

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

DOUGLAS SOARES DE OLIVEIRA

NANOFIOS SEMICONDUTORES: SÍNTESE E
PROCESSOS DE FORMAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNICAMP
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM FÍSICA

ORIENTAÇÃO: PROF^a. DRA. MÔNICA ALONSO COTTA
DFA-IFGW-UNICAMP

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO, E ORIENTADA
PELA PROF^a. DRA. MÔNICA ALONSO COTTA



CAMPINAS, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

OL4n Oliveira, Douglas Soares de, 1988-
Nanofios semicondutores : síntese e processos de
formação / Douglas Soares de Oliveira. -- Campinas, SP :
[s.n.], 2012.

Orientador: Mônica Alonso Cotta.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nanofios semicondutores. 2. Fosfeto de índio.
3. Vapor-líquido-sólido. I. Cotta, Mônica Alonso, 1963-
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
“Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Semiconductor nanowires: synthesis and formation process

Palavras-chave em inglês:

Semiconductor nanowires

Indium phosphide

Vapor-liquid-solid

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Mônica Alonso Cotta [Orientador]

Luiz Fernando Zagonel

Mauro Monteiro Garcia de Carvalho

Data da Defesa: 28-02-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **DOUGLAS SOARES DE OLIVEIRA - RA 060224** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28 / 02 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta - Orientadora do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Fernando Zagonel – LNNano/CNPEM

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho – DFA/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

A professora Mônica pela orientação e dedicação. Sem ela, nada deste trabalho seria feito. Foram muitas correções, sugestões e críticas enviadas em finais de semana, feriados e horários incomuns.

Aos meus pais Sirley e Elis pelo total apoio, suporte e amor.

A minha namorada Evelin por me apoiar, estar sempre presente e compartilhar comigo muitas horas de trabalho.

Aos meus amigos, Vitor Lécio por me ajudar a manter o foco nas horas cruciais, Fábio (Smurf) por não me deixar desanimar nas horas difíceis e Giacomopor ser parceiro sempre.

Aos amigos, Gilson, Bruno Daniel (Toni), Rafael (Surtado), Rafael (Norba), por mostrarem que sempre tem alguém em situação pior e por ajudarem em diversas listas de exercícios, principalmente as mais Cabreiras.

A Luiz Tizei, Luiz Zagonel e Jefferson Bettini pelas diversas dicas em microscopia e preparação de amostras.

Ao professor Daniel Ugarte por ensinar que não existe meio certo e pelas aulas e dicas em microscopia.

A Gabriela Lorite pela amizade e estar sempre disposta a conversar.

Ao Alberto Moreau pela amizade, moradia e dicas acadêmicas.

A Thalita Chiaramonte pelas dicas em nanofios.

Ao João pelo desempenho excepcional em sempre fazer as coisas funcionarem. Ao Helio e Totó pelas amostras.

As secretárias do DFA, Márcia, Flávia e Helô pela ajuda em diversos assuntos.

Agradeço também a comissão de pós graduação (CPG/IFGW) e a CAPES pelo suporte financeiro para a execução deste projeto, e ao LNNano pelo acesso e utilização dos microscópios eletrônicos.

E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho

Resumo

O estudo em nanofios semicondutores é crescente, seja pelo grande potencial de aplicações previsto para eles, seja para entender a dinâmica de formação dessas nanoestruturas. Entretanto, estes dois elementos estão ligados, pois é necessário entender o processo de síntese dos nanofios semicondutores para utilizar todo o seu potencial para aplicações.

Neste trabalho, crescemos e estudamos nanofios de fosfeto de índio. Os nanofios foram crescidos pela técnica vapor-líquido-sólido em uma câmara de crescimento epitaxial por feixe químico (CBE). Através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, obtivemos dados para análise dos nossos resultados.

Os parâmetros de crescimento utilizados foram escolhidos de forma que nossos nanofios apresentassem um número bastante significativo de falhas de empilhamento. Utilizamos também nanopartículas catalisadoras muito pequenas ($\sim 5\text{nm}$). Nosso resultado principal foi uma nova morfologia para nanofios.

Obtivemos nanofios com variações periódicas de diâmetro sem modificar os parâmetros durante o crescimento. Sendo a distância entre essas variações de diâmetro crescente com o inverso do fluxo do precursor de índio (Trimetil-índio) fornecido durante o crescimento. Análise por microscopia eletrônica de transmissão nos mostrou que essas oscilações periódicas de diâmetro estão associadas com um aumento muito grande no número de falhas de empilhamento e mudanças na fase cristalográfica, de wurtzita para blenda de zinco.

Esta morfologia foi modelada por nós como a nanopartícula englobando parcialmente a lateral do nanofio periodicamente durante o crescimento. Nosso modelo é baseado em considerações sobre a competição entre as rotas de incorporação de índio durante o crescimento, as condições termodinâmicas para a nucleação na linha de três fases e estabilidade mecânica da nanopartícula sobre o nanofio durante o crescimento.

Abstract

The study of semiconductor nanowires is growing, either due to the great potential for applications or to understand the dynamics of formation of these nanostructures. However, these two elements are linked since it is necessary to understand the synthesis of semiconductor nanowires in order to use all its potential for applications.

In this work, we studied and grew nanowires of indium phosphide. These nanowires were grown by the vapor-liquid-solid method on a chemical beam epitaxy (CBE) chamber. They were studied by scanning and transmission electron microscopy.

The growth parameters used were chosen so that our NWs presented a significant number of stacking faults and very small ($\sim 5\text{nm}$) catalyst nanoparticles (NPs). Our main result was the observation of a new NW morphology. We have obtained NWs with periodical variations in diameter without any changes in growth parameters during the run. The distance between these oscillations depends almost linearly on the inverse of the Indium precursor flow (TMI) provided during growth. Analysis by transmission electron microscopy has shown that the periodic oscillations in diameter are associated with a very large increase of SF densities and crystallographic phase changes, from Wurtzite to Zinc Blende phase.

We have modeled the formation of this morphology as the NP partly wetting the NW sidewalls periodically during growth. Our model is based in considerations of competition between the routes of incorporation of indium during growth, the thermodynamic conditions for nucleation at the three-phase line and mechanical stability of the NP on the NW during growth.

Índice

Resumo	v
Abstract	vi
Índice.....	vii
Introdução	1
Nanofios Semicondutores	1
Métodos experimentais	4
1.1 - Introdução	4
1.2 - Epitaxia por Feixe Químico – CBE	4
1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	7
1.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão	8
1.5 – Crescimento de NWs em CBE.....	11
1.6 – Preparação de amostras para medidas em SEM e TEM	12
Crescimento de Nanofios Semicondutores	14
2.1 – Introdução	14
2.2 - Crescimento de nanofios por Vapor-Líquido-Sólido.....	14
2.2.1 – Introdução.....	14
2.2.2 - Nucleação	19
2.2.3 - Rota de incorporação do grupo V no crescimento de nanofios dos grupos III-V.....	21
2.2.4 - Instabilidade na TPL	22
2.2.5 - Polítipismo em nanofios	25
2.2.5.1 - Estrutura blenda de zinco	26
2.2.5.2 - Estrutura wurtzita	27
2.2.5.3 - Falhas de empilhamento e twins.....	28

2.2.5.4 - Politipismo em nanofios.....	28
Resultados	30
3.1 - Introdução	30
3.2 - Crescimento de nanofios sob alto fluxo de TMI	32
3.3 - Distância entre as variações de diâmetro	35
3.4 - Alta resolução dos nanofios.....	41
3.5 - Politipismo e instabilidade na linha de três fases	42
3.6 - Crescimento fora do equilíbrio	47
3.7 - Modelagem dos resultados.....	53
Conclusões e Perspectivas	57
4.1 - Conclusões	57
4.2 - Perspectivas	58
Referências Bibliográficas	59
Apêndice A - Condições de crescimento das amostras	64

Introdução

O interesse em miniaturização acompanha o desenvolvimento da tecnologia mundial. Porém, conforme os dispositivos vão alcançando a escala dos nanômetros, limites físicos e econômicos são fatores cada vez mais crescentes nessa tentativa. Novas estratégias como novos materiais, nova arquitetura de dispositivos e outras formas de integração são necessárias para continuar a validar a Lei de Moore.

Nanoestruturas como grafeno[1], nanotubos de carbono[2], e nanofios semicondutores são apontados como estruturas passíveis de manter o desenvolvimento no ritmo atual.

Particularmente nanofios semicondutores têm se desenvolvido muito na última década. Nanofios permitem a integração em dispositivos da forma *bottom-up*[3], em contraste com a *top-down*[3] largamente utilizada na tecnologia CMOS (do inglês, *complementary metal-oxide semiconductor*). Além disso, conforme as dimensões do sistema utilizado são reduzidas abaixo do comprimento típico de partículas e quasi-partículas, efeitos puramente quânticos podem ser observados. A grande razão entre a superfície e volume do nanofio também contribui para aplicações, aumentando a contribuição relativa dos efeitos de superfície na nanoestrutura.

Nanofios Semicondutores

O estudo de nanofios na comunidade acadêmica apresenta um crescimento exponencial até 2009[4], alcançando atualmente (2011) valores de aproximadamente 6000 publicações anuais (*ISI Web of Science*, palavra chave "*nanowires*").

Uma sub-área desta pesquisa que merece atenção é a centrada em nanofios dos grupos III-V, pois apresenta um crescimento extraordinário nos últimos anos. Basta procurar o número de artigos com as palavras chaves "III-V" e "*nanowires*" no "*ISI Web of Science*" para observar um aumento de aproximadamente 20 para 150 publicações anuais entre os anos 2005 e 2010, por exemplo.

Grande parte do aumento do interesse em nanofios se deve às aplicações que foram previstas, em especial pelo grupo do Professor Charles Lieber da Universidade de Harvard. Poucos anos após seu trabalho sobre síntese de nanofios[5] que o tornou referência na área, o mesmo grupo demonstrou um sensor biológico e químico feito de nanofios de silício[6]. Demonstrou também o potencial de nanofios de silício na eletrônica[7]; obteve um circuito lógico feito com nanofios de silício e GaN[8], entre muitas outras aplicações, todas de enorme impacto acadêmico. Para nanofios dos grupos III-V, mais especificamente, foi demonstrado o potencial de nanofios de InP e de nanofios compostos de segmentos alternados dos grupos III-V e IV para eletrônica[9] e optoeletrônica[10,11].

Na última década muitas pesquisas em nanofios dos grupos III-V foram realizadas no sentido de compreender sua dinâmica de crescimento, além do desenvolvimento de aplicações. Como por exemplo, a formação das falhas de empilhamento e existência de mais de uma fase cristalográfica (politipismo) em nanofios III-V[12–19], a rota de incorporação de materiais no crescimento[14,20], estabilidade e forma da nanopartícula catalisadora durante o crescimento[19,21–23], o processo de nucleação de monocamadas [14,24,25].

Esses elementos, intrínsecos ao crescimento, são um desafio para o controle das propriedades dos nanofios, como por exemplo, a fotoluminescência. Falhas de empilhamento e politipismo podem alterar drasticamente a fotoluminescência em nanofios[26–29], porém, ainda não existe uma teoria definitiva que explique como isto ocorre.

Um grande potencial termoelétrico também foi previsto para nanofios[30,31]. Recentemente foi demonstrado um aumento muito grande na figura de mérito de nanofios de silício através do espalhamento de fônons devido à rugosidade lateral desses nanofios[32]. Este resultado fomentou o estudo teórico de formas geométricas em nanofios de maneira a otimizar suas propriedades termoelétricas, incluindo aí nanofios dos grupos III-V[33–36]. Porém as formas geométricas propostas também só podem ser testadas com um controle muito bom do crescimento de nanofios, inclusive do politipismo que pode influenciar as propriedades termoelétricas [37].

Atualmente, o controle da fase cristalográfica de nanofios já foi demonstrado, porém para condições muito específicas[12]. Para o controle completo desde efeito é necessário entender todas as particularidades do crescimento e estar atento a resultados que abrem novas possibilidades para o crescimento de nanofios. Por exemplo, o trabalho desenvolvido

por V. Dubrovskii *et. al.*[22] mostra uma nova condição de estabilidade da nanopartícula para o crescimento de nanofios; o crescimento de nanofios pela técnica vapor-líquido-sólido e que apresentam discordância em parafuso[25]; e novos comportamentos associados a formação de monocamadas[24,38,39].

O grupo de pesquisa no qual este trabalho foi feito, desenvolveu nos últimos anos trabalhos sobre o crescimento de nanofios dos grupos III-V[14,20,25], tentando compreender diversos aspectos inerentes a este processo. Diversas amostras foram projetadas para tentar compreender os processos físicos dominantes no crescimento de nanofios. Usando nanofios com segmentos alternados entre InP e InAs os autores investigaram a rota de incorporação do material do grupo V no crescimento[20]. Já com mudança nos parâmetros de crescimento, a origem das falhas de empilhamento foi estudada[14].

Neste trabalho, desenvolvemos alguns elementos apontados por este grupo em trabalhos anteriores, mas que não foram explorados inteiramente. Crescemos nanofios semicondutores de fosfeto de índio pela técnica vapor-líquido-sólido, escolhendo parâmetros de crescimento que privilegiassem a formação de falhas de empilhamento. Como resultado principal, obtivemos nanofios com variações periódicas de diâmetro. A formação dessa nova morfologia, original em relação à nanofios obtidos sem mudança de parâmetros durante o crescimento e tamanho reduzido de nanopartícula, foi modelada a partir de análises de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

Estes resultados são apresentados nesta dissertação, dividida em quatro capítulos. No primeiro deles, fazemos uma breve descrição dos métodos experimentais utilizados e o procedimento para preparação de amostras.

Já no segundo capítulo, introduzimos a técnica de crescimento de nanofios vapor-líquido-sólido, que possui diversas particularidades para nanofios dos grupos III-V. Por esta razão apresentamos e discutimos os principais trabalhos associados a esta técnica e que são relevantes para nosso trabalho.

No terceiro capítulo mostramos e discutimos nossos resultados. Ao final do capítulo descrevemos um modelo que explica a geometria obtida neste trabalho.

Finalmente, no quarto capítulo, resumimos nossos principais resultados e propomos novos estudos que podem ser realizados a partir deles, como perspectiva futura.

Capítulo 1

Métodos experimentais

1.1 - Introdução

Do ponto de vista experimental, este trabalho de mestrado envolveu o crescimento de nanofios de InP e sua caracterização por diferentes técnicas de microscopia eletrônica. Neste capítulo faremos uma breve descrição das técnicas e equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.

1.2 - Epitaxia por Feixe Químico – CBE

A técnica utilizada para o crescimento dos nanofios neste trabalho é a de crescimento epitaxial por feixe químico, CBE[40] (do inglês, *Chemical Beam Epitaxy*). Esta técnica é mais conhecida por seu uso no crescimento epitaxial de filmes finos e nanoestruturas semicondutoras. O crescimento epitaxial consiste na deposição de materiais sobre um substrato a fim de obter camadas do mesmo material no caso da homoepitaxia, ou obter um material com composição química e até estrutura cristalina diferente da camada anterior, no caso da heteroepitaxia[41].

Os mecanismos básicos que controlam o crescimento epitaxial são: deposição, dessorção e difusão superficial. Um átomo incidente no substrato pode ser depositado criando ligações com os átomos da superfície; esses átomos podem sofrer dessorção, voltando a fase vapor e abandonando o substrato ou difundir sobre a superfície e serem depositados novamente em um sítio energeticamente mais favorável[42].

A técnica CBE foi criada a partir da junção das técnicas MBE (do inglês, *Molecular Beam Epitaxy*) e MOCVD (do inglês, *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*). Na técnica MOCVD precursores fluem sobre um substrato em um ambiente com pressão entre 1 e 760 torr. A deposição de material ocorre pela pirólise dos precursores no substrato aquecido. Uma das desvantagens da técnica MOCVD em relação a técnica CBE é que o monitoramento em tempo real do crescimento, por difração de elétrons por exemplo, fica prejudicado. Na técnica MBE, um fluxo de precursores evaporados por células de efusão incide em alto vácuo sobre o substrato, depositando mecanicamente material sobre a superfície. Uma das desvantagens desta técnica em relação a técnica CBE é o controle do fluxo dos precursores, uma vez que este depende da temperatura das células de efusão.

Na técnica CBE, são usados hidretos craqueados termicamente como precursores do grupo V e vapores de organometálicos (em geral utilizados com gás de arraste) para o grupo III. O crescimento é realizado em alto vácuo, portanto é possível o monitoramento do crescimento em tempo real e, devido aos precursores utilizados, o controle do fluxo de material bem como o tipo de material a ser depositado é otimizado em relação à técnica MBE.

Os precursores do grupo V são decompostos em um feixe molecular através de um craqueador a alta temperatura (~ 1050 °C) antes de entrarem na câmara de crescimento; já os precursores do III sofrem pirólise no próprio substrato. Devido à necessidade da quebra dos precursores no substrato, outros eventos associados a pirólise dos precursores do grupo V participam da dinâmica do crescimento na técnica CBE[40].

Para este trabalho foi utilizado o sistema CBE, modelo Riber 32, que está instalado no Instituto de Física Gleb Wathagin da Universidade Estadual de Campinas. Um esquema do equipamento encontra-se na Figura 1.1.

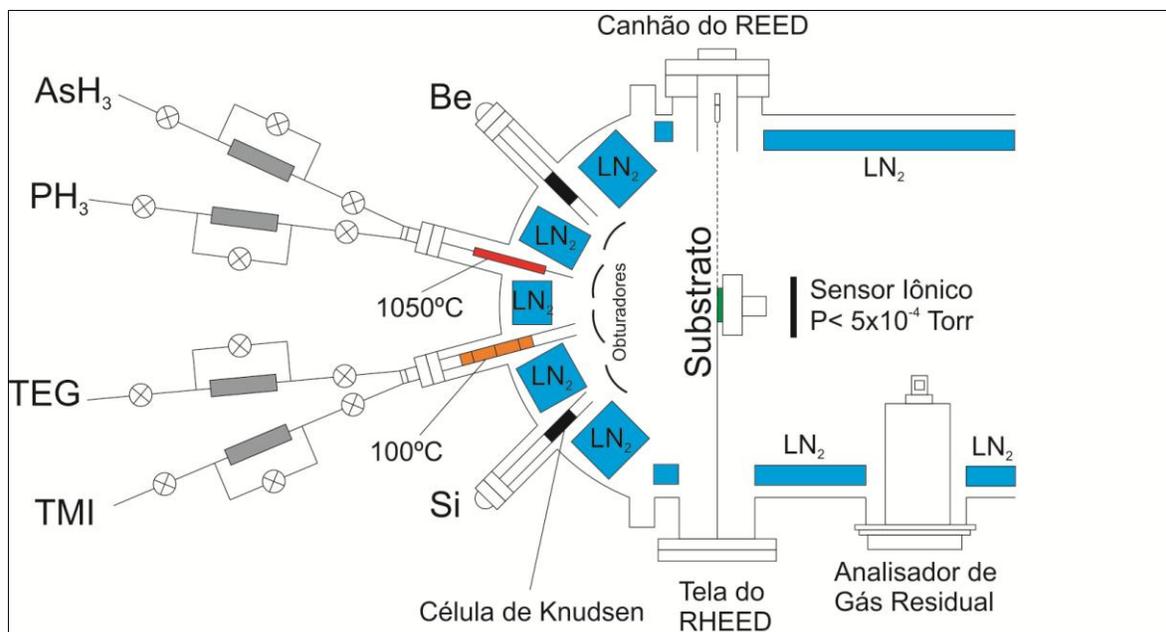


Figura 1.1 – Esquema do sistema CBE instalado no IFGW da Unicamp.

No sistema utilizado, os precursores do grupo V são arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3) enquanto que os precursores do grupo III são trimetil-índio (TMI) e trietil-gálio (TEG). Existe a possibilidade de usar silício e berílio como dopantes.

O controle do fluxo dos precursores do grupo V é feito da seguinte forma: um controlador de pressão mantém a linha a 1 atm e um controlador de fluxo de massa determina a quantidade de material a ser fornecida a câmara de crescimento. Especificamente, pode-se escolher entre 1 a 100% do fluxo máximo, 50 sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*), com precisão de $\pm 0,5$ sccm.

Para o grupo III, a pressão de vapor dos organometálicos (OM) é em geral muito baixa. Por este motivo, utilizamos hidrogênio como gás de arraste. Um controlador de pressão capacitivo (Baratron) determina a pressão da mistura ($\text{H}_2 + \text{OM}$). Em seguida um controlador de fluxo de massa determina a quantidade de material a ser fornecida a câmara de crescimento. Neste caso, assim como o controlador dos precursores do grupo V, escolhe-se entre 1 a 100% do fluxo máximo. Porém para o grupo III o fluxo máximo é de 20 sccm com precisão de $\pm 0,2$ sccm.

O controle do fluxo dos dopantes é feito através da temperatura da célula de efusão em que estão os elementos em fase sólida. Porém eles não foram utilizados neste trabalho.

A pressão registrada na câmara durante os crescimentos foi da ordem de 10^{-5} torr.

1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo o critério de Rayleigh, a menor distância que pode ser resolvida por um microscópio óptico é dada por[43],

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \text{sen}\beta} \quad \text{Equação 1.1}$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação, μ é o índice de refração do meio, β é o semi-ângulo de abertura das lentes de magnificação. Em geral, é possível aproximar $\mu \text{sen}\beta$ por 1, sendo portanto razoável aproximar a resolução de um microscópio óptico como a metade do comprimento de onda utilizado.

Na microscopia eletrônica, utiliza-se elétrons com energias variando entre algumas centenas de eV (microscopia eletrônica de varredura) até centenas de milhares de eV (microscopia eletrônica de transmissão) como radiação. Isto permite uma resolução muito maior, segundo o critério de Rayleigh. Dado o comprimento de onda de de Broglie[43]

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0}} \sqrt{E} \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde h é a constante de Planck, m_0 é a massa de repouso do elétron e E é a energia do elétron.

Portanto, é natural utilizar microscopia eletrônica de varredura, SEM (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*) e microscopia eletrônica de transmissão, TEM (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*) para estudar materiais nanoscópicos, como nanofios semicondutores.

Na SEM, um feixe de elétrons varre determinada área da amostra, e coleta informações ponto a ponto da mesma. Quando um elétron atinge a amostra, ele pode sofrer

dois tipos de interação: elástica, onde não há perda de energia e inelástica, com perda de energia. Podemos separar o resultado das interações em três principalmente: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e elétrons Auger[44].

São denominados elétrons retro-espalhados elétrons do feixe incidente que interagem com a amostra e conseguem escapar da mesma. Quanto maior o número atômico dos átomos da amostra, maior o número de elétrons retro-espalhados, sendo uma ótima ferramenta para contraste de massa. Os elétrons retro-espalhados têm uma grande penetração na amostra, que aumenta com a energia do feixe incidente, fornecendo informações do interior da amostra.[45]

Elétrons secundários são elétrons criados por interação inelástica com o feixe incidente e que conseguem escapar da amostra. Apesar da energia dos elétrons que sofrem espalhamento inelástico variar entre aproximadamente zero e a energia do feixe incidente, são considerados elétrons secundários apenas elétrons com energia inferior a 50 eV. Devido a sua baixa energia, os elétrons secundários que conseguem escapar da amostra são gerados próximos a superfície da mesma.

Elétrons Auger são elétrons excitados por fótons vindos de transições interatômicas de elétrons, tendo, portanto energia bem definida.

Para este trabalho foram utilizados os seguintes microscópios eletrônicos de varredura:

JEOL 6330F, com canhão de emissão por efeito de campo (FEG), em modo elétrons secundários

ZEISS Supra 55, com canhão tipo Schottky, com detector de elétrons secundários In Lens.

Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados neste trabalho estão localizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

1.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um TEM é constituído basicamente de um canhão de elétrons, lentes condensadoras, uma lente objetiva, lentes intermediárias, lentes projetoras e aberturas, com todos os

elementos organizados de forma a funcionar como um sistema de projeção. Um esquema de um TEM pode ser visto na Figura 1.2. Um feixe de elétrons com energia da ordem de centenas de KeV interage com os átomos da amostra. A partir do resultado desta interação, pode-se obter diversas informações, como por exemplo composição química, defeitos e estrutura cristalina.

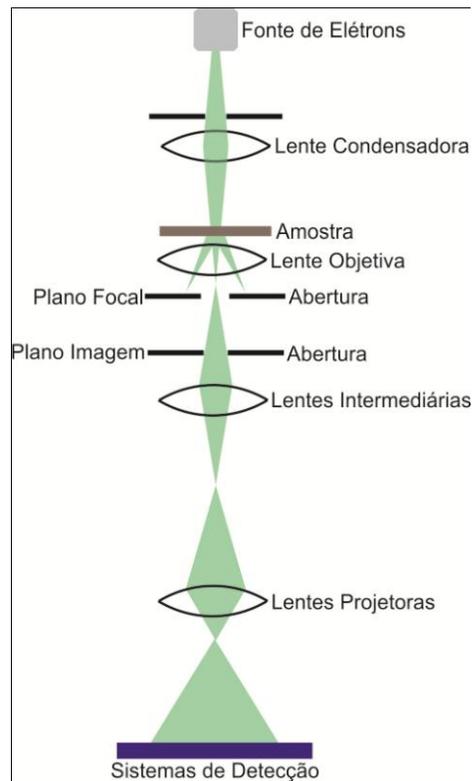


Figura 1.2. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão.

Uma das maneiras de observar a estrutura cristalina de uma amostra é utilizando o modo alta resolução (HR, do inglês *High Resolution*). De maneira simplificada, neste modo as imagens obtidas mostram a projeção de uma rede cristalina em uma determinada orientação. Existe uma mudança de fase nos elétrons que atravessam a amostra devido a sua interação com os átomos que compõem o material. A interferência causada pela mudança de fase pode produzir imagens que permitem distinguir as colunas atômicas, se a distância entre as colunas na orientação escolhida for maior que a resolução do TEM[43]. Um esquema da imagem obtida para uma amostra cristalina e uma amostra amorfa encontra-se Figura 1.3.

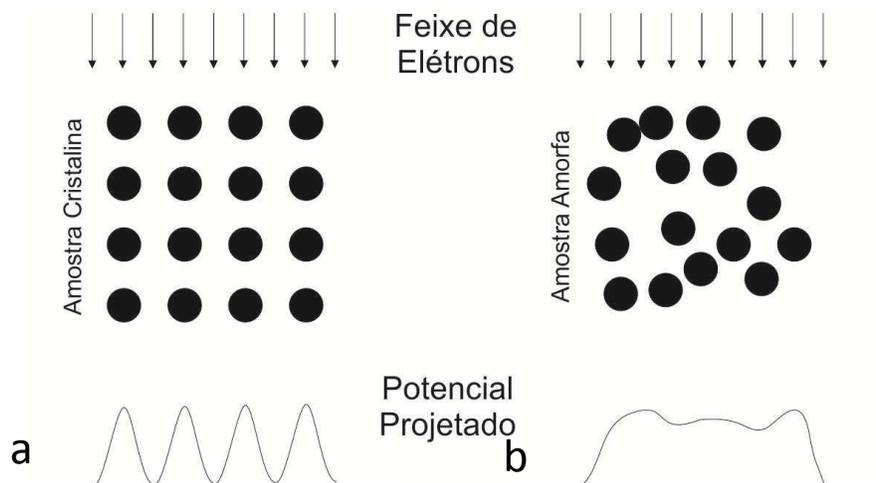


Figura 1.3. Esquema da imagem formada para (a) uma cristalina orientada e para (b) um sólido amorfo.

Pode-se optar por observar o plano focal ao invés do plano imagem. No plano focal, elétrons em condição de Bragg criam um padrão análogo ao observado em experimento de espalhamento de raios-x. Com o padrão de difração obtido pode-se em alguns casos identificar o tipo de empilhamento da amostra e verificar a presença de defeitos. A orientação da amostra para obter imagens de HR também é feita utilizando o padrão de difração.

Inserindo uma abertura de forma a selecionar um feixe difratado ou o feixe direto, pode-se obter informações sobre os planos responsáveis pelo ponto de difração escolhido. Desta forma obtém-se imagens de campo escuro (DF, do inglês *Dark Field*) ou campo claro (BF, do inglês *Bright Field*) respectivamente.[43]

Para este trabalho foram utilizados os seguintes microscópios eletrônicos de transmissão:

JEOL 3010 URP operado a 300 kV com canhão LaB6. Modo HR.

JEOL 2100 ARP operado a 200 kV com canhão LaB6. Modo HR.

JEOL 2100F URP operado a 200 kV com canhão de emissão por efeito de campo tipo Schottky. Modo BF.

Os microscópios eletrônicos de transmissão utilizados neste trabalho estão localizados no LNNano.

1.5 – Crescimento de NWs em CBE

Como pode ser visto detalhadamente no Capítulo 2, nanopartículas catalisadoras são utilizadas para o crescimento de nanofios no método VLS. Neste trabalho, utilizamos nanopartículas de ouro como catalisador.

Nanopartículas coloidais de ouro de quatro tamanhos diferentes foram adquiridas comercialmente (5 nm, 20 nm, 50 nm e 100 nm de diâmetro). Para a realização do crescimento, precisamos depositar essas NPs sobre um substrato previamente escolhido. Utilizamos como substrato, quadrados com 0,5 cm de lado de GaAs [100], devido a disponibilidade do material e parâmetro de rede muito semelhante ao dos nossos nanofios. Além disso, este substrato facilita a análise composicional dos nanofios de InP ainda ligados ao substrato.

A preparação das amostras é bem simples, e pode ser resumida da seguinte forma:

Primeiramente diminuimos a concentração de NPs, acrescentando duas partes de H₂O para cada parte de solução coloidal. Essa dissolução é realizada para que tenhamos uma distância razoável (entre 0,1 µm e 1 µm) entre cada NP depositada sobre o substrato. Em seguida, pequenas (~30 µl) gotas da solução preparada são colocadas sobre o substrato de GaAs. Aguardamos em torno de 12 minutos para que as NPs sejam depositadas sobre o substrato. Finalmente o substrato é lavado com água deionizada e secado com um fluxo de N₂.

Esses substratos são introduzidos na câmara de crescimento. Devido ao tamanho escolhido, é possível utilizar mais de uma amostra simultaneamente em cada crescimento. Em geral, nos valemos desta possibilidade para crescermos nanofios com NP de diferentes tamanhos sob as mesmas condições.

Em nossos crescimentos utilizamos temperaturas entre 390° e 420°C, fluxos de TMI entre 0,6 e 2,4 sccm, e fluxos de PH₃ entre 10 e 15 sccm. Maior detalhe dos parâmetros utilizados em cada crescimento pode ser encontrado no Apêndice A.

Na Figura 1.4 encontra-se uma imagem de um nanofio crescido em nosso sistema CBE. Notam-se pequenas estruturas no substrato. Este efeito é geralmente observado como deposição policristalina devido à presença da camada de óxido nativo na superfície do substrato (uma vez que este não é aquecido a temperaturas que permitam a dessorção

deste óxido). Porém notamos muitas vezes diferenças na densidade e tamanho destas estruturas quando comparamos a região de deposição da 'gota' que contém as NPs e o restante do substrato. Neste caso, acreditamos que a presença de ouro proveniente de nanopartículas que porventura coalesceram pode ter auxiliado na formação destas estruturas.

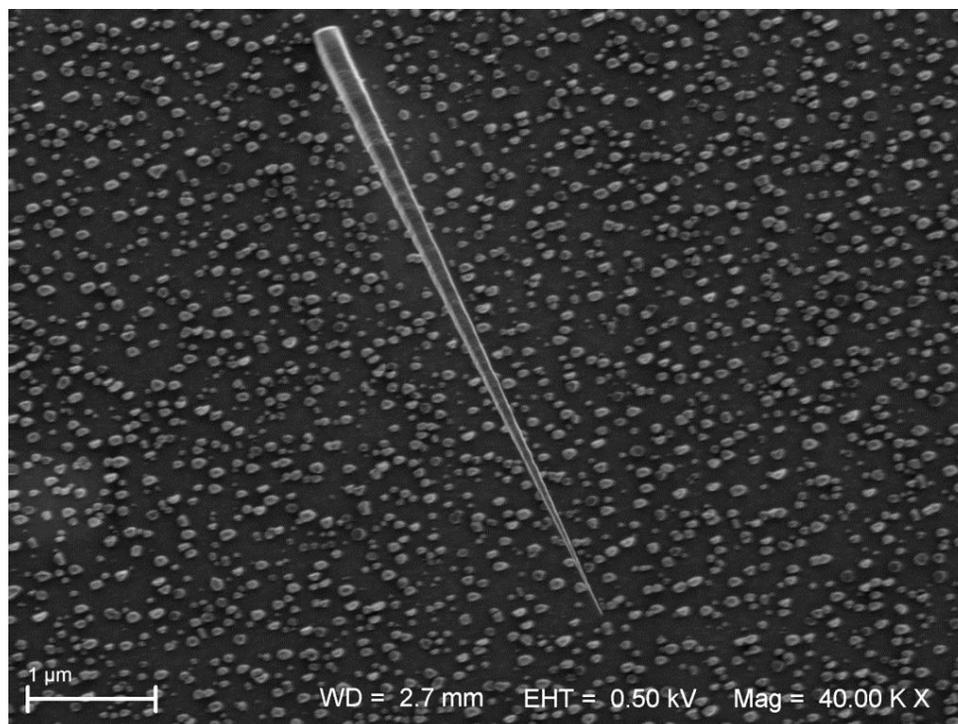


Figura 1.4. Imagem por SEM de um nanofio crescido em nosso sistema CBE.

1.6 – Preparação de amostras para medidas em SEM e TEM

Para as medidas de microscopia eletrônica de varredura, nenhum preparo especial foi realizado. Os substratos utilizados durante o crescimento, juntamente com os nanofios crescidos sobre eles são introduzidos no microscópio. Apenas toma-se o cuidado de colar a amostra no porta-amostra com uma fita condutora, para minimizar o acúmulo de cargas.

Já para a TEM, os nanofios devem ser transferidos para substratos específicos para este tipo de microscopia. Ainda assim, o procedimento é bastante simples.

Os substratos utilizados são compostos de um filme relativamente grosso de carbono com furos (*Holey carbon*) ou de uma rede de carbono (*Lacey carbon*). Esses substratos possuem resistência mecânica que permite a sustentação dos nanofios, e regiões sem carbono que facilitam a análise dos mesmos.

Para a transferência dos nanofios, o procedimento mais simples, e que foi utilizado neste trabalho, é o de abrasão mecânica. Ou seja, raspamos o substrato de carbono sobre a superfície de GaAs em que foi realizado o crescimento.

Capítulo 2

Crescimento de Nanofios Semicondutores

2.1 – Introdução

O crescimento de nanofios semicondutores pode ser obtido por diferentes técnicas como por exemplo: através de deposição eletroquímica do material do nanofio em um molde poroso[46–48], crescimento autocatalítico (vapor-sólido)[49–52], crescimento via discordância em parafuso[25,53–55] e crescimento vapor-líquido-sólido(VLS)[56,57]. Mais recentemente, foi observado também o crescimento VLS com discordância em parafuso[25].

Neste trabalho utilizamos nanofios crescidos pelo método vapor-líquido-sólido.

Este capítulo dedica-se a introdução da técnica VLS, bem como particularidades da mesma para nanofios dos grupos III-V. A compreensão das particularidades da técnica é fundamental para a discussão dos resultados deste trabalho.

2.2 - Crescimento de nanofios por Vapor-Líquido-Sólido

2.2.1 – Introdução

O crescimento Vapor-Líquido-Sólido foi proposto em 1964 por R. Wagner e W. Ellis[56]. Naquela época, diversos autores reportavam o crescimento de agulhas cristalinas (*whiskers*) com micrômetros de diâmetro[57–60]. Predominantemente, acreditava-se que o

crescimento era mediado por uma única discordância na agulha[58], de acordo com previsões teóricas discordâncias em parafuso poderiam gerar uma agulha[61].

No entanto, o crescimento por discordância não explicava os resultados obtidos por R. Wagner e W. Ellis, como por exemplo o fato do crescimento dos autores necessitar de impurezas e de vários crescimentos apresentarem uma forma circular metálica no topo das agulhas crescidas[56,59,62]. Deste modo, outro modelo fez-se então necessário.

A partir da observação de que as agulhas dos autores apresentavam uma liga ouro-silício em sua ponta, sendo ouro um contaminante do crescimento, o modelo VLS foi proposto. O processo VLS pode ser dividido em quatro etapas principais: formação de uma pequena gota líquida, formação de liga, nucleação e crescimento da agulha, ou mais recentemente, do nanofio.[63]

Em geral, uma pequena quantidade de um metal (por exemplo, ouro) que pode formar uma liga eutética com o material de interesse[5], é depositada sobre um substrato previamente escolhido. Em seguida, o substrato é exposto ao precursor em fase vapor do material semiconductor desejado e aquecido acima da temperatura eutética do sistema metal-semicondutor, possibilitando assim a formação da liga metal-semicondutor em fase líquida. O vapor do material semiconductor é continuamente fornecido ao sistema, criando uma supersaturação da liga metal-semicondutor e favorecendo então a formação de uma fase sólida de material semiconductor na interface com o substrato, abaixo da gota [64].

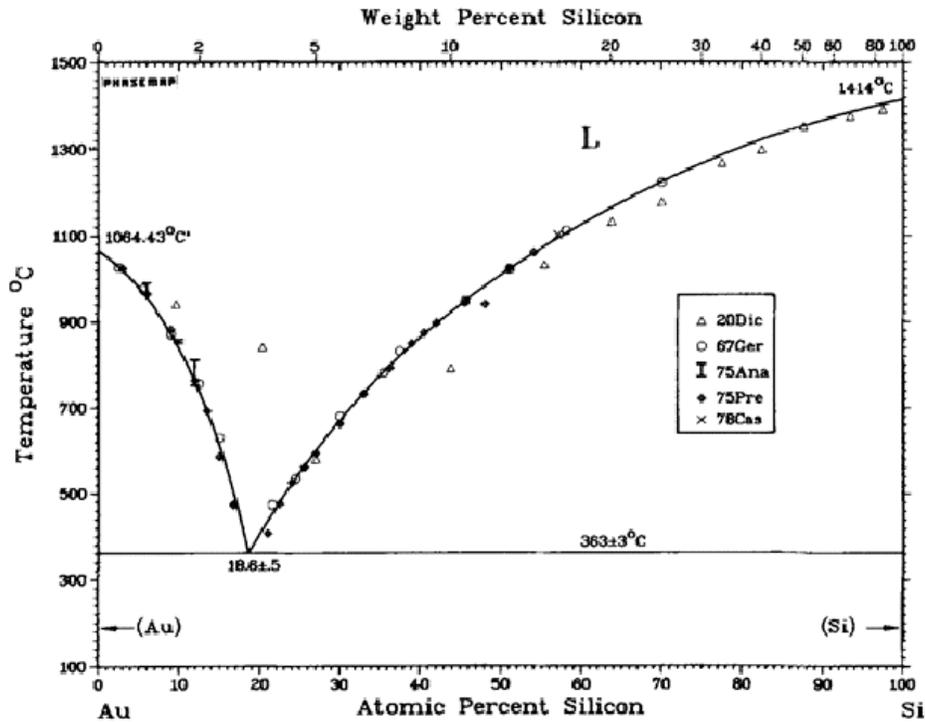


Figura 2.1. Diagrama de fase do ouro e silício[65].

Para alguns sistemas em que o diagrama de fase é relativamente simples, como por exemplo, Au-Si (Figura 2.1), é possível relacionar diretamente as transições de fase do sistema (formação da gota líquida, formação da fase sólida) com a saturação e temperatura do sistema. Já para os materiais utilizados neste trabalho valemo-nos do diagrama de fase entre ouro e índio. Porém tal diagrama é muito mais complexo (Figura 2.2), não permitindo uma associação direta entre as condições de crescimento e o diagrama de fase.

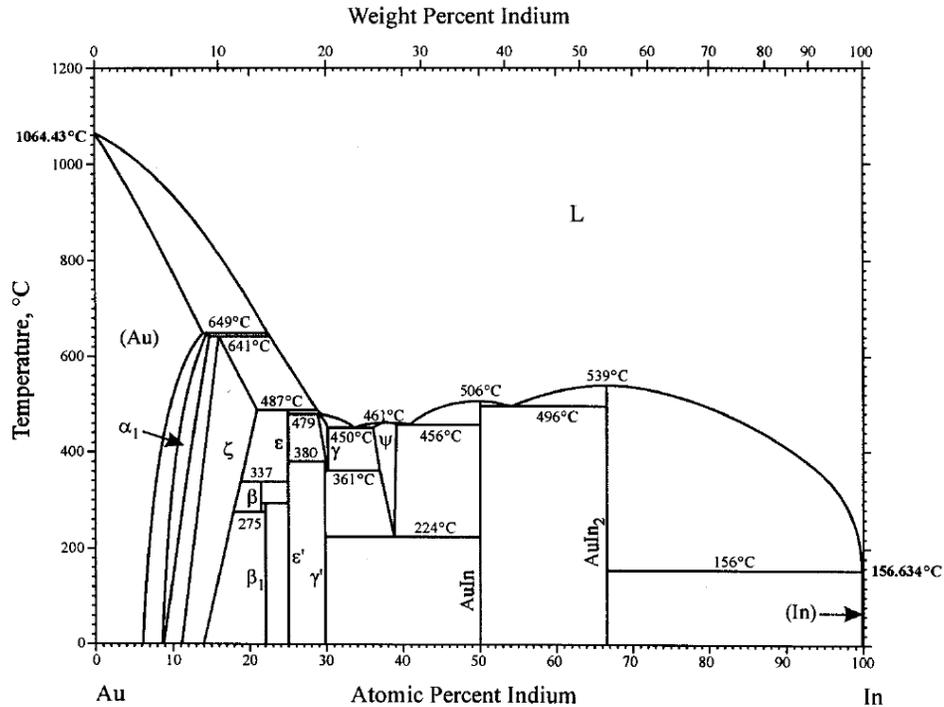


Figura 2.2. Diagrama de fase do ouro e índio.[66]

O processo de crescimento VLS está esquematizado na Figura 2.3.

A partir do modelo VLS, pouco foi desenvolvido em termos de agulhas cristalinas até os anos 90. As pesquisas neste período focavam-se na melhor compreensão do mecanismo de crescimento[67]. A partir do anos 90 o grupo de cientistas da empresa Hitachi iniciou o desenvolvimento de agulhas de materiais dos grupos III-V através da deposição de um filme de ouro (material catalisador) de poucas monocamadas de espessura. As dimensões dessas agulhas eram bastante reduzidas, da ordem de nanômetros[68,69], fato atribuído ao volume reduzido formado pelo catalisador[70]. Os autores chamaram as estruturas obtidas de nanoagulhas[70] e fios quânticos[71]; atualmente são conhecidas na literatura como nanofios.

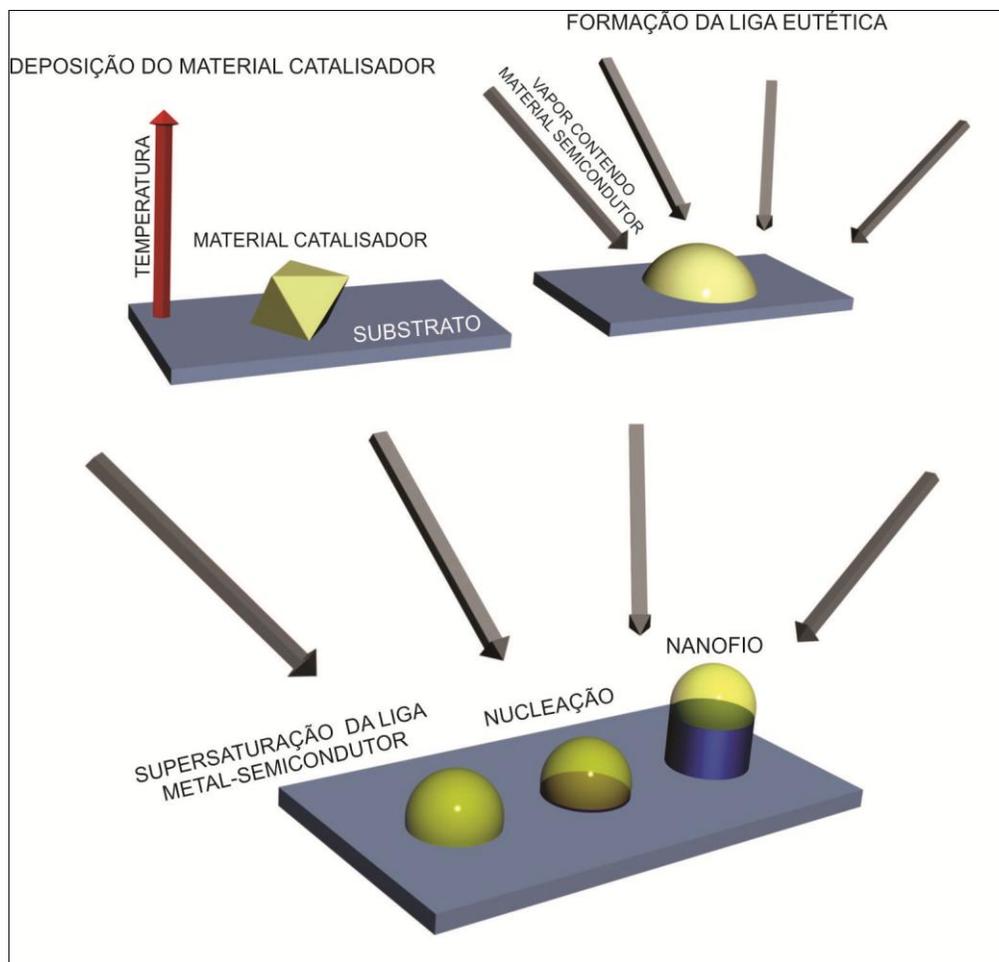


Figura 2.3. Esquema do processo de crescimento Vapor-Líquido-Sólido. Inicialmente deposita-se o material que servirá como catalisador do crescimento; em seguida há um aumento da temperatura para permitir a formação de uma liga eutética entre o catalisador e o semicondutor; subsequentemente, vapor contendo material semicondutor é introduzido na ambiente, o precursor forma uma liga com o catalisador; com a supersaturação do catalisador forma-se um núcleo entre o catalisador e a região sólida, formando uma monocamada; a partir da formação sequencial de monocamadas tem-se o nanofio.

A popularização dos nanofios teve início com a pesquisa realizada pelo grupo de Charles Lieber na universidade de Harvard[5,72], principalmente pelo grande potencial de aplicações demonstrado para nanofios semicondutores[7-9,73,74].

Com o método de crescimento VLS é possível crescer nanofios de diferentes materiais, alternando o semicondutor introduzido na forma de vapor no sistema. Dependendo de onde o material reativo tem preferência de ser incorporado, podemos ter tanto a variação do material ao longo do nanofio (preferência de ser incorporado na gota

catalisadora), quanto variação na direção radial do nanofio (preferência de ser incorporado na superfície do nanofio[75]).

O crescimento de nanofios por VLS é atualmente o mais utilizado pela comunidade científica[64]. Apesar de a descrição deste processo de crescimento ser relativamente simples, existem muitos detalhes do crescimento por VLS, principalmente em nanofios dos grupos III-V, que ainda não são completamente compreendidos.

Apresentamos a seguir uma breve descrição de alguns elementos do crescimento VLS, principalmente para nanofios dos grupos III-V, que não foram abordados no modelo proposto por R. Wagner e W. Ellis, e que serão importantes no desenvolvimento deste trabalho.

2.2.2 - Nucleação

Para o surgimento de uma nova fase em um material, é necessário que inicialmente um pequeno cluster estável nesta nova fase seja formado[76]. No nosso caso, por exemplo, uma porção do material semiconductor que está em liga com o catalisador forma um pequeno núcleo sólido na interface líquido-substrato, o qual se propaga até formar uma monocamada.

Existem sítios que podem favorecer a nucleação, como por exemplo, na interface entre fases diferentes. Caso a nucleação ocorra nesses sítios, a nucleação é chamada de heterogênea. Se a nucleação ocorrer espontaneamente em um sítio qualquer onde a nucleação não é favorecida, esta é chamada homogênea[76].

Para o crescimento de nanofios, ocorrem nucleações heterogêneas na interface sólido-líquido[77]. Porém, ainda se discute se estas nucleações ocorrem na linha de três fases (TPL, do inglês *triple phase line*), ou fora da TPL [78], como indicado na Figura 2.4.

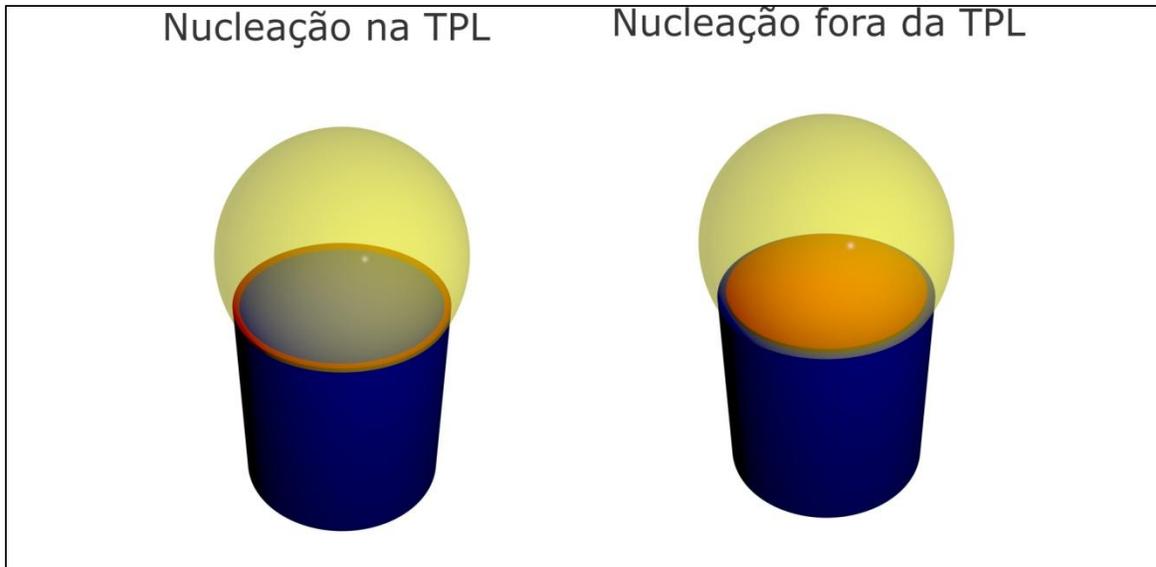


Figura 2.4. Regiões possíveis para a nucleação, na linha de três fases ou longe dela, na região central da interface Líquido-Sólido.

Através de considerações sobre as energias de superfície entre as diferentes interfaces para um nanofio com secção circular, F. Glas *et. al.*[78] concluíram que o critério para que a nucleação seja na TPL é:

$$\gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\text{sen}\theta < 0 \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde γ_{IV} é a energia por unidade de área da interface entre a lateral do núcleo e a fase vapor, γ_{IL} é a energia por unidade de área da interface entre a lateral do núcleo e o catalisador, γ_{LV} é a energia por unidade de área da interface entre o catalisador e a fase vapor, e θ é o ângulo de contato entre o catalisador e o nanofio, como esquematizado na Figura 2.5. Os autores ainda argumentam que para os ângulos de contatos dos nanofios *ex situ* medidos por eles, e energias de superfície consideradas, a inequação da Equação 2.1 é sempre satisfeita.

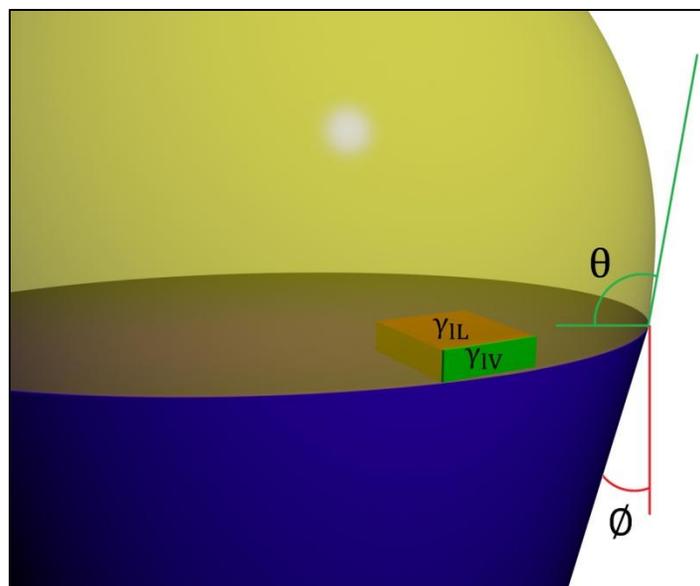


Figura 2.5. Esquema das energias superficiais para um núcleo formado na TPL. Onde γ_{IV} é a energia por unidade de área da interface entre a lateral do núcleo e a fase vapor, γ_{IL} é a energia por unidade de área da interface entre a lateral do núcleo e o catalisador, θ é o ângulo de contato entre o catalisador e o nanofio e ϕ é o ângulo entre o eixo de crescimento e a lateral do nanofio.

Os resultados obtidos por F. Glas *et. al.*[78] para a nucleação na TPL são bem aceitos pela comunidade científica[23], porém para ângulos de contato muito grandes ou energia de superfície do catalisador suficientemente pequena, nucleações na região central do nanofio passam a ser energeticamente possíveis, de acordo com a Equação 2.1.

2.2.3 - Rota de incorporação do grupo V no crescimento de nanofios dos grupos III-V

Uma das questões em aberto no crescimento de nanofios dos grupos III-V, é a rota de incorporação do elemento do grupo V no nanofio.

Medidas *ex-situ* por EDS mostram que, após o crescimento do nanofios, o elemento do grupo V não se encontra na nanopartícula[20,79], ao contrário do elemento do grupo III[79,80]. Isto sugere que o precursor do grupo III fornece material ao nanofio via catalisador, enquanto que o elemento do grupo V é incorporado ao crescimento na TPL. Porém, medidas por EDS de nanofios de InP e InAs mostraram que a porcentagem de índio

na nanopartícula catalisadora depende do grupo V utilizado[80]. Portanto, a solubilidade do grupo III é dependente da presença do elemento do grupo V, indicando que de alguma forma o precursor do grupo V interage com o catalisador.

L.H.G. Tizei *et. al.*[20] alternaram entre arsênico e fósforo o precursor do grupo V utilizado durante o crescimento e mostraram, através de medidas por EDS *ex-situ*, que mesmo após o crescimento de um segmento do nanofio em que apenas fósforo era fornecido ao nanofio como precursor do grupo V, arsênico ainda pode ser detectado próximo à nanopartícula catalisadora. Isso sugere que de alguma forma o arsênico havia sido incorporado ao catalisador e expulso do mesmo ao fim do crescimento. Os resultados de L.H.G. Tizei *et. al.* sugerem que pode existir incorporação do grupo V no crescimento tanto via nanopartícula quanto via TPL, ainda que em pequenas concentrações neste último caso.

Th. Chiramonte *et. al.*[14], estudaram a concentração de índio no catalisador, após o crescimento, e a velocidade de crescimento do nanofio em função da quantidade de índio fornecida ao sistema. Os autores observaram que a partir de uma certa quantidade de índio fornecida ao sistema, a concentração de índio na nanopartícula se mantém constante, porém a velocidade de crescimento aumenta. Com este resultado, os autores propõem que o elemento do grupo III também pode ser incorporado ao crescimento tanto via nanopartícula quanto via TPL.

2.2.4 - Instabilidade na TPL

A maior parte dos crescimentos de nanofios por VLS considera a nanopartícula exclusivamente em contato com o topo do nanofio; neste caso a TPL apresentaria simetria circular. Porém vários outros cenários foram sugeridos mais recentemente. Entre eles, é possível que a nanopartícula catalisadora apresente outras condições de estabilidade, por exemplo, "molhando" a parte lateral do nanofio[22,23]; a nucleação simultânea de várias monocamadas na TPL pode levar a uma interface rugosa [14]; e que pode ser deformada periodicamente em cada nucleação[24,38,39]. Nesta sessão discutiremos esses efeitos, que chamamos aqui de instabilidade na TPL.

Um núcleo formado pode variar de apenas dois átomos para sistemas com alta supersaturação, até muitas centenas de átomos para sistemas próximos ao equilíbrio[81]. Em nanofios, o sistema está muito fora do equilíbrio, não sendo impossível imaginar mais

de um núcleo sendo formado antes de cada monocamada ser formada[77]. Th. Chiaramonte *et. al.*[14] propõem que competição entre as rotas de incorporação de material no nanofio, como discutido na sessão 2.2.3, pode levar à formação de rugosidade na TPL, provavelmente devido a nucleação simultânea de mais de uma monocamada ou formação incompleta das mesmas.

Recentemente, medidas durante o crescimento, mostraram que existe uma oscilação da TPL durante cada nucleação[24,38,39]. Após a formação de uma monocamada, uma região ao longo da TPL dissolve-se na nanopartícula catalisadora, tendendo a manter a supersaturação na mesma. Conforme mais material é incorporado, a região dissolvida é preenchida até formar uma superfície plana na interface sólido-líquido, e inicia-se então o processo de nucleação e formação de monocamada, como indicado no esquema da Figura 2.6.

Este processo oscilatório, que agora pode ser visto com mais detalhe, era entendido anteriormente como um tempo de incubação entre as nucleações responsáveis pela formação de cada monocamada[82].



Figura 2.6. Quando ocorre uma nucleação, a região ao redor da TPL é dissolvida. Em seguida, conforme a supersaturação da nanopartícula aumenta, a região é novamente preenchida. Quando a supersaturação atinge um valor limite, acontece a nucleação e formação de uma nova monocamada.

V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83] estudaram a estabilidade da NP sobre o topo no nanofio, obtendo a seguinte inequação:

$$\gamma_{IV}\cos\theta - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\sin\theta < 0 \quad \text{Equação 2.2}$$

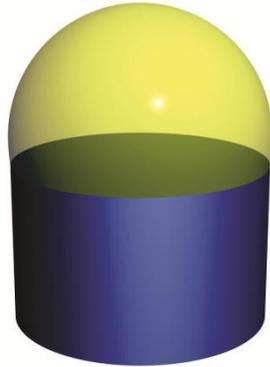
Onde θ é o ângulo entre o eixo de crescimento e a lateral do nanofio, como esquematizado na Figura 2.5. Observe que quando $\theta = 0$, como ocorre em um crescimento regular, a Equação 2.2 é idêntica a Equação 2.1[21]. F. Glas *et. al.*[78] utilizam as energias de superfície para um núcleo, porém essas energias de superfície têm valores idênticos para as interfaces macroscópicas, como as utilizadas por V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83]. Esta semelhança será estudada no Capítulo 3.

Supondo que a Equação 2.2 não seja satisfeita, existirá uma força resultante na TPL em direção à base do nanofio. Esta força desestabiliza a NP sobre o topo do nanofio. Como resultado, a NP começa a "molhar" a lateral do nanofio.

V. Dubrovskii *et. al.*[22], considerando que a NP mantém seu volume constante, calcularam que existe uma posição estável para ela ao redor do nanofio. Esta posição pode ser alcançada durante o crescimento nos casos em que a Equação 2.2 não é satisfeita. O crescimento nesta posição foi chamada pelos autores de "novo VLS", em contraste com o "VLS tradicional". A posição de equilíbrio para o "novo VLS" seria alcançada após a nanopartícula catalisadora "molhar" a lateral do nanofio até o topo no nanofio encontrar novamente a nanopartícula, como mostra a Figura 2.7.

O modelo criado por V. Dubrovskii *et. al.*[22], não inclui possíveis variações no diâmetro do nanofio. Entretanto, é possível notar um pequeno aumento do diâmetro nas imagens apresentadas naquele trabalho. Como veremos no Capítulo 3, quando a NP engloba o NW, a incorporação de material na lateral do NW é favorecida, aumentando o diâmetro do nanofio; este fato é extremamente importante nas condições de crescimento utilizadas por nós.

VLS TRADICIONAL



NOVO VLS

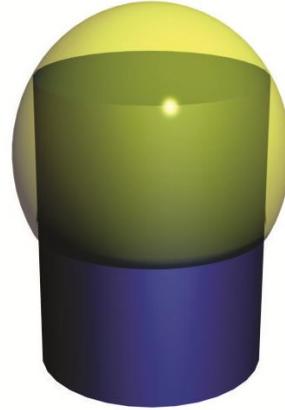


Figura 2.7. Ilustração do crescimento “VLS tradicional” e “novo VLS” como proposto por V. Dubrovskii *et. al.*[22].

Os autores argumentam terem demonstrado o crescimento de nanofios pelo novo VLS através de medidas da forma das nanopartículas catalisadoras após o crescimento. A possibilidade de um crescimento em que a nanopartícula não está integralmente sobre o nanofio, mesmo desconsiderando a posição final de equilíbrio calculada por V. Dubrovskii *et. al.*[22], já está sendo considerada para cálculos teóricos envolvendo o crescimento VLS[23].

Uma análise mais aprofundada do “novo VLS”, já no contexto dos resultados deste trabalho, será feita no terceiro capítulo.

2.2.5 - Politipismo em nanofios

Para ser possível a aplicação de nanofios em dispositivos, é necessário um controle muito grande da sua estrutura cristalina. Já foi demonstrado, por exemplo, que *twins* podem diminuir drasticamente a fotoluminescência de um nanofio[26], enquanto que a densidade de segmentos wurtzita e blenda de zinco podem mudar seu pico de fotoluminescência[27].

Nanofios em geral apresentam poucas falhas de empilhamentos. Este não é necessariamente o caso dos nanofios de materiais III-V, como os utilizados neste trabalho, que sob algumas condições podem apresentar número significativo de falhas de

empilhamento[12]. Por esta razão, o controle do politipismo nesse tipo de nanofios tem sido estudado por diversos grupos[12–16].

2.2.5.1 - Estrutura blenda de zinco

A estrutura blenda de zinco, assim como a estrutura tipo diamante, é composta de duas células cúbicas de face centrada separadas por um quarto do parâmetro de rede. Porém para a blenda de zinco, cada uma dessas células é composta por um elemento diferente[84].

As posições de cada átomo na célula para um material composto dos grupos III-V são[85]:

Grupo V: $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Grupo III: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

A estrutura blenda de zinco, quando observada pela direção [111], pode ser entendida como o empilhamento de sucessivas camadas. Para este caso, existem 3 possibilidades possíveis de posição para o empilhamento de uma camada atômica[86], as quais chamaremos de A, B e C, como mostra a Figura 2.8.

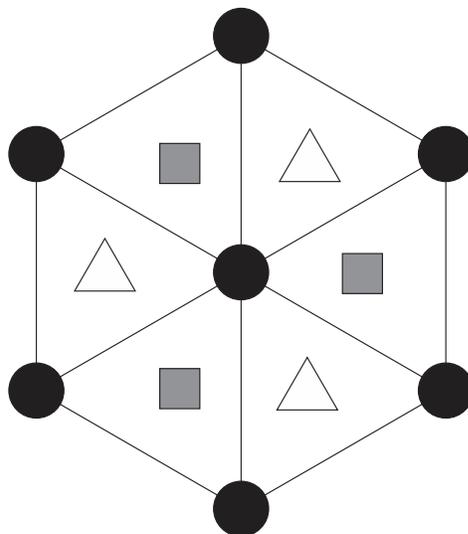


Figura 2.8. Esquema do empilhamento de uma estrutura blenda de zinco visto pela direção [111]. Os círculos representam a posição A, os quadrados a posição B, e os triângulos a posição C.

Em uma estrutura blenda de zinco, o empilhamento na direção [111] deve ser escrito portanto da forma ...ABCABCABCABC...

2.2.5.2 - Estrutura wurtzita

A estrutura tipo wurtzita, embora semelhante a estrutura blenda de zinco, tem simetria hexagonal. Na wurtzita, cada célula é composta de quatro átomos nas seguintes posições[85]:

Grupo V: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$

Grupo III: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{8})$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$

A estrutura wurtzita, vista na direção [0001], é similar a estrutura blenda de zinco. Porém para a wurtzita o empilhamento atômico das camadas é feito alternando apenas duas posições (Figura 2.9), diferentemente da blenda de zinco com três posições[87]. O empilhamento da estrutura wurtzita na direção [0001] pode ser escrito como ...ABABAB...

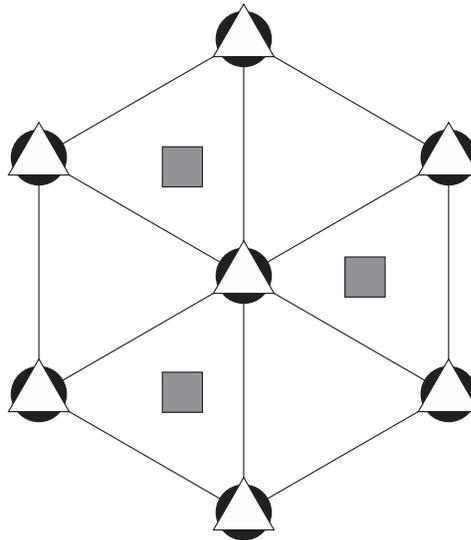


Figura 2.9. Esquema do empilhamento de uma estrutura wurtzita visto na direção [0001]. Os círculos representam a posição A, os quadrados a posição B. Dessa vez, a posição C representada pelos triângulos coincide com a posição A.

2.2.5.3 - Falhas de empilhamento e twins

Uma falha de empilhamento é caracterizada pela falta de um ou mais planos ou pela introdução de um plano no empilhamento normal do cristal[86], por exemplo, para a blenda de zinco uma falha de empilhamento poderia ser da forma: ...ABCAB_ABCABC...

Ainda no empilhamento tipo blenda de zinco, caso exista uma rotação de 180° no mesmo, obtêm-se uma estrutura espelhada, que é chamada de *twin*. O diagrama deste tipo de defeito pode ser escrito da seguinte forma: ...ABCABCBCBACBA..., onde o B em destaque mostra o plano do *twin*.

Pode-se notar que a introdução de um *twin* na estrutura blenda de zinco cria um segmento com empilhamento tipo wurtzita, ...ABCABCBCBACBA... [18].

Esta semelhança entre as estruturas blenda de zinco e wurtzita faz com que a diferença de energia entre as estruturas seja muito baixa, da ordem de 12 meV por átomo para o bulk de GaAs por exemplo[87] e 3,4 meV por par atômico para nanofios de InP com diâmetro maior que 20 nm[16]. Para a forma *bulk*, essa diferença de energia é suficiente para que a estrutura blenda de zinco seja majoritariamente observada [87]. Porém em nanofios, outros elementos importantes como a diferença de energia superficial entre as fases na TPL [78], pode ser responsável pela formação de estruturas tipo wurtzita.

2.2.5.4 - Politipismo em nanofios

Apesar do entendimento e controle do politipismo de nanofios ainda não estar completamente elucidado, existem algumas teorias e resultados experimentais que ajudam a compreender o mecanismo pelo qual o politipismo ocorre. Nesta sessão faremos um resumo de algumas teorias e resultados obtidos para nanofios dos grupos III-V.

Th. Chiaramonte *et. al.*[14] propõe que a rugosidade na TPL, causada pela competição entre as rotas de incorporação de material para crescimento do nanofio, torne energeticamente favorável a formação de falhas de empilhamento. Os autores argumentam que a probabilidade de troca de fase será maior, pois o sistema tenta minimizar o número de planos na TPL que causam a rugosidade, já que a rugosidade aumenta o número de ligações incompletas e em consequência a energia livre superficial. A troca de fase permite

ao sistema alterar o ângulo de contato localmente (devido à mudança na inclinação da faceta lateral) no sentido de retornar a uma situação energeticamente mais favorável.

Diversos parâmetros de crescimento já foram utilizados para tentar controlar o tipo de empilhamento dos nanofios. Foi demonstrado, por exemplo, que a temperatura em que os fios são crescidos bem como seu diâmetro tem um papel muito importante neste processo [12]. Outro fator também importante é a razão entre os precursores do grupo III e do grupo V fornecidos ao sistema[88].

F. Glas *et. al.*[78] discutem qual forma de empilhamento é energeticamente favorável em função da posição onde ocorre a nucleação. Eles concluem que para nucleações na região central do nanofio (longe da TPL) o empilhamento blenda de zinco é favorecido, pois a energia de interface entre a camada a ser formada e a anterior é menor que a necessária para a formação de uma camada wurtzita. Já para nucleação na TPL, os autores concluem que a formação de uma ou outra fase é determinada pela diferença entre o potencial químico entre a fase sólida e líquida do nanofio, e pelas energias de superfície do nanofio. Neste caso, para os materiais III-V, a fase wurtzita seria favorecida.

Por outro lado, J. Wallentin *et. al.*[19] realizaram crescimento de nanofios de fosfeto de índio com a introdução do dopante dietilzinco (DEZn). Os autores perceberam um aumento no ângulo de contato da nanopartícula catalisadora com o aumento do fluxo de dopante fornecido durante o crescimento. Esse aumento no ângulo de contato foi atribuído a uma mudança das energias de superfície do nanofio. O resultado foi o aumento de segmentos com empilhamento tipo blenda de zinco.

A semelhança entre as Equações 2.1 e 2.2, foi usada para explicar a obtenção de nanofios majoritariamente blenda de zinco por V. Dubrovskii *et. al.*[22]. Os autores argumentam que, como a inequação de V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83] não foi satisfeita, a inequação proposta por F. Glas *et. al.*[78] também não é satisfeita. Portanto a nucleação não seria na TPL, levando a formação de estrutura tipo blenda de zinco.

Capítulo 3

Resultados

3.1 – Introdução

Dando continuidade ao estudo sobre falhas de empilhamento e deformações na linha de três fases iniciado por Th. Chiaramonte *et. al.* [14], tentamos reproduzir os nanofios obtidos pelos autores, e avançar no estudo, mudando as condições de crescimento. Tanto os fios utilizados por Th. Chiaramonte *et. al.* e os utilizados neste trabalho foram crescidos utilizando a técnica CBE descrita no Capítulo 1.

Th. Chiaramonte *et. al.*, observaram a relação entre o número de falhas de empilhamento presente em um nanofio em função do fluxo de TMI fornecido ao sistema durante o crescimento do mesmo. Os autores registraram que, com o acréscimo do fluxo de TMI, existe um aumento do número de falhas de empilhamento presentes no nanofio (Figura 3.1). Eles perceberam que em regiões com um grande número de falhas de empilhamento, ocorre na maioria das vezes um aumento no diâmetro em vários pontos ao longo do nanofio (Figura 3.1). Este efeito, apesar de identificado, não foi explorado a fundo pelos autores.

Outro aspecto do crescimento de nanofios de InP explorado por aquele trabalho foi a rota de incorporação de índio ao crescimento. Os autores discutem de que forma a competição entre as rotas de incorporação de índio, via nanopartícula e via lateral do nanofio, pode influenciar na formação de falhas de empilhamento.

É natural, portanto, realizar crescimento de nanofios com fluxos de TMI em valores não utilizados pelos autores para estender este estudo, verificando também a estrutura cristalina dos nanofios obtidos. Com isso poderíamos compreender melhor a formação de

falhas de empilhamento por competição entre as rotas de incorporação de índio no crescimento e efeitos relacionados, como o aumento de diâmetro observado por Th. Chiamonte *et. al.*.

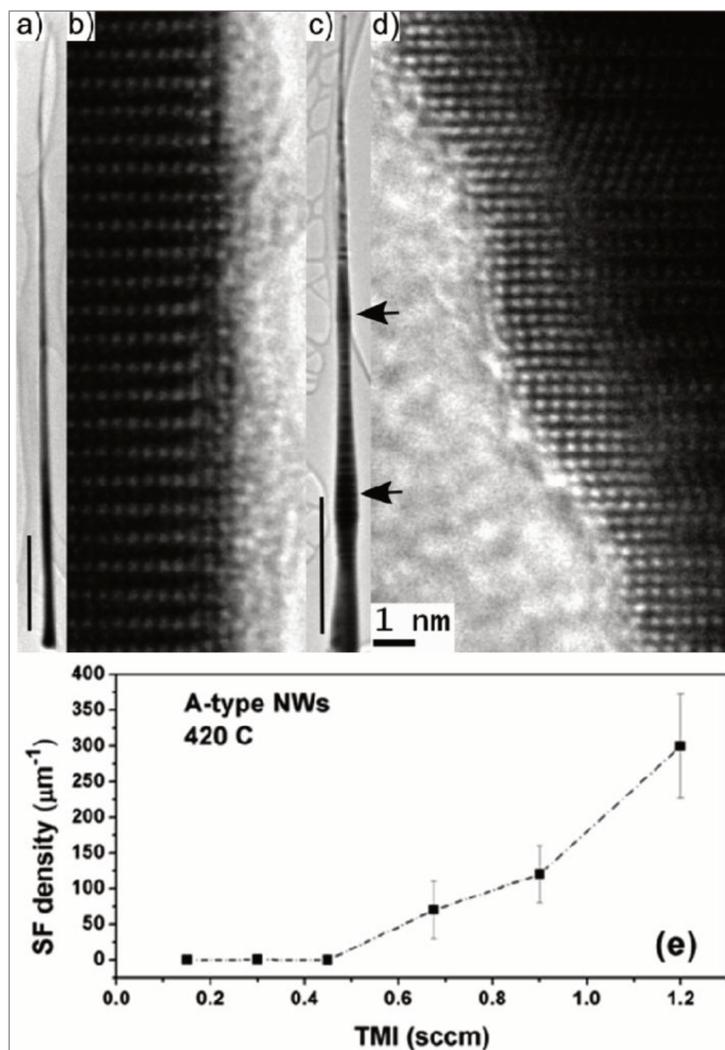


Figura 3.1. (a,c) Imagens por TEM de nanofios de InP crescidos sob fluxo de 15 sccm de PH_3 em 420 °C, utilizando NP de 25nm de diâmetro e fluxo de TMI de 0.15 e 1.2 sccm respectivamente. (b, d) Imagens por TEM em alta resolução para os nanofios (a) e (c) respectivamente. (e) Densidade média de falhas de empilhamento em função do fluxo de TMI utilizado. As barras de escala representam 1 μm . Figura extraída de [14].

Durante este trabalho foram crescidas 20 amostras de nanofios de fosfeto de índio (InP) em diversas condições de fluxo de TMI, temperatura e fluxo PH_3 , sempre utilizando ouro como material da nanopartícula catalisadora. Apresentaremos neste capítulo os

principais resultados obtidos com essas amostras, e proporemos um modelo que explica os resultados obtidos.

No Apêndice A encontra-se a descrição completa dos parâmetros das amostras analisadas neste trabalho.

3.2 - Crescimento de nanofios sob alto fluxo de TMI

Neste trabalho, exploramos o crescimento de nanofios sob alto fluxo de TMI. Chamamos de alto fluxo de TMI valores maiores que o necessário para o aparecimento sistemático de falhas de empilhamento em nanofios de InP, mais especificamente 0,45 sccm de TMI nas condições de crescimento reportadas por Th. Chiamonte *et. al.* [14].

As imagens SEM são uma importante ferramenta para este trabalho, pois através delas é possível observar uma grande quantidade de nanofios em um curto espaço de tempo. Apesar de não fornecer informação direta sobre o arranjo atômico, é possível observar a forma geral dos nanofios das amostras através da SEM.

Com isso, verificamos que nossos nanofios possuem diâmetro da base maior que o diâmetro na ponta. Em geral, nanofios apresentam variação de diâmetro associada ao crescimento radial, ou seja, incorporação de material diretamente na superfície do nanofio através do crescimento VS (Vapor-Sólido). Porém a superfície do nanofio se comporta como um novo substrato, no qual as regiões expostas por mais tempo têm um crescimento maior que as regiões expostas por menos tempo. Além disso, existe transferência de material da superfície do substrato onde foram depositadas as NPs para a base do nanofio. Ambos os processos contribuem para o nanofio uma estrutura cônica, como no esquema da Figura 3.2.

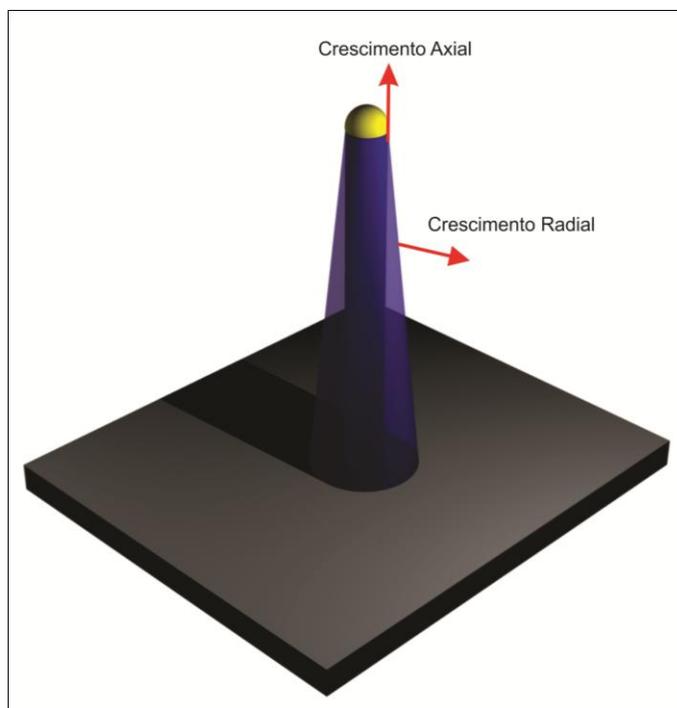


Figura 3.2. Esquema do crescimento radial presente na maioria dos nanofios

Para nanofios crescidos com partículas maiores que 5 nm, verificamos uma maior inhomogeneidade de formas – dentro de uma mesma amostra - em relação aos nanofios crescidos com NP de 5 nm. Neste último caso, muitos nanofios se parecem entre si.

Para as amostras crescidas com as maiores nanopartículas, 50 nm ou 100 nm, o número de fios encontrados na amostra com NP com o tamanho esperado é muito pequeno, isto é, o diâmetro da nanopartícula medido na ponta do nanofio é muitas vezes muito menor que o nominal das NPs utilizadas. Como por exemplo, na Figura 3.3, vemos dois nanofios, o de maior comprimento possui NP menor que 20 nm de diâmetro. No entanto, na Figura 3.3 a amostra medida por SEM é a A1 com nanopartículas de 100 nm. Portanto deveríamos esperar encontrar nanofios com nanopartícula com diâmetro maior que 100 nm, como o segundo nanofio na figura (com menor comprimento).

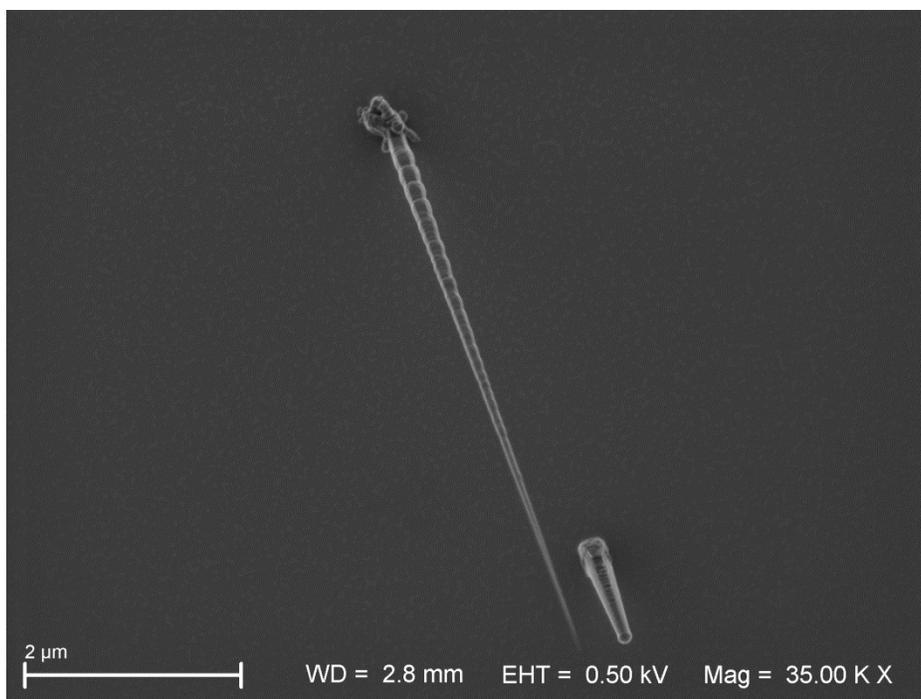


Figura 3.3. Imagem por SEM da amostra A1 com nanopartículas catalisadoras de 100 nm de diâmetro nominal.

A dispersão de formas para os nanofios crescidos com nanopartículas de 20 nm ainda é maior que para os crescidos com nanopartícula de 5 nm, porém apresentam estatística suficientemente alta para uma análise do crescimento; ambos os casos serão analisados neste trabalho. Já os nanofios crescidos com NP de 50 nm e 100 nm não serão utilizados. As razões pelas quais a dispersão de formas é maior para maiores nanopartículas serão discutidas na sessão 3.5.

Uma característica que foi observada por SEM em grande parte dos nanofios crescidos a alto fluxo de TMI, com nanopartículas catalisadoras de 5 nm de diâmetro, foi uma variação do diâmetro bastante peculiar ao longo do seu comprimento, como pode ser visto na Figura 3.4. Pequenas variações de diâmetro dos nanofios foram observadas por alguns autores[89,90] porém sempre associadas a variações nas condições (como temperatura e fluxo de material) durante o crescimento do nanofio. No nosso caso, as oscilações de diâmetro dos nanofios ocorreram sem nenhuma mudança das condições de crescimento.

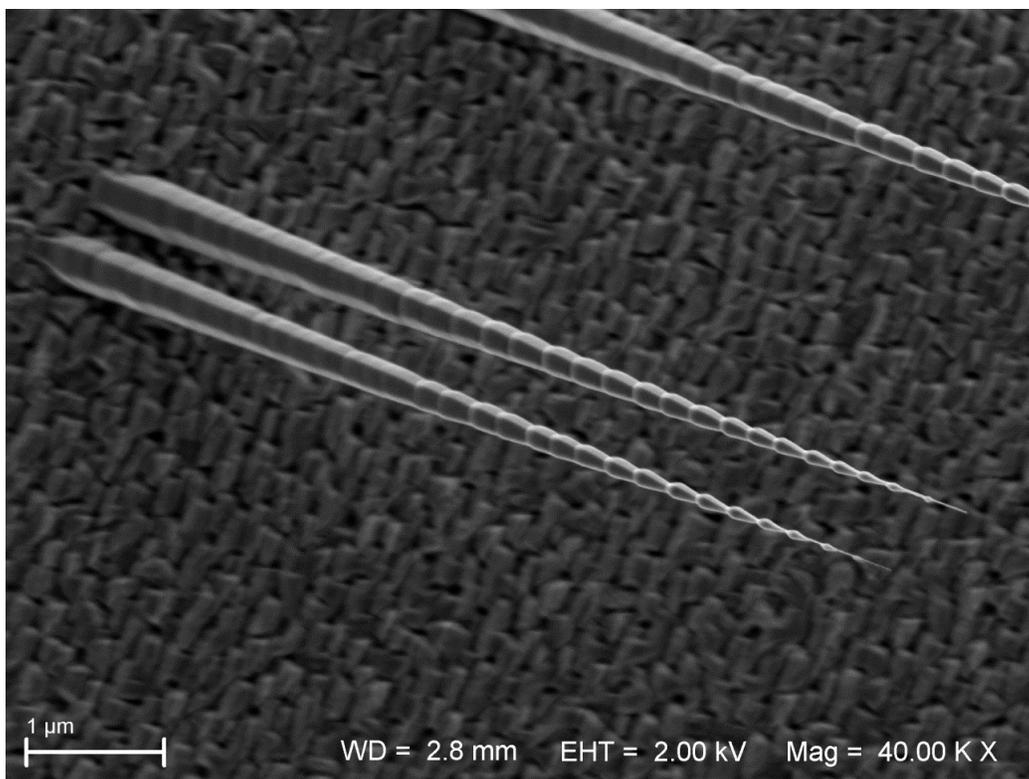


Figura 3.4. Imagem por SEM da amostra B4 com nanopartículas catalisadoras de 5 nm de diâmetro.

Observamos que o comportamento apresentado em nossos nanofios não concorda com o modelo da Figura 3.2, portanto uma investigação mais aprofundada sobre o fenômeno se torna relevante.

3.3 - Distância entre as variações de diâmetro

De forma qualitativa, observamos que os aumentos de diâmetro são periódicos entre si, podendo ser considerados como oscilações, como observado na Figura 3.4. Sete amostras foram crescidas de forma a verificar a distância entre as oscilações em função do fluxo de TMI fornecido durante o crescimento. As amostras B1, B2, B3 e B4 foram crescidas a 390 °C variando o fluxo de TMI entre cada amostra; já as amostras B5, B6 e B7 foram crescidas a 420 °C variando o fluxo de TMI entre cada amostra. O fluxo de PH_3 utilizado foi o mesmo para essas amostras, 10 sccm. Para a realização destas medidas, verificamos os

nanofios crescidos com nanopartículas catalisadoras de 5 nm de diâmetro e 20 nm de diâmetro.

Os resultados encontrados para as sete amostras são exibidos na Figura 3.5.

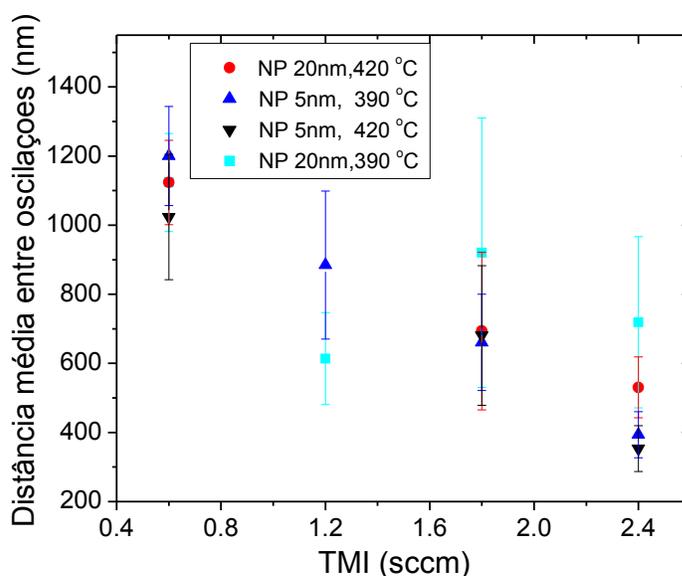


Figura 3.5. Distância média entre as oscilações em função do fluxo de TMI utilizado no crescimento. Para cada ponto foram coletados dados de aproximadamente 35 oscilações em 6 nanofios diferentes. A barra de erro corresponde ao desvio padrão dessas medidas.

Observamos da Figura 3.5 que a distância média entre as oscilações cresce com o inverso do fluxo de TMI utilizado durante o crescimento para os nanofios utilizando partículas de 5 nm de diâmetro e para o nanofio utilizando nanopartícula de 20 nm de diâmetro e crescido a 420 °C. Os resultados obtidos para os nanofios utilizando as NP de 20 nm de diâmetro e crescidos a 390 °C serão discutidos sessão 3.5.

Vale ressaltar que não são todos os nanofios de uma mesma amostra que apresentam estas oscilações. A base da maioria dos nanofios apresenta o formato esquematizado na Figura 3.2, como pode ser observado na Figura 3.4. Como os crescimentos foram realizados por um tempo relativamente grande, isto provavelmente possibilitou a 'suavização' das oscilações de diâmetro através do crescimento epitaxial vapor-sólido na superfície lateral do nanofio. Nessas regiões, existe um número maior de degraus que nas regiões sem oscilação de diâmetro; portanto, a deposição de átomos

nestas regiões é favorecida. Na faixa de temperaturas usadas no crescimento de nanofios, a energia superficial tende a ser minimizada. Isto ocorre de forma a minimizar o número de ligações incompletas, conseqüentemente diminuindo o número de degraus e possível formação de facetas energeticamente favoráveis[42]. Vale lembrar que o processo de formação de facetas depende de diversos fatores, como o comprimento de difusão dos átomos e a energia de cada faceta ou plano singular [91,92].

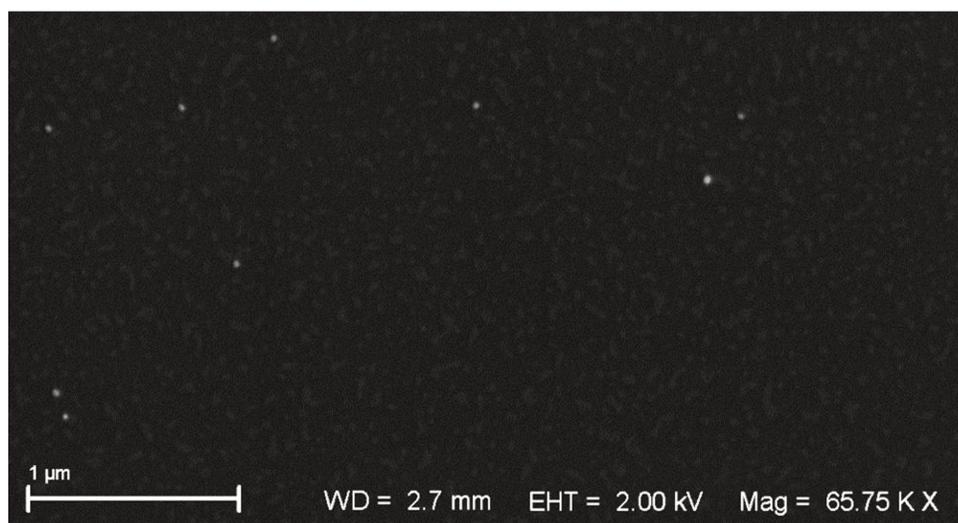


Figura 3.6. Imagem por SEM de nanofios crescidos com nanopartícula de 5 nm na amostra C1.

Para verificar se nossa suposição é correta, realizamos crescimentos durante um tempo menor, no caso das amostras C1, C2, C3 e C4. Na amostra C1 o crescimento foi realizado durante 3 minutos com 0,6 sccm de fluxo de TMI, enquanto para a amostra C2, utilizamos fluxo de TMI de 2,4 sccm e o crescimento foi realizado durante 2 minutos. Nas amostras C3 e C4, alteramos o fluxo de TMI a cada dois minutos durante o crescimento. Na C3 inicialmente utilizamos um fluxo de 0,6 sccm e em seguida 2,4 sccm, na C4 repetimos o procedimento utilizado para a amostra C3, porém adicionamos um novo passo na sequência, ao final 2 minutos de crescimento, utilizando fluxo de 0,6 sccm de TMI.

Para a amostra C1, verificamos que praticamente não existem nanofios na amostra, como mostra a Figura 3.6. Atribuímos este resultado ao tempo de crescimento, que não foi suficiente para que a nanopartícula de ouro obtivesse a supersaturação necessária para o

início do crescimento do nanofio. Observamos que a amostra B1, crescida nas mesmas condições apenas com tempo de crescimento maior (15 minutos), apresenta nanofios.

Para as amostras C2 e C3, basicamente observamos o crescimento de um segmento obtido com fluxo de TMI de 2,4 sccm. O crescimento obtido com a amostra C4, pode ser resumido com a Figura 3.7.



Figura 3.7. Imagem por SEM de um nanofio da amostra C4.

Da Figura 3.7 vemos uma região mais grossa mais próxima a base do nanofio, e uma região mais fina seguida de uma oscilação. Correlacionando a seqüência de procedimentos utilizados durante o crescimento com o resultado obtido, atribuímos a região mais grossa ao nanofio sendo crescido sob um fluxo de 2,4 sccm de TMI e a região mais fina a um fluxo de 0,6 sccm de TMI. Os resultados, tanto da amostra C4, quanto das amostras C3 e C2, nos mostram que perto da base o fluxo mais alto de TMI faz com que o nanofio não apresente uma forma muito bem definida, já para fluxos mais baixos, o nanofio aparenta ter diâmetro constante nas regiões entre as oscilações.

Observamos também que, para nanofios crescidos com fluxos de 2,4 sccm de TMI, a base, a partir de uma forma não definida, forma facetas bem definidas com o tempo, um resultado que é reforçado pelos dados obtidos no crescimento A2. Neste crescimento, vemos que nanofios muito próximos entre si apresentam oscilações em regiões mais próximas ao substrato (Figura 3.8 A); já nanofios mais isolados apresentam facetas bem definidas mais próximas à ponta do nanofio (Figura 3.8 B);. Os nanofios isolados, não enfrentam “competição” de material com outros nanofios, portanto têm um maior crescimento radial.

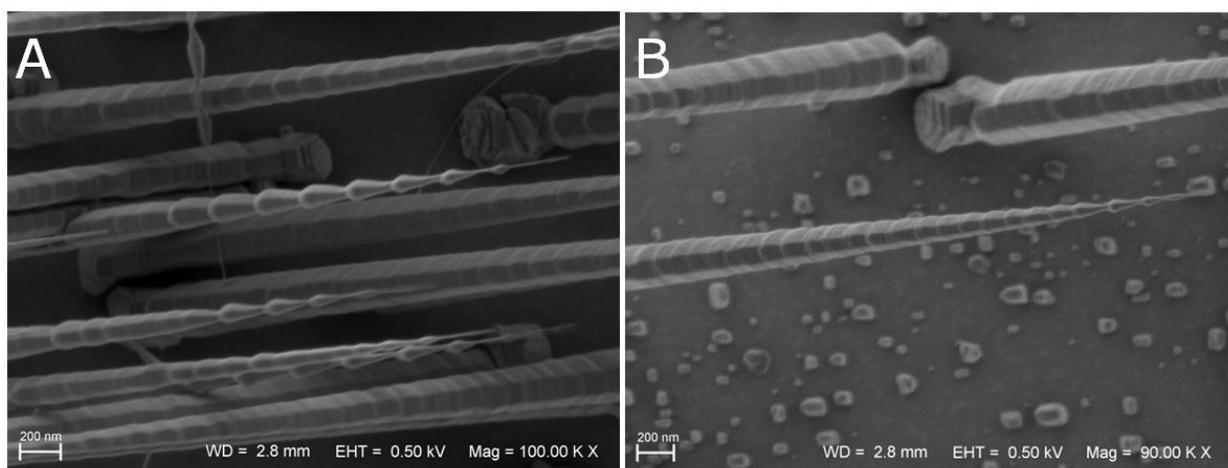


Figura 3.8. Imagem por SEM da amostra A2 com nanopartículas catalisadoras de 5 nm de diâmetro. (A) Região com maior densidade de nanofios. (B) Região com nanofios mais dispersos que no caso (A).

Concluimos então ser possível que para regiões muito próximas ao substrato, os nanofios crescidos sob fluxo de 2,4 sccm de TMI não apresentem as mesmas oscilações que vemos para os nanofios maiores. Ainda assim, parte das oscilações é coberta pelo crescimento radial.

Outra informação que pudemos obter com o conjunto de amostras B1-B7, foi a velocidade de crescimento média dos nanofios, ou seja, o comprimento médio dos nanofios dividido pelo tempo em que o crescimento foi realizado, em função do fluxo de TMI. Os resultados estão expostos na Figura 3.9.

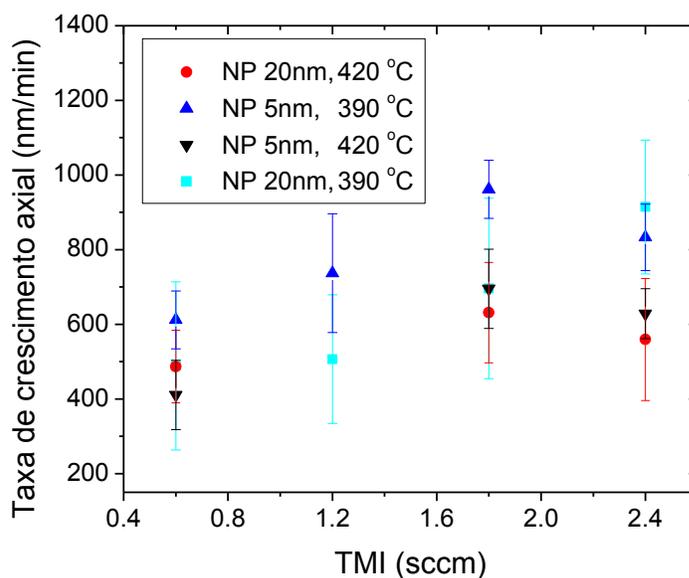


Figura 3.9. Taxa de crescimento axial dos nanofios em função do fluxo de TMI utilizado no crescimento. Para cada ponto foram coletados dados de aproximadamente 9 nanofios. A barra de erro corresponde ao desvio padrão dessas medidas.

A dependência não linear do comprimento dos nanofios com o fluxo de TMI já foi demonstrada por Th. Chiamonte *et. al.* [14], porém, em condições de crescimento diferentes das apresentadas agora. O resultado encontrado pelos autores sugere que existe um limite para a incorporação de índio na nanopartícula catalisadora, e que o aumento da velocidade de crescimento se dá através de outras rotas de incorporação, como visto na sessão 3.1. Este limite seria devido à limitação da pirólise do TMI com a saturação da superfície da NP com radicais metil ou devido à indisponibilidade relativa de fósforo para o índio que chega à interface NP-NW pela NP. Para os nossos nanofios, provavelmente o limite se dá pelo segundo caso, pois a velocidade de crescimento diminuiu com o aumento da temperatura, lembrando que o mesmo fluxo de PH_3 foi utilizado nestes crescimentos. O aumento da temperatura pode diminuir a taxa de crescimento, pela re-evaporação do fósforo que chega à superfície. Este efeito deve predominar sobre o aumento do comprimento de difusão do próprio fósforo com a temperatura, uma vez que a interface NP/NW é muito pequena em nosso caso, em comparação com a maioria dos trabalhos em nanofios [14,19,93,94], onde são utilizadas NPs maiores. Por outro lado, o aumento de temperatura pode diminuir a saturação da superfície com radicais metil; se este efeito fosse

o limitante, teríamos um aumento da taxa de crescimento com a temperatura, como reportado por K. Dick *et. al.* [95] e ao contrário de nossa observação.

Do mesmo modo, a rota alternativa sugerida para incorporação de material também deve estar sujeita a uma saturação, no entanto, o que vemos é uma variação da velocidade de crescimento para diferentes fluxos de TMI. Este fato pode ser explicado com resultados das amostras C1 e C2, que mostram que o tempo para que a nanopartícula de ouro obtivesse a supersaturação necessária para o início do crescimento do nanofio é superior a 3 minutos para nanofios crescidos nas condições da amostra C1, fluxo de TMI de 0,6 sccm e inferior a 2 minutos para nanofios crescidos nas condições da amostra C2, fluxo de 2,4 sccm. Como o tempo utilizado para o crescimento das sete amostras citadas anteriormente foi de 15 minutos, os resultados apresentados na Figura 3.9 podem mudar descontando o tempo necessário para início do crescimento. Contudo, apesar desta limitação, podemos verificar que os valores para a velocidade de crescimento obtidos sob diferentes fluxos de TMI são da mesma ordem ou até maiores que os verificados no regime de alta densidade de falhas de empilhamento[14].

3.4 - Alta resolução dos nanofios

Utilizando microscopia eletrônica de transmissão, estudamos o arranjo estrutural dos nanofios da amostra A2. Escolhemos esta amostra pois ela apresenta um grande número de nanofios com oscilações de diâmetro bem definidas, facilitando a preparação de amostras para a TEM.

Verificamos que as oscilações identificadas na microscopia eletrônica de varredura correspondem a regiões com grande número de falhas de empilhamento e regiões com empilhamento blenda de zinco, em contraste com as regiões entre as oscilações, as quais são majoritariamente wurtzita, como pode ser observado na Figura 3.10.

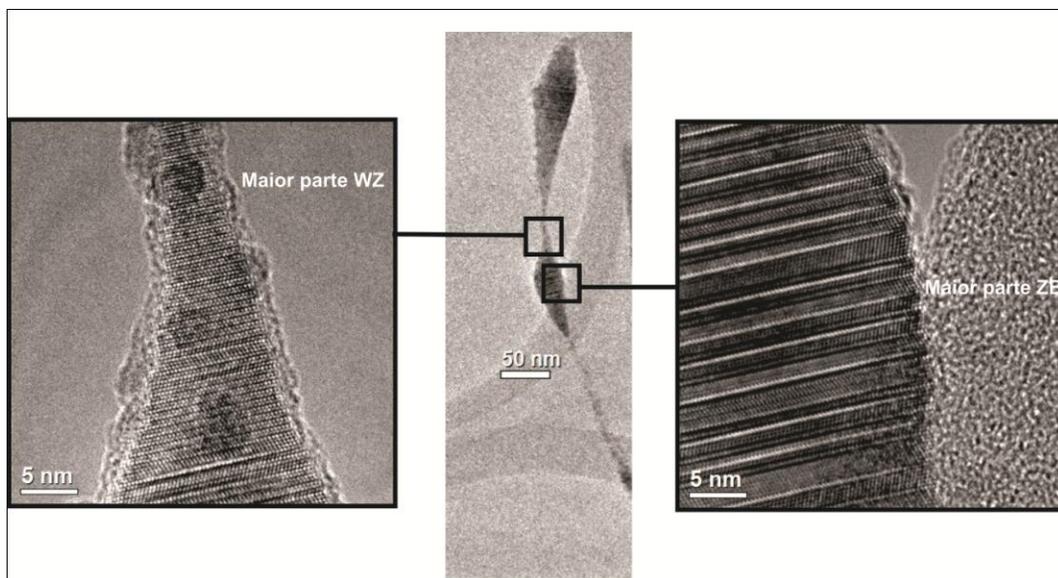


Figura 3.10. Imagem por TEM em HR de nanofios da amostra A2 crescidos com nanopartículas de 5 nm de diâmetro. À esquerda, detalhe da região entre as oscilações, é possível ver que o empilhamento é majoritariamente WZ. À direita, detalhe da região das oscilações, a qual é majoritariamente ZB.

A diferença de contraste nas imagens de HRTEM para os empilhamentos WZ e ZB nos permite identificar qual plano está associado a qual fase, sendo possível quantificar a quantidade de cada tipo de empilhamento em segmentos de nanofios. Realizamos este procedimento em segmentos de 3 nanofios distintos da amostra A2.

De acordo com essas medidas, a porcentagem de segmentos ZB em regiões das oscilações é $(84 \pm 12)\%$ enquanto que nas regiões mais finas do nanofio, isto é, regiões onde não estão presentes oscilações, a porcentagem de segmentos WZ é $(83 \pm 8)\%$. Este resultado mostra claramente a troca de fase nessas oscilações.

3.5 - Politipismo e instabilidade na linha de três fases

Como visto no Capítulo 2 o politipismo de nanofios está associado tanto às energias de superfície do nanofio [78], quanto ao ângulo de contato da nanopartícula catalisadora [78] e a instabilidade na linha de três fases [14,22]. Evidentemente, o ângulo de contato da nanopartícula está associado a instabilidades na linha de três fases, já que mudanças geométricas na TPL levam a mudanças no ângulo de contato.

Não é surpresa, portanto, o fato das imagens de TEM e SEM mostrarem uma assimetria radial nas oscilações, Figura 3.11. Não há razão para acreditar que a instabilidade na TPL seja radialmente simétrica, ou que apresente outra simetria qualquer. Podemos ver que o aumento de diâmetro do nanofio não acontece simultaneamente nos dois lados do nanofio nas projeções de TEM e SEM.

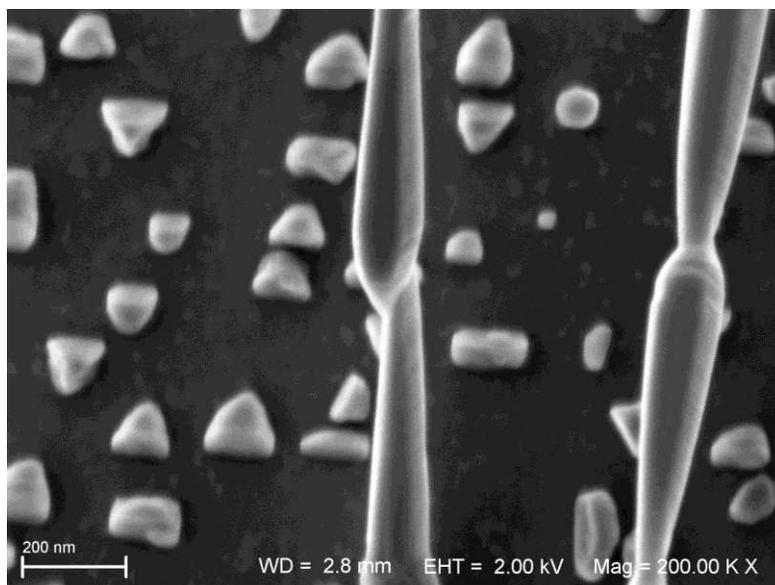


Figura 3.11. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanofios da amostra B1 crescidos com nanopartículas de 5 nm de diâmetro.

Apesar de não discutir oscilações de diâmetro em nanofios de InP, Th. Chiamonte *et. al.* [14] discutem as distorções criadas na TPL devido ao alto fluxo de TMI utilizado durante o crescimento de nanofios. Naquele trabalho os autores conseguiram medir nanofios nos quais a TPL apresentava rugosidade, desenvolvendo todo um raciocínio contendo esta verificação e associando esta rugosidade à competição entre as rotas de incorporação de índio na NP catalisadora.

Neste trabalho partimos de observações diferentes: observamos um efeito de aumento de diâmetro (observado por [14], porém não explorado), a troca entre empilhamento tipo wurtzita para blenda de zinco e a falta de simetria radial. Todos esses efeitos são compatíveis com distorções geométricas na linha de três fases, as quais aumentam junto com o fluxo de TMI utilizado durante o crescimento. Argumentamos então

que, com o aumento do fluxo de TMI, estamos deformando a linha de três fases, como observado por Th. Chiaramonte *et. al.*. No nosso caso, porém, esta deformação pode levar a instabilidade mecânica da NP.

Como os efeitos, morfológicos e estruturais, que associamos a essa instabilidade são bastante acentuados, podemos tentar compreender qual seu efeito na forma na nanopartícula durante o crescimento do nanofio.

Alguns nanofios da amostra B3 e B7 mostraram um comportamento bastante peculiar, Figura 3.12. É possível ver nesses nanofios uma camada assimétrica crescida na superfície do nanofio e que não dá origem a uma oscilação. Isto é bastante interessante, pois nos fornece informações sobre o resultado da deformação da TPL provocado na nanopartícula catalisadora.

Os efeitos observados sugerem que a nanopartícula catalisadora não se encontrava numa posição estável sobre o nanofio durante todo o crescimento. Acreditamos que a nanopartícula por vezes “molha” a lateral do nanofio durante o crescimento, como resultado da instabilidade causada pelo alto fluxo de TMI fornecido durante o crescimento dos nanofios. Esta afirmação vai no mesmo sentido que o trabalho de V. Dubrovskii *et. al.*[22], no qual os autores obtêm um crescimento em que a NP molha a lateral do nanofios durante todo o crescimento, justificando a obtenção de nanofios ZB (nós obtemos secções ZB nos aumentos de diâmetro) com este fato e através de análise de modelos teóricos da literatura[78,83].

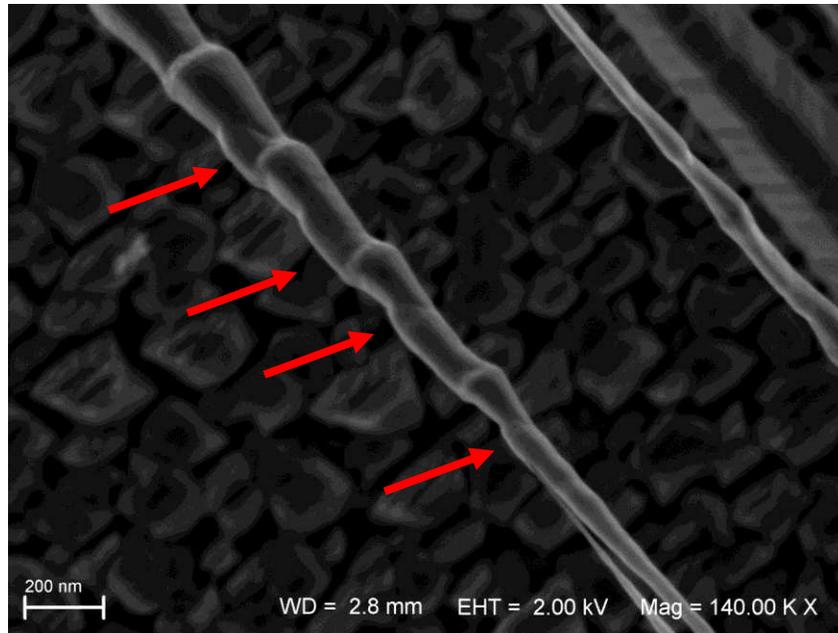


Figura 3.12. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanofios da amostra B7 crescidos com nanopartículas de 5 nm de diâmetro. Vemos uma camada, indicada por setas, crescida na superfície lateral do nanofio.

Lembremos das amostras em que as oscilações não estão bem definidas. A deformação na TPL muda a posição de equilíbrio da NP a qual, em geral, provoca de alguma forma as oscilações de diâmetro que observamos em muitos nanofios. Porém, a deformação pode ser tal que a geometria dos nanofios seja alterada.. De fato, em diversos nanofios observamos um comportamento único de geometria, como pode ser visto na Figura 3.13.

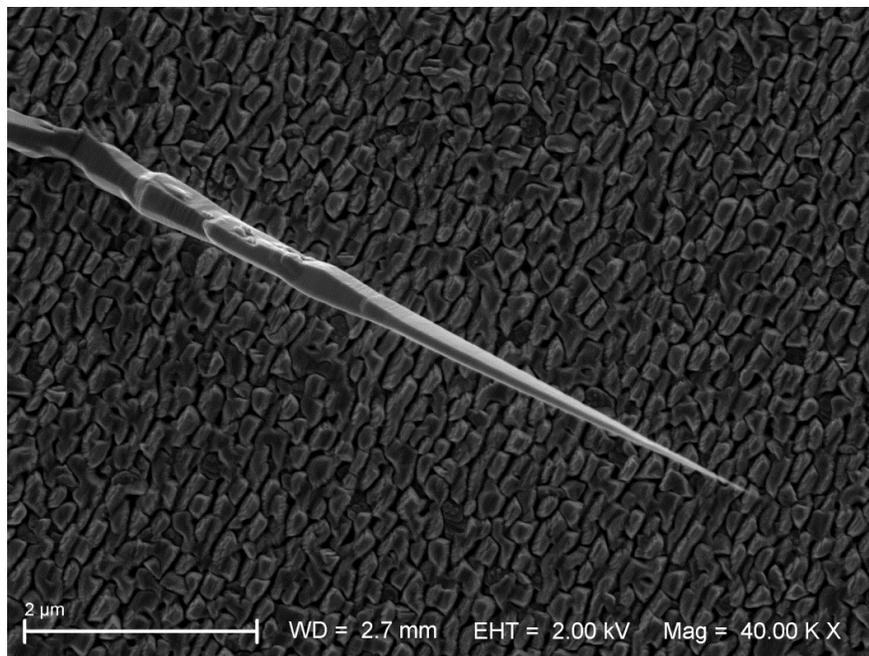


Figura 3.13. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanofios da amostra B4 crescidos com nanopartículas de 20 nm de diâmetro.

Observamos oscilações menos definidas e mais inhomogêneas espacialmente quando da utilização de nanopartículas maiores que 5 nm para o crescimento do nanofio. Como estamos provocando essas mudanças de morfologia com o aumento do fluxo de TMI durante o crescimento, é natural associar maiores instabilidades com o aumento do tamanho da nanopartícula catalisadora. Com nanopartículas maiores, o transporte de material entre diferentes regiões da nanopartícula e ao longo da interface NP/NW leva um tempo maior em relação a nanopartículas menores; supondo que o tamanho dos núcleos formados seja similar para os dois tamanhos de nanopartículas, o tempo de propagação do núcleo ao longo da interface NP/semicondutor para a formação de uma monocamada vai ser maior conforme o tamanho da nanopartícula. A velocidade de crescimento dos nossos nanofios leva a um tempo de formação de monocamadas muito pequeno, da ordem do tempo necessário para a propagação do núcleo encontrado para alguns autores[39], portanto, eventos que podem ocorrer durante a propagação do núcleo tornam-se importantes.

3.6 – Crescimento fora do equilíbrio

Quando uma nanopartícula catalisadora do crescimento de um nanofio está fora do equilíbrio, isto é, a inequação proposta por V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83] não é satisfeita, uma força tende a empurrar a NP para baixo, fazendo com que esta envolva o nanofio.

Observe que o ângulo de contato deve ser sempre maior que 90° para que isto ocorra. Através de medidas *ex situ*, vemos que isto sempre é satisfeito para nossos nanofios.

Supondo que o raio do nanofio e o volume da NP sejam constantes, conforme a distância englobada pela NP aumenta (Y da Figura 3.15), o ângulo de contato aumenta. Lembremos a inequação de V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83]:

$$\gamma_{IV}\cos\theta - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\sin\theta < 0 \quad \text{Equação 2.2}$$

Com o aumento do ângulo de contato, e como $\theta > \frac{\pi}{2}$, conforme a NP engloba o nanofio, nos afastamos ainda mais da condição de estabilidade.

Porém, existe uma distância limite na qual a NP pode englobar o nanofio sem se dividir. Neste ponto a NP toca novamente a superfície do nanofio (Figura 3.15). Nesta situação a tensão superficial do NP líquida impede em parte dos casos (como os que estamos estudando) que a nanopartícula se divida. V. Dubrovskii *et. al.*[22] prevêem que neste caso a parte da NP molhando a lateral do nanofio tomaria uma forma alongada, como visto na Figura 2.7, diminuindo o ângulo de contato de forma a satisfazer a condição da Equação 2.2.

Acreditamos que vemos em alguns nanofios o resultado da divisão da NP. Nesses nanofios (Figura 3.14) um segmento cresce na lateral do mesmo. Provavelmente, parte da nanopartícula inicia um crescimento nesses pontos e a outra parte restante continua o crescimento axial do NW.

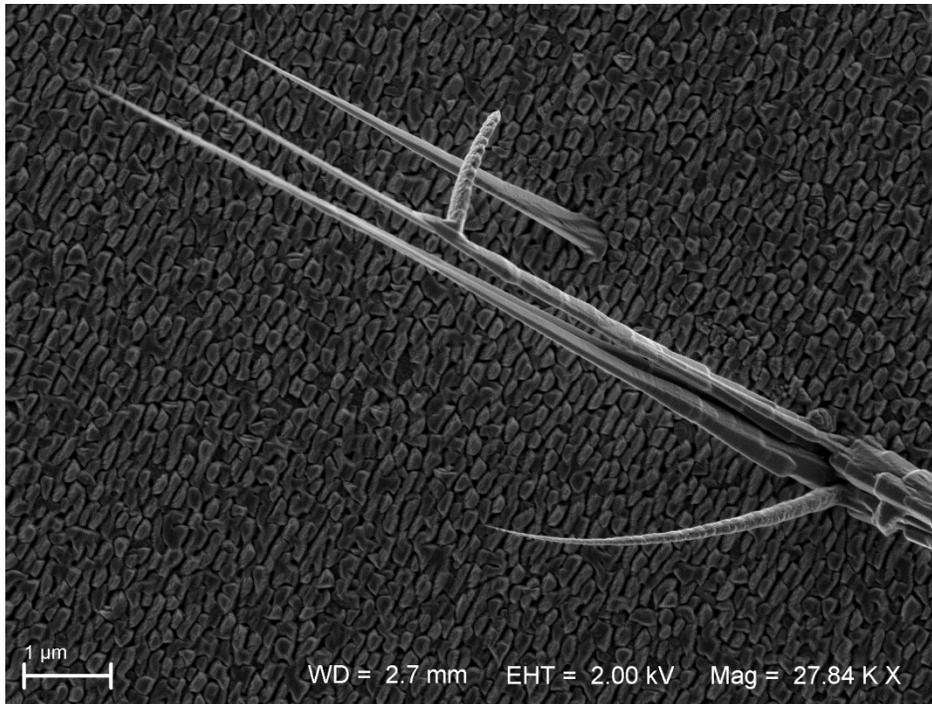


Figura 3.14. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanofios da amostra B4 crescidos com nanopartículas de 20 nm de diâmetro. Em detalhe um nanofio crescido lateralmente. A derivação a partir de outro nanofio, mais longo, sugere a divisão da NP ao longo do crescimento da amostra.

O modelo de V. Dubrovskii *et. al.*[22] também mostra que esta condição, na qual a NP toca novamente o topo do nanofio é a única posição estável para $Y > 0$.

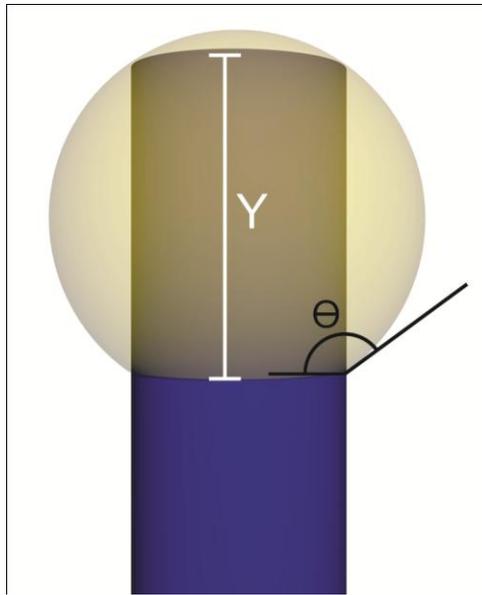


Figura 3.15. Esquema de um nanofio em que a nanopartícula engloba ao máximo o nanofio. Y é a distância englobada, e θ o ângulo de contato.

Porém o modelo proposto por V. Dubrovskii *et. al.*[22] não avalia possíveis mudanças de raio do nanofio. Evidentemente no nosso caso devemos considerar a mudança de raio no modelo, pois ela é observada experimentalmente.

Analisando geometricamente a forma de uma nanopartícula de volume constante (V), podemos obter os valores de ângulo de contato (θ) e raio do nanofio (R) em função de Y, isto é, a distância que a nanopartícula "molha" a lateral do nanofio, de acordo com a seguinte equação[22]:

$$\frac{\left(\frac{\pi R^3(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{3} - V\right)}{\pi R^2} = Y \quad \text{Equação 2.3}$$

Para Y máximo,

$$Y = 2R \tan[\theta - 90^\circ] \quad \text{Equação 2.4}$$

A Figura 3.16 mostra os valores de ângulo de contato e raio do nanofio que contemplam a situação de $Y=0$ e Y máximo, a situação estável descrita por V. Dubrovskii *et. al.*[22], para uma nanopartícula de 163 nm^3 . Este valor de volume é obtido para um nanofio de $2,2 \text{ nm}$ de raio e ângulo de contato 136° em $Y = 0$.

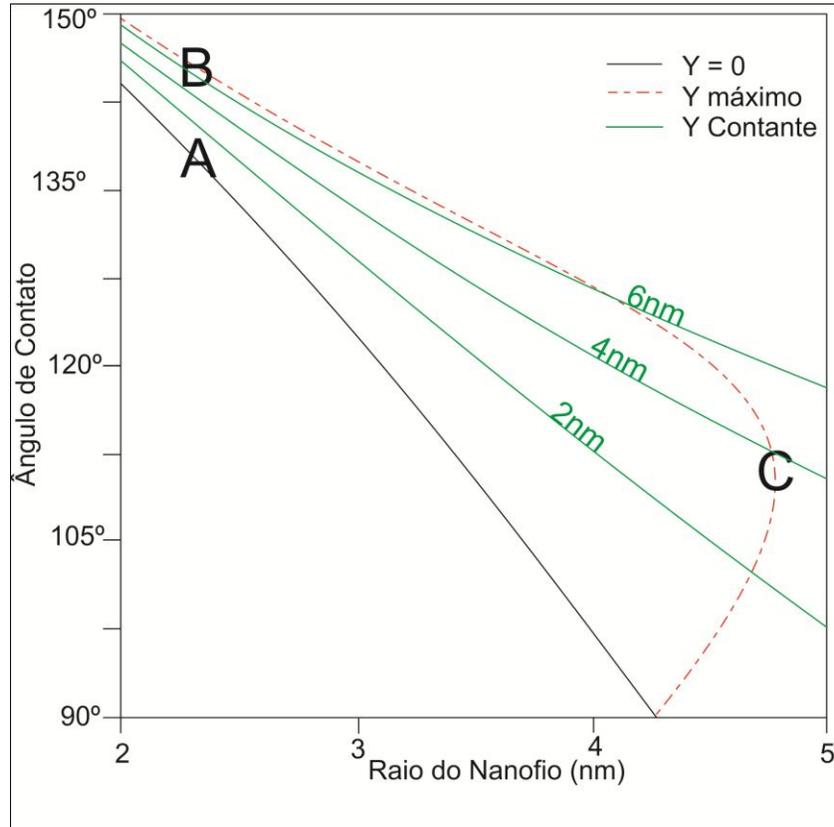


Figura 3.16. Valores de ângulo de contato e raio do nanofio que contemplam a situação de $Y=0$ e Y máximo, para nanopartícula com volume de 163 nm^3 . "A" indica a suposta posição inicial de estabilidade da NP, "B" retrata a situação em que não há aumento de diâmetro e "C" a posição de raio máximo, considerando aumento de diâmetro do nanofio.

Apesar de usarmos um valor único de volume na Figura 3.16, não estamos sendo limitados, pois para diferentes volumes, as curvas são equivalentes.

O ângulo de contato *ex situ* registrado por nós na grande maioria dos casos é maior que 115° . Podemos ver então, da Figura 3.16, que dado um aumento no raio do nanofio, se a NP se mantiver em Y máximo, obrigatoriamente o ângulo de contato deve diminuir. Com a diminuição do ângulo de contato, o sistema evolui no sentido de satisfazer a Equação 2.2.

A Figura 3.96, nos mostra uma simulação da forma que a NP tomaria nas posições "A", "B", e "C" da Figura 3.16, para um nanofio inicialmente com 2,2 nm de raio e ângulo de contato 136° .

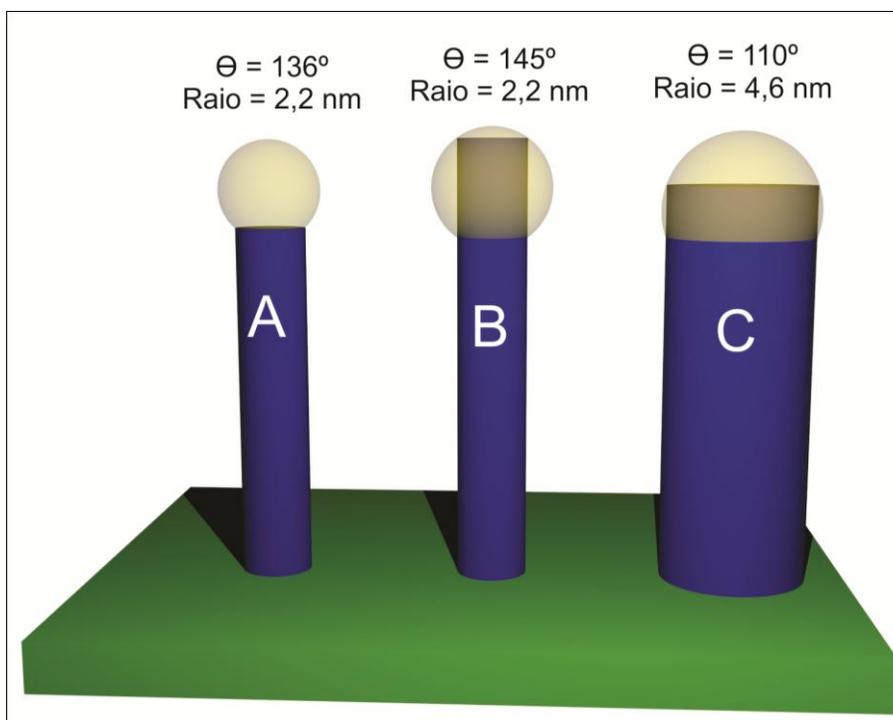


Figura 3.96. Simulação da forma geométrica da NP nas posições "A", "B", e "C" da Figura 3.16, para um nanofio inicialmente com 2,2 nm de raio e ângulo de contato 136°.

Para ângulos de contato suficientemente grandes, vemos ser possível dobrar o raio do nanofio. Este fato explica como é possível obtermos aumento do diâmetro nos nossos nanofios, mesmo mantendo o volume da nanopartícula.

Outra conclusão que pode ser obtida é o motivo pelo qual temos uma molhabilidade intermitente, isto é, a NP não fica estável todo o tempo numa mesma posição, sobre o topo ou molhando a lateral do nanofio.

Quando a nanopartícula engloba o nanofio, o diâmetro do mesmo começa a aumentar, pois a NP é um reservatório de material, acelerando a deposição na lateral do nanofio, onde se encontra a TPL. Conforme o diâmetro do nanofio aumenta, o ângulo de contato diminui. Em certo ponto, o ângulo de contato volta a ser o ângulo de contato inicial e a NP para de "escorregar" na lateral do nanofio. Neste ponto, a lateral do nanofio ainda está englobada pela NP, portanto o diâmetro do nanofio continua a aumentar, diminuindo ainda mais o ângulo de contato. A partir de um determinado valor crítico a força na TPL torna-se vertical para cima, fazendo com que a NP volte para o topo do nanofio.

Já no topo do nanofio, a NP volta a seu diâmetro original, reduzindo consequentemente o diâmetro do nanofio, pois a NP deve voltar à condição de ângulo de contato inicial, que é termodinamicamente favorável.

Como esta é uma situação dinâmica, não podemos afirmar com exatidão em qual ponto da Figura 3.16 a nanopartícula encontra-se durante cada momento. Porém obtemos argumento suficiente para justificar o aumento do diâmetro do nanofio e posterior volta ao diâmetro inicial. Não é surpreendente nas imagens de SEM vermos variações de diâmetro muito maiores que 2 vezes, pois a superfície criada na lateral do nanofio durante o período em que $Y > 0$ é rugosa. Sabemos que a ausência de facetas pode acelerar a incorporação de átomos[55], por esta razão vemos um aumento bastante expressivo do diâmetro das oscilações. Devemos lembrar que este aumento também ocorre por crescimento VS durante o crescimento do nanofio.

Outro detalhe a ser considerado é o ângulo de abertura do nanofio quando do aumento de diâmetro, θ da Figura 2.5. Em relação à Equação 2.2, este ângulo atua de forma a diminuir o ângulo de contato, acelerando o processo de volta da NP para o topo do nanofio. Porém, medidas da amostra D1, na qual um fluxo de 1,2 sccm foi utilizado durante o crescimento, mostram que θ é da ordem de 10° , como pode ser visto na Figura 3.18.

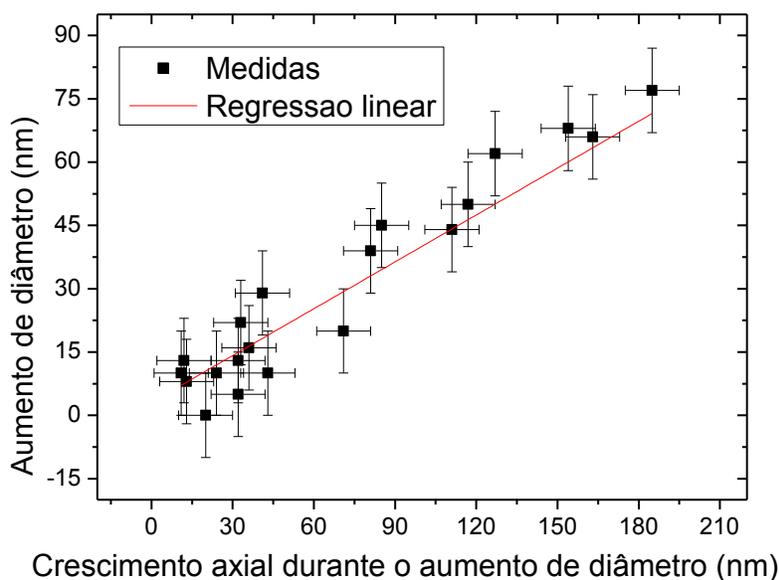


Figura 3.18. Aumento do diâmetro do nanofio em função do crescimento axial registrado durante este aumento, para a amostra D1. Com estas grandezas é possível medir θ , obtendo o arco tangente da metade do aumento de diâmetro dividido pelo crescimento axial durante esse aumento.

Na Equação 2.2, utilizamos a função cosseno de θ . A diferença entre cosseno de 0 e cosseno de 10° é de apenas 1.5% enquanto que a diferença entre seno de 135° e 145° , por exemplo, é de 19%. Como utilizamos a função seno do ângulo de contato, variações nesta grandeza são muito mais importantes que variações em θ , para parâmetros da ordem dos que obtemos para nossos nanofios. Já em relação ao volume adicional de NP que pode ser alojado ao redor do nanofio: conforme o raio do nanofio aumenta, este volume torna-se irrelevante.

Voltemos agora ao tamanho da nanopartícula utilizada durante o crescimento. Como mencionado anteriormente, a forma da Figura 3.16 não muda para nanopartículas maiores. Atentemos, porém para o valor absoluto de Y . Observamos que os valores de Y máximo para um determinado volume são da ordem do diâmetro de uma esfera de volume equivalente. Por exemplo, para uma NP esférica com 50 nm de diâmetro, Y máximo, para ângulos de contato entre 110° e 145° , varia entre 23 nm e 49 nm.

Isto explica em parte a maior dispersão de formas encontrada para NP maiores. Pois, para manter distância entre as oscilações com valor similar ao de nanofios com nanopartículas de 5 nm, como observado experimentalmente, a TPL dos nanofios com as maiores NPs deve ter velocidade muito maior nos momentos de transição entre Y máximo e $Y = 0$, aumentando a chance de deformação na NP.

3.7 - Modelagem dos resultados

Assumimos na sessão 3.6 que a instabilidade causada pela nucleação simultânea de várias camadas na TPL (causando o aumento da rugosidade na interface NP/semicondutor) faz com que a nanopartícula catalisadora “molhe” a lateral dos nossos nanofios, e mostramos que para os nanofios com oscilações periódicas, a nanopartícula deve estar em um estado intermitente entre: molhar a lateral do nanofio e se manter estável sobre o topo do nanofio.

A Figura 3.19, mostra um passo a passo do modelo criado neste trabalho.

Observamos neste capítulo (Figura 3.11) que a instabilidade não é radialmente simétrica. Deve existir então uma região do nanofio, antes de cada oscilação, na qual apenas parte da lateral do nanofio é molhada pela nanopartícula (Figura 3.19 B).

Th. Chiaramonte *et. al.* [14] propuseram que o fluxo de TMI muito alto durante o crescimento cria uma competição entre as rotas de incorporação do grupo III. Esta competição leva a nucleação de várias monocamadas simultaneamente, aumentando a rugosidade da interface e a deformação da TPL. Propomos que esta deformação altere localmente o ângulo de contato entre a nanopartícula e o topo do nanofio de tal forma que a inequação de V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83] não é mais satisfeita.

Naturalmente, como a rugosidade não é radialmente simétrica, apenas algumas regiões da TPL inicialmente não satisfazem a inequação. Com a nanopartícula molhando parte da lateral do nanofio (Figura 3.19 B), o número de falhas de empilhamento aumenta devido à mudança no balanço das energias superficiais do nanofio.

Conforme a nanopartícula começa a englobar o nanofio, o ângulo de contato aumenta, acentuando a força no sentido de deslocar a NP para baixo. A NP pode englobar o nanofio até o ponto em que sua superfície toca novamente a superfície superior do nanofio (Figura 3.19 C). Nesta condição, obtemos de fato a não satisfação da inequação de F. Glas *et. al.*[78] e, da mesma forma que V. Dubrovskii *et. al.*[22], obtemos nanofios com empilhamento tipo blenda de zinco.

Neste ponto a região da NP ao redor do nanofio é deformada diminuindo o ângulo de contato, já que a tensão superficial da NP líquida deve impedir que a gota seja dividida. Esta geometria fornece a única posição de equilíbrio da TPL com Y entre 0 e Y máximo.

Nesta condição, por outro lado, a nanopartícula serve como um reservatório de material para crescimento. Além disso, a TPL encontra-se na lateral do nanofio; portanto o crescimento radial nas regiões do nanofio que são "molhadas" pela partícula é facilitado. Conforme o raio do nanofio aumenta, a posição de equilíbrio com Y máximo é prevista para ângulos de contato menores

Diminuindo o ângulo de contato, a inequação de V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83] é novamente satisfeita, e a força resultante muda de sentido, empurrando a NP novamente para o topo do nanofio (Figura 3.19 D). Uma vez que a NP se encontre novamente no topo do nanofio(Figura 3.19 E), este último tem seu raio diminuído (Figura 3.19 F) até a NP voltar para as condições de ângulo de contato e raio iniciais (Figura 3.19 A).

A partir deste ponto, o processo reinicia-se.

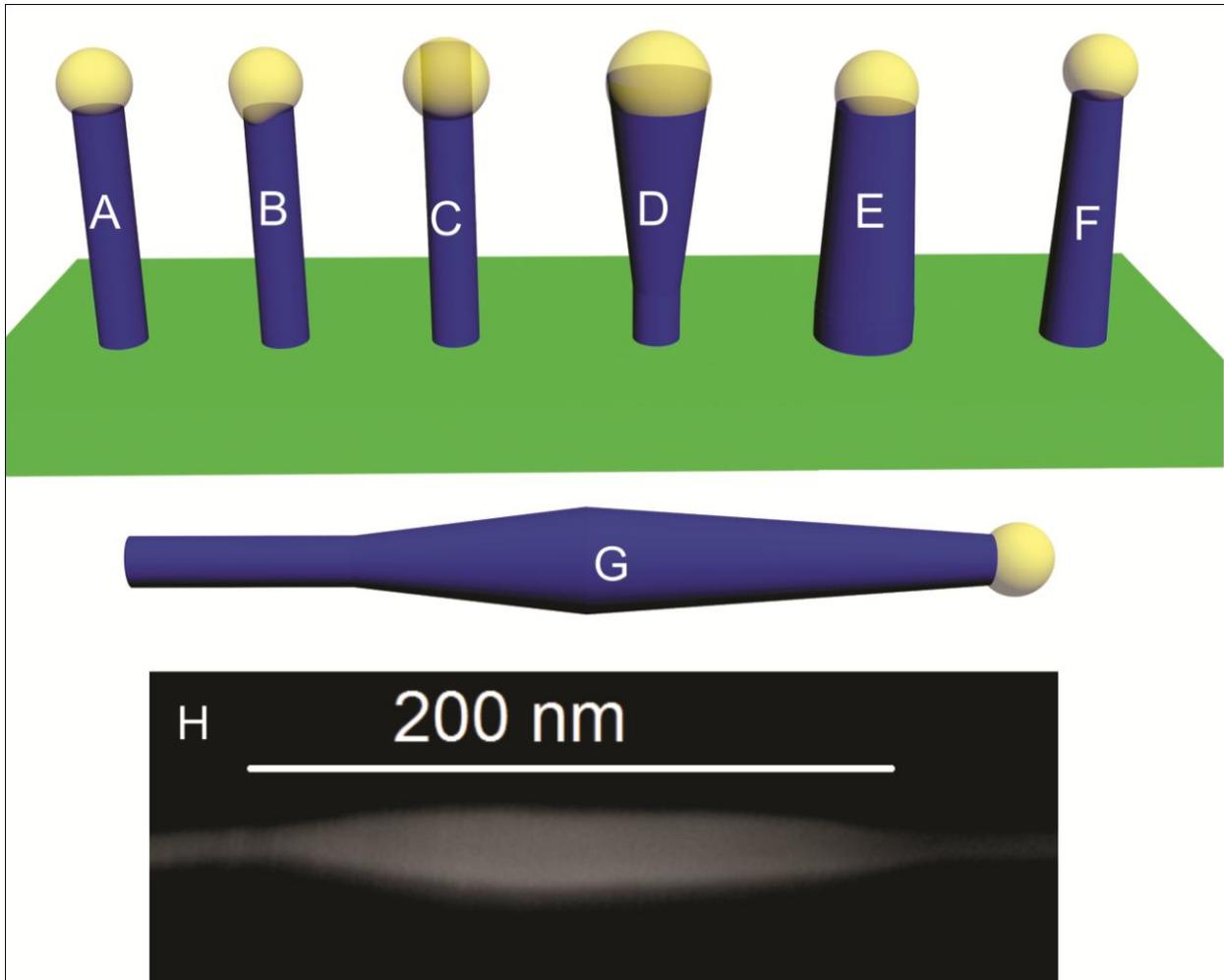


Figura 3.19. (A-F) Simulação da forma da nanopartícula em diferentes momentos. (A) Nanopartícula estável sobre o nanofio. (B) Parte da NP começa a molhar a lateral do nanofio. (C) Posição de equilíbrio com θ máximo, sem variação de diâmetro no nanofio, conforme proposto por V. Dubrovskii *et. al.*[22]. (D) Aumento de diâmetro do nanofio devido ao crescimento na lateral do NW. (E) NP em $Y=0$, porém com diâmetro maior que o inicial. (F) A NP volta às condições iniciais. (G) Simulação da forma final do nanofio. (H) Imagem por SEM da oscilação do nanofio da Figura 3.7.

Vale a pena notar, que o ângulo θ é diferente para o aumento e o decréscimo de diâmetro do nanofio. Apesar de não podermos explicar quantitativamente este fato, argumentamos que o mesmo ocorre devido à diferença entre os caminhos nos dois eventos.

Na Figura 3.20 mostramos a caminho típico que acreditamos que a NP faça durante uma oscilação completa.

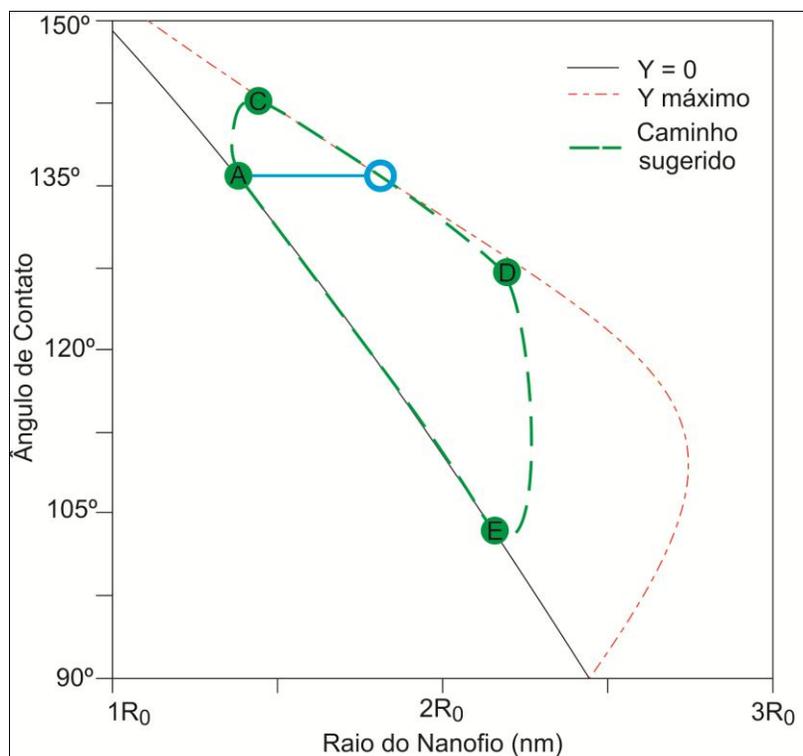


Figura 3.20. Caminho sugerido para as mudanças de geometria da NP durante uma oscilação completa. As posições "A", "C", "D" e "E" referem-se às respectivas situações da Figura 3.19. Em azul a posição em que a inequação de V. Nebol'sin e A. Shchetinin[83] é novamente satisfeita.

Da Figura 3.17 vemos que, caso o ângulo de contato inicial do nanofio seja menor que aproximadamente 120°, este comportamento não poderia ser observado. Neste caso, a posição "E" encontrar-se-ia fora da região entre $Y = 0$ e Y máximo. Neste caso provavelmente a NP se dividiria.

Para obtermos os nanofios com oscilações periódicas de diâmetro, mostramos que necessitamos de algumas condições específicas no crescimento, como por exemplo, as nanopartículas catalisadoras utilizadas devem ter preferencialmente diâmetros menores que 20 nm e o fluxo de TMI deve ser suficiente para criar competição entre as rotas de incorporação.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

4.1 – Conclusões

Nossa motivação inicial para este trabalho era a continuação do trabalho realizado por Th. Chiaramonte *et. al.* [14], projetando amostras no sentido de compreender melhor os efeitos da competição entre as rotas de incorporação de índio em nanofios de InP.

No desenvolvimento deste trabalho obtivemos nanofios de InP que possuíam características únicas e que poderiam fornecer novas informações sobre a dinâmica de crescimento de nanofios.

Através da análise por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura, observamos que estes nanofios possuíam oscilações periódicas de diâmetro; a distância entre oscilações crescia com o inverso do fluxo do precursor de índio e as regiões com aumento de diâmetro apresentavam troca de empilhamento wurtzita para blenda de zinco.

Estudando literatura recente, percebemos que nossos resultados podiam estar associados com as condições de estabilidade mecânica da nanopartícula catalisadora sobre o topo do nanofio. Mais especificamente, a competição entre as rotas de incorporação de índio estaria deformando a linha de três fases de tal maneira que a condição de estabilidade da NP seria alterada localmente.

Apesar das limitações impostas pela cinética do crescimento, contudo, uma posição de equilíbrio local deve ser encontrada pela NP. Como proposto recentemente[22], existe uma posição de estabilidade da NP em que a mesma engloba a lateral do nanofio. Nesta nova posição o empilhamento blenda de zinco seria favorecido.

Mostramos ser possível a transição entre essas duas posições, a da NP totalmente sobre o topo do nanofio e a NP englobando a lateral do nanofio. Mostramos ainda, que caso a NP englobe o NW, deveríamos observar um aumento no diâmetro do NW. Ainda mais, mostramos que com o aumento de diâmetro, a NP voltaria para a posição inicial de equilíbrio sobre o topo do nanofio.

Desta forma, o comportamento observado por nós, oscilações periódicas de diâmetro com troca de fase nas regiões de maior diâmetro, pôde ser explicado.

Propusemos então uma nova dinâmica de crescimento, embasada em trabalho teóricos e experimentais da literatura, a qual pode ajudar a compreender melhor as particularidades do crescimento de nanofios.

4.2 – Perspectivas

Do ponto de vista de aplicações, recentemente [33–36], um grande potencial termoelétrico foi previsto para nanofios dos grupos III-V. Porém, o estudo teórico foi feito sobre nanofios com diâmetro de até poucas dezenas de nanômetros e que apresentam variações morfológicas em sua extensão.

Coincidentemente, a geometria obtida por nós para nanofios muito finos é muito semelhante às utilizadas em alguns cálculos teóricos, os quais prevêm esse grande potencial. Por esta razão é extremamente interessante testar as características termoelétricas de nossos nanofios.

Do ponto de vista de conhecimento fundamental, a dinâmica de crescimento proposta por nós mostra que ainda existem particularidades a serem estudadas e descobertas. O controle do crescimento de nanofio, será completo somente com a compreensão de todos os elementos inerentes a ele.

Referências Bibliográficas

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* 6 (2007) 183-91.
- [2] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [3] M.A. Khaderbad, A. Kushagra, M. Ravikanth, V. Rao Ramgopal, in: D. Vasileska (Ed.), *Cutting Edge Nanotechnology*, 1st ed., In-Teh, Vukovar, 2010, pp. 137-166.
- [4] P. Yang, R. Yan, M. Fardy, *Nano Letters* 2009 (2010) 1529-1536.
- [5] A.M. Morales, C.M. Lieber, *Science* 279 (1998) 208-211.
- [6] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber, *Science (New York, N.Y.)* 293 (2001) 1289-92.
- [7] Y. Cui, C.M. Lieber, *Science (New York, N.Y.)* 291 (2001) 851-3.
- [8] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.H. Kim, C.M. Lieber, *Science (New York, N.Y.)* 294 (2001) 1313-7.
- [9] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber, *Nature* 409 (2001) 66-9.
- [10] J. Wang, M.S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, C.M. Lieber, *Science (New York, N.Y.)* 293 (2001) 1455-7.
- [11] M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, C.M. Lieber, *Nature* 415 (2002) 617-20.
- [12] P. Caroff, K. Dick, J. Johansson, M. Messing, K. Deppert, L. Samuelson, *Nature Nanotechnology* 4 (2008) 50–55.
- [13] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, *Physical Review B* 77 (2008) 1-8.
- [14] T. Chiaramonte, L.H.G. Tizei, D. Ugarte, M.A. Cotta, *Nano Letters* 11 (2011) 1934-1940.
- [15] H.J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, *Nano Letters* 10 (2010) 908-15.
- [16] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito, *Japanese Journal of Applied Physics* 45 (2006) L275-L278.
- [17] P. Caroff, J. Bolinsson, J. Johansson, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal Of* 17 (2010) 829–846.
- [18] M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. Hiruma, T. Katsuyama, *Japanese Journal of Applied Physics* 31 (1992) 2061-2065.

- [19] J. Wallentin, M. Ek, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, M.T. Borgström, Nano Letters (2010) 4807-4812.
- [20] L.H.G. Tizei, T. Chiamonte, D. Ugarte, M.A. Cotta, Nanotechnology 20 (2009) 275604.
- [21] V.G. Dubrovskii, Technical Physics Letters 37 (2011) 53-57.
- [22] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, N.V. Sibirev, F. Jabeen, J.C. Harmand, P. Werner, Nano Letters 11 (2011) 1247-53.
- [23] P. Krogstrup, S. Curiotto, E. Johnson, M. Aagesen, J. Nygård, D. Chatain, Physical Review Letters 106 (2011) 1-4.
- [24] C.-Y. Wen, J. Tersoff, K. Hillerich, M. Reuter, J. Park, S. Kodambaka, E. Stach, F. Ross, Physical Review Letters 107 (2011) 1-4.
- [25] L. Tizei, a. Craven, L. Zagonel, M. Tencé, O. Stéphan, T. Chiamonte, M. Cotta, D. Ugarte, Physical Review Letters 107 (2011) 1-5.
- [26] R.L. Woo, R. Xiao, Y. Kobayashi, L. Gao, N. Goel, M.K. Hudait, T.E. Mallouk, R.F. Hicks, Nano Letters 8 (2008) 4664-4669.
- [27] T.B. Hoang, A.F. Moses, H.L. Zhou, D.L. Dheeraj, B.O. Fimland, H. Weman, Applied Physics Letters 94 (2009) 133105.
- [28] Y. Kitauchi, Y. Kobayashi, K. Tomioka, S. Hara, K. Hiruma, T. Fukui, J. Motohisa, Nano Letters 10 (2010) 1699-703.
- [29] J. Bao, D.C. Bell, F. Capasso, J.B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh, L. Samuelson, Nano Letters 8 (2008) 836-41.
- [30] N. Mingo, Applied Physics Letters 84 (2004) 2652.
- [31] N. Mingo, L. Yang, D. Li, A. Majumdar, Nano Letters 3 (2003) 1713-1716.
- [32] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Nature 451 (2008) 163-7.
- [33] X. Zianni, Applied Physics Letters 97 (2010) 233106.
- [34] X. Zianni, Nanoscale Research Letters 6 (2011) 286.
- [35] D.M.-T. Kuo, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 025003.
- [36] J. Zhou, R. Yang, Applied Physics Letters 98 (2011) 173107.
- [37] F. Zhou, A. Moore, J. Bolinsson, A. Persson, L. Fröberg, M. Pettes, H. Kong, L. Rabenberg, P. Caroff, D. Stewart, N. Mingo, K. Dick, L. Samuelson, H. Linke, L. Shi, Physical Review B 83 (2011) 1-10.

- [38] A. Gamalski, C. Ducati, *The Journal of Physical Chemistry* (2011) 4413-4417.
- [39] S.H. Oh, M.F. Chisholm, Y. Kauffmann, W.D. Kaplan, W. Luo, M. Rühle, C. Scheu, *Science* (New York, N.Y.) 330 (2010) 489-93.
- [40] W. Tsang, *Applied Physics Letters* 07974 (1984) 1234-1236.
- [41] G.S. May, S.M. Sze, *Fundamentals of Semiconductor Fabrication*, John Wiley & sons, Inc, 2004.
- [42] A.-L. Barabasi, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, 1st ed., Cambridge University Press, 1995.
- [43] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, 1996.
- [44] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, 1997.
- [45] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, 2003.
- [46] T.M. Whitney, P.C. Searson, J.S. Jiang, C.L. Chien, *Science* (New York, N.Y.) 261 (1993) 1316-9.
- [47] M. Wirtz, C.R. Martin, *Advanced Materials* 15 (2003) 455-458.
- [48] R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8816-8823.
- [49] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, *Progress in Materials Science* 55 (2010) 563-627.
- [50] N. Wang, Y. Cai, R. Zhang, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 60 (2008) 1-51.
- [51] H. Xu, Y. Hou, J. Gao, H. Zhu, R. Zhu, Y. Sun, *Crystal Growth &* (2011) 2135-2141.
- [52] Z. Wang, X. Kong, J. Zuo, *Physical Review Letters* 91 (2003) 1-4.
- [53] S.A. Morin, S. Jin, *Nano Letters* 10 (2010) 3459-63.
- [54] M.J. Bierman, Y.K.A. Lau, A.V. Kvit, A.L. Schmitt, S. Jin, *Science* (New York, N.Y.) 320 (2008) 1060-3.
- [55] W. Burton, N. Cabrera, F. Frank, *Nature* 163 (1949) 398-399.
- [56] R. Wagner, W. Ellis, *Applied Physics Letters* 4 (1964) 89-90.
- [57] R.S. Wagner, in: A.P. Levitt (Ed.), *Whisker Technology*, Wiley, New York, 1970, pp. 47-119.

- [58] S. Brenner, *Science* 128 (1958) 569.
- [59] P.L. Edwards, R.J. Happel, *Journal of Applied Physics* 33 (1962) 943.
- [60] K. Compton, A. Mendizza, S. Arnold, *Corrosion* 7 (1951) 327.
- [61] J. Eshelby, *Journal of Applied Physics* 24 (1953) 176–179.
- [62] W.W. Webb, W.D. Forgeng, *Journal of Applied Physics* 28 (1957) 1449.
- [63] H.J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *Small* (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany) 2 (2006) 700-17.
- [64] W. Lu, C.M. Lieber, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) R387-R406.
- [65] H. Okamoto, T.B. Massaiski, *Bulletin Of Alloy Phase Diagrams* 4 (1983) 190-198.
- [66] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 25 (2004) 197-198.
- [67] J.V. Milewski, F.D. Gac, J.J. Petrovic, S.R. Skaggs, *Journal of Materials Science* 20 (1985) 1160-1166.
- [68] M. Yazawa, M. Koguchi, K. Hiruma, *Applied Physics Letters* 58 (1991) 1080.
- [69] K. Hiruma, T. Katsuyama, K. Ogawa, M. Koguchi, H. Kakibayashi, G.P. Morgan, *Applied Physics Letters* 59 (1991) 431.
- [70] M. Yazawa, M. Koguchi, a. Muto, M. Ozawa, K. Hiruma, *Applied Physics Letters* 61 (1992) 2051.
- [71] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi, *Journal of Applied Physics* 74 (1993) 3162.
- [72] J. Hu, T.W. Odom, C.M. Lieber, *Accounts of Chemical Research* 32 (1999) 435-445.
- [73] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang, C.M. Lieber, *Nature Biotechnology* 23 (2005) 1294-301.
- [74] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang, C.M. Lieber, *Nano Lett* vol (2003) 3no2pp149-152.
- [75] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, C.M. Lieber, *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* 362 (2004) 1247-60.
- [76] I.V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy*, World Scientific, 1995.
- [77] V.G. Dubrovskii, N. Sibirev, *Physical Review E* 70 (2004) 1-7.
- [78] F. Glas, J.-C. Harmand, G. Patriarche, *Physical Review Letters* 99 (2007) 3-6.

- [79] A.I. Persson, M.W. Larsson, S. Stenström, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, L.R. Wallenberg, *Nature Materials* 3 (2004) 677-81.
- [80] L.E. Fröberg, B. a Wacaser, J.B. Wagner, S. Jeppesen, B.J. Ohlsson, K. Deppert, L. Samuelson, *Nano Letters* 8 (2008) 3815-8.
- [81] J. Johansson, L.S. Karlsson, C.P.T. Svensson, T. Mårtensson, B. a Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, *Nature Materials* 5 (2006) 574-80.
- [82] C.-Y. Wen, M.C. Reuter, J. Bruley, J. Tersoff, S. Kodambaka, E. a Stach, F.M. Ross, *Science (New York, N.Y.)* 326 (2009) 1247-50.
- [83] V. Nebol'sin, A. Shchetinin, *Inorganic Materials* 39 (2003) 899–903.
- [84] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks Cole, 1976.
- [85] R.J.D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons, 2006.
- [86] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations (2nd Ed.)*, Krieger Pub Co, 1982.
- [87] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Physical Review B* 46 (1992) 10086-10097.
- [88] K. a Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, *Semiconductor Science and Technology* 25 (2010) 024009.
- [89] F.M. Ross, *Reports on Progress in Physics* 73 (2010) 114501.
- [90] J. Bolinsson, P. Caroff, B. Mandl, K.A. Dick, *Nanotechnology* 22 (2011) 265606.
- [91] T. Aoyama, T. Ikarashi, K. Miyanaga, T. Tatsumi, *Journal of Crystal Growth* 136 (1994) 349–354.
- [92] S. Li, Q. Xiang, D. Wang, K.L. Wang, *Journal of Crystal Growth* 164 (1996) 235–240.
- [93] S. Paiman, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, K. Pemasiri, M. Montazeri, H.E. Jackson, L.M. Smith, J.M. Yarrison-Rice, X. Zhang, J. Zou, *Nanotechnology* 20 (2009) 225606.
- [94] Y. Watanabe, H. Hibino, S. Bhunia, K. Tatenno, T. Sekiguchi, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 24 (2004) 133-137.
- [95] K. Dick, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, *Journal of Crystal Growth* 297 (2006) 326-333.

Apêndice A - Condições de crescimento das amostras

A1 - InP	
Temperatura	~390° C aquecida em vácuo
TMI	2,4 sccm
PH ₃	15 sccm
Tempo	10 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 100nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

A2 - InP	
Temperatura	~390° C aquecida em vácuo
TMI	2,4 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	10 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 100nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

B1 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	0,6 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	15 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

B5 - InP	
Temperatura	420° C aquecida em vácuo
TMI	0,6 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	15 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

B2 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	1,2 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	15 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

B6 - InP	
Temperatura	420° C aquecida em vácuo
TMI	1,8 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	15 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

B3 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	1,8 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	15 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

B7 - InP	
Temperatura	420° C aquecida em vácuo
TMI	2,4 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	15 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	390° C aquecida em vácuo

B4 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	2,4 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	15 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

C1 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	0,6 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	3 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

C2 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	2,4 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	2 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

C3 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	0,6 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	2 min
Passo 2	
Temperatura	390° C
TMI	2,4 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	2 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

C4 - InP	
Temperatura	390° C aquecida em vácuo
TMI	0,6 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	2 min
Passo 2	
Temperatura	390° C
TMI	2,4 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	2 min
Passo 3	
Temperatura	390° C
TMI	0,6 sccm
PH ₃	10 sccm
Tempo	2 min
Nanopartículas	5 nm, 20nm, 50nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]

D1 - InP	
Temperatura	420° C aquecida em vácuo
TMI	1,2 sccm
PH ₃	15 sccm
Tempo	10 min
Nanopartículas	25 nm
Resfriamento	8,5 sccm de PH ₃
Substrato	GaAs [100]