfis de In, As e P medidos através de EDS ao longo da linha branca em a). No centro do nanofio há um aumento da concentração de P, em concordância com a observação em a).

Para confirmar esta suposição realizamos medidas de EDS ao longo de linhas através do nanofio. Estas medidas (a Figura IV19b mostra uma delas) indicam uma variação radial da composição química. Os perfis de P apontam um aumento de aproximadamente 10 % na região central do nanofio (sendo que o erro é da ordem de 5 %, já que esta amostra é grossa levando a um sinal maior), enquanto que os perfis de As indicam uma maior concentração nas regiões externas. Estes resultados parecem indicar que efetivamente o crescimento VLS não é quimicamente homogêneo.

Entretanto, percebemos que os tamanhos típicos das nanopartículas utilizadas e os diâmetros das pontas dos nanofios crescidos nestas amostras são menores que a seção transversal medida. Isto significa que a seção medida foi cortada em uma região do nanofio onde houve crescimento radial substancial (isto foi rotineiramente observado em nossas amostras). Na verdade, do núcleo (mais escuro na imagem) tem aproximadamente 20 nm, como as nanopartícula utilizadas. Devido a esta observação, interpretamos a variação química radial como uma indicação de diferenças entre os crescimentos catalítico VLS (axial) e radial (como aludido no Capítulo II). Ou seja, o núcleo do nanofio é crescido sendo catalisado pela nanopartícula metálica, com uma composição rica em P; após este crescimento inicial, um filme fino cresce sobre o fio, como em crescimentos bidimensionais de semicondutores III-V, com outra composição, rica em As. Vale notar que este experimento não foi reproduzido, por falta de amostras, e experimentos de deslocamento químico de plasmons não foram realizados devido a grande espessura da amostra que foi possível preparar.

Analogamente, observamos variações radiais em nanofios de InGaP. Seções transversais destes nanofios não foram confeccionadas. Mesmo assim, fomos capazes de detectar variações radias através de medidas de deslocamento químico de plasmons transversais ao eixo de crescimento do nanofio. A Figura IV.20a mostra uma imagem de HAADF de um nanofio e a Figura IV.20b apresenta o perfil da energia do plasmon de volume do nanofio em função da posição radial, no qual uma variação radial pode ser diretamente observada. Experimentos de EDS indicaram que o núcleo destes nanofios é composto por InP puro, enquanto que a casca é composta por InGaP.

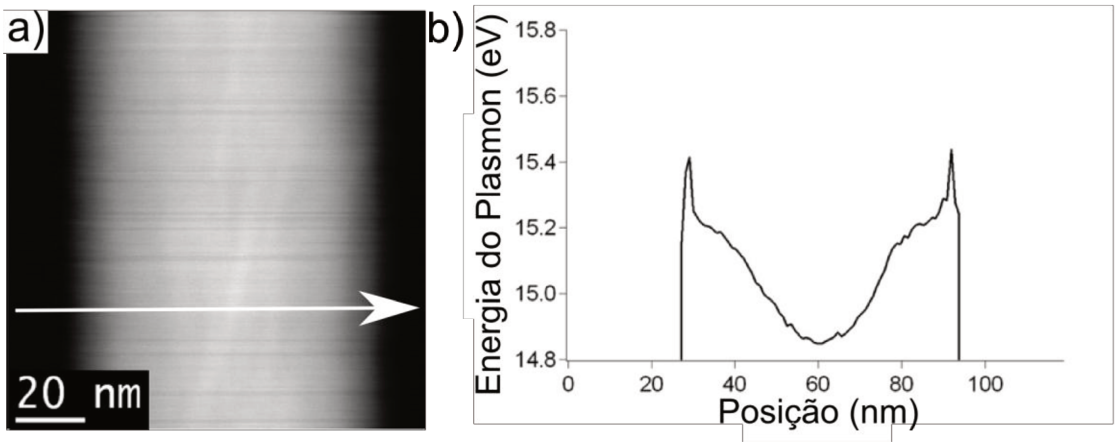

Figura IV.20: a) Imagem de ADF de um nanofio observado em projeção (não em seção transversal) b)Perfil de energia do plasmon de volume ao longo da linha apontada em a). Nota-se claramente um deslocamento para energias maiores entre o centro do fio e sua borda, indicando possíveis variações químicas. O salto abruto no fim do perfil se deve a pequena estatística dos espectros nas bordas.

Finalmente, acreditamos que as observações aqui descritas demonstram uma diferença entre os materiais crescidos por VLS e pelo crescimento bidimensional. Contudo, devido à dificuldades de preparação de amostras, ainda não fomos capazes de realizar medidas que demonstram a homogeneidade radial de nanofios semicondutores III-V. Vale ressaltar que a qualidade da amostra depende da técnica que desejamos aplicar ao estudo do sistema. Por exemplo, a qualidade de amostras para microscopia eletrônica convencional (TEM) é menor do que para microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) que por sua vez é menor do que a necessária para experimentos de EELS.

IV.12 Referências

[IV.1] von Klitzing K , Dorda G e Pepper M, New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance, *Phys. Rev. Lett*, **45**, 494 (1980).

[IV.2] Clark R G, Mallett J R, Haynes S R, Harris J J e Foxon C T, Experimental Determination of Fractional Charge e/q for Quasiparticle Excitations in the Fractional Quantum Hall Effect, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1747 (1988).

[IV.3] Ohtomo A e Hwang H Y, A high-mobility electron gas at the $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterointerface, *Nature*, **427**, 423 (2004).

[IV.4] Hobbs C C, et al, Fermi-Level Pinning at the Polysilicon/Metal Oxide Interface – Part I, *IEEE Trans. On Electron Dev.*, **51** 971 (2004) **.**

[IV.5] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R e Yang P, Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat. Mat*, **4**, 455 (2005).

[IV.6] Agarwal R., Heterointerfaces in semiconductor nanowires, *Small*, **4**, 1872 (2008).

[IV.7] Lu W e Lieber C M, Semiconductor nanowires, *J. Phys. D:Appl Phys.*, **39**, R387 (2006).

[IV.8] Tizei L H G, Chiaramonte T, Ugarte D e Cotta M A, III-V semiconductor nanowire growth: does arsenic diffuse through the metal nanoparticle catalyst?, *Nanotechnology*, **20**, 275604 (2009).

[IV.9] Williams D B e Edington J W, High resolution microanalysis in materials science using electron energy-loss measurements, *J. Microsc.*, **108**, 113 (1976).

[IV.10] Berger S D, Salisbury I G, Milne R H, Imeson D e Humphreys C J, Electron energy-loss spectroscopy studies of nanometre-scale structures in alumina produced by intense electron-beam irradiation, 55, 341 (1987).

[IV.11] Tizei L H G, Chiaramonte T, Cotta M A, Ugarte D, Characterization of interface abruptness and material properties in catalytically grown III-V nanowires: exploiting Plasmon chemical shift, *Nanotechnology*, **21**, 295701 (2010).

[IV.12] Hautojärvi P, Mäkinen J, Palko S, Saarinen K, Corbel C e Liszkay L, Point defects in III-V materials grown by molecular beam epitaxy at low temperature, *Mat. Sci. Eng. B*, **22**, 16 (1993).

[IV.13] Fox M**,** Quantum optics, Primeira Edição (Oxford,Oxford University Press, 2006).

[IV.14] Leapman R D e Newbury D E, Trace elemental analysis at nanometer spatial resolution by parallel-detection electron energy loss spectroscopy, *Anal. Chem.*, **65**, 2409 (1993).

[IV.15] Egerton R F, Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope, Segunda edição (London, Plenum Press, 1996) **.**

[IV.16] Bonnet F R and Nuzillard D, Independent component analysis: a new possibility for analysing series of electron energy loss spectra, *Ultramicroscopy*, **102**, 327 (2005).

[IV.17] Sanchez A M, Beltran A M, Beanland R, Ben,, Gass M H,de la Pena F, Walls M, Taboada A G, Ripalda J M e Molina S I, Blocking of indium incorporation by Antimony in III-V-Sb nanostructures, *Nanotechnology*, **21**, 145606 (2010) **.**

[IV.18] Muller E W, Panitz J A e McLane S B, Atomo-probe field ion microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 83 (1968).

[IV.19] Perea D E, Hmesath E R, Schawalbach E J, Lensch-Falk J L, Voorhees P W e Lauhon L J, Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire, *Nat. Nanotech.*, **4**, 315 (2009).

[IV.20] Kisielowski C, Schawander P, Baumann F H, Seibt M, Kim Y e Ourmazd A, An approach to quantitative high-resolution transmission electron microscopy of crystalline materials, *Ultramiscroscopy*, **58**, 131 (1995).

[IV.21] Tizei L H G, Análise quantitativa de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de resolução atômica: aplicação ao estudo da rugosidade e interdifusão em interfaces de poços quânticos de InGaP/GaAs, tese de mestrado, orientador: Daniel Ugarte IFGW – UNICAMP (2008).

[IV.22] Tizei L H G, Bettini J, Carvalho M M G e Ugarte D, Heterostructure interface roughness characterization by chemical mapping: application to InGaP/GaAs quantum wells, *J. App. Phys.*, **104** 074311 (2008).

[IV.23] Hÿtch M J, Snoeck E e Kilaas R, Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs, *Ultramicroscopy*, **74**, 131 (1998).

[IV.24] Bierwolf R, Hohenstein M, Phillipp F, Brandt O, Crook G E, Ploog K, Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM, *Ultramiscroscopy*, **49**, 273 (1993).

[IV.25] Van Aert S, Verbeeck J, Erni R, Bals S, Luysberg D, Van Dyck D and Van Tendeloo G, Quantitative Atomic Resolution Mapping using High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, *Ultramicroscopy*, **109**, 1236 **(**2009).

[IV.26] Raether H, Excitation of Plasmons and Interband Transitinos by Electrons, Primeira edição (Berlin, Springer-Verlag, 1979).

[IV.27] Ashcroft N W e Mermin N D, Solid State Physics, Primeira edição (Estados Unidos, Thomson Learning, 1976).

[IV.28] Mulvaney P, Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosired Metal Particles, **12**, 788 (1996).

[IV29] Berndt R e Gimzewski J K, Photon Emission in Scanning Tunneling Microscopy: Interpretation of Photon Maps of Metallic Systems, **48**, 4746 (1993).

[IV30] Okamoto K, Niki I, Shvartser A, Narukawa Y, Mukai T e Scherer A, Surface-plasmon-enhanced Light Emitters Based on InGaN Quantum Wells, *Nat. Mat.*, **3**, 601 (2004).

[IV31] Palik E D, Handbook of Optical Constants of Solids, Primeira edição (Orlando, Academic Press, 1985).

[IV32] Muller D A e Silcox J, Delocalization in Inelastic Scattering, *Ultramiscroscopy*, **53**, 360 (1995).

[IV33] Ugarte D, Colliex C e Trebbia P, Surface and Interface Plasmon Modes on Small Semiconducting Spheres, *Phys. Rev. B*, **45**, 4332 (1992) .

[IV.34] Narváez A C, Chiaramonte T, Vicaro K O, Clerici J H, Cotta M A, Evidence of Space Charge Regions within Semiconductor Nanowires from Kelvin Probe Force Microscopy, *Nanotechnology*, **20**, 465705 (2009).

[IV.35] Muller D A, Koukoutis L F, Murfitt M, Song J H, Hwang H Y, Silcox J, Dellby N e Krivanek O L, Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy, *Science*, **319,** 1074 (2008).

V. Torção de Eshelby em nanofios semicondutores

V.1 Introdução

Neste Capítulo discutiremos os experimentos realizados para a caracterização de deformações estruturais em nanofios semicondutores contendo uma discordância única em seu interior. Na Seção V.2 descreveremos o modelo que prevê estas deformações com base na teoria elástica macroscópica, conhecido como modelo de Eshelby. Nas Seções V.3 e V.4 descreveremos os resultados dos nanofios InP contendo defeitos individuais, cujo crescimento foi descrito no Capítulo III. Finalmente, nas Seções V.5 e V.6 compararemos os resultados obtidos com o modelo proposto e discutiremos as implicações das observações para sistemas nanométricos.

V.2 Modelo de torção de Eshelby em cilindros

Nas décadas de 40 e 50 dois problemas de grande interesse na comunidade de crescimento de cristais eram: 1) a taxa de crescimento de camadas bidimensionais e 2) o crescimento de pequenos cilindros micrométricos (*whiskers*). O primeiro problema envolve a discrepância entre as taxas de crescimento observadas e previstas para um cristal bidimensional perfeito. O segundo diz respeito à formação de estruturas quasi-unidimensionais ou *whiskers*. Uma das teorias aceitas na época para o aparecimento destas estruturas com alta razão de aspecto era o crescimento mediado por discordâncias em parafuso (*screw dislocations*)[1]. Ao observarmos a morfologia típica deste defeito (Figura V.1) percebemos que ela oferece um degrau continuo no qual a energia de adesão de um átomo é menor do que em um plano (pois o número de ligações incompletas é menor). Este modelo seria capaz, se verdadeiro, de explicar as duas observações supracitadas. A presença destas discordâncias em parafuso da preferência ao crescimento de material em certas regiões, culminando, possivelmente, no aparecimento de estruturas 1D.

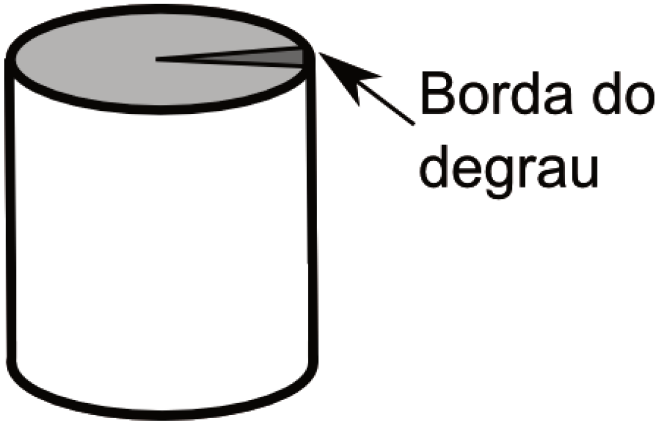

Figura V.1: Morfologia típica de uma discordância em parafuso em uma superfície, oferecendo um degrau contínuo para o crescimento do cristal. Este tipo de defeito permitiria o crescimento de cristais em atmosferas não saturadas e de cilindros micrométricos.

Para o caso de cilindros micrométricos, a confirmação do modelo deveria incluir a localização de um defeito individual no interior de cada estrutura. Por este motivo diversos experimentos foram propostos com o objetivo de demonstrar a presença de uma discordância em cilindros micrométricos. Entre estes, Eshelby propôs a observação da deformação estrutural (presença de uma torção) induzida nestes cilindros devido ao campo de tensão do defeito. A seguir, descreveremos este modelo, conhecido como torção de Eshelby (*Eshelby twist*)[2]. Porém, antes disso, descreveremos o que é uma discordância em parafuso.

Segundo Landau[3] uma discordância em parafuso pode ser entendida como resultado de cortar metade de um cristal (Figura V.2a) e deslocar esta metade por um parâmetro de rede na direção paralela ao corte inicial. O resultado é o cristal mostrado na Figura V.2b. É evidente, à partir do desenho, que deslocando-se ao longo de um plano ao redor da linha de corte (linha da discordância) alcança-se ao plano superior, como em uma hélice. Quantitativamente, discordâncias podem ser descritas por um vetor, conhecido como vetor de Burgers, $\boldsymbol{b}$, que representa o deslocamento elástico, $\boldsymbol{u}$, ao completar-se um ciclo L fechado ao redor da linha da discordância, como apresentado na Figura V.2.

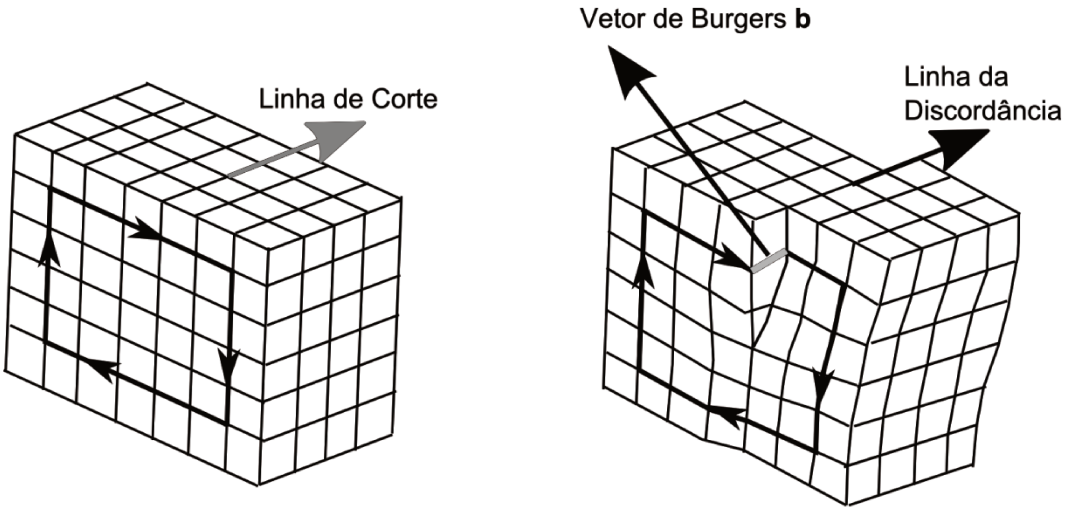

Figura V.2: Processo de construção de um modelo de uma discordância em parafuso: um cristal perfeito (lado esquerdo) é cortado em uma de duas metades; a parte cortada é deslocada um certa distância ao longo da linha da discordância (que é paralela a linha de corte). O resultado é mostrado do lado direito.

Para uma discordância em parafuso este vetor é sempre *paralelo* a linha da discordância.

O deslocamento elástico para uma discordância em parafuso com vetor de Burgers $\boldsymbol{b}$ em coordenadas cilíndricas (u_r, u_θ, u_z) é

$$u_z = \frac{b\phi}{2\pi} = \frac{b}{2\pi} tan^{-1}(\frac{x}{y})$$

$$u_r = 0$$

$$u_\theta = 0, \qquad \text{(V.1)}$$

sendo ϕ a coordenada azimutal.

A partir deste campo de deslocamento podemos calcular o campo de tensão $\boldsymbol{\sigma}$ (*stress*) aplicado sobre um material homogêneo devido ao defeito[4] em função de *r* (distância a linha da discordância):

$$\sigma_z = \frac{\mu b}{2\pi r}$$

$$\sigma_r = 0$$

$$\sigma_\theta = 0, \tag{V.2}$$

sendo μ o módulo de cisalhamento do material. É importante notar que a componente z do campo de tensão tem uma divergência para r tendendo a zero. As implicações deste fato serão discutidas na Seção V.5.

Este campo de tensão contribui com o aumento da energia do sistema. Para um cristal infinito, esta contribuição não tem efeitos estruturais adicionais (além dos já discutidos), pois deformações extras aumentariam ainda mais a energia. Contudo, para sistemas finitos deformações ou relaxações do cristal podem levar ao decréscimo da energia total W, tornando-as possíveis. A energia total para uma discordância no interior de um cilindro de raio R em uma posição ζ fora do centro (Figura V.3) do cilindro é

$$W = \frac{\mu}{2}\int (\nabla u_z)^2 dxdy$$

usando a primeira identidade de Green,

$$\int_U (\psi\nabla^2\varphi + \nabla\varphi \cdot \nabla\psi)dv = \oint_{\delta U} \psi(\boldsymbol{n} \cdot \nabla\varphi)ds$$

e, considerando que $\nabla^2 u_z = 0$ (condição de estabilidade do cilindro),

$$W = \frac{\mu}{2}\oint u_z \frac{\partial u_z}{\partial n} ds$$

$$W = \frac{\mu b^2}{4\pi}\ln(R^2 - \zeta^2). \tag{V.3}$$

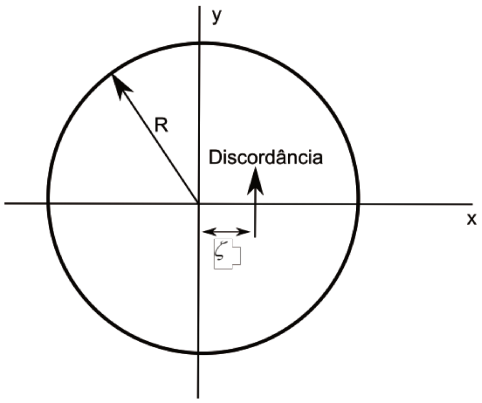

Figura V.3: Diagrama de um cilindro de raio *R* contendo uma discordância a uma distância ζ fora do centro do cilindro ao longo do eixo *x*.

A Equação V.3 mostra que uma discordância em $\zeta = 0$ está em um ponto de equilíbrio instável e que para $\zeta > 0$ ela sofre uma força positiva

$$F = -\frac{\partial W}{\partial \zeta} = \frac{\mu b^2}{2\pi}\frac{\zeta}{R^2+\zeta^2} \tag{V.4}$$

para fora do cilindro. Assim, para um cilindro sem deformações geométricas uma discordância em parafuso não é estável em seu interior. Isto é muito importante para nanoestrutura, cujas dimensões são pequenas, sendo um exemplo de efeitos conhecidos como *self-healing* ou a eliminação espontânea de defeitos[5].

Entretanto, como aludimos anteriormente, o campo de tensão da discordância introduz deformações geométricas, que alteram o balanço energético do sistema. Podemos ver, que o campo de deformação produz um torque *M* no cilindro:

$$M = \mu \int \left(x\frac{\partial u_z}{\partial y} - y\frac{\partial u_z}{\partial x}\right) dxdy$$

que, usando o teorema de Green pode ser escrito como

$$M = \mu \oint u_z(xm - yl)ds$$

$$M = \frac{\mu b}{2}(R^2 - \zeta^2) \tag{V.5}$$

sendo que a segunda integral deve ser feita ao longo de uma caminho fechado *C* e *n= (l,m)* é a normal a este caminho *C*. Para que o cilindro esteja em equilíbrio um torque com sentido oposto deve atuar sobre ele, *-M*. Este torque pode ser criado por uma torção da estrutura do cilindro, com magnitude:

$$\alpha = \frac{2M}{\mu\pi R^4} = \frac{b}{\pi R^2}\left(1 - \frac{\zeta^2}{R^2}\right) \tag{V.6}$$

sendo esta a torção proposta por Eshelby. Esta deformação gera uma nova contribuição que reduz a energia total do cilindro a:

$$W = \frac{\mu b^2}{4\pi}\left[\ln(R^2 - \zeta^2) - \frac{(R^2-\zeta^2)}{R^4}\right]. \tag{V.7}$$

Nesta situação, a discordância se encontra em uma posição de equilíbrio estável no centro do cilindro. Para $\xi = 0$ a Equação (V.6) fornece a torção de Eshelby para uma discordância em equilíbrio em um cilindro

$$\alpha = \frac{b}{\pi R^2}. \tag{V.8}$$

Como citamos no início desta Seção, o interesse original para o desenvolvimento deste modelo era demonstrar de forma indireta a presença de uma discordância em parafuso no interior de cristais finitos, cujos crescimentos poderiam ser mediados por estes defeitos. Para cristais grandes a torção é dificilmente observada já que a sua taxa é inversamente proporcional ao inverso do quadrado do raio (Equação V.8). Para b = 0.7 nm e R = 1000 nm temos α = 0.000012°/nm ou aproximadamente 1° por 100 μm; já para b = 0.7 nm e R = 10 nm temos α = 0.12°/nm. Mesmo assim, logo após a proposta do modelo, observações em LiF[6] e Al[7] indicaram a possível validade do modelo. Entretanto, na época, nenhuma técnica experimental era capaz de demonstrar a

presença de um defeito individual no interior destas estruturas. Somente em 2008, para nanofios ramificados de PbS[8] e PbSe[9] com diâmetros na faixa entre 60 nm e 100 nm, o efeito de torção foi demonstrado devido à presença de discordâncias em parafuso individuais.

V.3 Medidas da torção em nanofios de semicondutores III-V

Como descrito na Seção anterior, o aparecimento da torção de Eshelby devido a presença de um defeito individual em nanoestruturas foi demonstrada pela primeira vez em 2008 em duas publicações[8,9]. Nestes trabalhos, a torção contínua dos braços laterais de nanofios ramificados foi medida a partir de imagens de microscopia de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) e a presença da discordância foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*). Supondo a validade do modelo de Eshelby, a Equação (V.8) nos permite estimar a magnitude do vetor de Burgers, *b*, a partir de medidas da taxa de torção e da área transversal do nanofio. Nas medidas de PbSe[8] as estimativas dos vetores de Burgers apontam para a existência de discordâncias com vetores de Burgers maiores do que os esperados (ex. 1 parâmetro da cela unitária) para as estruturas estudadas, o que é conhecido na literatura como "super discordâncias em parafuso". A seguir, descreveremos a caracterização detalhada das distorções em nanofios de InP contendo discordâncias individuais. Nossos resultados apontam que os vetores de Burgers em nossos nanofios têm a magnitude esperada e que, de fato, é o modelo de Eshelby que falha na nano-escala.

Como descrito no Capítulo III, foram crescidas amostras de InGaP que quando analisadas em detalhe mostrou uma distribuição bimodal de comprimento de nanofios (curtos e longos). Em particular, medidas de TEM (Seção V.4) mostram que os nanofios longos possuem uma discordância em parafuso ao longo do centro. Os nanofios observados têm raios da ordem de uma dezena de nanômetros, o que torna viável observar o efeito da torção de Eshelby. Contudo o pequeno volume de material disponível é um desafio à aplicação de algumas técnicas de microscopia. Para tanto, usamos uma combinação de imagens de microscopia de transmissão em varredura (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*) em campo claro (BF, *Bright Field*) e medidas de difração de elétrons com feixe convergente resolvidas espacialmente (CBED resolvida espacialmente, *spatially resolved Convergent Beam Electron Diffraction*). Esta última técnica é bastante útil e foi pouco utilizada até o momento. Porém, durante meu estagio doutoral (Orsay, França) tive acesso a um microscopio alterado *in house* na qual experimentos deste tipo podem ser realizados.

O padrão de contraste de imagens de STEM BF contém fundamentalmente informação de efeitos de difração da mesma forma que TEM depende da cristalografia (Capítulo II). Ou seja, deformações estruturais, como a torção de Eshelby, devem ser facilmente observadas por esta técnica. Experimentos iniciais (Figura V.4) mostram que os nanofios apresentam um padrão de variação de intensidade praticamente periódico ao longo do eixo de crescimento.

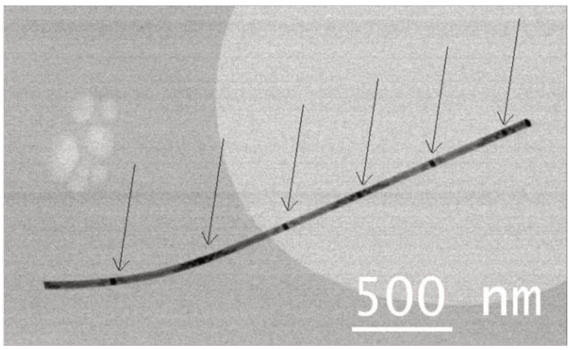

Figura V.4: Imagem de STEM BF do segmento final de um nanofio mostrando a distribuição quase periódica de bandas escuras (setas escuras) ao longo da direção de crescimento. Foi este padrão inesperado que atraiu a nossa atenção para estes nanofios.

Para determinarmos a presença da torção de Eshelby realizamos medidas de CBED resolvidas espacialmente em diferentes posições ao longo da direção de crescimento do nanofio. Os resultados mostram que a estrutura cristalina sofre uma rotação contínua ao longo do nanofio. Como exemplo, mostramos na Figura V.5 o padrão de difração para duas posições distintas do nanofio, demonstrando que entre estes dois pontos a estrutura gira entre os eixos de zona [01-10] e [2-1-10]. Para o exemplo mostrado, a rotação entre os eixos de zona [01-10] e [2-1-10] acontece em um segmento de 210 nm do nanofio, o que equivale a uma rotação de 30° ou uma torção de $(0.14 \pm 0.01)°/nm$.

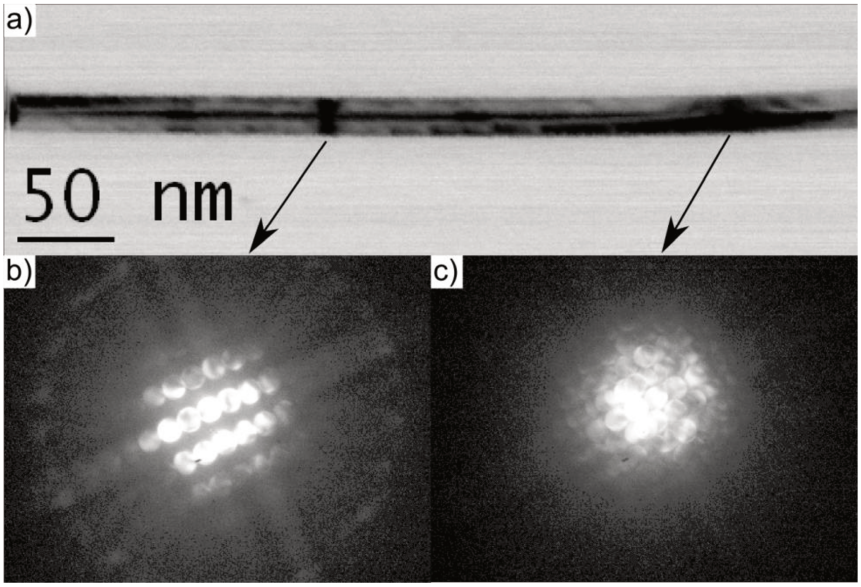

Figura V.5: a) Imagem de STEM BF de um nanofio mostrando duas faixas escuras. b-c) Padrões de CBED com o feixe de elétrons posicionado nas duas faixas de a) apontadas por setas. Os dois padrões são indexados para os eixos de zona [01-10] (b) e [2-1-10] (c).

A origem detalhada da distribuição de intensidades nos nanofios pode ser explicada por efeitos de difração levando-se em conta a geometria de um objeto finito contendo uma discordância em parafuso e torção. Como mostrado na Figura V.6, existem três características específicas nas imagens de STEM que devem ser explicadas: 1) uma linha contínua paralela ao eixo de crescimento (seta branca na Figura V.6; 2) faixas escuras perpendiculares ao eixo de crescimento (seta preta na Figura V.6); e 3) faixas escuras inclinadas em relação ao centro do nanofio e descontínuas nesta posição (seta cinza na Figura V.6).

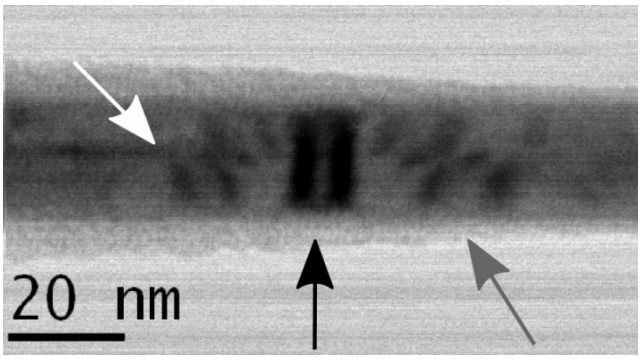

Figura V.6: Imagem de maior magnificação mostrando em detalhe as três características particulares observadas nas imagens de STEM BF: 1) uma linha contínua paralela ao eixo de crescimento do nanofio (seta branca); 2) faixas escuras perpendiculares ao eixo de crescimento e com distribuição quase periódica (seta preta); e 3) faixas escuras inclinadas em relação ao centro do nanofio e descontínuas nesta posição (seta cinza).

Em primeiro lugar a linha contínua paralela aparece devido ao núcleo (*core*) da discordância. É conhecido que nesta posição, como ficará claro no que segue, os planos cristalinos estão altamente deformados, de forma que a condição de difração varia fortemente. Isto gera um contraste que é facilmente visível. Afim de compreender as outras duas observações realizamos medidas de CBED resolvidas espacialmente (feixe de 1 nm e distância entre medidas de 4 nm) em linhas paralelas e perpendiculares ao eixo do nanofio. As medidas ao longo do eixo de crescimento mostram a rotação contínua da estrutura cristalina, o que excluí a possibilidade do nanofio ser formado por diversos cristais ou a presença de outros tipos de defeitos (o que também explicaria a mudança de orientação vista na Figura V.5). Além disso, fica claro que as linhas escuras perpendiculares ao fio aparecem em regiões cuja estrutura cristalina esta orientada em eixos de zona em relação ao feixe eletrônico. Com esta observação podemos quantificar a taxa de rotação em cada segmento dos nanofios. Por outro lado, a explicação das linhas inclinadas requer mais detalhes sobre a estrutura do nanofio contendo um defeito. Como descrito na Seção anterior, em um cilindro finito contendo uma discordância em parafuso a estrutura dos planos atômicos é deformada em helicóides. Estas superfícies nada mais são do que coleções de hélices. Desta forma, as posições atômicas no cristal (Seção V.4) são as da wurtzita somadas ao campo de deformação (V.1). Ou seja, as posições *x* e *y* são inalteradas e a posição *z* fica

$$z' = z + \frac{|\boldsymbol{b}|}{2\pi}\ tan^{-1}(x/y). \qquad \text{(V.9)}$$

Observando a geometria destas superfícies (Figura V.7), notamos que os planos cristalinos são distorcidos em direções contrárias em lados opostos do núcleo da discordância. Isto equivale a dizer que a orientação local do cristal é diferente da esperada para uma estrutura sem o defeito. Este efeito será claramente demonstrado na Seção V.4, nas medidas para quantificação do vetor de Burgers.

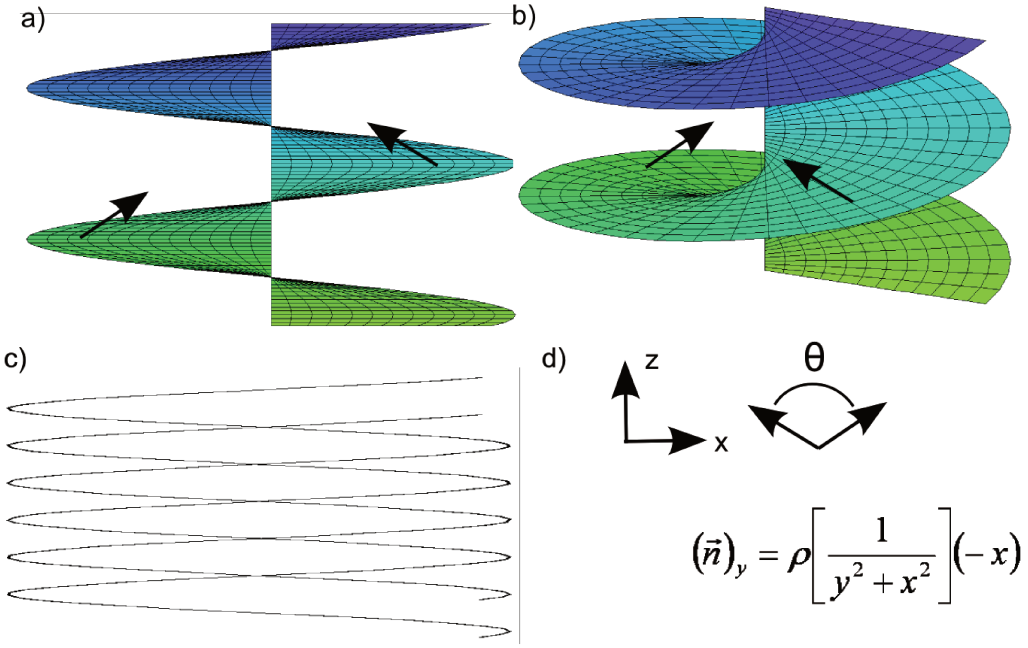

Figura V.7: a-b) Diagramas de um helicóide vistos de dois ângulo diferentes. Em b) duas setas mostram esquematicamente como o vetor normal é alterada ao longo da superfície. c) Superposição de duas hélices, mostrando a geometria esperada para os planos atômicos em na região de uma discordância em parafuso. d) equação da componente *y* da normal à superfície, que não é constante em função de *x* e *y*. Note que esta equação é descontínua em $x = 0$, $y = 0$. As normais de planos em posições diferentes possuem uma inclinação relativa θ.

Levando em conta estas distorções estruturais fomos capazes de reproduzir as três características principais observadas nas imagens de STEM dos dois eixos de zona que aparecem em nossos experimentos (perpendiculares ao eixo de crescimento), como mostrado na Figura V.8).

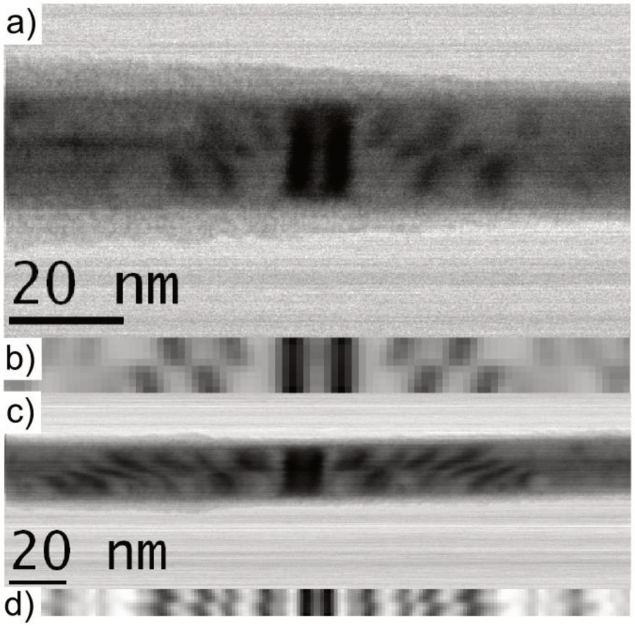

Figura V.8: Imagens de STEM BF de duas regiões do mesmo nanofio orientadas nos eixos de zona [0-110] (a) e [2-110] (c). b) e d) mostram as imagens de BF simuladas de um cristal de wurtzita com torção e a descontinuidade no centro orientado nos EZs [0-110] e [2-110], respectivamente. Note que as principais características das imagens são reproduzidas nas simulações. A clara distinção entre as imagens em a) e c) permitiram a quantificação da taxa de torção a partir de imagens de BF.

Finalmente, para demonstrar que as simulações incluindo somente efeitos de difração reproduzem bem as intensidades medidas mostramos, na Figura V.9, os perfis de BF calculados (integrando-se a intensidade dentro de um círculo contendo o feixe difratado na direção [0000]) a partir da sequência de padrões de CBED experimentais e simulados. É evidente que as características principais do perfil experimental são reproduzidas, como os mínimos de intensidade.

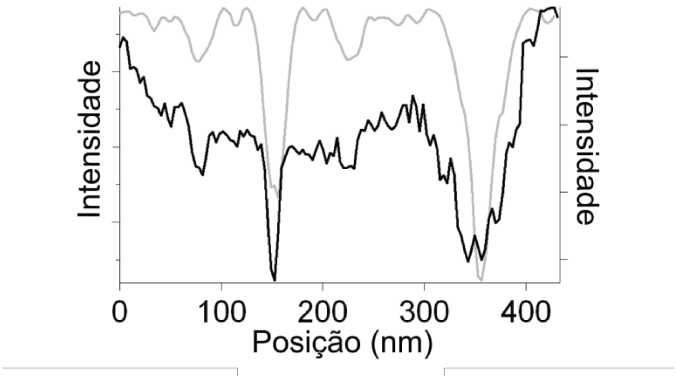

Figura V.9: Comparação dos perfis da intensidade integrada em uma região circular em torno do feixe difratado [0000] para os padrões de CBED experimentais (linha preta) e simulados (linha cinza). Note que as características principais do perfil experimental são reproduzidos na simulação. Isto mostra que os efeitos de difração explicam os padrões observados.

Os efeitos apresentados até este momento nesta Seção mostram que a distribuição de intensidade em imagens de BF STEM está intimamente ligada a estrutura do nanofio. Assim, podemos quantificar o efeito de rotação a partir destas imagens. Especificamente, podemos medir a distância entre as linhas escuras paralelas, o que equivale a medir a distância entre dois eixos de zona ([01-10] e [2-1-10]) ou uma rotação de 30°. Usando esta técnica, em paralelo com medidas de CBED para confirmar a rotação contínua nos fios, medimos a magnitude da torção em 19 fios diferentes (86 medidas distintas). As torções medidas são apresentadas na Figura V.10a em função do inverso da área transversal do nanofio; fator geométrico, πR^2, no model de Eshelby.

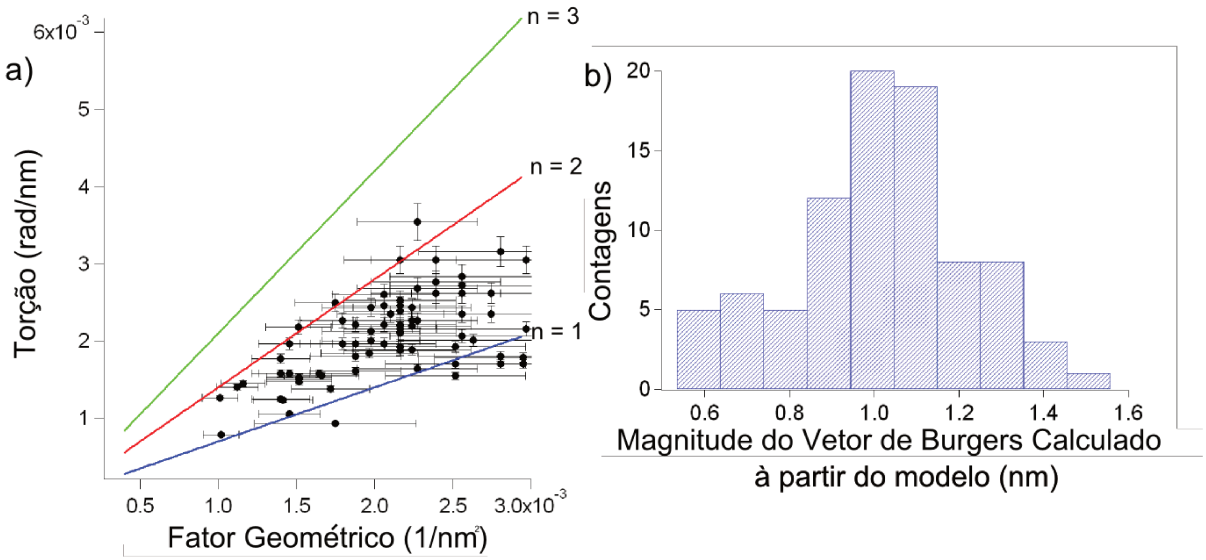

Figura V.10: a) Gráfico da taxa de torção em função do fator geométrico para 19 nanofios diferentes. As curvas azul (n = 1), vermelha (n = 2) e verde (n = 3) mostram as curvas calculadas para $|\boldsymbol{b}| = 0.68$ nm, $|\boldsymbol{b}| = 1.38$ nm e $|\boldsymbol{b}| = 2.04$ nm , respectivamente, à partir da Equação 8 (ver explicação no texto). b) Histograma da magnitude dos vetores de Burgers calculadas à partir do modelo de Eshelby. O pico do histograma aparece em $|\boldsymbol{b}| = (1.0 \pm 0.1)$ nm.

Como discutido na Seção V.3, assumindo a validade do modelo de Eshelby podemos calcular o valor do módulo do vetor de Burgers para cada medida de torção. Este é o procedimento realizado nas publicações sobre a torção em nanofios semicondutores até o momento[8,9]. O histograma dos valores estimados (α e R medidos) são apresentados na Figura V.10b. O pico deste histograma (medido a partir do ajuste de uma gaussiana) aparece em (1.0 ± 0.1) nm.

O cristal de wurzita (Seção III.9) pode ser visto como um empilhamento ABAB de planos atômicos (na verdade, para InP cada plano contém um dimero In-P). Isto resulta em uma rede hexagonal com parâmetros $a = 0.47$ nm e $c = 0.68$ nm, que representam o tamanho da cela unitária no plano basal e no eixo z, respectivamente. Os planos A e B são empilhados na direção z, com um deslocamento xy entre eles. Em uma discordância em parafuso, a magnitude do vetor de Burgers é o deslocamento de planos atômicos quando um circuito fechado ao redor da linha da discorância é completado. Em nossos nanofios, somente discordâncias ao longo da direção [0001] foram detectadas. Com isso, devemos esperar que um plano A tenha um deslocamento ao longo do eixo z e que este se conecte a outro plano A. Caso contrário, deformações adicionais nas direções xy seriam necessárias para conectar um plano A a um B (o que não foi observado em

nossos nanofios). Este vínculo geométrico implica que o módulo dos vetores de Burgers $|\boldsymbol{b}|$ deve ser um multiplo inteiro do espaçamento A-A (parâmetro c da rede); logo $|\boldsymbol{b}| = n*c$, sendo n um inteiro.

As imagens de HAADF com resolução atômica adquiradas em um STEM com correção de aberração esférica mostraram que os nanofios estudados são compactos, ou seja, sólidos sem espaço vazio no centro (não são tubos, Figura V.11). Esta observação, excluí efeitos de um superfície interna na relaxação da tensão induzida pelo defeito.

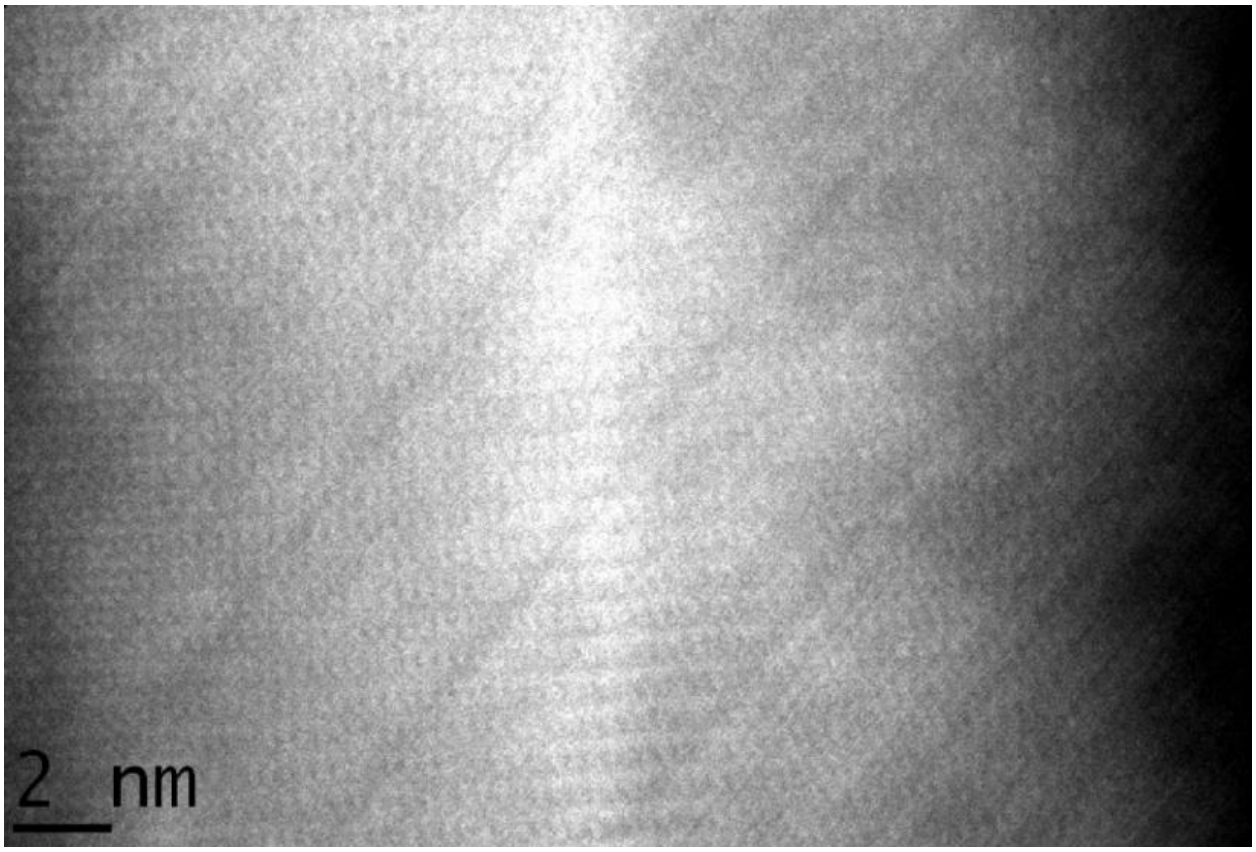

Figura V.11: Imagem de HAADF da região fina de um nanofio de InP realizada em um microscópio com correção de aberração esférica. A intensidade na imagem é proporcional a massa projetada. Note que o centro do fio onde há o núcleo da discordância é sólido. Isto excluí possíveis efeitos de superfícies internas.

Com isso, considerando que a energia total de uma discordância em parafuso depende de $|\boldsymbol{b}|^2$, devemos esperar que vetores com n grande sejão pouco prováveis. Como sabemos que n deve ser um inteiro. Comparamos na Figura V.10 as torções medidas ao valores previstos pelo modelo de Eshelby para $n = 1, 2 \text{ e } 3$ ($|\boldsymbol{b}| = 0.68$ nm, 1.36 nm e 2.04 nm). Os pontos

experimentais se distribuem, claramente entre as linhas representando $n = 1$ e $n = 2$. Em princípio, poderiamos associar estes desvios a possíveis efeitos de diferentes geometrias da seção transversal dos nanofios. Entretanto, o fator para esta correção geométrica $\kappa(\boldsymbol{\alpha} = \kappa|\boldsymbol{b}|/A)$, introduzido por Eshelby[10], é 1.015 para uma seção transversal hexagonal (a geometria típica para nanofios de InP wurtzita, como observamos em experimentos anteriores), o que equivale a uma correção de 1.5 % em comparação com uma seção circular. Mesmo considerando a diferença em área total (devido a problema de projeção), o desvio serio no máximo 20 %, muito menor do que os desvios observados na Figura V.10 (10 % e 17 % para hexagonos circunscritos e inscritos ao círculo central, respectivamente, Figura V.12).

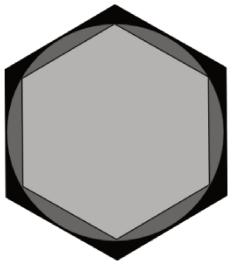

Figura V.12: Diferença de área entre um círculo e hexágonos inscrito e circunscrito a ele.

Considerando os desvios observados e nossa discussão sobre a magnitude do vetor de Burgers, é de suma importância que medidas diretas de b sejam realizadas. Como dissemos anteriormente, outros trabalhos apontaram indiretamente a presença de possíveis discordâncias em parafuso com $|\boldsymbol{b}|$ maior do que o esperado[8,9]. Porém, até o momento, nenhuma medida direta de $|\boldsymbol{b}|$ foram apresentadas para nanofios afim de checar o modelo.

V.4 Quantificação do vetor de Burgers

Como discutido anteriormente, a interpretação correta do conjunto de medidas apresentado (torção, área transversal e $|\boldsymbol{b}|$) requer a quantificação precisa do módulo do vetor de Burgers para as discordâncias em nossos nanofios. Esta quantificação foi realizada usando uma combinação de diferentes técnicas de microscopia eletrônica: difração de elétrons em uma área selecionada (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*), CBED e imagens de microscopia eletrônica em transmissão de alta resolução (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Este conjunto de técnicas oferece medidas da mesma grandeza de diferentes perspectivas, conferindo mais confiabilidade ao resultado. Existe uma técnica experimental baseada no critério de Cherns-Preston, como exemplificado por Ponce et al[11] para GaN, para a quantificação do módulo do vetor de Burgers para discordâncias. Entretanto, esta técnica só é aplicável a sistemas espessos (comparados com nossos nanofios), já que depende fundamentalmente de efeitos de difração dinâmica[12] na amostra.

Nossas medidas de SAED mostram que os pontos onde há intensidade difratada se separam em dois, sendo que o ângulo de separação é o constante. Intuitivamente, podemos interpretar este efeito como indicação da presença de duas estruturas ou duas famílias de planos com uma pequena inclinação entre elas. A separação dos pontos de difração em dois por um ângulo fixo é esperada para estruturas quirais, como DNA, nanotubos de carbono[13,14,15] ou helicóides. Este ângulo está diretamente relacionado com a quiralidade da estrutura, ou para o caso de discordâncias em parafuso com o tamanho do vetor de Burgers (o passo do helicóide, $|\boldsymbol{b}|$). Na Figura V.13, mostramos um dos padrões de difração. As setas brancas apontam pontos de difração separados. A separação entre estes pontos é de $\theta_{SAED} = (2.0 \pm 0.5)°$. A medida foi realizada rotadando o padrão original e observando para qual ângulo o segundo padrão se superpõem ao primeiro.

Mais especificamente, a medida realizada mostra a inclinação (θ) relativa do vetor normal dos planos atômicos em diferentes regiões da estruturas (como mostrado na Figura V.7). Sabemos que o vetor normal a superfície de um helicóide é levemente inclinado em relação ao seu eixo central; esta inclinação sofre mudanças ao longo de uma curva que circunda o eixo central. Este efeito pode ser claramente visto na Figura V.14, na qual o campo vetorial da normal do helicóide é apresentado. O ângulo de inclinação, θ, entre as normais em lados opostos do helicóide depende da coordenada radial, r, além do módulo do vetor de Burgers:

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{1-\frac{b^2}{\pi^2 r^2}}{1+\frac{b^2}{\pi^2 r^2}}\right). \qquad \text{(V.10)}$$

Como descrito no Capítulo III, medidas de SAED representam médias de regiões grandes (~100 nm) do objetos analisado. Com isso, o ângulo medido de separação deve ser comparado com a média do valor de θ pesada por r (já que o número de átomos que difratam cresce com r). Para o nanofio medido apresentado na Figura V.13 (com R = (12.0 ± 0.5) nm) os ângulos calculados em função de $|\boldsymbol{b}|$ (ou n) são: 1.96° para n = 1, 4.07° para n = 2, 6.07° para n = 3. Assim, a medida de SAED aponta para o vetor de Burgers com n = 1 ($|\boldsymbol{b}|$ = 0.68 nm) dentro do erro experimental. A mesma medida foi realizada em 4 nanofios e todas concordam com este resultado.

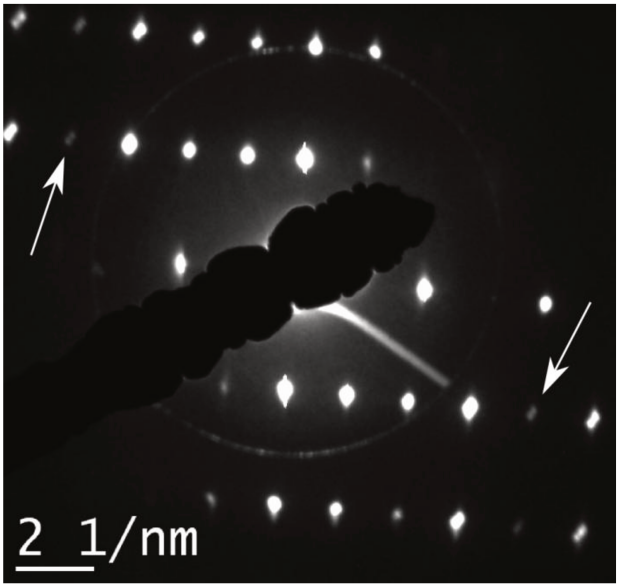

Figura V.13: Padrão de SAED da região fina de um nanofio. Note que os pontos de difração (setas brancas) separam por um ângulo fixo de aproximadamente 2°. Este efeito é esperado para estruturas helicoidais.

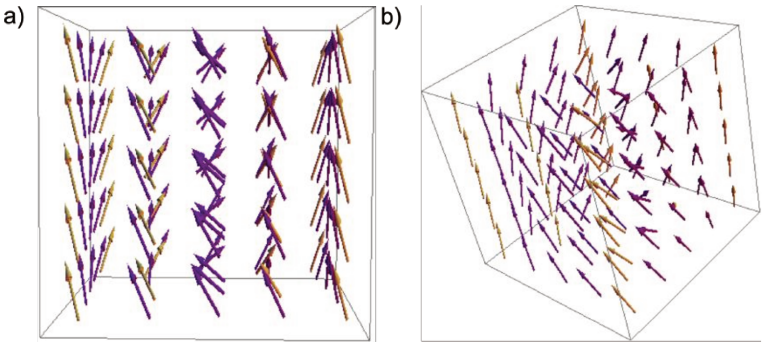

Figura V.14: a-b) Duas direções de observação do campo vetorial da normal de um helicóide, mostrando como o ângulo varia em função da posição *xy*.

O ângulo de inclinação também pode ser diretamente quantificado através de medidas locais de CBED ao longo de linhas perpendiculares a direção de crescimento do nanofio. Na Figura V.15, mostramos dois padrões de CBED em diferentes lados de um mesmo nanofio. A primeira vista, é evidente que o padrão sofre mudanças. Estas mudanças são descritas de forma esquematica no diagrama da Figura V.15a (acima a esfera de Edwald no espaço recíproco e abaixo o esquema do padrão de difração). Para um cristal em uma dada orientação próximo a um eixo de zona a esfera de Edwald corta planos no espaço recíproco em círculos. Estes são projetados em elipses com ecentricidades pequenas (por isso parecem circulos). O resultado, são

círculos nos padrões de difração devido às diferentes zonas de Laue[5] (no desenho mostramos a zona de Laue de ordem zero, círculo e plano preto, e a de primeira ordem, circulo e plano cinza). O efeito da rotação do cristal no eixo de rotação apontado no desenho (entrando na folha acima, e na vertical para cima, abaixo) é a movimentação (deslocamento e aumento do raio) das projeções dos cortes da esfera de Edwald no espaço recíproco. Nas Figuras V.15b e V.15c, mostramos o padrão de CBED nas posições 1 e 2 mostradas no esquema da Figura V.15a. Devido à geometria do helicóide, esperamos que uma pequena inclinação seja observadas entre estes dois pontos. A movimentação dos círculos descritos acima é observada, sendo consistentes com uma rotação do cristal com o eixo de rotação apontado na Figura como "*Tilt*". Os círculos não são vistos de forma completa porque a seção de choque de espalhamento diminui em função do ângulo de espalhamento.

Contudo, como discutido no Capítulo III, quantificações de rotações com base nos pontos de difração são inprecisas. Então, devemos utilizar as bandas de Kikuchi, também descritas no Capítulo III para quantificar de forma precisa as rotações observadas. Estas bandas são apontadas nas Figuras V.15b e V.15c por pares de linhas brancas para facilitar a observação. Estas bandas têm visualização difícil porque o material estudado é muito fino (aproximadamanete 20 nm de espessura). Por este motivo realizamos os experimentos nas melhores condições possíveis, operando o microscópio à 60 kV. Devido a difícil visualização, mostramos nos diagramas ao lado dos padõres as posições das bandas. Desta maneira, fomos capazes de observar o deslocamento (Figura V.15d) da banda de Kikuchi [0002] do centro do ponto **g** = [0000] (centro do diagrama) para entre os pontos **g** = [0004] (segundo círculo) e **g** = [0006] (terceiro círculo). Este deslocamento equivale a uma inclinação de (2.4 ± 0.4)° do cristal.

A equação V.10 mostra que existe uma relação em $|\boldsymbol{b}|$, r (a posição radial da medida) e θ, que pode ser expressa como:

$$|\boldsymbol{b}| = \left(\frac{1-\cos(\theta)}{1+\cos(\theta)}\right)^{\frac{1}{2}} 2\pi r. \qquad \text{(V.11)}$$

Realizamos 6 medidas em 4 fios diferentes. Os resultados são apresentados na Tabela V.1.

θ	r (nm)	$\lvert \boldsymbol{b} \rvert$ (nm)
(1.1 ± 0.4)°	(10.0 ± 0.5) nm	(0.7 ± 0.1) nm
(1.4 ± 0.4)°	(9.0 ± 0.5) nm	(0.7 ± 0.1) nm
(1.9 ± 0.4)°	(7.0 ± 0.5) nm	(0.7 ± 0.1) nm
(1.3 ± 0.4)°	(9.0 ± 0.5) nm	(0.7 ± 0.1) nm
(2.4 ± 0.4)°	(6.5 ± 0.5) nm	(0.9 ± 0.1) nm
(2.4 ± 0.4)°	(5.0 ± 0.5) nm	(0.66 ± 0.06) nm

Tabela V.1: Ângulos de inclinação dos planos atômicos em dois lados diferentes de uma discordância em parafuso com diferentes valores de *b* e *r*.

O valor médio de $\lvert \boldsymbol{b} \rvert$ é (0.7 ± 0.1) nm, em perfeito acordo com n = 1, ou seja, $\lvert \boldsymbol{b} \rvert$ = 0.68 nm.

As medidas de SAED e CBED demonstram o mesmo valor de $\lvert \boldsymbol{b} \rvert$ para a discordância em parafuso observada nos nanofios de InP. As implicações desta quantificação e do desvio em relação à torção medida serão discutidas na Seção V.5.

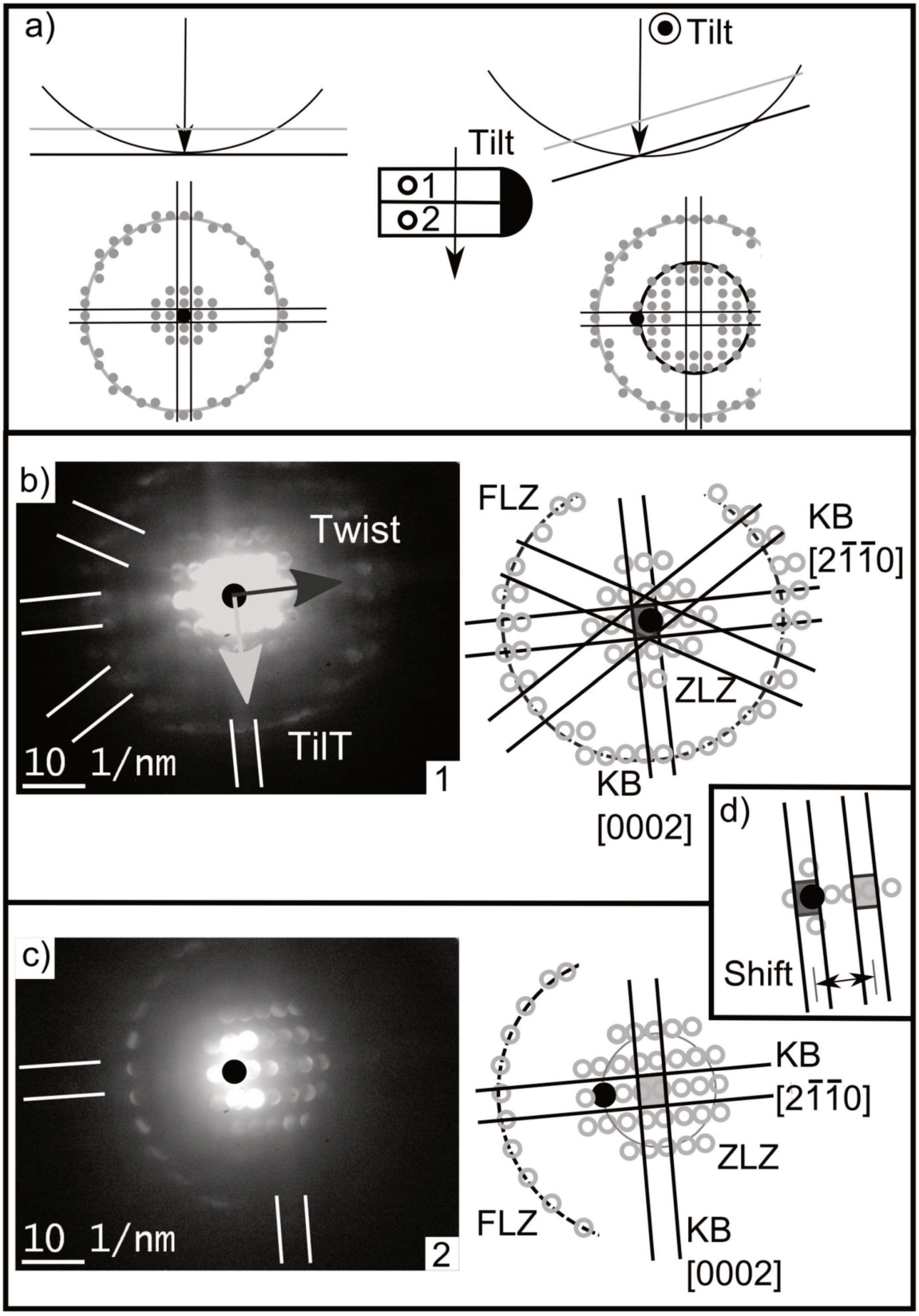

Figura V.15 (*Caption* na próxima página)

Figura V.15: a) Diagramas mostrando o corte da esfera de Edwald através de dois planos no espaço recíproco para duas orientações diferentes do cristal (acima). Abaixo são mostrados os padrões de difração para estas duas orientações. Entre os dois diagramas vemos que os círculos associados às zonas de Laue de ordem zero e de primeira ordem mudam de raio e de posição. b) e c) Padrões de difração em duas posições em lados opostos da discordância em um nanofios (posições 1 e 2 do diagrama no centro a). Note (nos diagramas ao lado) que as bandas de Kikuchi (apontadas por pares de linhas nos padrões) mudam de posição. Estes deslocamentos são mostrados esquematicamente em d) entre os pontos **g** = [0008] e **g** = [00012] e **g** = [00014]. Isto mostra que a estrutura tem uma mudança de orientação entre 1 e 2.

Antes de continuarmos, devemos discutir o que cada uma das duas medidas representa. É importante notar que esperamos dois efeitos separados de inclinação dos planos cristalinos em relação ao feixe eletrônico devido a simetria do cristal e as técnicas de medidas aplicadas. Note (Figura V.14) que o campo vetorial possui simetria cilíndrica. Desta forma, a inclinação do vetor normal deve ser constante para um dado *r*. O resultado disto é que a mesma inclinação deve aparecer nas quatro "extremidades" do nanofio (pontos 1, 2, 3 e 4 na Figura V.16a). Entretanto, a presença destas inclinações aparecerá diferentemente em experimentos de SAED e CBED.

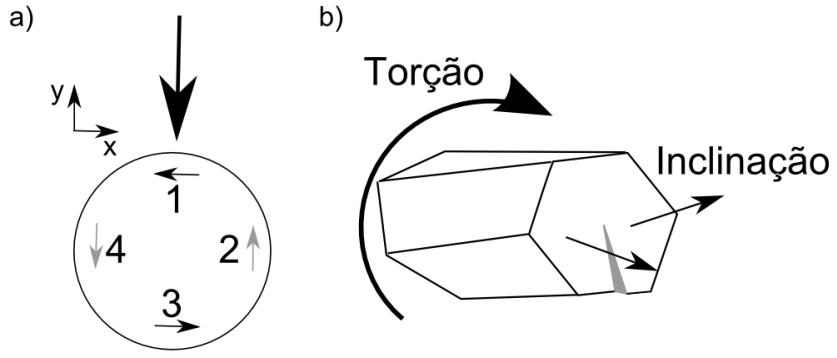

Figura V.16: a) Diagrama de um modelo da seção transversal de um nanofio, mostrando a projeção do vetor normal ao helicóide no plano *xy* em 4 posições. A grande seta preta aponta uma possível direção de observação. Medidas de SAED (projeção em grandes áreas) medem a componente na direção *x* (setas pretas, 1 e 3) e medidas de linhas de Kikuchi em padrões de CBED (localizadas espacialmente) medem as componentes *y* (setas cinzas, 2 e 4). b) Diagrama das direções de torção e de inclinação, mostrando que as duas não podem ser confundidas.

Como discutido no Capítulo II, as medidas de SAED representam "médias" da estrutura cristalina dentro da região selecionada pela abertura posicionada em um plano imagem de uma das lentes do microscópio (para os experimentos descritos aqui a abertura tinha ~100 nm). Além disso, o padrão de difração (distribuições de pontos de difração) é fortemente dependente de inclinações do plano de difração (equivalente à rotações do padrão de difração). Por outro lado, ele é fracamente influenciado por inclinações fora do plano. Dessa forma somente as mudanças do vetor normal nas posições 1 e 3 serão facilmente detectadas com esta técnica, enquanto que 2 e 4 serão mascaradas (Figura V.16a).

Medidas de CBED tem alta resolução espacial. Neste caso, o padrão de difração é diretamente influenciado por qualquer variação do vetor normal. Entretanto, as medidas que apresentamos (varreduras radiais) mostram, claramente, somente as mudanças equivalentes as posições 1 e 3. Estas mudanças foram observadas através das bandas de Kikuchi, como descrito anteriormente.

Finalmente, o efeito discutido (inclinação dos planos em diferentes lados do defeito) que utilizamos para quantificar $|\boldsymbol{b}|$ não pode ser confundido com a rotação da estrutura cristalina devido à torção de Eshelby. Isto porque as inclinações e a rotação tem eixos de rotação a aproximadamente 90 ° um em relação ao outro (Figura V.16b). Aqui, vale ressaltar que estamos caracterizando as deformações tridimensionais da estrutura atômica do material com resolução nanométrica. Atualmente, as medidas de distorções da estrutura cristalina têm sido feitas através de técnicas de projeção baseadas em HRTEM, como GPA (*Geometrical Phase Analysis*[16]). Devido a limitação das técnicas de projeção as distorções aqui discutidas dificilmente poderiam ser quantificadas por estes meios. As medidas realizadas por nós têm grande importância na compreensão de materiais em pequenas escalas, principalmente para semicondutores, cujas propriedades eletrônicas são alteradas por distorções estruturais (como exemplo o *gap*).

Medidas de HRTEM de resolução atômica podem contribuir com informação importante sobre a geometria do sistema. Na Figura V.17, apresentamos uma imagem de resolução atômica de uma região fina e orientada no eixo de zona [2-1-10]. A imagem mostra claramente a inclinação dos planos atômicos (pares In-P) deformados em curvas tipo hélice e a descontinuidade ao longo do centro (o núcleo por onde passa a linha da discordância). Comparando a projeção de duas hélices (Figura V.7) e a Figura V.15a, notamos que a geometria é bem reproduzida.

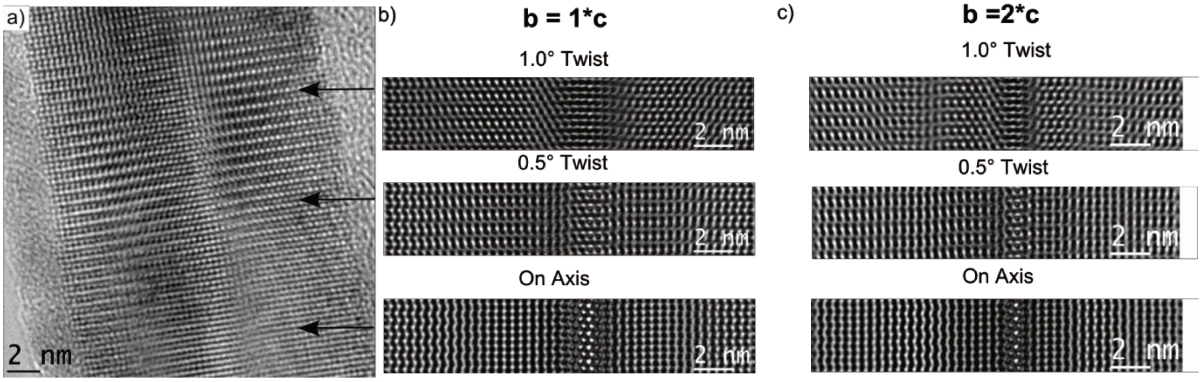

Figura V.17: a) Imagem de HRTEM de um nanofio contendo uma única discordância em parafuso em seu centro. Note a descontinuidade no centro da imagem (núcleo da discordância) e a geometria dos planos atômicos que se deformam em superfícies de um helicóide. b-c) Simulações de imagem de HRTEM usando o *software* QSTEM para módulos do vetor de Burgers 0.7 nm (b) e 1.4 nm (c). As simulações em b) concordam com os padrões observados em a); por outro lado, as distorções simuladas em c) são maiores que as observadas. Note que a imagem a) só pode ser reproduzida levando em conta a torção de Eshelby.

Realizamos simulações de imagens de HRTEM usando o *software* QSTEM[17] (Figura V.15b-c), usando como modelo (Figura V.18) um cristal finito com a estrutura de wurtzita, com geometria similar ao nanofio da Figura V.12a e com uma discordância em parafuso com $|\boldsymbol{b}|$ = 0.68 nm (Figura V.16a) e $|\boldsymbol{b}|$ = 1.38 nm (Figura V.16b). Os resultados mostram que as imagens observadas são coerentes com as simulações feitas com $|\boldsymbol{b}|$ = 0.68 nm, enquanto que os detalhes observados nas imagens simuladas com $|\boldsymbol{b}|$ = 1.38 nm não foram vistos. Ou seja, para cada volta ao redor da linha de discordância sobe-se uma célula unitária na direção *c* da wurtzita. Entretanto, nota-se que o padrão acima da Figura 16b concorda apenas com uma região (apontada pela seta) da Figura V.18a. Isto é intuitivamente esperado, já que a estrutura cristalina sofre uma rotação contínua ao longo do eixo de crescimento e o padrão de intensidade de imagens de HRTEM é fortemente dependente da orientação, como discutido no Capítulo II. Isto mostra diretamente que a rotação observada é contínua e não em saltos, excluindo a possibilidade de se interpretar as observações descritas como resultado de um nanofio formado por diferentes cristais. Finalmente, na imagens experimentais a linha de discordância nunca aparece no centro do nanofio, mas ligeiramente deslocada para a esquerda ou para a direita (o que não é esperado pelo balanço energético descrito na Seção V.2). Entretanto, o mesmo efeito foi observado nas imagens simuladas, mesmo a linha de corte da discordância sendo introduzida no centro do cristal. Dessa forma, esta observação é um efeito do processo de formação de imagem e não do deslocamento da linha da discordância.

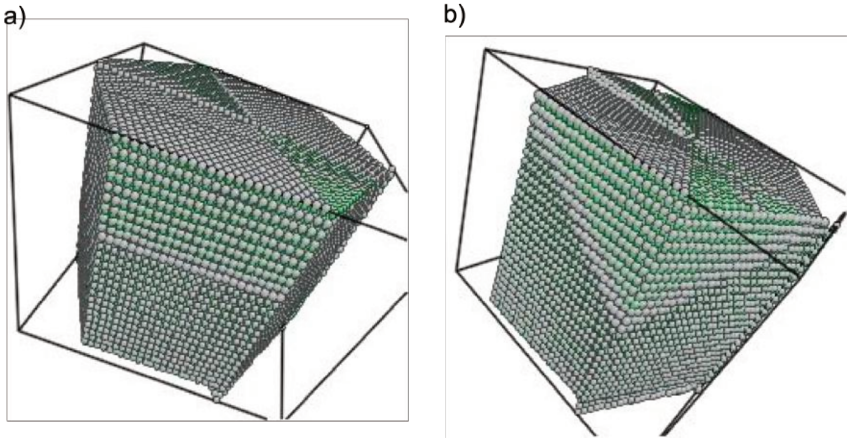

Figura V.18: Modelo da simulação com a) b = 0.7 nm e b) b = 1.4 nm. Note que em a) o degrau presente na estrutura tem 1 plano atômico enquanto que em b) ele possui dois planos.

As medidas apresentadas nesta Seção provém de três técnicas experimentais diferentes. Todas indicam diretamente que o vetor de Burgers para os defeitos cristalinos observados têm $|\boldsymbol{b}|$ = 0.68 nm ao longo da direção [0001] do cristal. Na Figura V.10, apresentamos as medidas das torções e seções transversais dos nanofios. Com estes valores calculamos os vetores de Burgers estimados, usando o modelo de Eshelby. O resultado foi $|\boldsymbol{b}|$ = (1.0 ± 0.1) nm. Este valor é maior do que o medido diretamente usando difração e HRTEM (n = 1, $|\boldsymbol{b}|$ = 0.68 nm). Os dois resultados anteriores implicam que, em realidade, nossos nanofios possuem um torção maior do que a predita pelo modelo de Eshelby para um discordância em parafuso.

V.5 Comparação dos resultados com o modelo e discussão

As medidas apresentadas nas Seções V.3 e V.4 demonstram que as predições do modelo de Eshelby estão qualitativamente corretas. Ou seja, a presença de uma discordância em parafuso gera uma torção no nanofio, cuja magnitude depende da sua área transversal. Entretanto, considerando a magnitude do vetor de Burgers para as discordâncias observadas, o modelo de Eshelby prediz quantitativamente uma torção substancialmente menor (média ~40% e desvio máximo ~100%) do que as observadas (Figura V.15). Evidentemente, estes resultados indicam um desvio do modelo de Eshelby em nosso nano-sistema.

O modelo de Eshelby prediz, dado um módulo do vetor de Burgers, uma torção muito menor da que medimos em nanofios de InP com raio entre 10 nm e 20 nm. A primeira vista, poderíamos argumentar que o desvio acontece devido a diferenças entre a seção transversal do nanofio real. Mas como discutido anteriormente, os desvios devido à correções da geometria da seção transversal são, no máximo, de 20 %, bem menores que o observado.

É por este motivo que medidas diretas do módulo do vetor de Burgers para defeitos são de suma importância. A falta destas podem levar à interpretações errôneas de desvios das torções observadas. Como dito anteriormente, usando o modelo de Eshelby e medidas de torções em nanofios ramificados de PbSe[9] Zhu et al concluíram a existência de discordância em parafusos com módulo do vetor de Burgers muito maiores do que um parâmetro de rede do material considerado. A falta de medidas estruturais levou Zhu et al à conclusão da existência de "super-discordâncias parafusos". Embora observados em materiais como GaN[18] e SiC[19], este tipo de defeito aparece necessariamente (dentro do nosso conhecimento) com o núcleo vazio. Ou seja, a região que conteria o núcleo da discordância não contem átomos. Este tipo de defeito é energeticamente desfavorável em objetos sólidos devido à tensão extra que deve ser acomodada no interior do nanofio.

Nossos nanofios têm o núcleo preenchido, como mostram imagens de campo escuro anulares em alto ângulo (HAADF, *High Annular Angular Dark Field*) em um microscópio tipo STEM com correção de aberração esférica (Figura V.11). Isto torna a existência de super-discordâncias em parafuso pouco provável, o que foi diretamente confirmado pelas quantificações do módulo do vetor de Burgers.

Os trabalhos anteriores em nanofios ramificados de PbS[8] e PbSe[9] mediram nanofios com raio muito maior do que os medidos aqui (> 30 nm). Como a constante de proporcionalidade entre a torção e módulo do vetor de Burgers é a área transversal, as torções observadas nestes trabalhos foram até uma ordem de magnitude menores do que as que medimos. Isto sugere que efeitos de tamanho tenham grande importância para os nossos nanofios. Ou seja, com a diminuição do raio a razão entre o volume e a superfície do fio diminui. Dessa forma, para raios muito pequenos o campo de deformação da discordância pode interagir diretamente com a superfície do fio, o que alteraria os mecanismos de relaxação da tensão para objetos pequenos. Por exemplo, o módulo de cisalhamento da superfície de um nanofio pode ser menor do que o módulo do *bulk* (como previsto para nanofios de Si com diâmetro abaixo de 4 nm[20]). Com isso, uma distorção maior seria necessária para compensar o torque criado pela discordância.

Como já discutido, medidas de HAADF (Figura V.11) mostram que nossos nanofios são sólidos, o que excluí a existência de uma superfície interna como explicação dos desvios observados. Mesmo assim, a estrutura atômica detalhada do núcleo da discordância ainda pode ser diferente do modelo de um helicóide perfeito. Como discutido na Seção V.2, a tensão gerada pela discordância depende de *1/r* (Equações V.2). Entretanto, sabemos que todos os sólidos tem um limite de tensão (*theoretical strenght of the solid*) estimado entre $\mu/3$ e $\mu/30$. A partir das Equações V.2, esperamos que este limite seja ultrapassado para $r \sim 5\boldsymbol{b}$, que para o nosso sistema equivale a 3.5 nm. Ou seja, para um fio de 10 nm o volume para o qual o limite teórico é ultrapassado é ~12% do total. Os experimentos realizados não podem confirmar a estrutura exata do núcleo da discordância e medidas suplementares são necessárias para confirmar a existência de desvios do modelo de um helicóide perfeito. Além disso, do ponto de vista do modelo teórico, mesmo um cálculo envolvendo somente um 1/12 de um período (rotação de 30° entre dois eixos

de zona), para um nanofio com 10 nm de raio e 300 nm de comprimento, deve incluir mais do que um milhão de átomos, tornando-o um desafio computacional.

Em suma, neste Capítulo apresentamos um estudo detalhado da distorções da estrutura atômica associadas à torção da rede cristalina em nanofios semicondutores contendo uma discordância em parafuso. Isto forneceu informação direta sobre as mudanças das propriedades mecânicas e estruturais em nano-sistemas. As medidas diretas e precisas do vetor de Burgers e da taxa de torção permitiram a quantificação dos desvios do modelo de Eshelby para fios nanométricos, revelando torções até 100 % maiores do que as estimadas a partir da teoria elástica clássica. Em particular, é importante notar que os experimentos discutidos mostram a importância da difração de elétrons para a caracterização de nanomateriais e na quantificação de distorções complexas em escala nanométrica.

V.6 Implicações das distorções observadas

A introdução de uma distorção na estrutura de um nanofio quebra a simetria de translação "local" do cristal original. Entretanto, devido a simetria hexagonal da wurtzita a rotação de 60°, a torção do material introduz uma nova simetria de translação com período entre 300 nm e 600 nm. Especulamos que efeitos dessa nova periodicidade podem ser detectados nas propriedades eletrônicas ou ópticas deste material. Isto porque comprimentos característicos de materiais semicondutores como o comprimento de Fermi para elétrons (42 nm em AlGaAs[21]) ou o raio de Bohr para éxcitons (10 nm em InP[22] *bulk*) são uma fração do tamanho da periodicidade observada. Além disso, a quebra das simetrias cristalinas pode alterar drasticamente o espectro Raman, devido às mudanças das regras de seleção para fônons.

Finalmente, a presença do defeito e da torção no material gera um campo de tensão que varia radialmente no nanofio. O campo de tensão total será o campo devido ao defeito (Equação V.2) somado ao campo criado pela torção:

$$\sigma_z^t = \mu\left(\frac{b}{2\pi r} + \alpha r\right)$$

$$\sigma_r^t = 0$$

$$\sigma_\theta^t = 0, \qquad \text{(V.12)}$$

sendo α a taxa de torção.

Este campo decai para r pequeno e cresce para r grande. Esta transição depende da relação entre $|\boldsymbol{b}|$ e α. Usando a Equação V.8 ($\alpha = |\boldsymbol{b}|/2\pi R^2$) para a torção vemos que o campo decai continuamente e tem um mímino na superfície ($r = R$). Porém, considerando as taxas de torção observadas experimentalmente (maiores que as do modelo), a transição ocorrerá para r menor do que R (até $R/2$ para a maior taxa de torção).

Com isso, a configuração típica do campo de tensão dentro do nanofio é o mostrado na Figura V.19, sendo que existe um anel no qual a tensão possuí um mínimo global. É conhecido que o gap da estrutura eletrônica de semicondutores depende da tensão no material. Experimentos em pontos quânticos de InP em InGaP[23] mostram que o *gap* cresce com o aumento da tensão (estimado a partir do pico de luminescência), sendo que a variação pode chegar a centenas de meV.

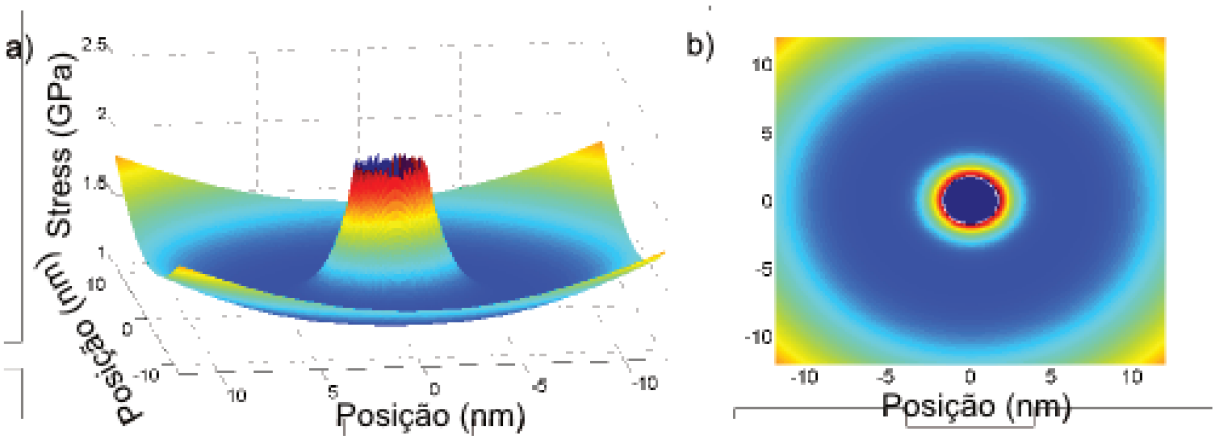

Figura V.19: a-b) Campo de tensão em um nanofio de InP (μ = 30.2 Gpa, InP blenda de zinco *bulk*) com os efeitos da torção e da discordância em parafuso. O campo tem um mínimo próximo a $r = R/2$.

O resultado final é que em nossos nanofios os portadores devem estar confinados em anéis (mínimos de tensão) ao redor do núcleo da discordância, próximos a posição $r = R/2$. Como o raio típico dos nanofios são 10 nm, os elétrons e buracos estarão confinados em anéis com ~60 nm de perímetro. Especulamos, que, devido aos comprimentos onda típicos nestes materiais, efeitos quânticos de interferência deverão ser observados. Além disso, o tempo de vida dos portadores será possivelmente maior, devido à separação espacial entres estes e a superfície e o núcleo da discordância (para o caso com torção maior que a do modelo).

Referências

[V.1] Frank F. C., Capillary Equilibria of Dislocated Crystals, *Acta Cryst.*, **4** 497-501 (1951).

[V.2] Eshelby J. D., Screw dislocations in thin rods, *J. Appl. Phys.* **24,** 176-179 (1953).

[V.3] Landau L. D. and Lifshitz E. M., Theory of Elasticity, Terceira Edição (Butterworth Heinemann, Oxford, 1986).

[V.4] Weertman J. e Weertman J. R., Elementary Dislocation Theory, Primeira Edição (Oxford, Oxford University Press, 1992).

[V.5] Wang Y, Joyce H J, Gao Q, Liao X, Tan H H, Zou J, Ringer S P, Shan Z e Jagadish C, Self-Healing of fractured GaAs nanowires, *Nano Lett.*, **11**, 1546 (2011).

[V.6] Sears G. W, Twist in lithium fluoride whiskers, J. Chem. Phys., 31, 53-54 (1959) .

[V.7] Sears G. W., DeVries R. C. and Huffine C., J. Chem. Phys., 34, 2142-2143 (1960).

[V.8] Bierman M. J., Lau Y. K. A., Kvit A. V., Schmmit A. L. and Jin Song, Dislocation-driven nanowire growth and Eshelby twist, Science, 320, 1060-1063 (2008).

[V.9] Zhu J., Peng H., Marshall A. F., Barnett D. M., Nix W. D. e Cui Y., Formation of chiral branched nanowires by the Eshelby twist, Nature Nanotech., 3, 477-481 (2008).

[V.10] Eshelby J D, The twist in a crystal whisker containing a dislocation, *Philosophical Magazine*, **3**, 440 (1958).

[V.11] Ponce F. A., Cherns D., Young W. T. e Steeds J. W., Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 770-772 (1996).

[V.12] D. B. Williams e C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Primeira Edição, (Nova Iorque, Plenum Press, 1996).

[V.13] Iijima S., Helical microtubes of graphitic carbon, Nature, 354, 56-58 (1991).

[V.14] Lucas A. A. e Lambin P., Diffraction by DNA, carbon nanotubes and other helical structures, *Rep. Prog. Phys.* **68,** 1181-1249 (2005)**.**

[V.15] Kociak M. *et al*, Linking chiral indices and transport properties of double-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **89,** 155501 (2002) .

[V.16] Hÿtch M. J., Snoeck E. e Kilaas R., Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs, *Ultramic*., 74 131-146 (1998).

[V.17] Koch C T, Determination of Core Structure Periodicity and Point Defect Density Along Dislocations Ph.D. Arizona State University (2002).

[V.18] Qian W., Rohrer G. S., Skowronski M., Doverspike K., Rowland L. B. and Gaskill D. K., Open-core screw dislocations in GaN epilayers observed by scanning force microscopy and high-resolution transmission electron microscopy, App. Phys. Lett, 67 2284-2286 (1995).

[V.19] Tanaka H, Uemura Y e Inomata Y, Observations of holes around dislocation core in SiC crystal, *J. Crystal Growth*, 53, 630-632 (1981).

[V.20] Rudd R. E. e Lee B. Mechanics of silicon nanowires: size-dependent elasticity from first principles, Molecular Simulation, 34, 1-8 (2008).

[V.21] van Wees B J, van Houten H, Beenakker C W J, Williamson J G, Kouvenhoven L P van der Marel e Foxon C T, Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 848 (1988).

[V.22] Yoffe A D, Semicondutor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems, *Adv. in Phys.*, **50**, 1 (2001).

[V.23] Kutenbach A, Eberl K e Shitara T, Nanoscale InP inslands embedded in InGaP, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 361 (1995).

VI. Conclusões e Perspectivas

IV.1 Conclusões

O interesse em nanofios semicondutores cresceu rapidamente nos últimos 10 anos. Diversos novos efeitos foram observados e aplicações possíveis têm sido demonstradas em grande número. Em nossos trabalhos nos concentramos no estudo de nanofios de semicondutores III-V, em especial InP, InAs, InAsP e InGaP, crescidos pelo método VLS catalisado por nanopartículas de Au (exceto os nanofios com discordâncias em parafuso).

Nossa motivação fundamental do trabalho era a determinação da homogeneidade química de nanofios semicondutores crescidos pelo método catalítico (seja pela segregação de ligas, ou por efeitos de dopagens não homogêneas). Neste sentido, foi necessário o desenvolvimento de métodos para a preparação de seções transversais de nanofios, que permitiriam, em princípio, determinar possíveis variações radiais de composição química. Entretanto, as variações esperadas são pequenas e, por isso, fomos obrigados a estudar os limites de diferentes técnicas de espectroscopia e imagens de alta resolução espacial aplicadas ao nosso sistema. Nossos experimentos demonstraram possíveis diferenças entre o crescimento catalítico (VLS) e bidimensional de semicondutores. Contudo, nossos resultados ainda não são conclusivos, sendo a maior dificuldade a preparação de amostras de alta qualidade (espessuras menores do que 30 nm – 50 nm) para microscopia eletrônica de transmissão. Vale destacar que a preparação de amostras para microscopia de transmissão em si já é um grande desafio (dependendo do material). A preparação de um seção transversal de alta qualidade de uma nanoestrutura é um desafio maior ainda e pode resultar em meses de trabalho.

No mesmo caminho, um outro objetivo era a compreensão do processo de formação de interfaces em nanofios semicondutores e a medida da qualidade destas. Isto é, qual grande é a região de interdifusão entre dois materiais em nanofios. Nestes experimentos com nanofios de InP, que envolvem basicamente medidas espectroscópicas com resolução espacial nanométrica, percebemos que os limites práticos foi determinado pelo dano por radiação causado na amostra

pelo feixe eletrônico. Mesmo assim, fomos capazes de aplicar um procedimento quantitativo para a medida de larguras de interfaces. Este desenvolvimento é importante para a comunidade que trabalha com nanofios, já que a qualidade de interfaces determina o comportamento de dispositivos. Contudo, rotineiramente, resultados são publicados com avaliações qualitativas e visuais de imagens e perfis, sendo de difícil avaliação e comparação. Tentamos, em nossos trabalho, estabelecer um método quantitativo e reprodutível para a caracterização de interfaces.

Considerando os dois problema anteriores (detecção de pequenas variações de composição e quantificação em materiais sensíveis a feixes eletrônicos de alta energia) propusemos a aplicação da técnica de deslocamento químico de plasmons (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons) à quantificação de variações químicas em nanofios de semicondutores III-V. Isto nos permitiu a determinação de pequenas variações da concentração de As (sensibilidade 1 % - 2 % por ponto, detecção de (4.4 ± 0.5) % de As, uma grande melhoria comparada com a sensibilidade de 5 % de EDS), a observação de variações da energia do plasmons, (33 ± 7) meV, em segmentos uniformes de InAs e da quantificação do tempo característico de dano em nanofios de InP. A proposta desta técnica para semicondutores III-V é importante já que permite a avaliação não destrutiva, resultando em dados confiáveis, com maior sensibilidade do que suas alternativas.

Os experimentos realizados em interfaces InP/InAs e InAs/InP em heteroestruturas InP/InAs/InP em nanofios nos levaram a determinação da rota de incorporação de átomos de As à estrutura. Nestes nanofios, observamos a presença de As nos segmentos finais de InP. Interpretamos esta observação como uma indicação da difusão de As através da nanopartícula metálica catalisadora. O conhecimento da rota de incorporação de átomos ao material é importante, uma vez que esta pode influenciar sua homogeneidade química e a qualidade de interfaces formadas. Até o momento da nossa publicação, dentro do nosso conhecimento, não havia confirmação da rota de incorporação deste elemento químico em nanofios crescidos por VLS.

Na direção da caracterização detalhada de nanofios semicondutores, estudamos as distorções morfológicas devido à presença de uma discordância em parafuso única em nanofios de InP. Estas deformações foram previstas por Eshelby, em 1953, utilizando-se um modelo com base na teoria elástica macroscópica. Utilizando diversas técnicas de microscopia (HRTEM, BF-STEM, HAADF-STEM, SAED, CBED) caracterizamos a torção induzida nos nanofios devido à discordância e a magnitude do vetor de Burgers do defeito. Confrontando estes resultados com o modelo, determinamos que a taxa de torção é até 100% maior do que o previsto pela teoria clássica. Acreditamos que esta disparidade ocorra devido a efeitos de superfície, pois os fios tem poucos nanômetros (~10 nm) de raio. Para objetos pequenos a interação complexa entre a superfície do material (próxima) e a discordância pode levar a processos de relaxação não previstos no modelo macroscópico. Neste sentido, a quantificação de todas as grandezas envolvidas no modelo (torção, área, vetor de Burgers) é fundamental à interpretação correta de observações. Nossas conclusões indicam que o modelo com base na teoria macroscópica não se

aplica nesta escala. Finalmente, a caracterização realizada é um exemplo da medida detalhada de uma distorção tri-dimensional em uma nanoestrutura utilizando-se técnicas microscopia eletrônica de transmissão. Este é um desafio atual em nanotecnologia, já que o conhecimento da estrutura real do material é necessária para a predição de suas propriedades. Finalmente, os nanofios com defeitos observados possuem um perfil único de tensão o que induz a formação de um poço de potencial com formato de um tubo, o que pode levar a detecção de fenômenos interessantes.

IV.2 Perspectivas

Em nossos trabalhos não conseguimos desenvolver um método eficiente e reprodutível para a confecção de seções transversais de boa qualidade. Contudo, é importante salientar que a preparação de amostras para cada material é um desafio único, não havendo receitas bem estabelecidas para todas, sendo cada caso, um caso. Mesmo assim, uma perspectiva direta do nosso trabalho é a aplicação do método de medida de deslocamento químico de plasmons em seções transversais afim de detectar possíveis variações radiais de composição em nanofios de ligas ternárias. Isto porque as amostras de nanofios já estão disponíveis, assim como as técnicas para medidas. É evidente que o limite é, então, a preparação de amostras de boa qualidade para microscopia eletrônica, o que, para experimentos de EELS, pode significar alguns meses de trabalho.

Com a melhor compreensão do mecanismo de crescimento e das propriedades químicas dos nanofios, um caminho viável aos nossos trabalhos é a implementação de métodos para a caracterização de outras propriedades, como transporte e luminescência. A correlação de dados estruturais/químicos a propriedades eletrônicas é extremamente interessante e atraí a atenção de diversos grupos na comunidade científica. Neste sentido, diversos experimentos associando técnicas de microscopia eletrônica com outros métodos experimentais em paralelo têm sido propostos e realizados no mundo.

Finalmente, a observação da nova estrutura criada pela presença de uma discordância em parafuso no interior de um nanofio de InP abre diversas possibilidades. Entre elas, é natural esperarmos que a nova periodicidade introduzida altere as propriedades óticas e de transporte do material. Além disso, o perfil de deformação criado leva à formação de um poço quântico em forma de um tubo, o que pode levar a efeitos quânticos de interferência interessantes. Assim, medidas deste tipos nestes nanofios têm grande interesse.

O grande controle obtido sobre a morfologia e a composição destes nanomateriais permite o desenho de objetos dedicados a diferentes propósitos, como emissores de luz e transistores. Nossa intenção é aprofundar nossa pesquisa nesta direção, associando técnicas de microscopia eletrônica a outros tipos de experimentos, como medidas de transporte e luminescência.

A. Paper nanotechnology I

IOP PUBLISHING NANOTECHNOLOGY
Nanotechnology **20** (2009) 275604 (5pp) doi:10.1088/0957-4484/20/27/275604

III–V semiconductor nanowire growth: does arsenic diffuse through the metal nanoparticle catalyst?

L H G Tizei[1,2], T Chiaramonte[1], D Ugarte[1,2] and M A Cotta[1]

[1] Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas—UNICAMP, C P 6165,13083-970 Campinas, SP, Brazil
[2] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C P 6192, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

E-mail: ltizei@ifi.unicamp.br

Received 4 March 2009, in final form 5 May 2009
Published 17 June 2009
Online at stacks.iop.org/Nano/20/275604

Abstract
The synthesis of III–V semiconductor nanowires (NWs) is based on the delivery of atoms from a vapor phase to a catalytic metal nanoparticle (NP). Although there has been extensive work on such systems, the incorporation pathways of group V atoms remain an open issue. Here, we have performed a detailed structural and chemical analysis of the catalyst NP in NWs where we switch the V atomic element during growth (heterostructured InP/InAs/InP NWs). Our experimental results indicate a group V pathway where these atoms actually diffuse through the catalytic NP by formation of a stable phase containing As under growth conditions. We have observed distinct NW growth behavior within a narrow temperature range (30 °C) suggesting a transition between vapor–liquid–solid and vapor–solid–solid growth modes.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

Semiconductor nanowires (NWs) made of III–V materials have attracted the attention of many groups due to the prospect of new properties and their potential incorporation into devices. However, precise growth control is required to manipulate and exploit these new attributes. Two major methods have been intensively investigated for NW synthesis: VLS (vapor–liquid–solid [1, 2]) and VSS (vapor–solid–solid [3, 4]). Both approaches are based on the delivery of atoms from a vapor phase to a catalytic metal nanoparticle (which is either in liquid, L, or solid, S, form) at temperatures between 300 and 700 °C. These atoms diffuse to the interface (L–S or S–S) with the semiconductor material and are incorporated into the growing NW. A fundamental and still open question as regards these processes is the actual state (chemical composition, physical state, etc) of the nanoparticle (NP) during growth. This is particularly critical due to there being little available knowledge on phase diagrams of nanoscale materials. Phase diagrams are essential for getting a comprehensive understanding of growth dynamics, as they indicate likely scenarios even for far-from-equilibrium growth conditions.

The possible phase and role of the catalytic NP during III–V NW growth is usually inferred from chemical composition studies performed post-growth and with a cooled down sample. This is based on the accepted picture of atoms diffusing through the NP during growth and 'frozen' inside it during cooling down. Energy dispersed x-ray spectroscopy (EDS) measurements have shown that the NP material is a mixture of the catalyst metal and group III atoms (In or Ga) for several different kinds of NWs (InP [5], InAs [5], GaAs [4, 6]). It is surprising that group V atoms have not been detected in the NPs so far after sample cool down [4–7]. Unfortunately, post-growth derived information does not represent, with certainty, the actual NP state during growth. *In situ* TEM (transmission electron microscopy) techniques have provided clear evidence that the actual composition of the nanoparticle during growth is different from the one measured after sample cool down and exposure to the atmosphere for different systems (Si/Ge [3], InSe [8], GaAs [4]).

Xuhui Sun *et al* [8] have reported that for In_2Se_3 NW synthesis, the Au NP contains indium after growth, while after an additional sample heating the NP also incorporates selenium. In contrast, applying a similar heating procedure to GaAs NWs, no As could be detected at the NP [4]. The authors argue that the particle does not suffer a solid/liquid transition, preventing the incorporation of As into the alloy.

0957-4484/09/275604+05$30.00 © 2009 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

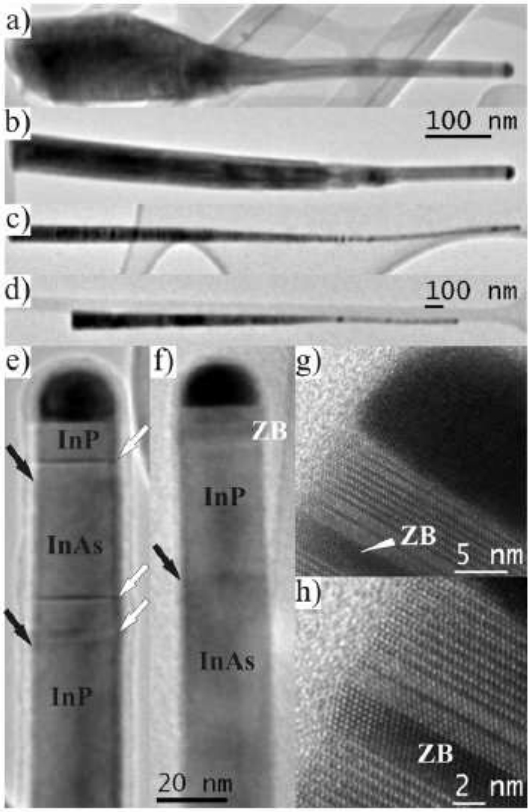

Figure 1. TEM images of nanowires grown at 420 °C ((a), (b), shown with identical scales) and 450 °C ((c), (d), shown with identical scales) samples. NWs display a wurtzite structure and clear tapering; higher growth temperature generates longer wires (2–3 μm). ((e), (f)) Higher magnification images showing the NW tip region in (a) and (c) respectively (black arrows indicate InP/InAs (I1) and InAs/InP (I2) interfaces, while white arrows indicate defects). ((g), (h)) Atomic resolution images of the NW/NP interface. Note the presence of an additional layer where the structure has changed from wurtzite to zinc blende (the darker area marked ZB in the upper right corner in (g) and (h)). This additional layer close to the NW/NP interface has been observed in all NWs grown at 450 °C and it can also be easily identified as a dark band marked ZB in (f).

In order to provide As atoms to the growing NW, the authors propose that the As transport route is surface diffusion at the NW/NP interface. Considering these results, one must clearly ask what happens to the elusive group V atoms (P or As) during growth. Do they diffuse through the NP or over the metallic/semiconductor interface?

From a rather different perspective, it has been recently reported that the In concentrations in the Au catalyst NP are different during InAs and InP NW growth [5]. This emphasizes that the NP state changes as different group V precursors are provided to the growth environment. Therefore, the detailed analysis of catalyst NP in NWs where we switch the V atomic element during growth (from InP to InAs) can provide important information on the processes taking place within the NP and, in particular, the V element pathways. According to this hypothesis, we have analyzed in detail the structure and chemical composition of heterostructured NWs (InP/InAs/InP) and their catalyst NP.

Table 1. Average length of the InAs and the second InP segments in both samples. The growth rate increases with temperature for both samples in this range.

	420 °C		450 °C	
	InAs	InP	InAs	InP
Average length (nm)	55 ± 3	25 ± 3	141 ± 4	37 ± 3
Growth rate (nm s^{-1})	0.46 ± 0.01	1.7 ± 0.4	1.18 ± 0.04	2.5 ± 0.6

NWs containing InAs/InP heterostructures have been grown by chemical beam epitaxy (CBE) using Au NPs as catalyst (dispersed in water, with average diameter of 25 nm). The NP water solution was cast on GaAs(100) substrates; after ~10 min the substrates were cleaned with deionized water. Growth precursors were trimethyl indium (TMI) with hydrogen (H_2) as carrier gas and thermally decomposed phosphine (PH_3) and arsine (AsH_3). TMI + H_2 flow was kept constant at 4 sccm. Growth times for the different segments were: 15 min (first InP section), 2 min (InAs layer) and 15 s (second InP section). NWs were cooled down in vacuum. This cooling process usually provides an In rich surface. However, it preserves the shape of epitaxially grown strained nanowires due to the induced short annealing under group V overpressure [9]. For our analysis, samples were grown at two different temperatures: 420 °C and 450 °C (hereafter denoted as samples A and B respectively). To characterize the NW structural and chemical composition properties, transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) studies were performed using a JEM 2100 ARP (200 kV) and a JEM 2100F URP (200 kV). TEM samples were prepared by gently touching lacey carbon copper grids on the substrates, thus breaking off some wires.

Typical TEM images of the NWs are presented in figure 1. The NWs have grown with a wurtzite structure along the [0001] direction; they are tapered and present stacking faults—characteristic of the polytypism [10] in these materials [4, 11]—along their entire lengths. Table 1 includes statistical analysis of the NW length and growth rates for InP and InAs for both kind of samples; this data set shows that the sample grown at higher temperature (B) displays a larger growth rate both for InAs and InP. A more detailed analysis revealed the surprising fact that all NWs in sample B display a distinct structural feature close to the InP/Au NP interface (the dark band indicated as ZB in figure 1(f)). This feature was not observed in NWs from sample A (lower growth temperature). Atomic resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images (figures 1(g)–(h)) reveal that these bands represent a layer a few nanometers thick where the NW structure has changed from wurtzite to the cubic zinc blende structure. This layer may also present planar defects such as twin defects and stacking faults (figure 1(h)). This ZB layer could be associated with the cool down process, since this represents the last grown segment.

To further understand the origin of the cubic layer, we have carefully characterized the chemical composition variations across interfaces (InAs/InP and NW/NP) in both NW samples studied (A, B) using a nanometer-wide electron beam and EDS spectroscopy[3]. It must be emphasized that a strong focused beam may cause serious damage to the III–V NWs (even hole drilling due to evaporation of P and As). In fact, we had to optimize our probe size and counting time to minimize these effects. We decided to use the LaB_6 gun equipped microscope (JEM 2100) to reduce damage by diminishing electron density to the detriment of spatial resolution (~4–5 nm). We have acquired a series of EDS line scans along the NW axis (figure 2) and we have noted that there are striking differences between the arsenic spatial distributions from the two samples: (a) the InAs/InP interface is wider for sample A than sample B; (b) the final InP segment contains some As (~10 %) in sample A, while in sample B, this InP segment is pure (within the detection limit 3–4%), but there is a high arsenic concentration localized at or close to the NW/NP interface (see figure 2). All NWs analyzed for sample B have displayed an arsenic rich region at the NW/NP interface, as well as the ZB layers mentioned above (figure 1(f)).

In order to study the possible connection between the As enrichment and the formation of a cubic ZB layer, we have performed EDS measurements using the subnanometric electron probe (0.7 nm) from a field emission gun equipped microscope [12]. Firstly, we have verified that the ZB layers observed in NW TEM images (arrowed in figure 3(a)) can be easily identified in annular dark field (ADF) STEM images (figure 3(b)), due to the diffraction contrast (ADF inner and outer collection angles were 44 and 116 mrad). Then EDS line scans over the ZB layer and Au NP region were performed[4]; figure 3(c) displays the final As, Au and, also, ADF intensity profiles. These results provide clear evidence that the structural change associated with the ZB layer formation (arrowed) is directly related to the increase in As content. Line scans have been performed along the [0001] axis (growth direction) with the NW oriented in the $[2\bar{1}\bar{1}0]$ observation direction, thus maintaining interfaces perpendicular to the electron beam axis.

A diffuse InAs/InP interface formation in wires grown at 420 °C can be associated with the slow depletion of an effective, finite As source within the system during the subsequent growth of the InP segment. At higher temperature (450 °C), we should expect a more abrupt InAs/InP interface and a faster depletion of this As source due to the larger InAs growth rate at this temperature (see table 1). However, an effective As source, such as the residual content from the flux line, cannot account for the generation of an arsenic rich region (InAsP) close to the catalyst Au NP interface in sample B after the growth of a final pure InP NW section and subsequent cool down under high vacuum. At this stage, we must put forward other possible As sources capable of providing As close to the NW/NP interface: (1) surface diffusion (for example, atoms from neighboring InAs surfaces) or (2) atoms stored within the NP at the moment of InAs growth interruption.

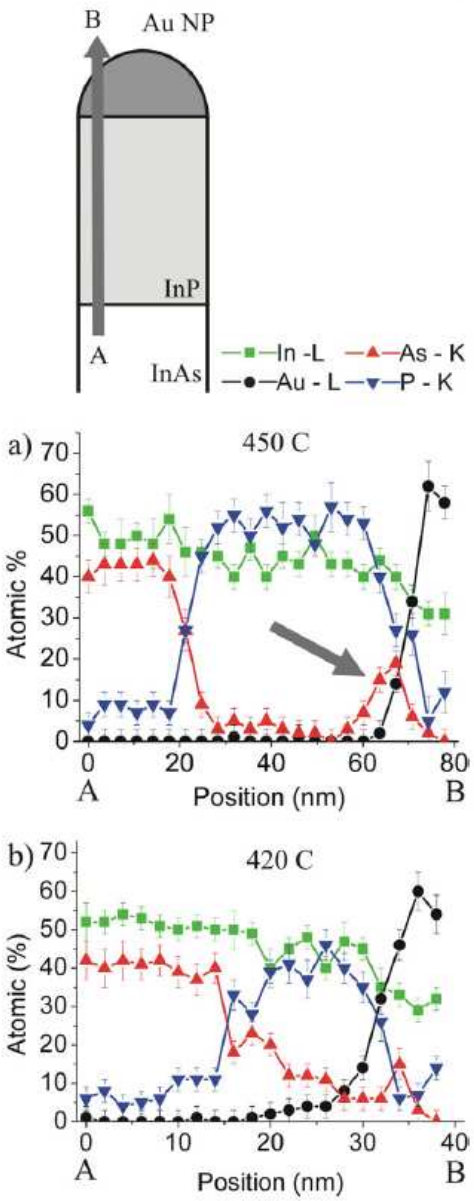

Figure 2. EDS line scans along the NW growth direction; a schematic diagram showing the NW analyzed region is shown in the upper region. EDS line scans along the arrow AB on a NW of the sample grown at higher (450 °C, (a)) and lower (420 °C, (b)) temperatures. In order to make comparison easier, the graph horizontal axis are not presented at the same magnification, because InP growth rate changes with temperature (see table 1).

[3] EDS quantitative analysis was performed by means of the Cliff–Lorimer method without absorption; emission lines used for quantifications were those of Au (L), In (L), As (K) and P (K). These four elements were included in all quantifications; pure InP and InAs NWs pure were used as standards. NWs were positioned perpendicular to the EDS detector to minimize absorption effects.

[4] Five EDS line scans were performed covering the rectangular region marked 1 in figure 3(b) and they were added for better statistics (drift was compensated every two measured points by the software).

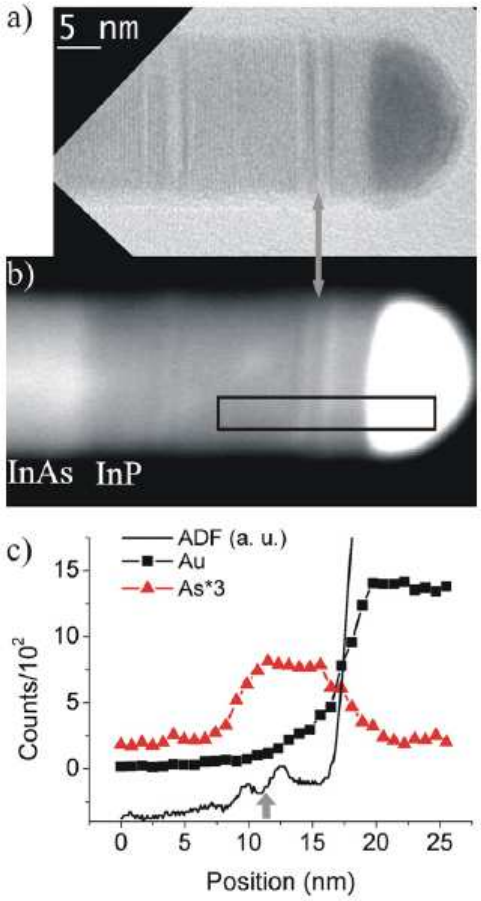

Figure 3. (a) TEM image of the tip of a NW from sample B; the gray arrow points to two ZB layers (arrowed dark bands); (b) ADF-STEM image showing the InAs/InP interface, ZB layers (arrowed brighter bands) and the Au NP. (c) Au, As and ADF intensity profiles (the region analyzed is indicated by a rectangle). The ADF is displayed on a logarithmic scale to make the comparative analysis of the figure easier. Note the clear correlation between the ZB layers (indicated by a gray arrow) and the increase in As counts. The Au EDS counts profile indicates a certain Au concentration on the left of the NW/NP interface which is not consistent with a huge ADF intensity increase at the NW/NP interface. This apparent anomaly is due to secondary fluorescence phenomena [12] where Au atoms at the NP are ionized by the As K photons (10.543 keV), inducing an increase in counts at the Au L edge (9.711 keV) when the electron beam is outside the metal NP.

To test the first hypothesis, we have performed EDS line scans perpendicular to the wire axis across the final InP section, the NW/NP interface and the Au NP (not shown). No As enrichment has been observed at the surfaces; thus surface diffusion of As atoms on the InP section can be ruled out. Moreover, surface diffusion cannot account for an arsenic content merely localized at the NW/NP interface, and not distributed along the InP segment.

As regards the second hypothesis, we must assume that during growth group V atoms (As and P) diffuse through the gold nanoparticle which sustains a stable concentration of these atoms probably controlled by the growth temperature. Such a scenario is not yet supported or suggested by any experimental results reported in the literature though; indeed the behavior of group V atoms during NW growth is still an open issue, under debate. This model implies that the NP contains a stable solution of Au, In, P and As formed during growth at high temperatures, even though such a solution may be unstable at lower temperatures. In fact, in bulk materials, Au and As do not form any stable phase at room temperature and pressure [13]. Moreover, solidification experiments on Au–As solutions [14] have demonstrated the formation of segregated solid As and Au phases with only minor (<0.2%) solubility of As on Au. Unfortunately, information on the solidification of Au–In–As alloys is not available.

Under the above hypothesis of a stable solution at the catalyst NP, we can straightforwardly explain different InAs/InP and NW/NP interfaces observed experimentally. When an InP segment is grown after an InAs one, we would expect to find As in the NP during InP growth (the concentration being determined by the expected equilibrium conditions at the growth temperature). After growth, NWs cool down slowly during a relatively long period (few minutes) and it is expected that thermodynamic equilibrium conditions should be reached. On the basis of Au–As and Au–In bulk alloy behavior (including previous results in NW growth) [5, 13, 14], the remaining As atoms should be expelled from the NP and contained in the last grown NW region. The As concentration inside the NP must be higher at higher temperature (B), in order to explain its clear detection in EDS spectroscopy and induced structural changes (wurtzite to zinc blende). From our experiments, it is not possible to establish whether P atoms present in the InAsP layer next to the Au NP could also originate from P contained in the stable NP phase. Thus, we have limited our analysis here solely to the As case.

Our experiments indicate that the As expulsion can induce structural transitions. This is consistent with the results from Glas *et al* [11], who reported that the nanowire crystal structure is ruled by the saturation condition of the metallic catalyst: higher and lower supersaturations favor wurtzite and zinc blende structures, respectively. This model provides support to our picture of arsenic expulsion from the nanoparticle leading to structural changes in the NW, a phenomenon which has also been observed elsewhere [4]. However, this thermodynamic model [11] cannot be used to explain the complete NW growth scenario, because it does not account for temperature changes. In fact, the final NW segment enclosing the As rich ZB layer is formed during the nanowire cooling, when temperature is not constant.

To complete the picture of the formation of the last InAsP segment, the source of In atoms must be considered (as the external In and V element fluxes are shut). A possibility is the In atoms known to be stored in the NP. If this is the case, a reduction of the In concentration at the NP is expected when compared with sample A. We have indeed observed this effect in our samples: the average In concentrations at the NP are (25 ± 5)% for sample B and (34 ± 5)% for sample A. In a recent work, Fröberg *et al* [5] reported an In concentration

at the NP which is material dependent (~34% for InAs and 44% for InP growth by CBE at 390 °C). This is in agreement with our model, because at this growth temperature we would not expect to observe any residual As effects around the NP interface.

Finally, the distinct behaviors reported here occur in a narrow temperature range (30 °C); such a process would more likely occur if this temperature variation brings the metallic NP closer to a phase transition. Also, a liquid solution of Au–In is more likely to incorporate and withstand in its volume larger concentrations of group V atoms than a solid NP. Then, in these terms, our results could in fact originate from a VSS–VLS growth mode transition. This kind of event is possible in this temperature interval if we consider macroscopic scale phase diagrams for Au–In alloys [14].

Concluding, our analysis suggests a NW growth model where the element V (As) pathway is through the catalytic NP by formation of a stable phase containing As under growth conditions and the subsequent expulsion of As from the NP when the NW is cooled. The hypothesis of formation of a stable phase of Au, In and group V atoms (or As at the least) at 450 °C raises questions as regards the actual solubility levels for these atoms in Au in the temperature range considered here. The larger width of the InAs/InP interface in sample A could arise from a slower depletion of the effective As source in the NP. Therefore, the achievement of sharper interfaces is intimately related to the ability to quickly deplete NP content.

Acknowledgments

We thank the Electron Microscopy Laboratory (LME) at the Brazilian Synchrotron Light laboratory for support during the microscopy experiments. D Zanchet, T R A Mendes and F Zambello are acknowledged for their help with synthesizing the metal catalyst. The authors thank J G Zelcovit for discussions on TEM studies of NWs. This work was funded by FAPESP, CNPq and LNLS.

References

[1] Wagner R S and Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
[2] Hiruma K, Yazawa M, Katsuyama T, Ogawa K, Haraguchi K, Koguchi M and Kakibayashi H 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 447
[3] Kodambaka S, Tersoff J, Reuter M C and Ross F M 2007 *Science* **316** 729
[4] Persson A I, Larsson M W, Stendström S, Ohlsson B J, Samuelson L and Wallenberg L R 2004 *Nat. Mater.* **3** 677
[5] Fröberg L E, Wacaser B A, Wagner J B, Jeppesen S, Ohlsson B J, Deppert K and Samuelson L 2008 *Nano Lett.* **8** 3815
[6] Harmand J C, Patriarche G, Péré-Laperne N, Mérat-Combes M-N, Travers L and Glas F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 203101
[7] Kimberly A D, Deppert K, Karlsson L S, Wallenberg L R, Samuelson L and Seifert W 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1603
[8] Sun X, Yu B, Ng G, Nguyen T D and Meyyappan M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 233121
[9] Gutiérrez H R, Cotta M A, Bortoleto J R R and Carvalho M M G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7523
[10] Guinier A *et al* 1984 *Acta Crystallogr.* A **40** 399
[11] Glas F, Harmand J-C and Patriarche G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 146101
[12] Williams D B and Carter C B 1996 *Transmission Electron Microscopy* (New York: Plenum)
[13] Panish M B 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 516
[14] Okamoto H and Massalski T B 1987 *Monograph Series on Alloy Phase Diagrams: Phase Diagrams of Binary Gold Alloys* (Metals Park, OH: ASM International)

B. Paper nanotechnology II

IOP Publishing Nanotechnology
Nanotechnology 21 (2010) 295701 (9pp) doi:10.1088/0957-4484/21/29/295701

Characterization of interface abruptness and material properties in catalytically grown III–V nanowires: exploiting plasmon chemical shift

L H G Tizei[1,2], T Chiaramonte[1], M A Cotta[1] and D Ugarte[1]

[1] Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas—UNICAMP, CP 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil
[2] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

E-mail: ltizei@ifi.unicamp.br

Received 3 March 2010, in final form 10 May 2010
Published 29 June 2010
Online at stacks.iop.org/Nano/21/295701

Abstract

We have studied the assessment of chemical composition changes in III–V heterostructured semiconductor nanowires (NWs) with nanometric spatial resolution using transmission electron microscopy methods. These materials represent a challenge for conventional spectroscopy techniques due to their high sensitivity to electron beam irradiation. Radiation damage strongly limits the exposure time to a few (5–10) s, which reduces the sensitivity of the traditionally used x-ray spectroscopy. The rather low counting statistics results in significant errors bars for EDS chemical quantification (5–10%) and interface width determination (few nanometers). Plasmon chemical shift is ideal in this situation, as its measurement requires very short exposure times (~100 ms) and the plasmon peak energy can be measured with high precision (~20 meV in this work). This high sensitivity allows the detection of subtle changes (1–2%) in composition or even the detection of a small plasmon energy (33 ± 7) meV change along usually assumed pure and homogeneous InAs segments. We have applied this approach to measure interface widths in heterostructure InAs/InP NWs grown using metal catalysts and also to determine the timescale (~10 s) in which beam irradiation induces material damage in these wires. In particular, we have detected small As concentrations (4.4 ± 0.5)% in the final InP segment close to the Au catalyst, which leads to the conclusion that As diffuses through the metal nanoparticle during growth.

1. Introduction

The study of catalytically grown semiconductor nanowires (NWs) is a very exciting and dynamic research field due to their new properties and their potential application into functional devices [1–4]. The exploitation of semiconductor wires opens several new possibilities such as distinct geometry, lateral confinement and integration of mismatched materials without structural defects. The operational performance and reliability of NW-based devices will depend critically on the precise growth control and characterization of materials and their interfaces. Routinely, electron microscopy methods are used to analyze the quality of interfaces in heterostructures generated longitudinally or radially in semiconductor NWs [1–4].

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) provides atomically resolved images where the contrast contains mainly structural information; chemical quantification is not straightforwardly derived due to the difficulties introduced by complex dynamical diffraction effects [5, 6]. Scanning transmission electron microscopy (STEM) yields not only structural information with atomic detail, but also indirect chemical information by means of high angle annular dark field (HAADF) micrographs, where the contrast is to a first approximation proportional to the average sample atomic number [7]. Energy dispersed x-ray spectroscopy (EDS) can

 © 2010 IOP Publishing Ltd Printed in the UK & the USA

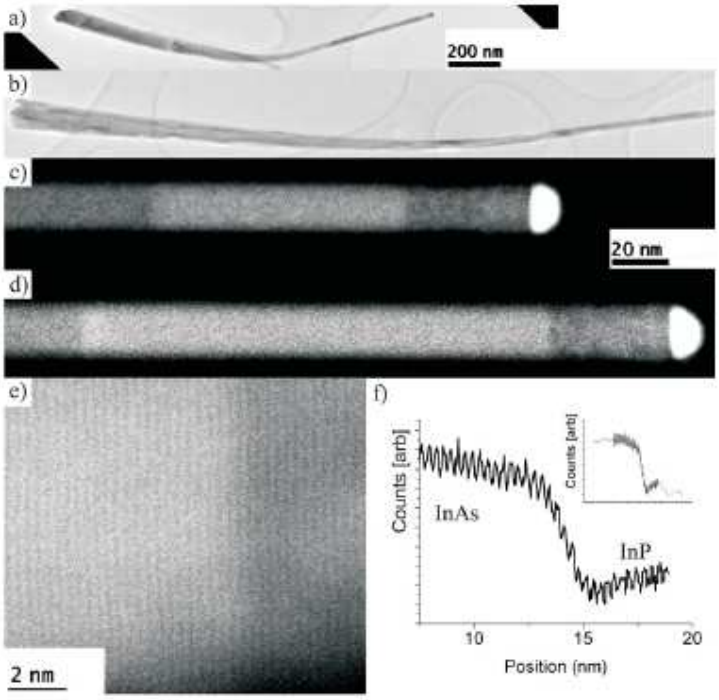

Figure 1. Low magnification TEM images from NWs from sample (a) A and (b) B. (c) and (d) HAADF images of the InP/InAs/InP heterostructures of samples A and B, respectively. (e) High resolution HAADF image of the InAs/InP interface of sample B. (f) Intensity profile across the interface of the image in (e) showing the [0002] atomic spacing. The intensity does not change abruptly from InAs to InP, showing that the interface is diffuse (~10 atomic spacings). The inset shows the superposition of the low sampling (d) and high sampling (e) STEM ADF image profiles. The scale in both profiles is arbitrary and proportional to the intensity count.

be used to directly quantify the chemical composition profile along interfaces [8–10]. Electron energy loss spectroscopy may provide a wealth of information on composition and electronic structure for favorable cases; for example it is an excellent tool for Si wires and nanosystems [11], but the atomic absorption edges of III–V semiconductors are not very well suited for conventional EELS quantitative analysis, due to the difficulty in determining edge onset (the application of statistical methods [12, 13] may be a possible solution to this issue).

Interface chemical characterization requires spatially resolved measurement of the concentration of each element. Routinely, these experiments are performed in a TEM/STEM by scanning a focused electron beam across an interface (line scan) and by quantifying the concentrations using EDS. Thus, knowing the spatial resolution and the chemical sensitivity of a specific system setup is fundamental for the interpretation of the results.

NW samples made of III–V semiconductors represent a highly radiation sensitive material [14]. Much care must be taken to get reliable and reproducible spectroscopic results when focused electron beams of subnanometer size are used. This strongly limits the exposure (counting) time and generates a significant statistical constraint to EDS quantification quality. For example, 200 kV electrons can severely damage InP nanowires (see discussion in section 4). Moreover, we would like to address the problem of characterizing the chemical variation across sharp interfaces. This raises the question: is it possible to quantify interface abruptness for III–V nanowires using TEM-based spectroscopies? That is, can a spectroscopic technique quantify the width of a seemingly sharp interface (such as shown in figure 1)?

To address this question, we will discuss the measurement of chemical composition changes in III–V NWs using EDS and EELS with nanometric spatial resolution. In particular, we have studied the use of plasmon chemical shift [7] in EELS low loss spectra as a complementary technique to characterize the chemical composition variations of III–V semiconductor NWs. The main advantage of this method is the fact that the plasmon peaks display a very high intensity requiring extremely short exposure times (hundreds of milliseconds). This technique has been previously used to characterize Li diffusion in discontinuous reaction fronts in Al—13 at.% [15] and the aluminum oxide deoxidation process [16]. We will analyze in detail the capabilities, difficulties and, finally, the performance associated with each spectroscopic approach when used to characterize III–V nanowires.

2. Experimental setup

The transmission electron microscopy experiments described here have been performed in a JEOL 2100F with a Schottky barrier field emission gun operating at 200 kV. All experiments

were performed at room temperature. EDS spectroscopy was performed using a nominal 0.7 nm probe and ~10 s exposure times per pixel; x-rays were detected with a 50 mm^2 Si(Li) detector at a 23.4° take-off angle. HAADF images were acquired using a nominal 0.2 nm probe and an annular detector with 80 mrad (220 mrad) inner (outer) collection angle. This smaller probe (0.2 nm) was also used for EELS spectra acquisition (the exposure time was 400 ms per pixel).

The nanowires were produced by chemical beam epitaxy (CBE); water dispersed Au nanoparticles (NPs) stabilized with sodium citrate were used as the catalyst (diameter ~25 nm). Growth precursors were trimethyl indium (TMI) with hydrogen (H_2) as the carrier gas and thermally decomposed phosphine (PH_3) and arsine (AsH_3). The TMI + H_2 flow was kept constant at 4 sccm. The NWs were cooled down in vacuum. The samples studied in this work were grown at two different temperatures: 420 °C and 450 °C (hereafter noted sample A and B respectively); their typical morphology is shown in figures 1(a)–(d). The growth procedure has been fully described in [17].

3. Spectroscopic studies

3.1. EDS

In transmission electron microscopy EDS studies, the chemical compositions are usually derived using the Cliff–Lorimer method [18] (or some variation of it [19]), which is based on the intensity ratio of characteristic x-ray peaks between different chemical elements. The precision and accuracy of this method are limited by counting statistics and by the degree of previous knowledge of peak intensity ratios, respectively. Particularly for III–V semiconductor nanowires (NWs), counting statistics are restrained by two factors: (a) the thin section of material available (tens of nanometers) limits the frequency of counts and (b) beam damage restricts the exposure time. In this work, quantifications have been performed using the intensities of the following peaks: In-L (3.29 and 3.45 keV), As-K (10.53 keV) and P-K (2.013 keV). Intensities have been calculated by fitting the region of each peak with a Gaussian (two for In-L α and β) and a straight line for the background, by subtracting this background and by integrating the spectrum around the peak position. We have realized that for low energy peaks (In and P) the background subtraction is the greatest source of error (considering the low statistics).

Using this procedure, a typical ~10 s exposure time for each pixel translates to ~(100 ± 30) counts for the In-L peaks, ~(100 ± 20) counts for the As-K peak and ~(60 ± 20) counts for the P-K peak in InAs or InP NWs (figure 2(a) shows a single spectrum for a InAs NW, with (17 ± 1) nm diameter). This restricted count number leads to a typical composition quantification error of ~10%. To circumvent this problem, we have measured multiple parallel line scans across each interface and summed the results to increase the count number without increasing the exposure at each position in the sample. To check and correct for possible drift during acquisitions (which have taken up to 20 min) we have employed drift

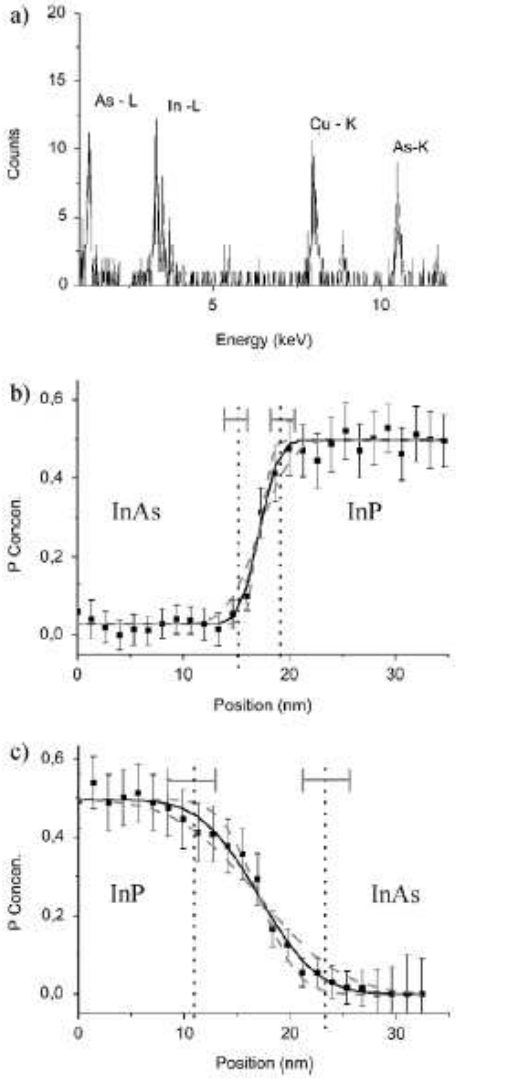

Figure 2. (a) Typical EDS spectrum of an InAs NW in a thin region. The Cu K peak is present due to the sample holder. (b) and (c) P concentration profiles of interfaces InAs/InP (sample B) and InP/InAs (sample A), respectively. These examples show the interface width can be quantified by fitting an error function to the profiles (black lines). Gray dashed lines represent the error functions, which are still within the experimental error. Vertical lines represent the interface position (dotted black) and error bars (gray).

correction software. We should emphasize that this strategy (statistical improvement) increases the precision of intensity ratio determination (or in other words error bar reduction to ~5%). However, due to the lack of a detailed comparison with recognized standard samples of known composition, the determination of the accuracy (difference between our estimation and the actual value) of the quantification is still limited.

We have determined our intensities peak ratios (k-factors) from pure wurtzite InP and InAs NWs standards with

diameters similar to the measured ones (15–30 nm). Spectra used to determine the k-factors used a wide electron beam and they were integrated for long periods (~3000 counts) to guarantee a small statistical error in the k-factors compared to the NW spectra. The lack of precise knowledge of the composition of our standards introduces another source of error, which we have neglected. For this reason our errors in EDS derived compositions are underestimated. Our results are $k_{\mathrm{InP}} = (0.56 \pm 0.02)$ and $k_{\mathrm{InAs}} = (1.02 \pm 0.03)$.

3.2. EELS-plasmon chemical shift characterization

The low loss (<50 eV) region of an electron energy loss (EELS) spectrum is directly related to the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ of the material through the loss function, $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$ [7]. In this region, there is a prominent peak due to losses to collective excitations of electrons, known as volume plasmons [20]. Changes in the material dielectric function lead to changes in the energy of the maximum of this peak [7]. Thus, variations in the composition of the excited volume result in a chemical shift of the plasmon energy [7], which allows the chemical characterization of materials. However, a shift in plasmon energy is a solid state effect resulting from the interplay of different phenomena (changes in composition, strain, crystal structure, defects, etc). For this reason, a quantification of plasmon energy shifts must be based on standards. The spectrometer energy calibration was performed using the well known Si plasmon peak at 16.9 eV.

Individual low loss EELS spectrum for InAs and InP nanowires present three distinct peaks (figure 3(a)): (i) the zero loss (ZL) peak, (ii) the volume plasmon (VP, between 14.00 and 14.70 eV) of InAs or InP and (iii) the volume plasmon of the oxide (around 21 eV) that covers the NWs. In addition to these peaks there is a background due to lower energy excitations. To determine the energy position of the maximum of the VP, we have fitted (using a non-linear fit algorithm) two Lorentzian curves (the second one considers a possible oxide VP peak) and a straight line to each spectrum in the 10–30 eV region. The best fit parameter for the center of the VP peak was used as the measurement of the VP energy. Trials with simulated spectra show that the precision of this procedure is limited by counting statistics. For our NW experiments, the error in measuring the VP peak position is in the 10–20 meV range.

In some alloys the plasmon peak energy can be described as a linear function of the variation of composition [7]. If this is true for the $\mathrm{InAs}_x\mathrm{P}_{1-x}$ system, the chemical shift of the plasmon peak can be used to characterize interfaces of these alloys. We have taken pure InP and InAs NWs as standards (VP peak at 14.54 eV and 14.12 eV, respectively). Using these standards and assuming a linear model for the VP shift, we have measured the P concentration of an unknown $\mathrm{InAs}_x\mathrm{P}_{1-x}$ NW to be $(31 \pm 4)\%$; using EDS, the P concentration result is in very good agreement $(39 \pm 5)\%$. Moreover, the measured profiles for all InAs/InP and InP/InAs (figures 2(b) and (c)) interfaces show smooth variations, which indicates that the plasmon energy changes smoothly from InP to InAs. This

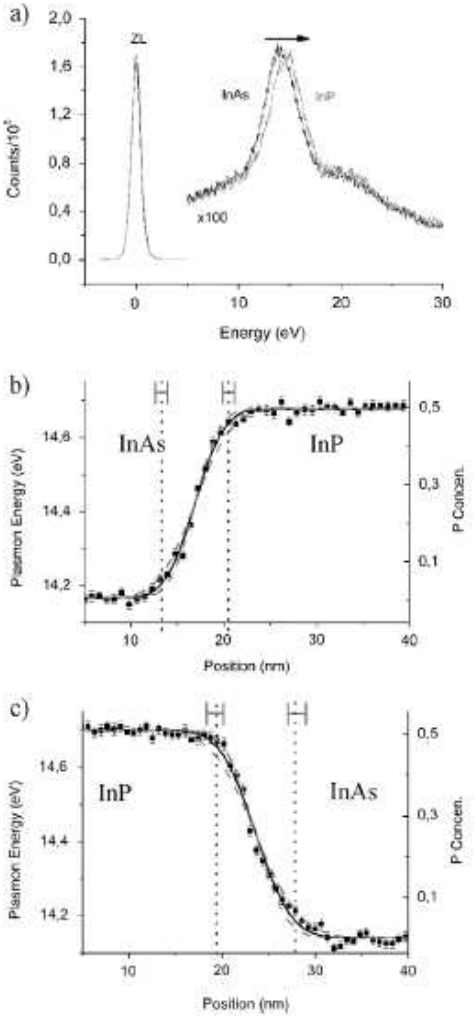

Figure 3. (a) Typical low loss EELS spectra of an InP (gray line) and an InAs NW (black line), showing the chemical shift of the plasmon peak (arrow). (b) and (c) plasmon energy (left scale) and P concentration (right scale) profiles of interfaces InAs/InP (sample B) and InP/InAs (sample A), respectively. These are the same interfaces presented in figure 2. Gray dashed lines represent the error functions, which are still within the experimental error. Vertical lines represent interface position (dotted black) and error bars (gray).

supports, to some extent, the validity of the linear model of VP shift within our experimental errors.

We have checked the precision of this method by measuring the plasmon energy in regions of pure composition in the standard NWs and in InP/InAs/InP heterostructures. These measurement have shown that root mean square (RMS) variations of the peak position are in the 10–20 meV range, consistent with the error caused by noise in the estimation of best fit parameters. This error in the peak position measurement is equivalent to 1%–2% in occupation of As or P, allowing the determination of small shifts in the

composition. However, the lack of precise knowledge of standard compositions introduces an error which decreases the accuracy of this method (as in the EDS case).

Finally, we must emphasize that low loss EELS spectra can be acquired, with reasonable statistics in few hundreds of milliseconds, using a subnanometric probe, making it a valuable tool for beam sensitive materials characterization.

3.3. Spatial resolution and quantification of interface width

The spatial resolution of an EDS line scan is usually considered as the volume of material in the path of the electron beam for a TEM experiment. This volume is limited by two factors: (i) initial beam size and (ii) beam broadening (disregarding secondary fluorescence effects). The beam size should be chosen by making a compromise between the optical/gun properties of a specific electron microscopy system, which limits the current density for a given beam size and convergence angle, and the total beam current required for practical measurements. For our system, the minimal practical beam size for EDS of thin III–V semiconductor samples was 0.7 nm.

Furthermore, as an electron propagates through a material it is scattered. This leads to beam broadening, effectively reducing the spatial resolution. In a rough approximation one might estimate this broadening by considering the directions in which electrons are elastically scattered. As the growth direction ([0001]) of NWs must be perpendicular to the electron beam (so the interface is parallel to the beam), a typical angle of scattering is $2\theta_{0002} = 7.4$ mrad. For a NW with 20 nm diameter, this angular deviation would represent a 0.15 nm beam broadening. Thus, spatial resolution will not be limited by beam broadening in our setup, when analyzing thin NWs.

We have quantified the interface width by fitting error functions $(a * \mathrm{erf}(b * z - c) + d)$ to measured profiles and using this function width (related to c and b, [21]) as a measurement. Errors have been estimated by considering the range of parameters which still fits the interface within the composition error bars [21]. Using this procedure one sees that the error in quantifying an interface width is not defined solely by the minimum pixel spacing (given by the probe size and/or line scan sampling), but also by the error in composition quantification. For the case of EDS applied to III–V NWs, this is the main source of error, as will become clear in the results presented in section 4. For plasmon chemical shift, this is not the main issue, as even for a small probe (0.2 nm) fast measurements can be done with large statistics. However, due to the collective nature of plasmons, the excitation is delocalized, which reduces spatial resolution. Previous measurements [22–24], show that delocalization should be in the ~nm range. To experimentally estimate the delocalization effects, we have performed the measurements of a sharp Si/SiO_2 interface. We have chosen this system for two reasons: (i) the Si plasmon peak is well studied and is easily discerned from the broader SiO_2 peak; and (ii) the dielectric constant of InAs and InP is similar to that of Si [25]. Our results show that the delocalization is $\leqslant$2 nm. This was estimated by measuring how far from the interface, in the SiO_2 region, the Si plasmon peak (16.9 eV) could still be measured.

Due to VP delocalization, interface profiles measured using plasmon chemical shift will always be broadened. In consequence, much care must be taken when this approach is applied to characterize extremely sharp (less than 2–3 nm wide) interfaces. However, the high chemical sensitivity with short exposure times provides a valuable tool for thin III–V nanosystems characterization, as will be shown in section 4.

4. NW characterization results

We have characterized the compositional profiles of pure InAs or InP segments and across both interfaces (InAs/InAs and InAs/InP); in particular, we analyzed in detail the InP segment close to the metal NP catalyst in heterostructured NWs using EDS, plasmon chemical shift and ADF. This final InP segment has been reported to present structural and chemical variations associated with the expulsion of As from the metal catalyst at the end of the NW growth [17].

First of all, considering the limitations and advantages of different techniques, HAADF provides the best spatial resolution at the cost of determining compositional changes indirectly from intensity variations [7, 26]. This provides a precise way to measure interface widths, the limitation being the influence of oxide thickness variations on the image. On the other hand, EDS spatial resolution is constrained by the initial beam size. Interface width measurements are restricted by the errors in composition measurement caused by the lack of statistics. Using plasmon chemical shift, great chemical sensitivity is possible. However, spatial resolution is limited to the 2–3 nm range due to the delocalization of plasmon excitations.

Before analyzing the results, we must point out that the InP plasmon peak in both heterostructured NWs (samples A and B) display a higher VP peak energy (14.69–14.70 eV) than our InP standards (14.54 eV). This observation cannot be explained by a thin InAs layer (originated from lateral growth) covering the segment, as this would lower the VP energy. Therefore, there must be a slight difference in the electronic properties of InP grown in pure and heterostructured NWs. Considering that plasmon resonance energy is a solid state effect whose shift may arise from different origins (compositions variation, strain [27], structural changes, etc), we present the plots of VP shift data using two different vertical scales: (a) energy and (b) chemical composition (derived using the VP energy of a pure InP segment in the heterostructured NW as reference). In this way, we will focus our attention on composition variations and not on absolute composition quantification (which is also an issue for EDS, section 3.1). As our definition of interface width is based on the quantification of the changes in composition between materials this approach is justifiable.

Using the composition profiles, we have quantified interface widths as described in section 3.3. For brevity, we have chosen to discuss two particular interfaces as examples of a sharp and a wide interface: InAs/InP of sample A and

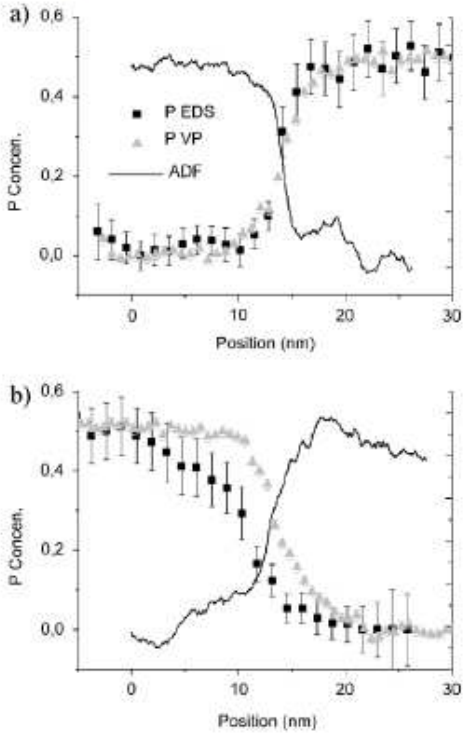

Figure 4. (a) and (b) Comparison of P concentration profile measured from EDS (squares) and plasmon chemical shift (triangles) of interfaces InAs/InP (sample B) and InP/InAs (sample A), respectively. The HAADF profile (black line with arbitrary intensity scale) is also shown. Interface profiles from different techniques show similar behaviors.

InP/InAs of sample B, respectively. Figures 2(b) and (c) (EDS) and 3(b) and (c) (plasmon) show the P profiles across these interfaces. In figures 4(a) and (b), we show a comparison of the profiles derived from the three different characterization techniques (EDS, ADF, plasmon chemical shift). It can be easily seen that all three show similar behavior. ADF images acquired during EDS and EELS measurements have been used to align the profiles in relation to each other. Table 1 shows the interfacial widths of all interfaces measured by the three techniques.

Considering the small beam spread and thin section of a NW, it would seem reasonable to expect the interface width uncertainty to be similar to the probe size (0.7 nm) used for EDS. However, the results presented in table 1 show that this is not the case. Using the fitting procedure, it becomes clear that the errors bars in quantified composition (for each pixel) greatly increased interface width uncertainty from 0.7 to 2–5 nm. Graphically, this can be understood by comparing the gray dashed lines (which represent other acceptable fitting error functions given the experimental error bars) in figures 2(b) and (c) (EDS) and 3(b) and (c) (plasmon). The interface width measurements using plasmon chemical shift are wider than the values from EDS and ADF, even though the probe size used in the EELS experiments (0.2 nm) is smaller

Table 1. Interface widths (in nm) of samples A and B measured using HAADF EDS and plasmon chemical shift according to the fitting procedure described in section 3.3.

	A		B	
Sample	InP/InAs	InAs/InP	InP/InAs	InAs/InP
HAADF	6 ± 1	3 ± 1	6 ± 1	2 ± 1
EDS (P)	5 ± 3	4 ± 2	12 ± 5	5 ± 3
EDS (As)	5 ± 3	4 ± 2	13 ± 5	6 ± 3
Plas. shift	8 ± 2	7 ± 2	9 ± 2	8 ± 2

than the one used in EDS (0.7 nm). Wider interfaces are due to the delocalization of the plasmon excitation (discussed in section 3.3). The exception to this trend is the InP/InAs interface of sample B. However, this difference can be accounted for by taking into consideration the rather large error bars associated with the EDS concentration measurements on single spots. Moreover, the effect of probe size difference on the interface width measurement is decreasingly important for increasingly wider interfaces (for an interface much larger than the probe, for example). Width values derived from plasmon shift are consistent with a non-sharp interface convoluted with a 2–3 nm 'delocalization function'.

The catalytic growth of III–V nanowires still displays many open questions; for example, it is accepted that the III-column atomic elements diffuse through the metal catalyst, while little experimental information is available on the route followed by V-column atoms. Recently, our group reported an EDS study of InAs/InP NWs grown using a gold catalyst [17], where we concluded that As atoms should also diffuse through the gold NP. In fact, As atoms were detected close to the metal NP although the last grown segment was pure InP. This suggested that As atoms should be stored inside the metal NP and released during sample cooling. This phenomenon was observed for samples grown at 450 °C (called sample B in this work, see section 2), but not for samples grown at 420 °C (sample A in this work). The authors even speculated that a solid–liquid phase transition in the metal NP might explain why sample B was the only one to store As atoms during growth, as there should be no or little As storage in the solid Au NP. This study was based on EDS spectroscopy, where the composition error bars are rather large and the sensitivity significantly reduced due to the beam sensitive nature of the NWs (as discussed in detail in section 3.1). To check these results, we have performed the same chemical composition analysis using plasmon chemical shift.

The As profile of samples grown at 450 and 420 °C (samples B and A, respectively) are shown in figures 5(a) and (b). In agreement with results reported in [17], sample B shows the existence of As atoms (average (18.5 ± 0.6)% atomic concentration) close to the Au NP. As for sample A, plasmon chemical shift (figure 5(b)) does reveal an As presence ((4.4 ± 0.5)% atomic concentration). As discussed in section 3.1, the rather large EDS error bars have hindered the detection of this lower As concentration in the previous EDS experiments [17]. This new observation suggests, at least, that no significant or drastic change of the NP state (phase transition) occurs between 420 and 450 C. Probably the metal NP must be in the same phase for the two different NW growth experiments.

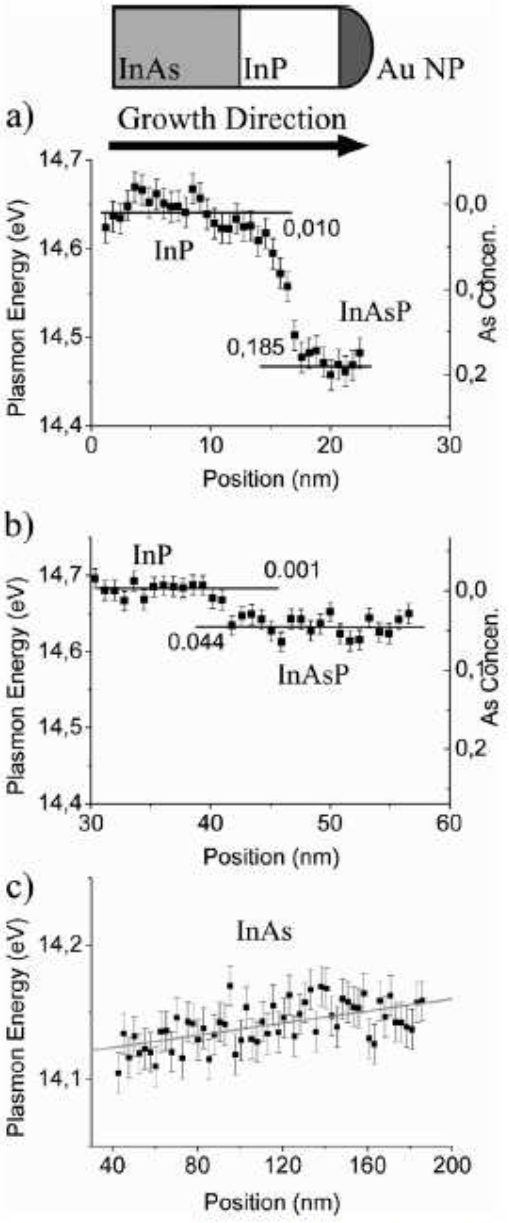

Figure 5. Top diagram: growth direction is from left to right in (a), (b) and (c); the metal catalyst is always to the right. (a) and (b) plasmon energy (left scale) and As concentration (right scale) profiles of the InP close to the metal NP and the InP/Au NP interface of samples B and A. The As content of $(18.5 \pm 0.6)\%$ in (a) was known from previous EDS measurements. The existence of $(4.4 \pm 0.5)\%$ of As in sample B, on the other hand, could only be determined by plasmon chemical shift. (c) Energy (left scale) and As concentration (right scale) profiles along the InAs segment of sample B. A variation of the plasmon peak out of our experimental error can be seen in (c), showing that the material changes in this length scale.

To further test this hypothesis, we must find a way to compare two NW from samples with different diameters generated in experiments displaying different semiconductor growth rates (temperature dependent). As a starting point we may estimate the number of As atoms in the final InAsP segment close to the NP. In a first approach, assuming that density changes are negligible, the number of As atoms (N^i_{As}, i = A or B) in each InAsP segment will be proportional to the atomic concentration (C^i_{As}, i = A or B) and also proportional to the segment volume (V^i_{S}, i = A or B); the ratio of the number of atoms in each InAsP segment (R_{S}) can be easily computed from the experimental data as $R_{\mathrm{S}} = N^{\mathrm{A}}_{\mathrm{As}}/N^{\mathrm{B}}_{\mathrm{As}} = (C^{\mathrm{A}}_{\mathrm{As}}V^{\mathrm{A}}_{\mathrm{S}})/(C^{\mathrm{B}}_{\mathrm{As}}V^{\mathrm{B}}_{\mathrm{S}})$. From another point of view, if the NP is in the same phase during the growth experiments at 420 or 450 °C, the number of As atoms ($N^i_{\mathrm{NP,As}}$, i = A or B) in each NP will be proportional to the NP volume (V^i_{NP}). Then the ratio of As in each nanoparticle $R_{\mathrm{NP}} = N^{\mathrm{A}}_{\mathrm{As}}/N^{\mathrm{B}}_{\mathrm{As}} = V^{\mathrm{A}}_{\mathrm{NP}}/V^{\mathrm{B}}_{\mathrm{NP}}$; this ratio is also easily derived from the NP sizes measured in the electron microscopy images. Finally, if all the As atoms found in the final InAsP segment had been stored in the metal NP before cooling we would have expected $R_{\mathrm{NP}} = R_{\mathrm{S}}$. Calculation of these values yields (0.7 ± 0.1) and (0.6 ± 0.1) for R_{NP} and R_{S} respectively. This analysis indicates that the fraction of As in both situations is similar, confirming the conclusion that As diffuses through the NP during NW growth and that it is expelled during sample cooling.

We have also measured the homogeneity of the InAs segments of both samples A and B using plasmon chemical shift. We have been able to detect a small energy increase along a 143 nm long segment of sample B (figure 5(c)). This energy change seems to be small, but a quick look at the energy profile plot containing ~60 points (sampling ~2.5 nm between pixels) clearly indicates a gradual upwards tendency of the VP peak. The fit of a linear function to the ensemble of points confirms the existence of a positive slope (0.23 ± 0.05) meV nm^{-1} in the VP energy along the pure InAs segment in the direction of NW growth; this represents a (33 ± 7) meV shift on the 143 nm long InAs segment. Once again, this energy shift is related to changes in the solid and cannot be univocally associated with composition changes. However, no structural changes were detected and no defects have been observed along the segment. If this is due to strain, the VP energy should be similar close to both interfaces (as the lattice parameter mismatch is the same in each one). Supposing the energy shift arises from a change in composition, within our linear assumption it would indicate a decrease in the As to In ratio. This cannot be explained by the InP lateral growth that occurs when the subsequent InP segment is grown, as the energy increase would be larger farther away from the NP (the left side of the plot in figure 5(c)). A possible explanation for this observation is the growth of a non-stoichiometric NW material (~5% off), induced by transient behavior in the composition of the NP during the P–As precursor switch, as suggested in [28]. Maybe a different analytical and more sensitive technique, such as atom probe tomography [29], may clarify the association of this subtle VP energy shift with composition variations.

Another possible explanation for the observation of this energy shift within a pure InAs segment is the existence of an electrostatic potential due to charging effects at the InP/InAs, InAs/InP and NW/NP interfaces (all of which are close to the InAs segment). In fact, Kelvin probe microscopy (KPFM)

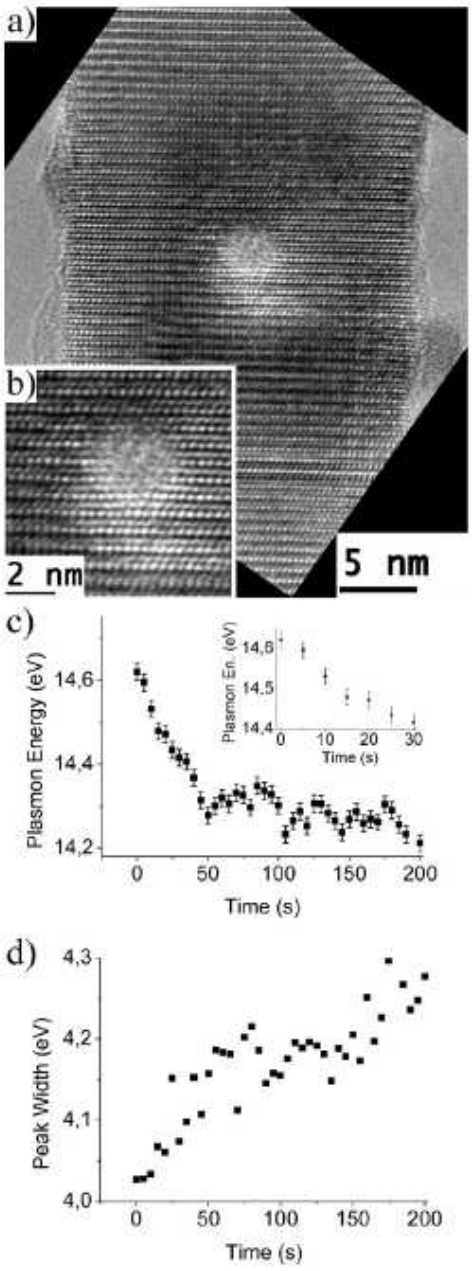

Figure 6. (a) HRTEM image of the ~2 nm hole formed in an InP NW after 5 min exposure to a nominal 0.7 nm probe. (b) Inset showing that the crystal structure is maintained close to the drilled hole. (c) Time evolution of the plasmon peak energy during a simulated EDS measurement. The plasmon energy shift shows that the material changes in as short as 10 s of exposure, as seen in the inset. (d) Plasmon peak width as a function of time. The increase in width indicates a decrease in plasmon lifetime due to the introduction of defects in the structure.

experiments have revealed the existence of interface charge effects in the same NWs [30]. Moreover, the presence of these built-in interface charge effects could explain the difference in InP VP energies for pure and heterostructured NWs (as discussed in section 3.2).

Finally, we have also used plasmon chemical shift to characterize the beam damage process in InP NWs during EDS measurements. In order to do so, we have positioned a focused electron beam (in our EDS setup) at a fixed position of an InP NW and acquired, every 5 s, a low loss EELS spectrum. After a few minutes exposure (~5 min) a hole of ~2 nm can be seen in the crystal structure, with a ~20 nm damaged region (figure 6(a)). Quantification of the plasmon peak energy shows that the material changes in a time interval as short as 10 s (figure 6(b)), indicating that longer EDS measurements will yield results strongly influenced by radiation damage. Moreover, the peak width increases with time, coherent with a decrease in plasmon lifetime due to the introduction of defects in the crystal structure (figure 6(c)). To estimate the equivalent dose for a 10 s exposure in our EDS settings, the total beam current must be measured. However, we do not have a system installed to measure the beam current precisely. The typical total current for a Schottky field emission gun and a 1 nm electron beam is about 0.5 nA. Considering that our gun brightness was below specification (close to its end of life) we have estimated our current to be under 0.1 nA, which translates to a 10^9 C m^{-2} dose for a 10 s exposure EDS measurement.

5. Conclusions

We have studied the assessment of chemical composition changes in III–V heterostructured semiconductor NWs using EDS and EELS with nanometric spatial resolution. We have demonstrated the application of low energy electron energy loss spectroscopy to the fine characterization of material changes in III–V nanowires. These materials present a challenge to conventional spectroscopy techniques due to their high sensitivity to electron beam irradiation. Plasmon chemical shift is ideal in this situation, as it allows measurements with short exposure times (hundreds of milliseconds in our setup). In addition, the sensitivity in the determination of the plasmon energy is ~20 meV, which allows the quantification of 1–2% variations on the concentration of P or As in thin samples. However, we must keep in mind that the delocalization in plasmon excitation limits the application of this technique to the quantification of interface widths smaller than 2–3 nm.

As for the EDS chemical sensitivity in thin III–V semiconductor NWs, radiation damage strongly limits the exposure time to a few seconds in length (5–10 s). Interface width quantification using EDS is limited by the limited count statistical contribution to the composition error bar and, not by the size of the electron probe. Measurements with averages over multiple 'fast' (10 s per pixel) line scans yield composition determination where statistical errors bars are about 5%. Simulations of the increase in peak and in background counts as a function of time show that even for 50 s exposure (which would greatly damage a NW) the statistical error is still in the range (3%–5%). Thus, even if the NW material could survive longer under the focused electron beam, we still would not be able to quantify interface abruptness smaller than 2 nm (~6 [0002] monolayers), our smallest experimental error (table 1).

We have performed several tens of interface analyses by either VP shift or EDS, and the conclusion on error bars and sensitivity were on these measurements. However, it should be noted that, due the difficulties associated with the sequential measurements of HAADF/EELS/EDS of all the interfaces in the same NW, only one NW of each sample was completely characterized. However, this does not change our conclusions regarding the higher sensitivity of plasmon chemical shifts for III–V semiconductor NWs measurements when compared to EDS.

Summarizing, plasmon chemical shift is a spectroscopic technique well suited to characterize beam sensitive materials, in particular III–V semiconductor NWs. However, the solid state nature of the plasmon excitation introduces a degree of uncertainty in the interpretation of VP energy shift. Thus, this should be interpreted in association with other microscope imaging and spectroscopic techniques. The application of this method permitted the detection of minute changes in the electronic properties of an assumed pure InAs segment (VP shift (33 ± 7) meV), the quantification of interface widths, the detection of small As concentrations $(4.4 \pm 0.5)\%$ in InP segments and the determination of the timescale in which beam irradiation induces material damage (10 s).

Acknowledgments

We thank the Electron Microscopy Laboratory (LME) at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory for support during the microscopy experiments. This work was funded by FAPESP, CNPq and LNLS.

References

[1] Lu W and Lieber C M 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R387
[2] Law M, Goldberger J and Yang P 2004 *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** 83
[3] Agarwal R 2008 *Small* **4** 1872
[4] Samuelson L *et al* 2004 *Physica* E **25** 313
[5] Reimer L 1993 *Transmission Electron Microscopy* (Berlin: Springer)
[6] Williams D B and Carter C B 1996 *Transmission Electron Microscopy* (New York: Plenum)
[7] Egerton R F 1996 *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy* (New York: Plenum)
[8] Gudiksen M S, Lauhon L J, Wan J, Smith D C and Lieber C M 2002 *Nature* **415** 617
[9] Borgström M T, Verheijen M A, Immink G, de Smet T and Bakkers E P A M 2006 *Nanotechnology* **17** 4010–3
[10] Wen C Y, Reuter M C, Bruley J, Tersoff J, Kodambaka S, Stach A E and Ross F M 2009 *Science* **326** 1247
[11] Berger A, Chistiansen S, Stelzner Th and Andrä G 2007 *Microsc. Microanal.* **13** 392
[12] Bonnet F R and Nuzillard D 2005 *Ultramicroscopy* **102** 327
[13] Sanchez A M, Beltran A M, Beanland R, Ben T, Gass M H, de la Peña F, Walls M, Taboada A G, Ripalda J M and Molina S I 2010 *Nanotechnology* **21** 145606
[14] Smeeton T M, Kappers M J, Barnard J S, Vickers M E and Humphreys C J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5419
[15] Williams D B and Edington J W 1976 *J. Microsc.* **108** 113
[16] Berger S D, Salisbury I G, Milne R H, Imeson D and Humphreys C J 1987 *Phil. Mag.* B **55** 341
[17] Tizei L H G, Chiaramonte T, Ugarte D and Cotta M A 2009 *Nanotechnology* **20** 275604
[18] Cliff G and Lorimer G W 1975 *J. Microsc.* **103** 203
[19] Watanabe M and Williams D B 2005 *J. Microsc.* **221** 89
[20] Raether H 1980 *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons* (Berlin: Springer)
[21] Tizei L H G, Bettini J, Carvalho M M G and Ugarte D 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 074311
[22] Ugarte D, Colliex C and Trebbia P 1992 *Phys. Rev.* B **45** 4332
[23] Muller D and Silcox J 1995 *Ultramicroscopy* **59** 195
[24] Kohl H and Rose H 1985 *Adv. Electron. Electron Phys.* **65** 175
[25] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Academic)
[26] Van Aert S, Verbeeck J, Erni R, Bals S, Luysberg D, Van Dyck D and Van Tendeloo G 2009 *Ultramicroscopy* **109** 1236
[27] Sander M S, Gronsky R, Lin Y M and Dresselhaus M S 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2733
[28] Fröberg L E, Wacaser B A, Wagner J B, Jeppesen S, Ohlsson B J, Deppert K and Samuelson L 2008 *Nano Lett.* **8** 3815
[29] Perea D E, Hemesath E R, Schwalbach E J, Lensch-Falk J L, Voorhees P W and Lauhon L J 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 315
[30] Narváez A C, Chiaramonte T, Vicaro K O, Clerici J H and Cotta M A 2009 *Nanotechnology* **20** 465705

C. Paper Eshelby twist

Enhanced Eshelby twist on thin wurtzite InP nanowires and measurement of local crystal rotation

By *Luiz H. G. Tizei*[*], *Alan J. Craven*, *Luiz F. Zagonel*, *Marcel Tencé*, *Odile Stephan*, *Thalita Chiaramonte*, *Mônica A. Cotta* and *Daniel Ugarte*

Dr. L. H. G Tizei, Dr. T. Chiaramonte, Prof. M. A. Cotta, Prof. D. Ugarte
Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas—UNICAMP,
Rua Sérgio Buarque de Holanda 777, 13083-859 Campinas, SP, Brazil
E-mail:ltizei@ifi.unicamp.br / dmugarte@ifi.unicamp.br

Dr. L. H. G. Tizei
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C P 6192, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

Prof. A. J. Craven
SUPA School of Physics & Astronomy, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, United Kingdom

Dr. L. H. G. Tizei, Dr. L. F. Zagonel, Dr. M. Tencé, Prof. O. Stephan
Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, CNRS UMR 8502, Université Paris Sud XI, F 91405 Orsay, France

Keywords: Eshelby twist, Nanowires, STEM, CBED, Structural deformations

The new electro-optical properties of semiconductor nanowires (NWs) place them among the more promising nano-objects for future device design.[1-7] Although it is well known that strain effects can greatly influence semiconductor physical behavior,[8-10] the precise characterization of structural modifications in nanoscale materials is still an open and challenging problem, hindering the establishment of basic understanding and development of NW technological applications. For example, in 1953, Eshelby predicted that a whisker containing a screw type dislocation should show a crystal rotation due to the induced torque.[11,12] On the basis of classical elastic theory, the Eshelby twist model[11,12] predicts a rotation per unit length, α, that depends on the magnitude of the Burgers vector, $\mathbf{b}$,[13] and on the cross sectional area, A, of the rod with $\alpha = |\mathbf{b}|/A$, directly linking these three quantities for macroscopic and microscopic objects. This twist has been observed for LiF[14] and Al[15] whiskers, in experiments where the presence of the screw dislocation was not directly confirmed. Recently,[16,17] the Eshelby's Twist[11] has been observed for PbS and PbSe branched NWs containing an axial screw dislocation with diameter in the 60-100 nm range. The twist rate α was indirectly extracted from branches rotation in scanning electron microscopy (SEM) images and, it was consistent with the predicted one for PbS.[16] In contrast, for PbSe, the estimation of Burgers vector using the Eshelby model suggest an anomalous vector distribution, which the authors interpreted as an indication of super screw dislocations.[17] These kind of dislocations have been shown to exist in open core-systems,[18-21] however their occurrence in solid core systems is rather unlikely due to the additional strain that must be accommodated by the nanosystem. The inference of structural parameters of nanoscale objects using macroscopic models should be always corroborated by independent measurements. Briefly,

measurements of the Burgers vector are essential to understand the actual correlation between nanowires twisting deformation and screw dislocation properties. Although quantitative determination of $|\mathbf{b}|$ has already been reported in defective thin GaN films,[22] this method cannot be easily applied to individual thin nanowires. In this work, we report a larger (up to 100%) twist rate than expected by the macroscopic model, based on the measurements of all relevant variables. We interpret this enhancement as caused by surface effects.

We have studied InP wurtzite NWs (radius in the 10-20 nm range), some of which contain a screw type dislocation and displays the Eshelby twist effect. These NWs have been grown by Chemical Beam Epitaxy on nominal [001] GaAs substrates using the Vapor-Liquid-Solid (VLS) mechanism.[23] Thermally decomposed phosphine (PH_3), trimethyl Indium (TMI) and triethyl Galium (TEGa) were used as precursors, with H_2 as carrier gas.[24] The substrate has been heated to 480 °C during growth, which occurred for 45 min. Physically deposited Au nanoparticles have been used as catalysts. The nanoparticles have been synthesized by thermally evaporating Au from a crucible through a low pressure (tens of milibarr) Ar atmosphere onto a hot (300-350°C) substrate, following the method describe by Uyeda[25] for small metal particles. The described NWs have been generated in growth experiments attempting to synthesize InGaP NWs. Although TEGa was introduced in the growth chamber, X-ray chemical analysis has not detected any Ga presence in thin NW regions (Energy Dispersed X-Ray Spectroscopy, microscope Topcon 002 B at the LPS-Orsay, LaB6 gun, 120s integration time). Then, all wires analyzed here will be considered as pure InP wires. The presence of Ga on the growth chamber may be related to the origin of the screw dislocation observed in some of the NWs. Further studies are being pursued to address this point and will be presented elsewhere.

Transmission Electron Microscopy (TEM) work and atomic resolution TEM imaging (HRTEM) were performed with a JEOL 2010 (LPS-Orsay). Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) experiments were performed with a VG HB 501 operated at 60 kV and 100 kV (STEM group LPS-Orsay) and at room temperature. This instrument was used to acquire Bright Field (BF) STEM images as well as Convergent Beam Electron Diffraction (CBED) series; the CBED acquisition used a scanning module (developed in the Orsay STEM group) triggered by the CCD (Charge-Coupled-Device) camera. SEM images have been acquired on a Gemini Zeiss (LPS-Orsay). Atomically resolved HAADF, (High Angle Annular Dark Field) STEM images have been acquired on a Nion UltraSTEM 100 (STEM group LPS-Orsay) operated at 60 kV.

SEM images (**Figure 1a**) reveal two populations of NWs on the growth substrate: short (< 1-2 μm) and long ones (> 4 μm). TEM, HRTEM (Figure 1b) and BF STEM imaging show that the longer NWs contain axial screw dislocations while the shorter ones do not. This correlation between long NWs and the presence of a line defect suggests a screw dislocation assisted VLS growth. However, in our experiments growth does not occur solely due to the screw dislocation, as defect-free shorter NWs are also observed in the same sample. The observation of faster growth in the presence of the defect is in agreement with Frank's theory of crystal growth.[26]. An analogous phenomenon has been observed for Liquid Phase Epitaxy (LPE) assisted by defects.[27,28] Recently, a screw dislocation-driven model for the growth of nanowires has also been proposed.[16,21,29,30] Our TEM samples have been prepared by mechanical transfer, showing that the dislocations are not worked out in the process and that they are stable in NWs with 10 nm radii.

For the longer NWs (Figure 1c), a progressive rotation of atomic arrangement (i.e. a twist, as predicted by Eshelby) can be clearly observed acquiring a sequence of CBED patterns along the NW axis (see Supporting Information, movie M1). This kind of NW shows (Figure 1c-d) a dark central line which runs along the NW corresponding to the screw dislocation core and, a "periodic" distribution of dark bands

perpendicular to the axis. These bands can be separated in two sub-groups: a) primary dark bands which are perpendicular to the NW growth direction (Supporting Information S1); and b) secondary side bands which are not perpendicular to the growth direction and are discontinuous at the NW center (Supporting Information S1). To understand this contrast, we have performed spatially resolved CBED measurements parallel and perpendicular to NWs growth direction with a 1 nm probe and a 1-4 nm sampling. These experiments show that primary dark bands occur at regions which are close to a Zone Axis (ZA). As an example, we show in Figures 1e-f the experimental CBED patterns with the beam positioned on both primary bands on Figure 1d. The CBED patterns orientations can be readily identified as the [01 $\overline{1}$ 0] and [2 $\overline{1}$ $\overline{1}$ 0] ZAs of the wurtzite structure, which means an axial NW rotation of 30° over a 210 nm long segment or (0.14 ± 0.01)°/nm twist. To further confirm our interpretation, we compared of experimental and simulated BF profiles (see Supporting Information, S2 and movie M1) showing a good agreement. Finally, we have also analyzed in detail the secondary side bands, which shift abruptly as they cross the NW centre (Supporting Information, Figure S1 show the bands configuration when observed along [01 $\overline{1}$ 0] and [2 $\overline{1}$ $\overline{1}$ 0] ZAs). All features can be easily explained considering diffraction effects induced by the geometrical arrangement of atoms around the core of a screw dislocation, in which atomic planes form a helicoid. In fact, the normal of atomic planes is slightly tilted in relation to the twisting axis and follows an abrupt change when crossing the wire axis (Supporting Information, Figure S3). The angle of tilt (θ) between planes on opposite sides of the dislocation is related to the pitch of the helicoid, which is equal to the length of the Burgers vector ($|\mathbf{b}|$), and the radial position (R) of the measurement point in respect to the dislocation core (Supporting Information Figure S3 and Equation 1).

$$\cos(\theta) = \frac{1-\left(\frac{b}{2\pi R}\right)^2}{1+\left(\frac{b}{2\pi R}\right)^2}. \qquad (1)$$

We must note that this tilt is in a direction perpendicular to the helicoid twist axis (and growth direction), making it impossible to mix up the two effects. Considering this purely geometrical effect, it is possible to reproduce the observed contrast patterns of the BF STEM images.

As discussed above, the direct relation between BF STEM image contrast bands (Figures 1c and d) and crystal orientation allows the straightforward quantification of NW atomic structure twisting rate. **Figure 2a** shows the measured rates for a total of 19 wires as a function of the inverse of the cross sectional area (normalizing geometric factor used in elasticity models). Using this plot and assuming the validity of Eshelby's model,[11] one can calculate the screw dislocation Burgers vector from the measured twist. The histogram of the estimated Burgers vector magnitude shows a peak at (1.0 ± 0.1) nm (Figure 2b).

A wurtzite crystal[31] can be seen as an ABAB stacking of atomic planes (in fact, for InP each plane contains In-P dimmers). This results in a hexagonal lattice with parameters a = 0.47 nm and c = 0.68 nm, which represents the InP unit cell size along basal plane and the *z* axis, respectively. The planes A and B are stacked in the *z* direction but they present a *xy* displacement. In a screw dislocation, the magnitude of the Burgers vector is the displacement of atomic planes when a closed circuit around the dislocation line is completed. The analyzed InP wires are oriented along the [0001] axis and, only screw dislocations along their axis have been detected. Then, we must consider that an A-type plane having a displacement along the screw dislocation axis (*z* axis) and, after the circuit, it must connect to another A plane. Otherwise, additional *xy* lattice shifts components are needed at the generated A-B junctions; these additional defects were not detected experimentally. This geometrical constrain implies that the Burgers

vector $|\mathbf{b}|$ must be an integer multiple of the A-A spacing (c lattice parameter); thus $|\mathbf{b}|$ = n*c, with n an integer.

HAADF images acquired using an aberration corrected STEM (Supporting Information, Figure S4) indicate that the NWs are solid (not hollow); this excludes the effects of an inner surface in strain relaxation. Then, keeping in mind that the total energy of a dislocation scales with $|\mathbf{b}|^2$, large *n* vectors should become much less favorable in the solid core wires studied here. With this in mind, we have compared in Figure 2a the measured twist values with the predicted ones (lines, calculated using Eshelby model), when the burgers vector correspond to n = 1, 2 or 3 (or $|\mathbf{b}|$ = 0.68 nm, 1.36 nm and 2.04 nm). The experimental points fall clearly between the lines representing n = 1 and n = 2. At first, one could suppose that the effect of different cross sectional geometries[12] is playing a role. However, the geometric pre-factor correction κ ($\alpha = \kappa |\mathbf{b}|/A$), introduced by Eshelby,[12] is 1.015 for a hexagonal cross section (the typical one for III-V wurtzite nanowires), a 1.5% difference to the circular case. Even considering the difference in the total area (due to possible projection issues), the deviation in the calculated twist rate would be at most 20 %, much smaller than the experimentally measured ones (up to 100 %). At this point, to correctly interpret and discuss the measured twist values and the Eshelby model it is essential to independently measure the Burgers vector magnitude by structural transmission electron microscopy diffraction methods, such as, CBED and Selected Area Electron Diffraction (SAED) experiments.

SAED patterns (**Figure 3a-b**) show a splitting of diffraction spots into two disks. A splitting of all spots by a fixed angle is expected for helicoidal structures, because, as discussed above, the atomic plane normal is slightly tilted away from the NW axis and follows an abrupt change when crossing it (Supporting Information S3); this has been observed, for example, in DNA or chiral nanotubes.[32-34] The SAED pattern in Figure 4b shows a $\theta_{SAED} = (2.0 \pm 0.5)$ ° splitting. As stated, the angle of tilt (θ) depends on the Burgers vector magnitude and on the position of measurement (Supporting Information S3).

A SAED measurement considers a long NW region (hundreds of nanometers) and averages the tilt over all possible radial positions (R). As the number of diffracting atoms increases with the radial distance, the average splitting angle must be weighted by R. The result of this weighted average for a (12.0 ± 0.5) nm NW (the radius on the measured region) is 1.96 ° for a Burgers vector with $|\mathbf{b}|$ = 0.68 nm (n = 1), 4.07 ° for $|\mathbf{b}|$ = 1.36 nm (n = 2) and 6.07 ° for $|\mathbf{b}|$ = 2.04 nm (n = 3). This calculation of the expected splitting angle indicates a full agreement of the measurement with n = 1. The same result has been obtained in four different NWs.

The tilt of atomic planes can also be quantified by local crystallographic measurements using CBED patterns with a 1 nm probe. We have acquired CBED patterns in regular arrays, what we called CBED imaging (in analogy with EELS spectrum imaging). The diffraction pattern changes abruptly when measured at different sides of the NW axis (Figura 3c-d). A detailed description of the tilt angle (θ) measurement using shifts in Kikuchi bands[13] in CBED patterns is presented in the Supporting Information, Figure S5. The NWs studied here are rather thin. For this reason Kikuchi bands are rather faint; thus, we have performed these experiments using the lowest practical electron beam energy (60 kV). We must emphasize that the use of CBED is very powerful, allowing the precise measurement of the tilt angle (error approximately 0.4°), for a defined R value (distance of the electron beam from the dislocation core). In these terms, we can invert Equation 1 and derive the Burgers vector value (Equation 2) from the measured tilt and R values.

$$|\boldsymbol{b}| = \left(\frac{1-\cos(\theta)}{1+\cos(\theta)}\right)^{\frac{1}{2}} 2\pi R \qquad (2)$$

The average over 6 measurements in 4 different NWs (a fraction of the ones from which we have measured the twist rate) has yielded $|\mathbf{b}|$ = (0.7 ± 0.1) nm. Summarizing, the two diffraction based approaches yield results in excellent agreement with $|\mathbf{b}|$ = 0.68 nm (n = 1). In addition, we must consider that one approach averages θ over a large portion of the NW structure (SAED), while the other represent a local estimation, that analyzes only a small volume of the NW (CBED, probe 1 nm wide), providing information in two quite different length scales.

High resolution TEM images (HRTEM) show that the crystalline structure is strained, with double-atomic (In-P pairs) planes projections deformed due to helix-like curves (Figure 1b). This agrees with the atomic arrangement associated with a screw dislocation running along the center of a finite rod, in which atomic planes form helicoids. By looking at the projection of two helices one sees that atomic planes cross at the center (Supporting Information, Figure S3). Simulations with $|\mathbf{b}|$ = 1.36 nm (n = 2) and with $|\mathbf{b}|$ = 2.04 nm (n = 3) show intensity patterns (atomic planes tilting) which are more pronounced than those observed in experimental images (Supporting Information S5, simulations have been performed the software QSTEM[35]). The experimental HRTEM images are consistent with the contrast pattern generated by a screw dislocation of Burgers vector magnitude $|\mathbf{b}|$ = 0.68 nm (n = 1). Finally, on HRTEM images (Figure 1d) the contrast changes along the NW axis due to the twisting effect; this may also be exploited by performing an additional comparison with simulated HRTEM images. Again, the changes observed are consistent with a small twisting of the crystal lattice (Supporting Informastion, S6). We must be aware that it is difficult to quantify the twist rate from these images simulations because of the large uncertainties in matching the simulated patterns to precise positions in observed images.

CBED and SAED experiments have provided an experimental estimation of the Burgers vector magnitude (in two different microscopes, a STEM and a TEM, and in different length scales), while HRTEM experiments have provided corroboration for this value. It must be emphasized that the ensemble of results is in agreement with $|\mathbf{b}|$ = 0.68 nm (n = 1), i.e. the expected one from crystallographic and energetic arguments. We should stress that this result has been obtained without any hypothesis, except that the shape of a dislocated crystal is a helicoid, and using only measured parameters (θ and R). At this point, we have experimentally obtained all parameters involved in the Eshelby model (twist rate, α, NW radius and screw dislocation Burgers vector). Given the measured Burgers vector magnitude ($|\mathbf{b}|$ = 0.68 nm) the points in Figure 2a should cluster around the line n = 1. With that, we can conclude that the plot in Figure 2a indicates, in fact, that the measured twist is larger than the predicted one and it reveals the occurrence of an enhanced twist in the InP NWs with approximately 10 nm radius.

We should point out that previous studies on NWs (PbS,[16] PbSe[17]) in which the twist rate followed Eshelby´s model dealt with NW radii which are much larger than reported here. As the proportionality constant between Burgers vector and twist is the wire cross-section, these PbSe and PbS nanowires present a twist rate at least one order of magnitude smaller. Our results suggest that size effects must be playing a dominant role; as the radius decreases the ratio between the dislocation core and the remaining NW volume increases. In addition, as the wire surface approaches the core, the displacement field interacts directly with the wire surface. In these terms, the wire surface relaxation results in a complex interplay with the screw dislocation properties. For example, if the NW surface shear modulus is smaller than that of the bulk (as predicted for Si NW below 4 nm in diameter[36]), a larger distortion would be needed to compensate the torque added by the dislocation.

Concerning the precise atomic arrangement at the screw dislocation core, we must keep in mind that the stress at the core diverges as 1/r, r being the radial variable; therefore, the perfect helicoid assumed structure must yet be confirmed by additional studies. From the point of view of theoretical modeling, a

calculation involving one twelfth of a period (30° rotation between two ZAs) for a NW with 10 nm radius and 300 nm length must include more than 1 million atoms, making it computationally challenging.

It may be interesting to note that the rather large observed twist generates an additional axial periodicity in narrow InP wires (with approximately 10 nm radius). The observed deformations are in a scale similar to the exciton Bohr radius for typical III-V semiconductors. Therefore we speculate that this new periodicity of the crystal structure and of its associated potential may alter the band structure for carriers, influencing electrical and optical properties of the NW. For example, in analogy, geometrical attributes of carbon nanotubes (diameter, helicity) define transport properties.[32] Moreover, a theoretical proposal[37] has demonstrated the ability to create and control a gap on helical semiconductor structures using an electric field. Similar control may be possible on twisted single crystal semiconductor NWs, in which the transverse area would also play a role.

From a different perspective, the addition of the strain fields caused by the screw dislocation and by the twist creates a unique stress profile, shown in Figure S7 (Supporting Information). For the observed twist rates, the stress profile forms a tube-like structure with a minimum inside the nanowire. As the gap of a semiconductor depends on the applied stress, the observed structure forms a potential well where carriers may be trapped. We should note that the minimum occurs away from the surface and the dislocation core, possibly increasing carriers' life times. Finally, the size of the tube-like potential well is of the same order as typical semiconductor length scales (such as carrier length in AlGaAs) leading to quantum interference effects.

To conclude, we have presented a detailed analysis of atomic structure distortions associated with the lattice twisting in wurtzite InP NWs containing a screw dislocation. This provides a clear insight into the significant changes of mechanical and structural properties of nanosystems that arise when wire radius decreases, due to the complex interaction between the dislocation displacement field and the free surface. The measurement of both Burgers vector magnitude and twist rate allowed the assessment of the actual deviation of the Eshelby model in nanoscale semiconductor wires, revealing that InP NWs indeed have a twist much larger (up to 100%) than estimated from elasticity theory. These experiments also illustrate the importance of electron diffraction to characterize deformations in nanometric structures. Moreover, they demonstrate that spatially resolved CBED with 1 nm electron beam experiments can offer valuable information on material behavior and structural distortions which cannot be easily assessed by other techniques (ex. atomically resolved images,[38] due to projection issues). Recently, the local order of a metallic glass has been determined using CBED with a sub nanometer probe.[39]

Acknowledgements
We thank Paulo Silva for his help in synthesizing Au nanoparticles. This work was funded by FAPESP, CNPq, CNRS and IUF.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))
Revised: ((will be filled in by the editorial staff))
Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

[1] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, Nature 2002, 420, 57 .

[2] C. Thelander, T. Martensson, M. T. Björk, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 2052.
[3] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, Annu. Rev. Mater. Res. 2004, 34, 83.
[4] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C. M. Lieber, Materials Today 2006, 9, 18.
[5] R. Agarwal, Small 2008, 4, 1872.
[6] P. Yang, R. Yan, M. Fardy, Nano Lett. 2008, 10, 1529.
[7] L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. De Luna Bugallo, G. Jacopin, F. H. Julien, R. Songmuang, E. Monroy, S. T. Chou, Y. T. Lin, P. H. Tseng, W. L. Tu, L. Zagonel, M. Kociak, O. Stephan, Phys. Stat. Sol. A 2010, 207, 1323.
[8] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 1994, 49, 14337.
[9] M. Suzuki, T. Uenoyama, J. Appl. Phys. 1996, 80, 6868.
[10] L. F. Zagonel, S. Mazzucco, M. Tencé, K. March, R. Bernand, B. Laslier, G. Jacopin, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. H. Julien, R. Songmuang, M. Kociak Nano Lett., 2010, 11, 568.
[11] J. D. Eshelby J. Appl. Phys. 1953, 24, 176.
[12] J. D. Eshelby 1958 Philosophical Magazine, 3, 440.
[13] D. B. Williams, C. B. Carter Transmission Electron Microscopy (Plenum, New York, 1996)
[14] G. W. Sears J. Chem. Phys. 1959, 31, 53.
[15] G. W. Sears, R. C. DeVries, C. Huffine J. Chem. Phys. 1960, 34, 2142.
[16] M. J. Bierman, Y. K. A. Lau, A. V. Kvit, A. L. Schmmit, J. Song Science 2008, 320, 1060.
[17] J. Zhu, H. Peng, A. F. Marshall, D. M. Barnett, W. D. Nix, Y. Cui Nature Nanotech. 2008, 3, 477.
[18] F. C. Frank Acta Cryst. 1951, 4, 497.
[19] H. Tanaka, Y. Uemura, Y. Inomata J. Crystal Growth 1981, 53, 630.
[20] W. Qian, G. S. Rohrer, M. Skowronski, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill Appl. Phys. Lett 1995, 67, 2284.
[21] S. A. Morin, M. J. Bierman, J. Tong, S. Jin Science 2010, 328, 476.
[22] F. A. Ponce, D. Cherns, W. T. Young, J. W. Steeds Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 770.
[23] R. S. Wagner, W. C. Ellis Appl. Phys. Lett. 1964, 5, 89.
[24] L. H. G. Tizei, T. Chiaramonte, D. Ugarte, M. A. Cotta Nanotech. 2009, 20, 275604.
[25] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, R. Uyeda Jap. J. Appl. Phys. 1963, 11, 702.
[26] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank Nature 1949, 163, 398.
[27] G. V. Beketov, L. V. Rashkovetskiy, O. V. Rengevych, G. I. Zhovnir Semic. Phys., Quant. Electr. & Optoeletr. 2000, 3, 45.
[28] W. Möhling, H. Weishart, E. Bauser J. Cryst. Growth 1993, 130, 466.
[29] A. S. Morin, S. Jin Nano Lett. 2010, 10, 3459.
[30] S. Jin, M. J. Bierman, S. A. Morin J. Chem. Phys. Lett. 2010, 1, 1472.
[31] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger Phys. Rev. B 1992, 46, 10086.
[32] S. Iijima Nature 1991, 354, 56.
[33] A. A. Lucas, P. Lambin Rep. Prog. Phys. 2005, 68, 1181.
[34] M. Kociak, K. Suenaga, K. Hirahara, Y. Saito, T. Nakahira, S. Iijima Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 155501.
[35] C. T.Koch Determination of Core Structure Periodicity and Point Defect Density Along Dislocations Ph.D. Arizona State University (2002).
[36] R. E. Rudd, B. Lee Molecular Simulation 2008, 34, 1.
[37] O. V. Kibis, M. E. Portnoi Tech. Phys. Lett. 2007, 33, 878.
[38] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas Ultramic. 1998, 74, 131.

[39] A. Hirate, P. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A. R. Yavari, T. Sakurai, M. Chen Nat. Mat. 2011, 10, 28.

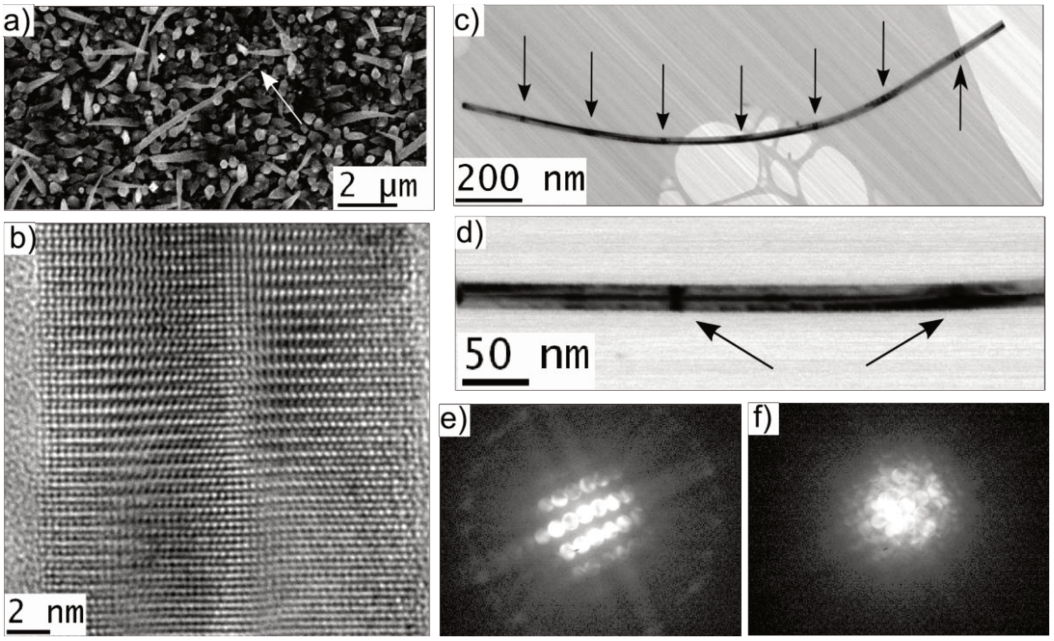

Figure 1. a) SEM image of a typical region of the sample showing two kinds of NWs: short and long ones (arrow indicates the tip of a long NW). b) HRTEM image showing a discontinuity of the atomic planes at the center of the NW. The planes are bent, as expected for a helicoid. Moreover, the contrast changes along the NW growth direction. c) BF STEM image of a NW showing a periodic set of dark bands (marked by arrows). c) BF STEM image of the region from which the CBED movie M1 in the Supporting Information has been made. Experimental (d-e) CBED patterns from the two primary bands indicated on c).

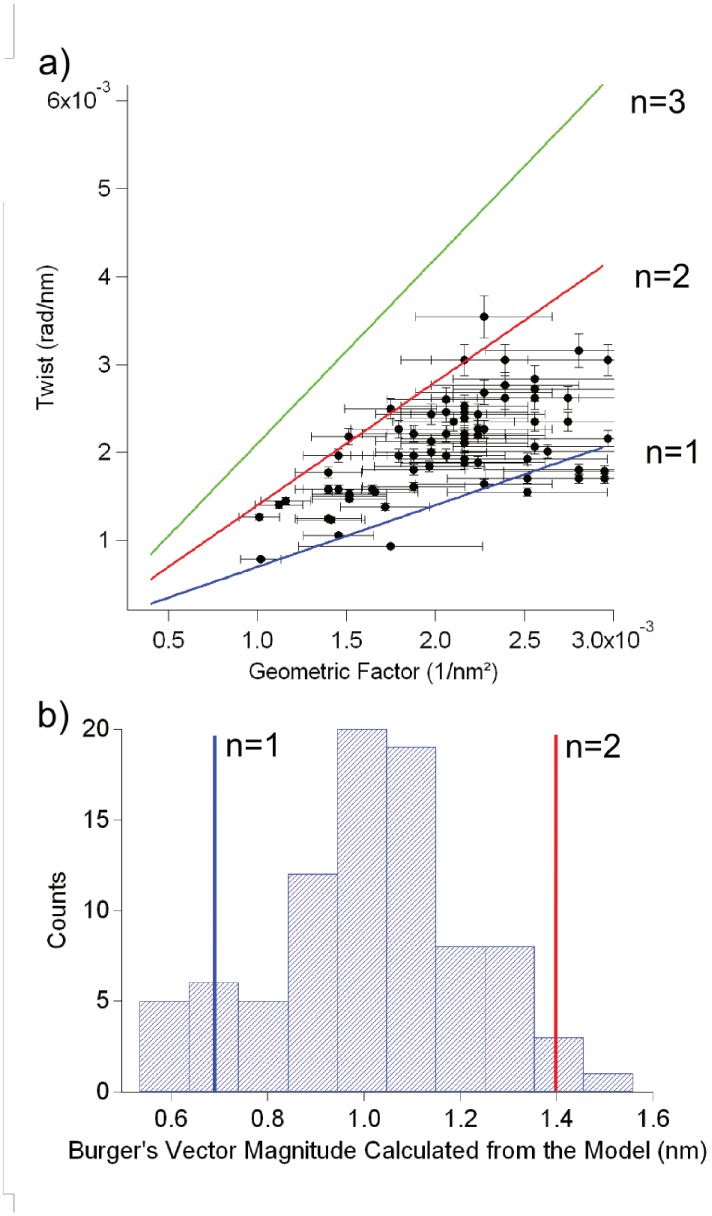

Figure 2. a) NW twist rate as a function of the inverse of the cross sectional area (geometric factor) for all experimental measurements. The blue, red and green lines represent the expected twist rate for screw dislocations with Burgers vectors 0.68 nm (n = 1), 1.36 nm (n = 2) and 2.04 nm (n = 3), respectively. Even considering the uncertainties on the cross sectional area, the twist data is not consistent with any of the three suggested burgers vectors. b) Histogram of calculated Burgers vectors of all data points, which is peaked at 1.0 nm (the uncertainty is 0.1 nm); this represents an indirect way to estimate the Burgers vector magnitude, which is fully based on Eshelby's model.

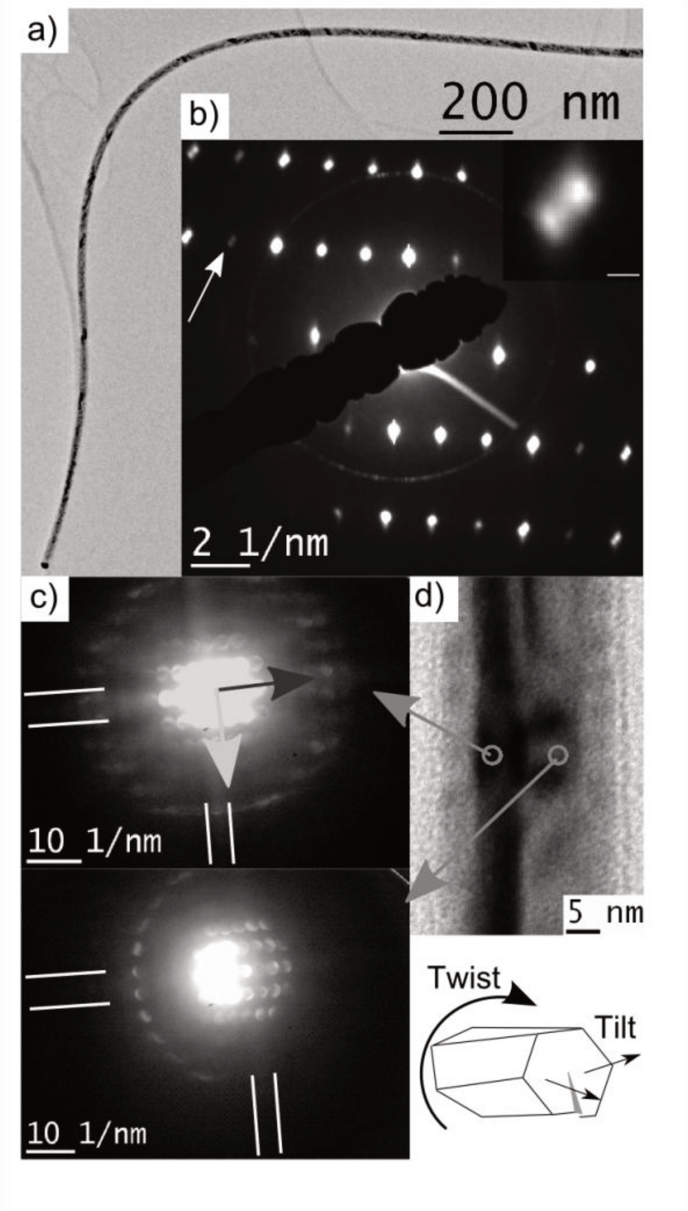

Figure 3. a) TEM low magnification image showing a long NW. b) Selected Area Electron Diffraction showing the splitting of the diffraction spots (the inset shows the split spot indicated by the arrow). c) CBED patterns showing the tilt of the structure from the left (above) to the right part (below) of the section of the NW. d) BF STEM image of the NW showing the positions of measurement (grey circles) for each CBED pattern. It is important to note that the observed tilt is in a direction perpendicular to the twist (the dark grey arrow points the twist axis while the light grey points the tilt axis in c), so the effects cannot be mixed up with each other. This is show schematically on the inset on the lower right: the tilt is in and out of the observation plane, while the twist is around the NW axis. The Kikuchi bands observed have been used to measure the tilt angle

D. Transcrição do poema “Infinitozinho”

Em Fevereiro de 2009 realizamos em colaboração com o poeta/artista Juli Manzi (do IA-UNICAMP) uma transcrição do poema “Infinitozinho” de Arnaldo Antunes. Originalmente, este poema foi exposto como um escultura feita em madeira.

Para realizarmos esta transcrição utilizamos o dano por radiação em nanofios de InP para escrever nele. O processo durou aproximadamente 4 horas e foi realizado no microscópio JEOL 2100F no LME-LNLS, operado a 200 kV com um feixe de 0.7 nm.

O resultado deste trabalho foi usado na tese de doutorado do Juli Manzi. Este trabalho apareceu em destaque na Folha de São Paulo (abaixo) e no jornal Bom Dia Brasil da Rede Globo, em uma entrevista por Neide Duarte, entre outros meios de divulgação.

UM JORNAL A SERVIÇO DO BRASIL ★ ★ ★ WWW.FOLHA.COM.BR

FOLHA DE S.PAULO

DIRETOR DE REDAÇÃO: OTAVIO FRIAS FILHO

SEGUNDA-FEIRA, 27 DE ABRIL DE 2009

ANO 89 ★ Nº 29.244

EDIÇÃO CAMPINAS, CONCLUÍDA ÀS 21H02 ★ R$ 2,50

ciência

FOLHA DE S.PAULO

Brasileiros fazem o seu primeiro ‘nanopoema’

Obra de Arnaldo Antunes é escrita em fio com 1 milésimo da largura de um cabelo

Figura D.1: Publicação na Folha de São Paulo sobre o poema “Infinitozinho”

Cientificamente, este trabalho foi interessante para nós porque demonstrou algumas das capacidades do microscópio (JEOL 2100F) que acabara de ser instalado no LME-LNLS. Fomos capazes de, utilizando um sonda de 0.7 nm, retirar material (*sputtering*) em regiões preferenciais, formando linhas (Figura D2). Estas linhas tinham largura na faixa entre 5 nm e 10 nm (entre 15 e 30 planos atômicos) e as letras tinham tamanhos típicos entre 30 nm e 40 nm.

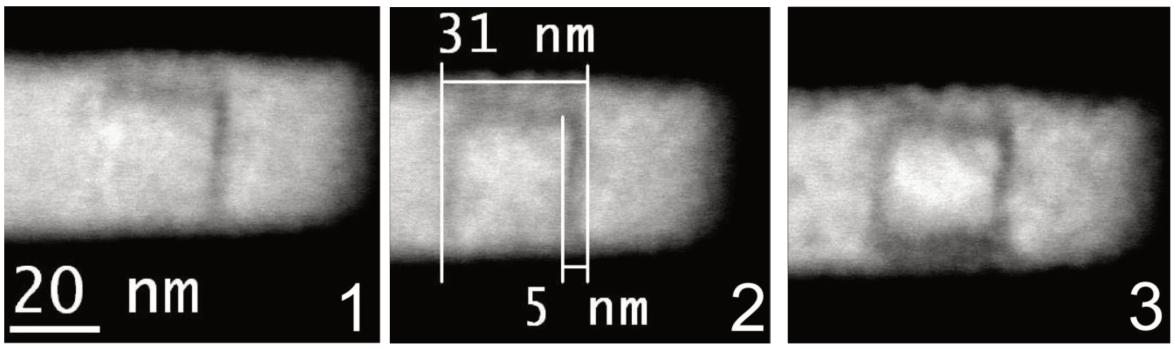

Figura D.2: Sequência de imagens mostrando a formação da letra O e as dimensões desta letra.