

Universidade Estadual de Campinas

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Departamento Física da Matéria Condensada

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOFIOS DE INP

Everton Geiger Gadret

Orientador: Prof. Dr. Fernando Iikawa

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”,
Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Campinas, 19 de Junho de 2009

*Este exemplar corresponde a redação final
da dissertação de Mestrado defendida pelo
aluno Everton Geiger Gadret e aprovada pela
comissão julgadora*

Campinas, 17 de agosto de 2009

Fernando Iikawa

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

G117p	Gadret, Everton Geiger Propriedades ópticas de nanofios de InP / Everton Geiger Gadret. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009. Orientador: Fernando Iikawa. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Micro-fotoluminescência. 2. Nanoestrutura. 3. Nanofios semicondutores -- Propriedades óticas. I. Iikawa, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.
	5 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Optical properties of InP nanowires
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Micro-photoluminescence
 - 2. Nanostructures
 - 3. Semiconductor nanowires -- Optical properties
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Fernando Iikawa
 - Prof. Paulo Motizuke
 - Profª Mônica Alonso Cotta
- **Data da Defesa:** 19/06/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **EVERTON GEIGER GADRET – RA 023693** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 19 / 06 / 2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Fernando Iikawa - Orientador do Candidato
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Paulo Motisuke – INPE

Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta - DFA/IFGW/UNICAMP

A minha avó e meus pais, Dalila, Esther e Ayr.

Aos meus irmãos, Carlos Eduardo e Ayr Jr.

A Alexandra.

Agradecimentos

Professor Fernando Iikawa, pela oportunidade, orientação, incentivo, aprendizado e dedicação a mim dispensada nesta jornada.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - **CAPES** - pelo apoio financeiro.

Professora Maria José S. P. Brasil, agradeço especialmente pela ajuda e pelas discussões.

Professora Monica A. Cotta e Dra. Thalita Chiaramonte, pelo fornecimento de amostras e discussões sobre crescimento.

Prof. Andres Cantarero, da Universidade de Valencia, e **Luis O. Dacal**, do IEAv, CTA, pela colaboração com cálculos teóricos e discussões.

Paulo “Dupickles” Gomes, agradeço por me ensinar a “viver” um laboratório.

Milton Tanabe, pelo suporte técnico e auxílio nas atividades experimentais.

Claudecir Biazoli, pelo suporte técnico às rotinas computacionais e auxílio em laboratório.

Luiz H. Z. Tizei, pelas imagens de microscopia eletrônica e discussões.

Funcionários de Apoio: **André**, Oficina Mecânica; **Milton**, **Eduardo** e **Hamilton**, Criogenia; **Maria Ignez**, **Armando** e **Cássia**, da CPG; **Hélio**, do CBE. Em especial, **Lene**, Secretária do GPO.

Às amizades que conquistei graças a este trabalho: “**Dupycles**”, **Milton**, **André**, **Aline**, **Claudecir**, **Cláudio**, **Daniel**, **Elder**, **Fernando**, **Justino**, **Jose Luiz**, **Miguel Angel**, **Tizei** e **Lene**.

À minha avó e meus pais, **Dalila**, **Esther** e **Ayr** e meus irmãos, **Carlos Eduardo** e **Ayr Jr.**, agradeço especialmente pelo apoio, suporte e companheirismo de toda a minha vida.

A **Alexandra**, agradeço pelo carinho, paciência e compreensão.

A todos que, de uma forma ou de outra, me ajudaram neste trabalho e que porventura não tenha sido mencionados.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas de nanofios de InP crescidos pelo método *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) no sistema *Chemical Beam Epitaxy* (CBE) através da técnica de micro-fotoluminescência variando parâmetros de medida, tais como potência de excitação, polarização do sinal emitido e temperatura da amostra. Devido à formação de *politipismo* (InP nas fases cúbica, do tipo blenda de zinco (ZB), e hexagonal, do tipo wurtzita (WZ)) esta estrutura se torna interessante sob o ponto de vista das propriedades ópticas, devido às interfaces InP–ZB/InP–WZ do tipo II. Notamos que há poucas informações na literatura a respeito da estrutura eletrônica do InP na fase wurtzita porque esta fase só foi relatada em nanofios. Concentramos, assim, nossa investigação sobre a estrutura eletrônica de nanofios que contenham ambas as fases.

Identificamos emissões ópticas dos poços quânticos tipo II em nanofios de InP assim como emissões envolvendo impurezas aceitadoras rasas e recombinação no *gap* do InP–WZ. A emissão óptica dos poços quânticos tipo II é dominante a baixas temperaturas, abaixo de $100K$, e está entre $1,44$ e $1,46eV$ a $10K$. O comportamento desta emissão como função da temperatura, potência de excitação e polarização da luz está de acordo com a estrutura proposta e é confirmada por imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A emissão óptica da impureza rasa está $\sim 43meV$ abaixo da emissão do poço quântico, valor bem próximo do carbono aceitador no InP na fase cúbica. A emissão óptica associada ao InP–WZ em $1,49eV$ ($10K$) foi observada a temperaturas de $10K$ a $300K$, em concordância com resultados relatados na literatura. Observamos também transição óptica relacionada a portadores localizados nas barreiras dos poços quânticos a temperaturas mais altas, acima de $150K$.

Abstract

Optical properties of InP nanowires grown by Vapor-Liquid-Solid (VLS) method in a Chemical Beam Epitaxy system were investigated by using micro-photoluminescence spectroscopy varying experimental parameters such as excitation power, emitted signal polarization and sample temperature. Due to polytypism (InP in cubic, zincblende (ZB), and hexagonal, wurtzite (WZ) phases), this structure becomes interesting by the point of view of optical properties, due to type-II InP-ZB/InP-WZ interfaces. We have noticed that there are few informations in the literature about electronic structures of InP in wurtzite phase, because this phase has been only reported in nanowires. We focused, thus, our investigation about electronic structure of nanowires having both structural phases.

We identified optical emissions from type II quantum wells in InP nanowires as well as emissions involving shallow acceptor impurities and InP-WZ gap recombination. The type II quantum well optical emission is dominant at low temperatures, below $100K$, which is in $1.44 - 1.46eV$ range at $10K$. This emission behavior as function of temperature, excitation power and light polarization is in agreement with the proposed structure and is supported by transmission electronic microscopy (TEM) imagem. The shallow impurity emission is $\sim 43meV$ below the quantum well emission, a value close to the carbon acceptor in InP in cubic phase. The optical emission associated to the InP-WZ at $1.49eV$ ($10K$) was observed from temperatures of $10K$ to $300K$, in agreement with results reported in literature. We also observed an additional optical transition related to the carrier localized at the barriers of the quantum wells at at high temperatures, above $150K$.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Sumário	ix
1 Introdução	1
2 Conceitos Gerais	5
2.1 Crescimento de nanofios pelo método <i>Vapor-Liquid-Solid</i> (VLS)	5
2.2 Estrutura Cristalina de Nanofios de Compostos III–V	8
2.2.1 Diferenças estruturais entre a blenda de zinco e a wurtzita . . .	10
2.3 Estrutura eletrônica do InP	12
2.3.1 Regras de seleção para transições ópticas	17

3	Aparato experimental	24
3.1	Descrição da amostra	24
3.2	Espectroscopia de micro-fotoluminescência	27
4	Resultados	31
4.1	μ -PL X Potência de excitação	34
4.2	μ -PL X Polarização da emissão	42
4.3	μ -PL X Temperatura da amostra	52
5	Conclusões	65
	Referências	68
	Lista de Figuras	72
	Lista de Tabelas	79

Capítulo 1

Introdução

Nanofios (NWs) de semicondutores III-V (ligas formadas por substâncias do grupo III (alumínio, índio, gálio) e do grupo V (nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio) da tabela periódica dos elementos) têm atraído a atenção da comunidade científica nas últimas décadas devido a suas propriedades (efeitos de confinamento (quasi-)1D, alta razão área-volume, politipismo) pouco observadas em outras estruturas semicondutoras, como *bulk*, ou filmes epitaxiais e heteroestruturas como poços quânticos (QW) e pontos quânticos (QD). Neste momento há um grande número de grupos de trabalho ao redor do mundo dedicados ao estudo de NWs semicondutores III-V e o número de publicações sobre este assunto cresce a cada ano; basta uma rápida consulta na base de dados do *Web of Science* (<http://apps.isiknowledge.com/>) para constataremos tal fato: o número de ocorrências para a pesquisa do assunto *nanowire AND semiconductor* é crescente ano a ano, de 1995 até 2008.

As principais características dos nanofios que atraíram o interesse da comunidade científica são o potencial para aplicação em dispositivos e ao estudo de física fundamental devido a sua baixa dimensionalidade. A razão alta área-volume do nanofio torna suas

propriedades ópticas e elétricas altamente sensíveis à presença de gases, podendo ser aplicados em dispositivos como sensores [McAlpine2007]; suas dimensões e propriedades eletrônicas e ópticas os tornam uma promissora base para aplicação a dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [Duan2001, Duan2003].

Os primeiros relatos sobre síntese de nanofios semicondutores III-V apontavam para a criação de estruturas cristalinas com muito defeitos [Wang1998], consideradas de baixa qualidade e não despertaram grande interesse naquele momento; o estudo destas estruturas perdeu espaço para os QDs, por suas propriedades únicas, maior controle de síntese e melhor qualidade cristalina. Entretanto, alguns trabalhos ainda eram realizados a fim de identificar a causa da baixa qualidade cristalina dos nanofios até que, em um segundo estágio, notou-se que estes defeitos eram, na verdade, diferentes estruturas cristalinas do mesmo material ao longo do eixo de crescimento, o chamado *politipismo* [Hahnert2000]. No caso de nanofios de fosfeto de índio (InP), nosso objeto de estudo, a cristalização se dá, pelo menos no modelo proposto recentemente [Glas2007], na fase da blenda de zinco (ZB) quando crescido nas formas *bulk*, QW e QD, mas o politipismo presente no nanofio é caracterizado pela formação de fases wurtzita (WZ), mesmo que sua formação não seja prevista pelo diagrama de fases do InP nas condições ambientais a que os nanofios estão expostos no processo de crescimento.

A partir de então, o desafio da comunidade científica passou a ser determinar o mecanismo de seleção entre estas fases e o estudo de propriedades eletrônicas [Murayama1994], ópticas [Gershoni1997], de transporte [Runge1998] e estruturais [Allen2007] da estrutura não tradicional de cristalização. Surgiram então modelos para a formação do politipismo na cristalização dos nanofios: Akiyama et al [Akiyama2006] propuseram um modelo em que a seleção de uma ou outra estrutura depende da quantidade de ligações pendentes na superfície lateral do nanofio; Glas et al. [Glas2007] propuseram um modelo de seleção baseado nas energias envolvidas no processo de

nucleação durante o crescimento; Algra et al. [Algra2008] criaram nanofios de InP cuja estrutura cristalina é selecionada de acordo com a concentração de zinco como impureza dopante. Neste estágio, o controle sobre a seleção de estruturas cristalinas já era uma realidade e surgem trabalhos que podemos qualificar de “engenharia” de nanofios [Caroff2009, Algra2008, Johansson2009]. Cronologicamente, a evolução destes trabalhos se deu durante nossos estudos dos nanofios de InP e os resultados que obtivemos em medidas de micro-fotoluminescência (μ -PL), que nos pareciam de difícil interpretação partindo do princípio de que os nanofios eram cristais de fase única, passaram a ser consistentes com o modelo de politipismo (capítulo 4).

Uma das motivações para o início de nossos estudos sobre propriedades ópticas de nanofios de InP foi o trabalho que já estava em andamento, conduzido pela Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta do Grupo do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD), no Departamento de Física Aplicada (DFA) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW – UNICAMP), sobre crescimento e caracterização de nanofios semicondutores de compostos III-V. Havia a necessidade de se caracterizar opticamente os nanofios que já haviam sido crescidos e que ainda estariam por crescer a fim de investigar sua estrutura eletrônica. Aliado a isso há o fato de que o Grupo de Propriedades Ópticas (GPO), do Departamento de Física da Matéria Condensada (DFMC), do IFGW – UNICAMP, onde este trabalho foi realizado, possui a infraestrutura necessária para o estudo de nanofios individuais, o que possibilitou a realização das medidas ópticas e do trabalho de investigação científica aqui apresentado. Um outro ponto que nos motivou a investigação de nanofios de InP é que existem poucas informações sobre a estrutura eletrônica do InP na fase wurtzita e, por isso, realizamos um estudo sistemático sobre os nanofios de InP.

Os resultados obtidos, como veremos ao longo desta dissertação, são interessantes principalmente no que se refere à caracterização da intrincada estrutura eletrônica que esses nanofios apresentam devido ao politipismo.

Realizamos medidas de micro-fotoluminescência variando a temperatura, intensidade de excitação e a polarização da luz emitida pelos nanofios individuais de InP crescidos pelo método VLS no sistema CBE. Os espectros de emissão são dominados pela estrutura formada por poços quânticos tipo II a temperaturas menores que $100K$. Para temperaturas acima desta, esta emissão é reduzida significativamente por causa da excitação térmica e é dominada pela emissão atribuída à transição envolvendo a banda A de valência do InP na estrutura wurtzita. A temperaturas próximas do ambiente, observamos uma emissão adicional com energia de emissão acima da banda A, que atribuímos a emissão envolvendo os portadores localizados nas barreiras dos poços quânticos. Essas emissões estão também de acordo com a estrutura eletrônica calculada por primeiros princípios em colaboração com o grupo da Universidade de Valência, Espanha. A dissertação está dividida basicamente em 5 capítulos: esta Introdução; Conceitos Gerais, onde discutimos aspectos básicos para a interpretação dos dados obtidos; Aparato Experimental, onde descrevemos a montagem experimental utilizada e a amostra estudada; Resultados, onde expomos e discutimos os dados experimentais; e Conclusão.

Capítulo 2

Conceitos Gerais

2.1 Crescimento de nanofios pelo método *Vapor-Liquid-Solid* (VLS)

O método VLS, proposto por Wagner e Ellis [Wagner1964]¹ é um dos métodos usados para crescimento de nanofios auto-sustentados. Leva esse nome pois se utiliza de gases precursores (*Vapor*) e um catalisador metálico líquido (*Liquid*) para formar o nanofio (*Solid*).

O crescimento de nanofios pelo método VLS pode ser utilizado em diversos sistemas de crescimento de cristais (epitaxia de feixe químico (CBE) [Bjork2004, Panev2003],

¹No trabalho original de Wagner e Ellis foi relatado o crescimento de uma estrutura conhecida como *whiskers*, que possui também a forma cilíndrica, mas suas dimensões não da ordem de micrômetros e não nanômetros

epitaxia de feixe molecular (MBE) [Fuster2007, Glas2007], deposição química de vapor metalorgânico (MOCVD) [Chuang2008, Mishra2007], epitaxia de metalorgânicos na fase vapor (MOVPE) [Algra2008, Caroff2009], siglas em inglês, e outras) mas, em sua essência, é universal.

Inicialmente, o catalisador é depositado sobre o substrato. São partículas metálicas, geralmente ouro, cujo tamanho determina o diâmetro do nanofio. Em seguida, coloca-se o substrato na câmara de crescimento e inicia-se o procedimento de crescimento como em um crescimento de filme epitaxial: aquece-se o substrato e aplica-se os gases precursores.

Estes gases são as fontes de átomos que formarão os nanofios. Sua composição e forma de obtenção variam com a técnica de crescimento utilizada. Para o crescimento em uma câmara tipo CBE e com fontes de índio e gálio do grupo III e fósforo e arsênio do grupo V, como é o caso de nosso sistema de crescimento, os gases precursores são o trimetil-índio (TMI — $(\text{CH}_3)_3\text{In}$), o trietil-gálio (TEG — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$), a fosfina (PH_3) e a arsina (AsH_3), o que permite o crescimento de nanofios de InP, GaAs, InAs, GaP e suas ligas ternárias e quaternárias. Em geral, a temperatura do substrato é menor que o ponto de fusão do ouro *bulk*² mas, na forma de nanopartículas a temperatura de fusão é menor e, ao entrar em contato com os gases precursores, as partículas metálicas começam a absorvê-los, formando uma liga eutética, com ponto de fusão menor ainda, formando uma gota (figura 2.1). Esta absorção continua até que a solução Au mais elementos III–V se torne supersaturada. A partir de então começam a ser depositados os átomos que formarão o nanofio abaixo da gota e o crescimento tem início. O crescimento segue até que se cesse o fornecimento dos gases, quando a gota deposita seus últimos átomos, deixando o estado de supersaturação. Ao final do crescimento, a gota do catalisador se

²O ponto de fusão do ouro *bulk*, por exemplo, é de $\sim 1040^\circ\text{C}$ e a temperatura de crescimento utilizada no crescimento da amostra estudada neste trabalho é 450°C , nominalmente.

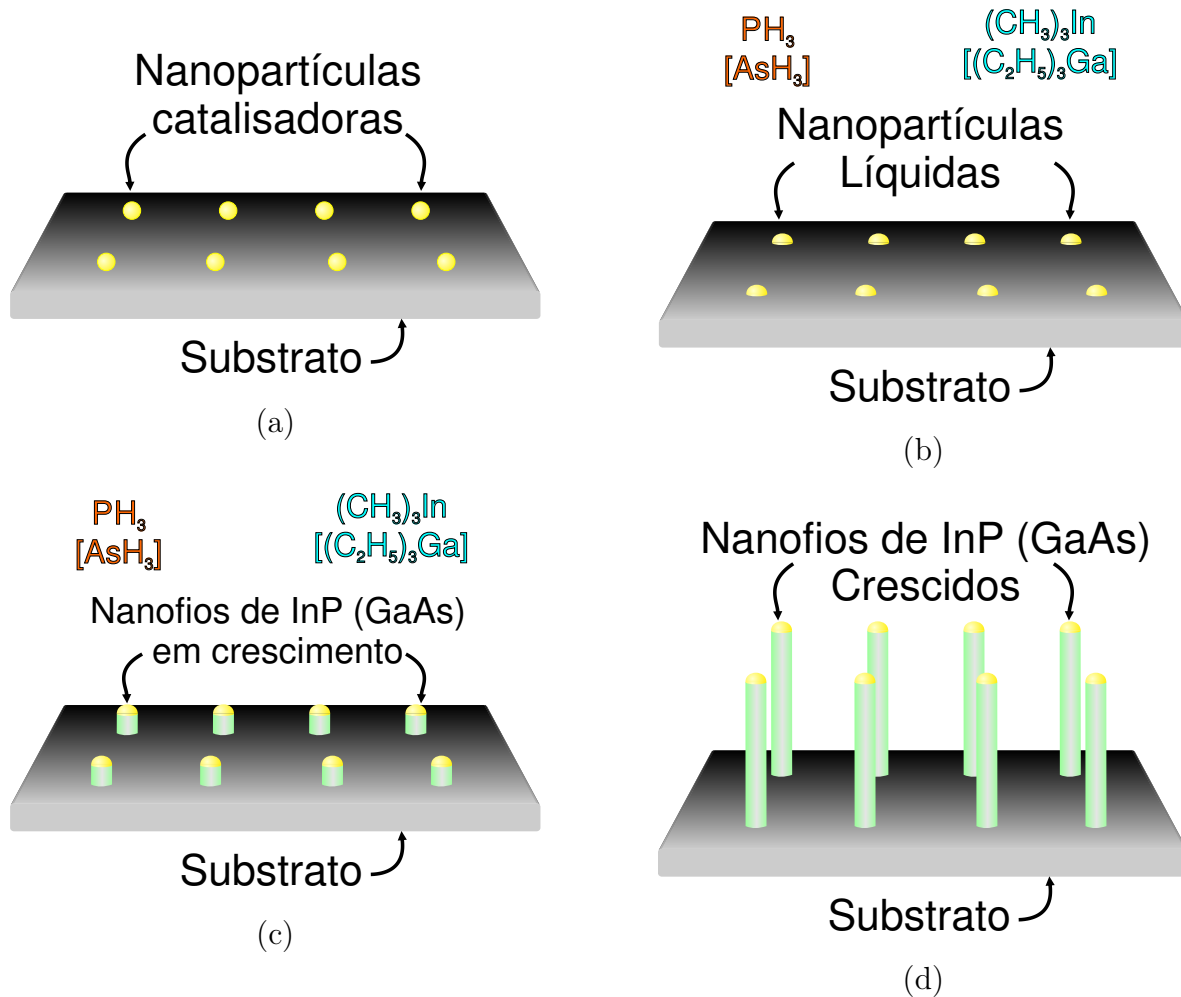


Figura 2.1: Diagrama-modelo do crescimento de nanofios de InP ou GaAs pelo método VLS: (a) substrato com as partículas catalisadoras de ouro depositadas; (b) com a aplicação dos gases precursores (TMI $((\text{CH}_3)_3\text{In})$, TEG $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga})$, fosfina (PH_3) e arsina (AsH_3)), as partículas se liquefazem ao absorvê-los; (c) com a supersaturação, começa a deposição dos átomos e a formação do nanofio; (d) ao cessar o fornecimento dos gases, o crescimento termina e o catalisador se solidifica, permanecendo no topo do nanofio.

mantém no topo do nanofio.

Os subprodutos do crescimento se combinam e formam metano (CH_4) ou etano (C_2H_6), dependendo do organo-metálico utilizado no crescimento.

2.2 Estrutura Cristalina de Nanofios de Compostos III–V

Na forma *bulk*, os materiais semicondutores compostos por alumínio (Al), gálio (Ga) e índio (In), do grupo III, e por fósforo (P), arsênio (As) e antimônio (Sb), do grupo V, têm sua estrutura cristalina na forma cúbica, do tipo blenda de zinco (ZB), como está descrito na figura 2.2(a). Esta estrutura é formada por uma rede cúbica de face centrada (*fcc*) com dois átomos na base (o átomo do grupo III na origem e o do grupo V em $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, onde a é o parâmetro de rede do material) que formam o composto III-V. Outra forma de descrever esta estrutura é posicionar uma rede *fcc* composta pelos átomos III na origem e outra rede, também *fcc*, com a origem deslocada para a posição $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ composta pelos átomos grupo V.

Entretanto, quando crescidos pelo método VLS (vide seção 2.1) na direção $[111]$ ³, os nanofios de compostos III–V podem apresentar a estrutura hexagonal, do tipo wurtzita (WZ), com direção de crescimento $[0001]$ (eixo c)⁴. Esta estrutura é formada por uma rede hexagonal, tipo *hcp*, com uma base formada pelo átomo do grupo III na origem e o átomo do grupo V na posição $(0, 0, \sqrt{3/8}a)$ (figura 2.2(b)). Parâmetros de crescimento, alguns de fácil acesso a quem cresce, outros nem tanto, como temperatura do substrato, tamanho do catalisador [Caroff2009], grau de supersaturação do catalisador [Algra2008],

³Por ser o crescimento epitaxial, há o vínculo do substrato com a base do nanofio. Este vínculo determina a orientação cristalina, casando com a orientação da superfície do substrato.

⁴Os nomes dessas duas estruturas referem-se ao sulfeto de zinco, ZnS, que pode se cristalizar em ambas as formas. O termo *blenda* (do alemão *blende*, enganoso) se refere ao fato de o ZnS se confundir com a galena (PbS), principal minério do chumbo. O termo *wurtzita* é em homenagem ao químico francês Charles A. Wurtze (1817–1884).

influenciam na seleção da estrutura.

Há na literatura alguns modelos propostos para explicar o mecanismo de “seleção” entre uma ou outra estrutura. Akiyama et al. [Akiyama2006, Akiyama2006a] propõem um modelo no qual o número de ligações pendentes em uma seção transversal, nos vértices das facetas laterais dos nanofios, favorecem uma ou outra estrutura; Glas et al. [Glas2007] propõem um modelo baseado nas energias envolvidas na nucleação do composto, concluindo que o grau de supersaturação do catalisador pelos íons metálicos (grupo III) favorece uma ou outra estrutura. De fato, os mecanismos de “seleção” de estrutura no crescimento de nanofios semicondutores de compostos III–V ainda é uma questão em aberto. Além disso, vale ressaltar que não há ocorrência relatada na literatura de nanofios compostos por esses elementos com estrutura hexagonal quando crescidos em direções diferentes da $[111]$ da estrutura cúbica.

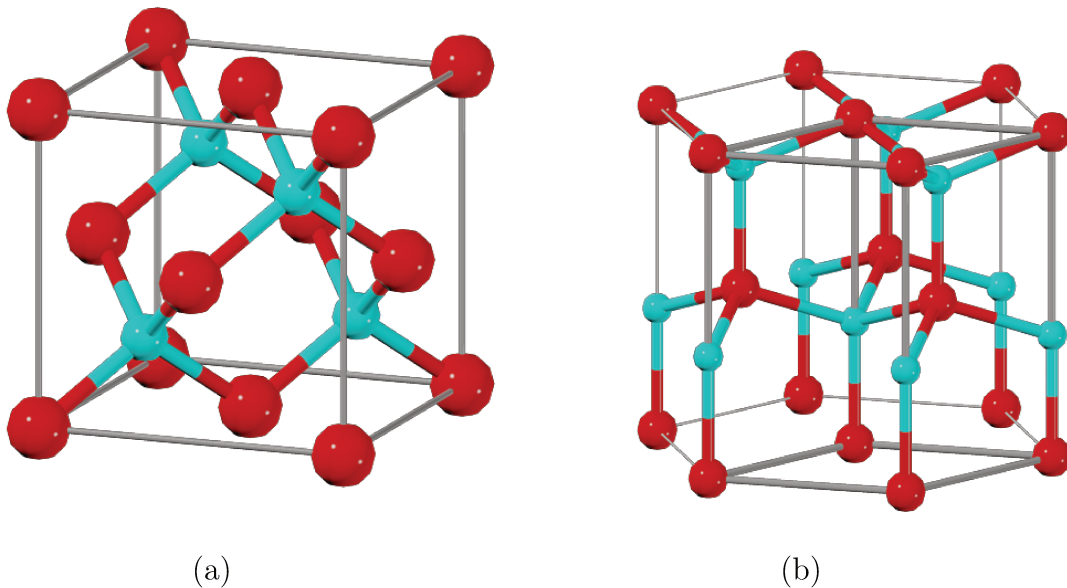


Figura 2.2: Diagrama esquemático das células unitárias das estruturas encontradas nos nanofios de InP: em vermelho, átomos de índio e em azul, átomos de fósforo; (a) blenda de zinco e (b) wurtzita.

2.2.1 Diferenças estruturais entre a blenda de zinco e a wurtzita

Estruturas do tipo *fcc* e *hcp* pertencem ao conjunto das estruturas formadas por empilhamento *close packed*. A principal diferença entre as estruturas ZB na direção [111] e WZ na direção [0001] é a forma de empilhamento das camadas diatômicas adjacentes [Grundmann2006, p. 37]. Importante notar que não há diferença entre uma única camada diatômica na direção [111] da blenda de zinco ou na direção [0001] da wurtzita. Para se determinar em qual estrutura o nanofio se formou é necessário obter mais de uma camada. Na forma blenda de zinco, o empilhamento tem a forma ABCABC, em que a cada três camadas repete-se o padrão. Na forma wurtzita, o empilhamento tem a forma ABABAB: o padrão se repete a cada duas camadas (figura 2.3).

É comum também encontrarmos ambas as estruturas em um mesmo nanofio, o chamado *politipismo*. Este politipismo pode se apresentar na forma de pequenas fases blenda de zinco em meio a um nanofio tipo wurtzita, ou vice versa, ou até mesmo pequenas fases de ambas as estruturas intercalando-se [Bao2008]. Dificilmente se encontra registros na literatura de nanofios crescidos com grandes fases de uma das estrutura (e.g. 10 camadas diatômicas) em meio a outra. Provavelmente isto se deve ao fato de que pouca ou nenhuma informação havia disponível a respeito do mecanismo que gera tal fenômeno até pouco tempo atrás, quando modelos de seleção de estrutura cristalina em nanofios politípicos começaram a ser propostos [Akiyama2006, Glas2007].

Em nanofios que apresentam politipismo a interface entre os tipos de estruturas é abrupta, passando de uma a outra já na camada subsequente, visto que se dá em uma camada com empilhamento diferente. Dois conceitos em relação ao empilhamento de camadas diatômicas são importantes para a caracterização de estrutura politípica: a falha de empilhamento e o *twinn* rotacional. Um empilhamento do tipo wurtzita pode ocorrer na forma ABAB|CBCB. A barra vertical indica uma falha no empilhamento nas

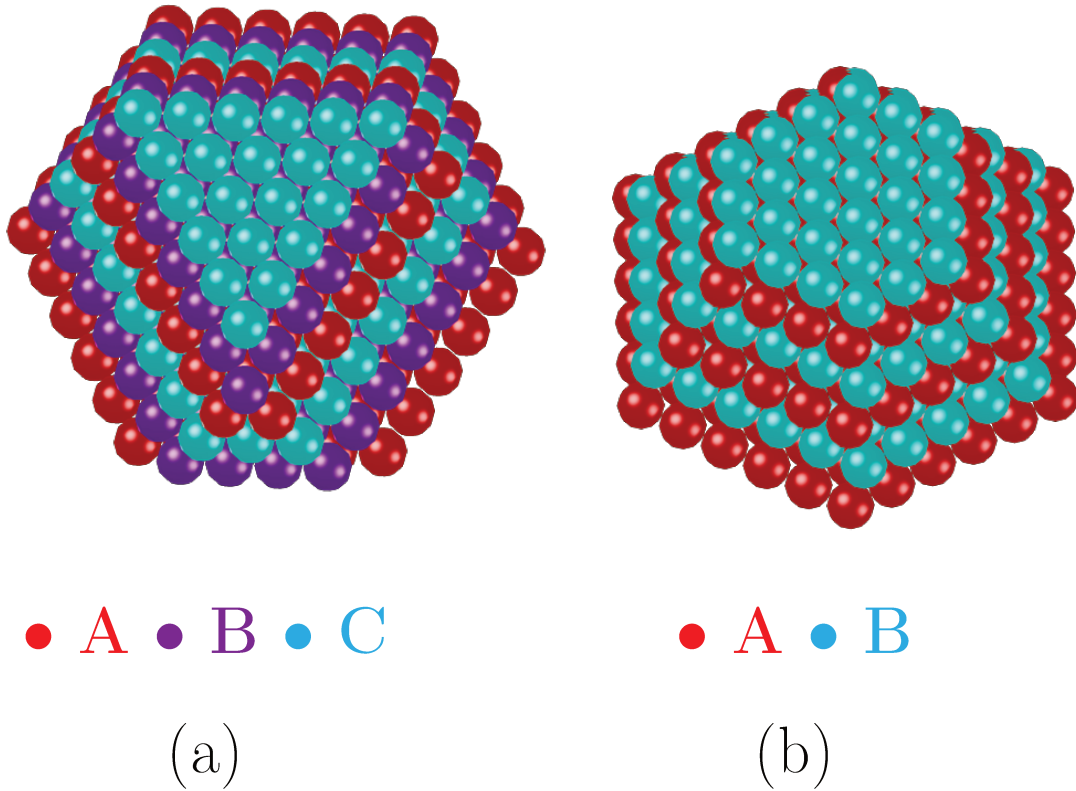


Figura 2.3: Forma de empilhamento de átomos nas estruturas (a) fcc $[111]$ e (b) hcp $[0001]$. Em cores as diferentes formas de empilhamento

camadas diatômicas da estrutura, onde se nota a mudança de empilhamento de camadas do tipo A para o tipo C. Esta falha gera a estrutura sublinhada no empilhamento, o mínimo necessário para se caracterizar uma estrutura do tipo blenda de zinco (ABC).

Em uma estrutura do tipo blenda de zinco, por outro lado, não tem sentido o termo falha de empilhamento, pois as três possíveis orientações de camadas estão presentes na estrutura. Entretanto, pode ocorrer um empilhamento nesta estrutura na forma ABCACBA. Na camada sublinhada ocorre o que é comumente chamado de *rotational twin*, em que a orientação do empilhamento apenas se inverteu através do plano sublinhado A e o empilhamento segue como blenda de zinco, sem transição de fase cristalina. Para se ter a mudança de blenda de zinco para wurtzita é necessário

que haja um empilhamento na forma $\underline{ABCA}|\underline{C}|\underline{ABC}$, onde observamos duas falhas de empilhamento e as camadas sublinhadas formam uma estrutura do tipo wurtzita. Sendo assim, são necessários quatro camadas diatômicas empilhadas na forma ABAB para se caracterizar uma estrutura wurtzita.

Em um nanofio de InP, cujo parâmetro de rede a é 5,87 Å, a distância entre as camadas diatômicas na direção [111] da blenda de zinco ([0001] da wurtzita) é $a/\sqrt{3}=3,39$ Å. Logo, o comprimento mínimo de uma fase do tipo blenda de zinco é $3 \times 3,39$ Å=10,17 Å, e de uma fase wurtzita é $4 \times 3,39$ Å=13,56 Å.

2.3 Estrutura eletrônica do InP

No InP, assim como outros compostos III–V, existem 8 elétrons de valência mais externos por célula unitária que contribuem nas ligações químicas. Os demais estão fortemente ligados aos respectivos núcleos (caroços), em configurações eletrônicas de gás nobre, e não contribuem para as propriedades estudadas neste trabalho. Os 8 elétrons mais externos (3 do In e 5 do P) se hibridizam para formar ligações tetraédricas entre um tipo de átomo (e.g. In) e seus 4 vizinhos mais próximos (e.g. P). Em termos gerais, podemos dizer que os orbitais de cada átomo (tipo s ou tipo p) se hibridizam com um orbital do átomo vizinho produzindo dois níveis, um ligante e um antiligante. Como há muitas células unitárias em um cristal, esses níveis formam bandas. Os níveis s ligantes têm ligação mais forte e são ocupados por dois elétrons por célula unitária e os 6 elétrons restantes ocupam os demais orbitais p , formando a banda de valência. As bandas geradas pelos orbitais antiligantes são todos vazios e o de menor energia (dominadas por tipo s) forma a banda de condução.

No InP na forma cúbica, o máximo da banda de valência ocorre no centro da zona

de Brillouin, no ponto Γ (figura 2.4(a)). Na ausência de acoplamento *spin*-órbita, as três bandas de valência, oriundas dos orbitais p , são degeneradas no ponto Γ . O acoplamento *spin*-órbita quebra esta degenerescência, dando origem a um quadrupeto (simetria Γ_8) que corresponde a $J = \frac{3}{2}$ e a um dubleto (simetria Γ_7) correspondente a $J = \frac{1}{2}$, onde J é o momento angular total (veja fig. 2.5. A banda de condução, formada pelo orbital s antiligante, tem seu mínimo também no centro da zona de Brillouin com simetria Γ_6 , 1,423eV acima do máximo da banda de condução à temperatura de 2K [Bastard1992, pp. 31–34] (fig. 2.6(a)).

Na fase wurtzita, entretanto, considerando o acoplamento *spin*-órbita, as bandas de condução e de valência sofrem algumas alterações em relação à fase blenda de zinco (rede *fcc*). A 1ª zona de Brillouin da estrutura *hcp* está esquematizada na figura 2.4(b). O *gap* também é direto, no ponto Γ e a banda de condução também é um orbital do tipo s , com simetria Γ_7 .

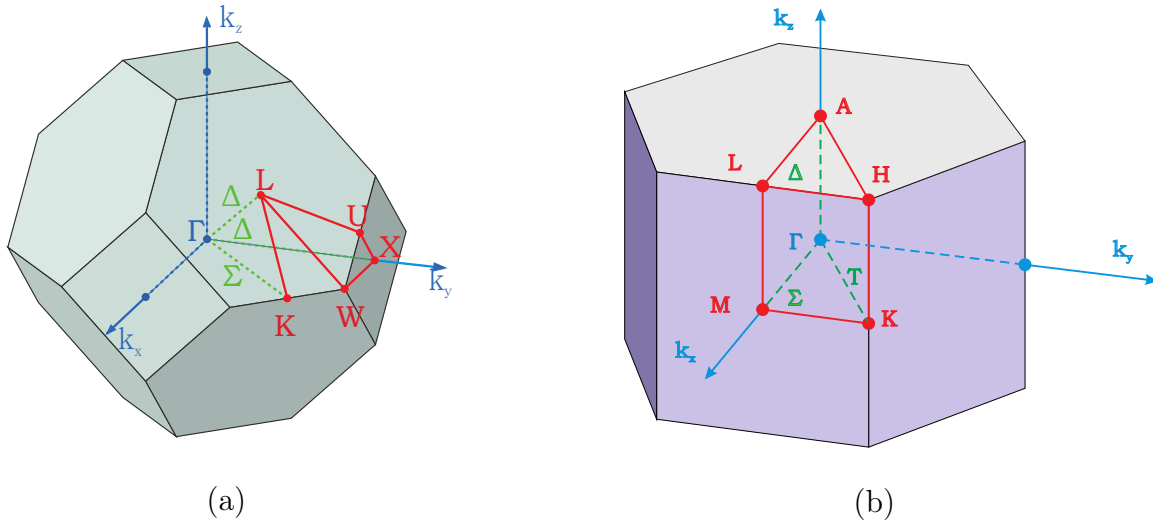


Figura 2.4: Primeira zona de Brillouin, com seus pontos de simetria nas fases (a) ZB e (b) WZ.

A diferença está na banda de valência. A estrutura cristalina da wurtzita não tem

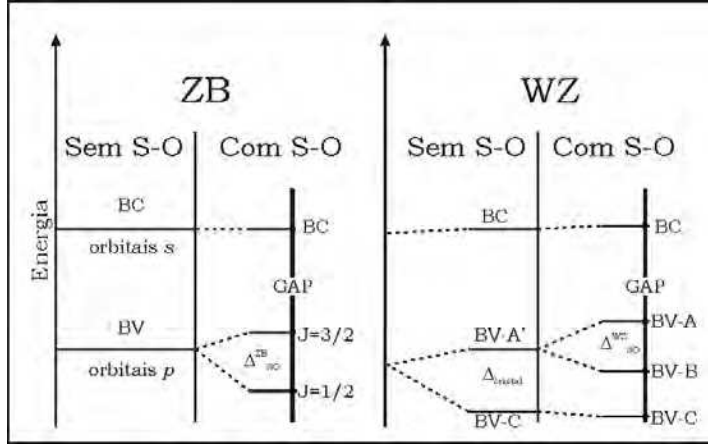


Figura 2.5: Diagrama representativo da quebra de degenerescência no ponto Γ nas estruturas ZB, à esquerda e WZ à direita, ambas na forma bulk, devido ao potencial cristalino e ao acoplamento *spin-órbita*.

a mesma simetria de rotação em torno de eixos no plano $x - y$ que tem para rotações em torno do eixo z . Isso gera uma anisotropia no cristal, que torna o potencial cristalino também anisotrópico. Esta anisotropia se reflete em um potencial resultante na banda de valência, quebrando a degenerescência no ponto Γ não em duas, mas em três bandas (fig 2.5), quando consideramos também a interação *spin-órbita*. J. Birman [Birman1959] calculou essa separação para o sulfeto de cádmio (CdS) na forma wurtzita, primeiro aplicando a separação devido ao potencial cristalino e em seguida o acoplamento *spin-órbita*, encontrando regras de seleção para transições ópticas entre essas bandas e a banda de condução. Experimentos posteriores por ele realizados comprovaram tais resultados teóricos [Birman1959a].

Os colaboradores do nosso grupo Luis Ogando Dacal (IEAv – CTA – São José dos Campos) e Prof. Andres Cantatero (Universidad de Valencia, Valencia, Espanha) calcularam, a partir de primeiros princípios com o auxílio do *Software VIEN2K*, a separação das bandas de valência para o InP e obtiveram o seguinte resultado: 50meV de separação entre as bandas A e B e de 200meV entre as bandas B e C, esquematizadas na figura 2.6(b).

Murayama et al. [Murayama1994] calcularam, a partir de primeiros princípios,

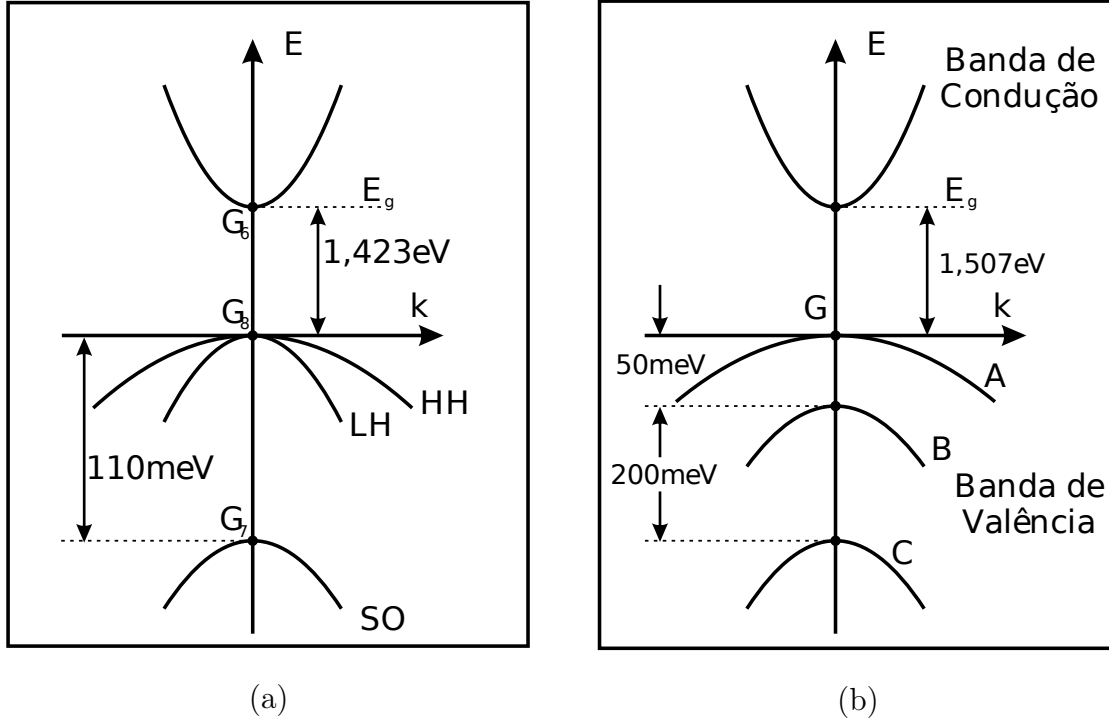


Figura 2.6: Diagrama da estrutura de bandas do InP nas fases (a) ZB [Bastard1992]; e (b) WZ, com os valores de gap e de separações de bandas (cálculo teórico, por Luis Ogando Dacal e Andrés Cantarero, colaboradores).

o desalinhamento das bandas de energia do InP na fase WZ, chegando a $E_g(WZ) = E_g(ZB) + 84\text{meV}$ ($E_g(WZ) 1.507\text{eV}$ a $0K$), com um *offset* de banda de 129meV em relação à fase blenda de zinco (figura 2.7), formando uma interface do tipo II. Um nanofio que apresenta politipismo tem em sua estrutura de bandas inúmeras interfaces WZ–ZB devido às diferentes estruturas cristalinas na direção do crescimento, podendo formar multi-poços quânticos do tipo II.

Como essas estruturas são pequenas, de poucas unidades de camadas diatômicas e estão próximas, elas ficam acopladas. Na figura 2.8(b) apresentamos o perfil de potencial da estrutura distribuída na forma não-periódica [Bao2008]. As funções de onda do elétron e do buraco ficam espacialmente separadas por causa da interface do tipo II.

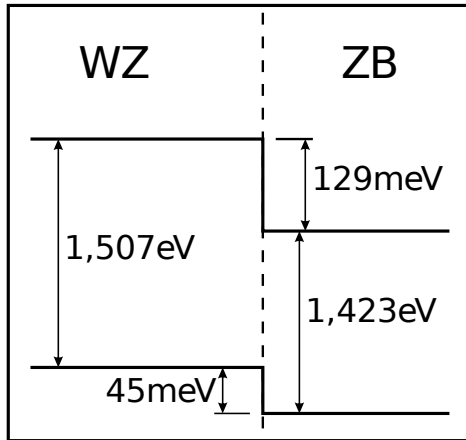
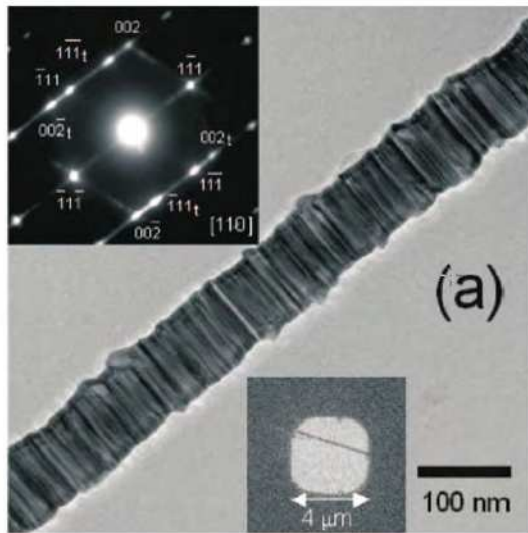
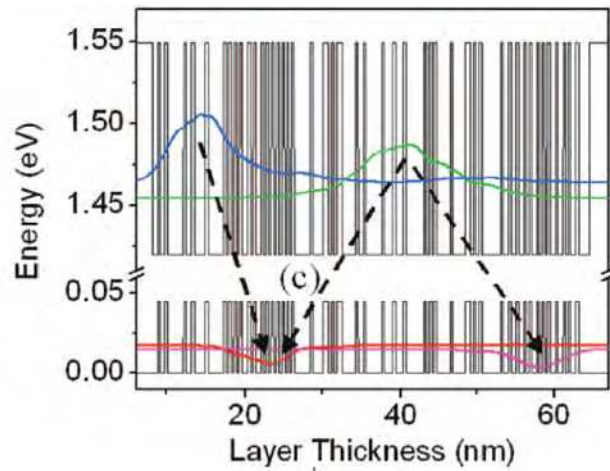


Figura 2.7: Estrutura de bandas na interface WZ-ZB. Nota-se que o gap do InP na fase WZ é 84 meV maior que do InP na fase ZB e o offset de banda é de 129 meV.



(a)



(b)

Figura 2.8: (a) Imagem de microscopia eletrônica de tunelamento (TEM) de um nanofio de InP; (inset superior) padrão de difração de elétrons ao longo da direção [110]; (inset inferior) detalhe da máscara utilizada para medidas de microscopia e de fotoluminescência de um nanofio. (b) Estrutura de bandas do nanofio na direção do crescimento, com as funções de onda dos elétrons (verde e azul) e dos buracos (vermelho e roxo). Nota-se a concentração de elétrons em regiões de poços mais largos e de buracos em poços mais estreitos. Imagens extraídas de [Bao2008].

2.3.1 Regras de seleção para transições ópticas

Regras de seleção para transições ópticas em semicondutores têm origem na conservação de momento angular e a simetria nas funções de onda do elétron e do buraco envolvidos na transição, baseados nas transições de dipolo elétrico.

A taxa de transição P_{if} (probabilidade de ocorrer a transição por unidade de tempo) entre um estado inicial $|\psi_i\rangle$ e um estado final $|\psi_f\rangle$ é dada pela “Regra de Ouro de Fermi” [?, pp.1292–1297]:

$$P_{if} \propto |\langle \psi_i | H_p | \psi_f \rangle|^2, \quad (2.1)$$

onde H_p é o Hamiltoniano de perturbação. Em sólidos, as funções de onda $|\psi_\alpha\rangle$, em um estado α , são formados por uma parte periódica (funções de Bloch, com periodicidade da rede) $|u_\alpha\rangle$ e por uma função envelope $|f_\alpha\rangle$, isto é, $|\psi_\alpha\rangle = |u_\alpha\rangle|f_\alpha\rangle$. Em transições ópticas o Hamiltoniano de perturbação H_p pode ser aproximado por dipolo elétrico [Bastard1992, pp.237–239]:

$$H_p \propto \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}, \quad (2.2)$$

onde $\hat{\mathbf{e}}$ é um vetor unitário que indica a direção do campo elétrico e $\mathbf{p}$ é o operador momento linear. Aplicando a Regra de Ouro de Fermi (eq. (2.1)) aos estados inicial e final com o Hamiltoniano de perturbação (eq. 2.2)) obtemos a relação das taxas de transições:

$$P_{if} \propto |\langle f_c | \langle u_c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | u_v \rangle | f_v \rangle|^2 = |\langle u_c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | u_v \rangle \langle f_c | f_v \rangle|^2, \quad (2.3)$$

onde os índices c e v indicam, respectivamente, estados na banda de condução e de valência. O termo $\langle f_\alpha | f_\beta \rangle$ é o termo de paridade, que seleciona transições ópticas com a mesma simetria. Em *bulk* este termo é diferente de zero na transição entre a banda de condução e de valência. No caso de transição dentro de uma mesma banda este termo é nulo. Porém terá outro termo não nulo que não será discutido aqui. A regra de paridade continua válida para poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos.

O termo que contém o operador $\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}$ gera também a regra de seleção, porém com relação a polarização da luz emitida ou absorvida. As bandas de condução e de valência, como vimos, são compostas por orbitais atômicos dos átomos que compõem o sólido. Desta forma, a banda de condução tem caráter de orbital s e a banda de valência tem caráter de orbital p , cuja degenerescência em $\tilde{\mathbf{k}} = 0$ é em parte quebrada pelo acoplamento *spin*-órbita, mas ainda existem dois estados degenerados, buraco leve (LH) e buraco pesado (HH) (fig. 2.6(a)) para estruturas cúbicas, por exemplo. Assim, as funções de Bloch nestes estados devem ter as mesmas características dos orbitais atômicos: $|u_c\rangle = |u_s\rangle(|\bar{u}_c\rangle = |\bar{u}_s\rangle)$ (a barra sobre a função indica *spin down*) para a banda de condução e $|u_{hh}\rangle$, $|u_{lh}\rangle$, e $|u_{so}\rangle$ na banda de valência. Diagonalizando as funções de Bloch na base $\{|u_x\rangle, |u_y\rangle, |u_z\rangle\}$, correspondente aos orbitais atômicos, obtemos [Zory1993, pp.45–55]:

$$\begin{cases} |u_{hh}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|u_x\rangle + i|u_y\rangle); & |\bar{u}_{hh}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\bar{u}_x\rangle + i|\bar{u}_y\rangle); \\ |u_{lh}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}(|\bar{u}_x\rangle + i|\bar{u}_y\rangle - 2|u_z\rangle); & |\bar{u}_{lh}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|u_x\rangle - i|u_y\rangle - 2|\bar{u}_z\rangle); \\ |u_{so}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}(|\bar{u}_x\rangle + i|\bar{u}_y\rangle + |u_z\rangle); & |\bar{u}_{so}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}(|u_x\rangle + i|u_y\rangle + |\bar{u}_z\rangle). \end{cases} \quad (2.4)$$

Definindo $|M_T|_v^2$ como o elemento de matriz de transição entre a banda de condução e a banda de valência v ($v = hh, lh, so$) como:

$$|M_T|_v^2 = \sum_{u_c, \bar{u}_c} \sum_{u_v, \bar{u}_v} |\langle u_v | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | u_c \rangle|^2 \quad (2.5)$$

e as relações

$$\begin{cases} \langle u_s | p_i | u_j \rangle = M \delta_{ij}; \\ \langle u_s | \mathbf{p} | u_i \rangle = \langle u_s | p_i | u_i \rangle = M; \\ \langle u_s | \mathbf{p} | \bar{u}_i \rangle = 0; \end{cases}$$

onde M é o elemento de matriz na base de momentos lineares. Aplicando as funções das bandas de valência (eq. (2.4)) na equação (2.5), obtemos o elemento de matriz das

transições ópticas envolvendo a banda de condução e as bandas de valência manipulando as equações e introduzindo o vetor de onda dos portadores $\mathbf{k}$, temos que:

$$\frac{|M_T|_v^2}{|M|^2} = \begin{cases} 1 - |\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}|^2; & \text{HH;} \\ \frac{1}{3} + |\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}|^2; & \text{LH;} \\ \frac{2}{3}; & \text{SO.} \end{cases} \quad (2.6)$$

As equações (2.6) resultam em uma relação do elemento de matriz de transição com o vetor de onda plana dos portadores $\mathbf{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}$ e a direção do vetor campo elétrico da perturbação. A implicação física do produto escalar dos vetores campo elétrico e de onda plana é que não há direção preferencial e as relações da equação (2.6) não dependem do sistema de coordenadas escolhido. Substituindo $\hat{\mathbf{k}}$ por $\hat{\mathbf{k}}_{\text{ave}}$, o vetor de onda médio para cada sistema (eq. (2.7))

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{k}}_{\text{ave,B}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{\mathbf{k}}_x + \hat{\mathbf{k}}_y + \hat{\mathbf{k}}_z) & \text{Bulk;} \\ \hat{\mathbf{k}}_{\text{ave,QW}} = \hat{\mathbf{k}}_z & \text{Poço Quântico na direção } z \text{ } (L_z); \\ \hat{\mathbf{k}}_{\text{ave,QWr}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{k}}_x + \hat{\mathbf{k}}_z) & \text{Fio Quântico, confinamento nas direções } x \text{ e } z \text{ } (L_x = L_z), \end{cases} \quad (2.7)$$

surtem as regras de seleção de polarização linear para transições de dipolo elétrico. No InP *bulk*, na fase *blenda de zinco*, o elemento de matriz de transição é o mesmo para todas as direções de polarização nas bandas que constituem o topo da banda de valência, *hh* e *lh*. Quando em poço quântico, a degenerescência da banda de valência se quebra e o estado fundamental passa a ser composto somente pela banda do buraco pesado (*hh*). Analisando somente a transição no estado fundamental, o vetor de onda médio $\hat{\mathbf{k}}_{\text{ave,QW}}$, a regra de seleção resulta em transição permitida somente para o campo elétrico na direção perpendicular à direção de confinamento e proibido na direção paralela. Portanto, para a luz propagando na direção do plano do poço quântico a absorção ou emissão óptica de *hh* ocorre somente para o campo elétrico na direção do plano. Para a luz que

se propaga na direção do eixo de crescimento de poços quânticos qualquer transição é permitida para hh .

Na fase wurtzita, entretanto, a 1ª zona de Brillouin não tem simetria em relação aos eixos $k_x(k_y)$ e k_z , o que faz com que as relações da equação (2.6) não sejam válidas em uma primeira análise. Entretanto, os resultados de J. Birman e os cálculos de Dacal et al. indicam que há regras de seleção de transições ópticas envolvendo as bandas A, B e C da banda de valência e a banda de condução em estruturas do tipo wurtzita:

$$\begin{cases} \mathbf{BC} \rightarrow \mathbf{BV-A} & \text{Proibida para } \hat{\mathbf{e}}//\mathbf{c}; \text{ permitida para } \hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{c}; \\ \mathbf{BC} \rightarrow \mathbf{BV-B} & \text{Proibida para } \hat{\mathbf{e}}//\mathbf{c}; \text{ permitida para } \hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{c}; \\ \mathbf{BC} \rightarrow \mathbf{BV-C} & \text{Proibida para } \hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{c}; \text{ permitida para } \hat{\mathbf{e}}//\mathbf{c}, \end{cases}$$

onde $\mathbf{c}$ é a direção [0001] na estrutura cristalina hexagonal. Para o campo elétrico paralelo ao plano basal, somente as duas primeiras transições são permitidas. Outro fator que influencia a polarização da luminescência em nanofios é a forma do nanofio, essencialmente cilíndrico, que faz com que a amplitude do campo elétrico $\vec{E}$ do sinal emitido pelo nanofio seja atenuado na direção perpendicular ao eixo de crescimento devido ao contraste entre as constantes dielétricas do InP ($\varepsilon_I = 12.4$, $n_I = 3,52$) e do vácuo ($\varepsilon_0 = n_0 = 1$) [Wang2001, Persson2004a]. A figura 2.9 mostra um diagrama de refração em uma interface entre o InP, onde o feixe incidente se propaga a um ângulo θ com a direção normal à interface, e o vácuo, onde o feixe é refratado a um ângulo ϕ .

De acordo com as equações de Fresnel, a razão da intensidade transmitida através da interface entre dois materiais com índices de refração diferentes (coeficiente de transmissão) é:

$$T_s = \frac{4n_I n_0 \cos(\theta) \cos(\phi)}{(n_I \cos(\theta) + n_0 \cos(\phi))^2}, \quad (2.8)$$

para o feixe incidente polarizado na direção paralela ao plano de incidência, onde n_I é o índice de refração do InP, n_0 é o índice de refração do vácuo, θ é o ângulo de incidência

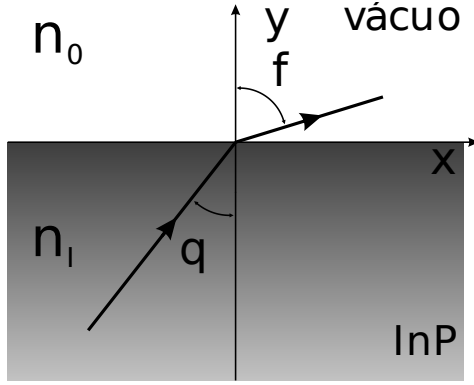


Figura 2.9: Diagrama de refração: o feixe incidente se propaga no InP e é refratado ao atingir o vácuo. O plano $x - y$ é chamado plano de incidência. Por não ser de interesse ao nosso estudo, o feixe refletido não é mostrado.

e ϕ é o ângulo de refração e estão relacionados pela lei de Snell:

$$\sin(\phi) = \frac{n_I}{n_0} \sin(\theta). \quad (2.9)$$

O coeficiente de transmissão para o feixe incidente polarizado na direção perpendicular ao plano de incidência é:

$$T_p = \frac{4n_I n_0 \cos(\theta) \cos(\phi)}{(n_0 \cos(\theta) + n_I \cos(\phi))^2}. \quad (2.10)$$

Aplicando a lei de Snell (eq. 2.9) nas expressões dos coeficientes de transmissão T_s (eq. 2.8) e T_p (eq. 2.10), obtemos:

$$T_s = \frac{4n_I n_0 \cos(\theta) \sqrt{1 - \left(\frac{n_I}{n_0} \sin(\theta)\right)^2}}{\left(n_I \cos(\theta) + n_0 \sqrt{1 - \left(\frac{n_I}{n_0} \sin(\theta)\right)^2}\right)^2}; \quad (2.11)$$

$$T_p = \frac{4n_I n_0 \cos(\theta) \sqrt{1 - \left(\frac{n_I}{n_0} \sin(\theta)\right)^2}}{\left(n_0 \cos(\theta) + n_I \sqrt{1 - \left(\frac{n_I}{n_0} \sin(\theta)\right)^2}\right)^2}. \quad (2.12)$$

As duas expressões para o coeficiente de transmissão são funções do ângulo de incidência θ . Quando a incidência se dá na direção normal à interface, $\theta = 0$, estas expressões se resumem a:

$$T_s(\theta = 0) = T_p(\theta = 0) = \frac{4n_I n_0}{(n_I + n_0)^2}. \quad (2.13)$$

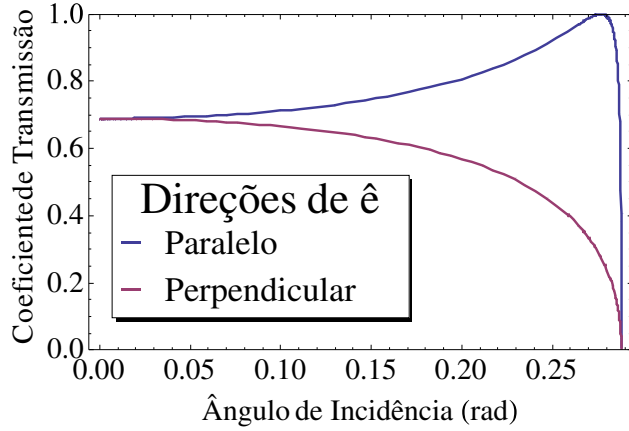


Figura 2.10: *Curvas dos coeficientes de transmissão da luminescência, em função do ângulo de incidência, ao atravessar a interface entre o InP ($n_I = 3,52$) e o vácuo ($n_0 = 1$) para polarizações paralela e perpendicular ao plano de incidência. Gráfico feito com o auxílio do Software Mathematica™.*

Para a interface entre o InP ($n_I = 3,52$) e o vácuo ($n_0 = 1$), $T_s(\theta = 0) = 69\%$. Isso indica que 30% da luminescência é perdida por reflexão. A figura 2.10 mostra as curvas dos coeficientes de transmissão para as polarizações paralela T_s e perpendicular T_p ao plano de incidência em função do ângulo de incidência até o ângulo crítico, onde θ_c é o ângulo limite onde acima desta ocorre a reflexão total. Nela nota-se que T_s tem valor maior que T_p para todos os valores de $\theta < \theta_c$, exceto para $\theta = 0$, onde se igualam. Devido ao índice de refração do InP ser maior que do vácuo, há um ângulo crítico, θ_c no qual não há transmissão e toda a luz é refletida. De fato, para que haja transmissão é necessário que o termo $\sqrt{1 - \left(\frac{n_I}{n_0} \sin(\theta)\right)^2}$ seja real, o que só é possível se $\theta < \sin^{-1}\left(\frac{n_0}{n_I}\right) = \theta_c$.

Para uma análise qualitativa do fenômeno do contraste dielétrico, supomos um centro de emissão em um ponto sobre o eixo do nanofio, por simplicidade. A figura 2.11(a) mostra este ponto de emissão em seção transversal ao eixo do nanofio. Nela notamos que em todas as direções, a luminescência atravessa a interface entre os dois meios na direção normal, não havendo diferença entre os coeficientes de transmissão em relação à polarização da luz transmitida e transmitindo 69% da luminescência.

Na seção paralela ao eixo do nanofio, representado pela figura 2.11(b), a luz emitida

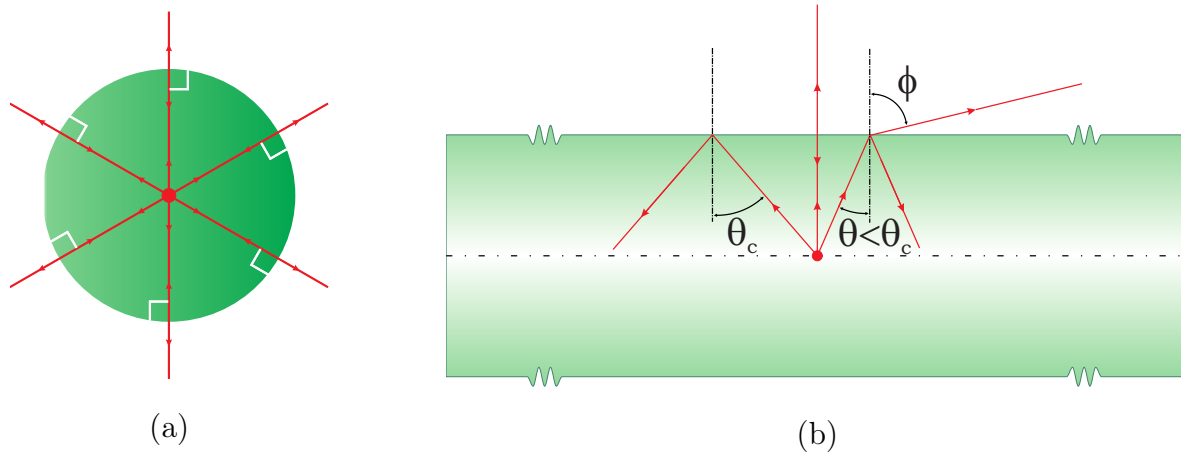


Figura 2.11: Diagramas representativos de uma emissão a partir de um ponto no eixo do nanofio em seções (a) transversal; e (b) paralela ao eixo do nanofio.

pelo ponto incide sobre a interface em todos os ângulos, e a transmissão dos feixes polarizados em direções diferentes não é igual para $\theta > 0$, como vemos na figura 2.10. Se a superfície é plana, a simetria compensa esta diferença, pois não há uma direção preferencial para uma seção e esta é compensada por outra que seja perpendicular a ela. Entretanto, no caso do nanofio a seção transversal, como vimos, não tem diferença nos coeficientes de transmissão entre duas componentes de polarização, pois todos os feixes incidem com $\theta = 0$. Como resultado, a luz transmitida total será polarizada na direção do eixo do nanofio.

Capítulo 3

Aparato experimental

Neste Capítulo serão descritas as amostras de nanofios estudados e as técnicas experimentais utilizadas.

3.1 Descrição da amostra

A amostra estudada neste trabalho é composta de nanofios de InP crescidos pelo método VLS (seção 2.1) em um sistema de crescimento do tipo CBE (epitaxia de feixe químico) pela Dra. Thalita Chiaramonte e Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta. Depois de crescidos, os nanofios foram transferidos para um outro substrato, de Si ou de GaAs, cobertos com uma camada de alumínio, que funciona como uma máscara e tem duas funções: aumentar o contraste óptico entre o nanofio e o substrato, a fim de facilitar a visualização dos nanofios no microscópio óptico, e blindar opticamente o substrato, impedindo que este seja excitado pelo laser e emita sinal de luminescência. A transferência é feita por fricção mecânica do substrato preparado sobre o substrato

original, onde foi crescida amostra¹ (fig. 3.1). Desta forma, os nanofios ficam dispostos na posição horizontal em relação ao substrato, o que possibilita a localização dos nanofios e, conseqüentemente, as medidas de μ -PL.

Vale ressaltar que nanofios de uma mesma amostra, crescidos ao mesmo tempo e sob as mesmas condições, não são idênticos. Devido à formação de nanofios politípicos (vide seção 2.2.1), em uma mesma amostra é possível encontrar nanofios com diversas características diferentes entre si em relação à estrutura cristalina. Além disso, nanofios de uma mesma amostra não apresentam uniformidade em relação ao tamanho, podendo variar o diâmetro entre $50nm$ e $200nm$, e o comprimento entre $5\mu m$ e $15\mu m$, como é o caso da amostra estudada. Como é possível observar, os nanofios são muito grandes para que qualquer efeito de confinamento quântico possa ser observado na direção radial, pois o raio de Bohr do éxciton no InP é de $\sim 10nm$ e o diâmetro dos nanofios são, no mínimo, $50nm$. Nisso podemos descartar o efeito de polarização da luz emitida devido ao efeito de confinamento quântico em estruturas tipo ZB mencionado no cap. 2. No entanto, o efeito de contraste de constante dielétrica continua válido. A figura 3.2 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um nanofio desta amostra, obtida pelo aluno de doutorado Luiz H. G. Tizei, orientado pelo Prof. Dr. Daniel Ugarte, ambos do IFGW. Nela podemos observar a formação do politipismo, onde as setas indicam algumas das fases ZB do InP em meio ao nanofio de InP na estrutura WZ. Nota-se, também, que o nanofio tem um diâmetro aproximado de $80nm$,

¹A fim de minimizar o risco de danos sobre ambos os substratos, é recomendado outro método de transferência: insere-se o substrato original em um banho de solvente volátil (água, metanol ou etanol, por exemplo) e com vibração mecânica de frequência ultrassom os nanofios se desprendem do substrato e ficam suspensos em solução. Esta solução então é depositada sobre o substrato preparado e evapora-se o solvente. Entretanto, esta técnica mostrou-se muito ineficiente, devido à dificuldade para se localizar os nanofios por causa da baixa densidade de nanofios depositados.

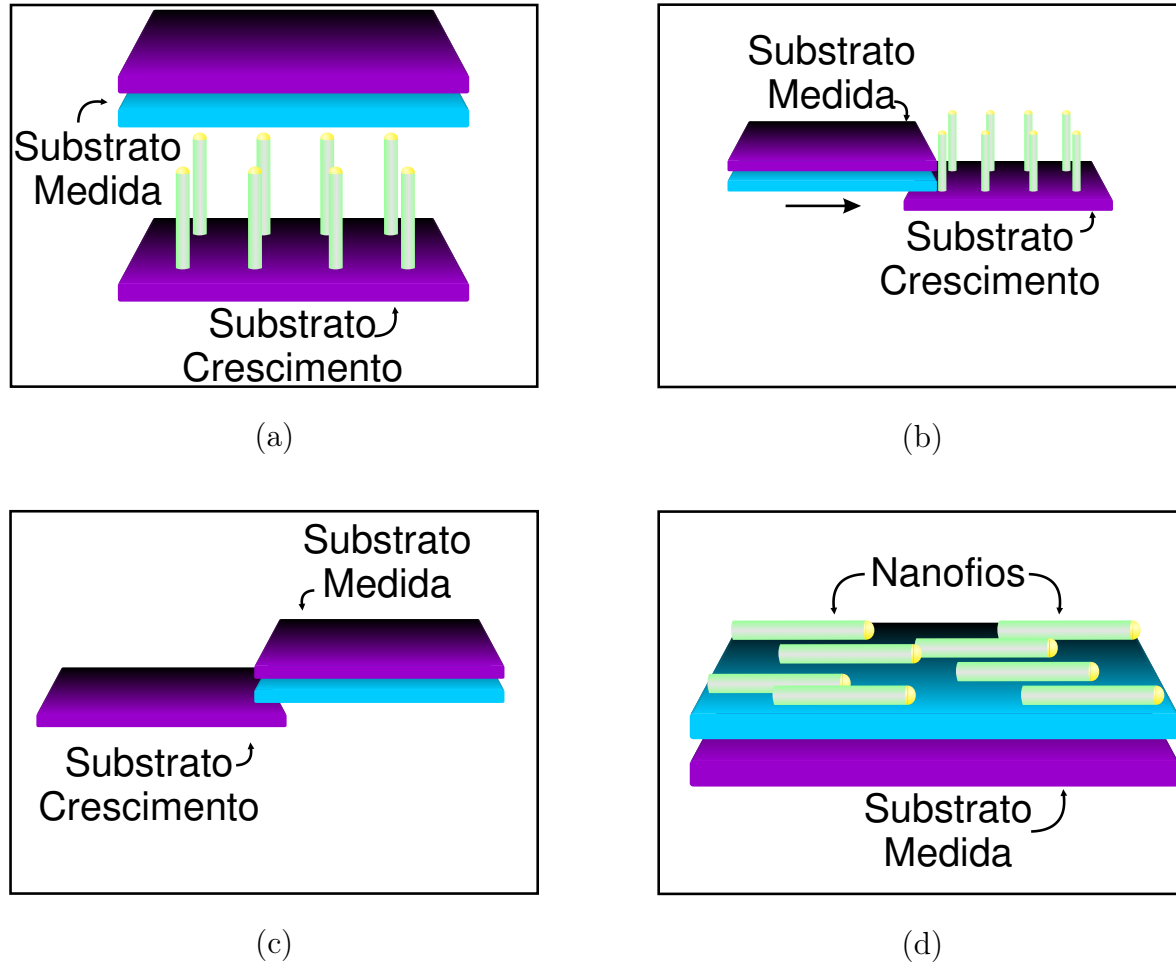


Figura 3.1: Diagrama esquemático da transferência de nanofios para o substrato de medida: (a) substrato do crescimento (GaAs [111]B) com os nanofios “em pé” sobre ele e o substrato da medida (Al/GaAs ou Al/Si); (b) e (c) fricciona-se o substrato da medida sobre o substrato do crescimento; e (d) os nanofios fixam-se sobre o Al, na posição horizontal em relação ao substrato de medida.

grande o suficiente para que o nanofio seja tratado como *bulk*.

A técnica utilizada para o estudo dos nanofios foi espectroscopia de microfotoluminescência (μ -PL). A seguir serão dados maiores detalhes a respeito desta técnica.

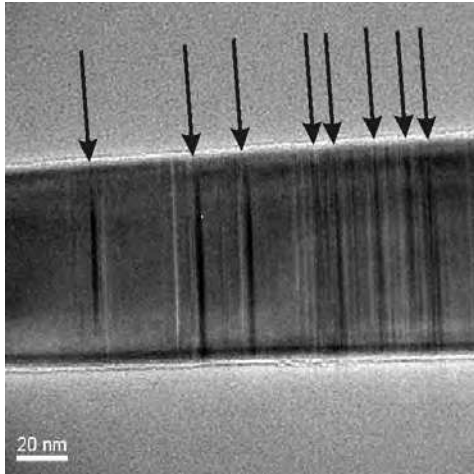


Figura 3.2: Imagem de TEM de um nanofio da amostra estudada. O nanofio está na fase WZ, mas existem fases de ZB muito estreitas e próximas umas das outras, indicadas pelas setas. Nota-se também que o diâmetro do nanofio é de aproximadamente 80nm

3.2 Espectroscopia de micro-fotoluminescência

A técnica de espectroscopia de micro-fotoluminescência (μ -PL) permite investigar aspectos ópticos em materiais de escala micrométrica. O aparato experimental utilizado é um sistema caseiro montado no Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) do Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Esse sistema permite posicionar o feixe do laser em uma determinada região, extrair imagens da amostra em seguida, realizar a medida de μ -PL na região selecionada. Um esquema da montagem geral está ilustrado na figura 3.3.

A montagem consiste de um Laser de argônio, um Criostato de hélio líquido do tipo “dedo frio” da Oxford® montado sobre uma plataforma com movimento XY motorizado (motores de passo) controlado por computador, uma Objetiva de 50 vezes com distância de trabalho longa da Zeiss®, uma câmera de imagem da Sony®, para visualizar a imagem, um Espectrômetro simples da Jobin-Yvon® com grade de 600 linhas/mm e uma câmera CCD de Si refrigerada com LN₂ da Jobi-Yvon® de alta sensibilidade; uma Lâmpada de filamento que fornece luz branca para possibilitar a visualização da amostra; um *beam splitter* (BS), dois espelhos retráteis (M1 e M3), cujas posições determinam o modo de operação do aparato (*medida/visualização*) e um filtro atenuador (F5); uma

Fibra óptica, que leva o sinal coletado para o Espectrômetro e um Polarizador linear Gram Thompson® na entrada da Fibra óptica, que seleciona a direção de polarização do sinal; um conjunto de lentes e o espelho M4 determinam o caminho óptico do sinal de μ -PLda amostra para a Fibra Óptica.

Em um primeiro momento, para visualizar a amostra, selecionamos a região da amostra a ser medida incidindo a luz branca da Lâmpada que assume o caminho óptico do Laser através do espelho M1, retrátil. O *beam splitter* (BS) reflete a luz da lâmpada para a amostra através da Objetiva e transmite a imagem da amostra até o espelho M3, também retrátil como o espelho M1, que direciona a imagem para a câmera de imagem. A imagem é captada por uma placa de interface conectada ao computador.

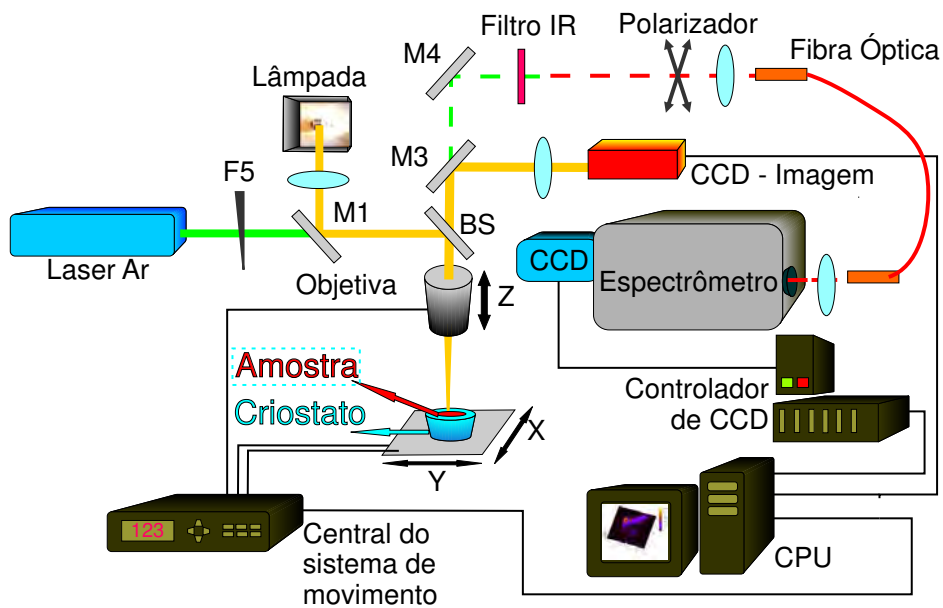


Figura 3.3: Diagrama esquemático da montagem experimental para visualização e medidas de μ -PL. Na mesma montagem passamos de uma configuração a outra apenas colocando os espelhos M1 e M3 em posições diferentes e desligando a Lâmpada.

Com o Sistema de deslocamento XY podemos selecionar a região da amostra a ser medida. A fonte de alimentação da Newport® comanda três motores de passo

também Newport®), dois deles conectados à plataforma onde foi montado o Criostato, que realizam o movimento nas direções X e Y e o terceiro é conectado à base da Objetiva e controla o movimento na direção Z , onde é ajustado o foco da imagem. O controle da fonte de alimentação dos motores de passo é feito pelo computador através de uma rotina em LabView™ programada pelo aluno de iniciação científica Claudedir Biazoli.

Selecionada a região da amostra a ser medida, é necessário verificar a posição do feixe de laser sobre a amostra. Para tanto, ajustamos o filtro atenuador (F5) para que a intensidade do Laser seja mínima, a fim de preservar a câmera de imagem, removemos o espelho M1, abrindo o caminho óptico para o Laser incidir sobre a amostra, e marcamos no monitor do computador a posição do feixe de laser. Voltamos, então, à imagem, reposicionando o espelho M1 à posição inicial e, com o sistema de movimento, posicionamos a amostra de tal forma que o feixe do Laser incida sobre o nanofio a ser medido. Assim, o sistema está pronto para ser configurado no modo *medida*.

Para realizar a medida, movemos os espelhos M1 e M3, tirando-os do caminho óptico do feixe de laser e desligamos a Lâmpada . Nesta configuração, o Laser incide diretamente sobre o *beam splitter* (BS), que o reflete para a amostra através da Objetiva. Esta focaliza o feixe em um *spot* de $\sim 1\mu\text{m}$ de diâmetro, excitando uma área muito pequena da amostra, já posicionado sobre o nanofio a ser medido, capta o sinal de μ -PL do nanofio e transmite através do *beam splitter* até o espelho M4. Este, por sua vez, reflete o sinal de μ -PL para o Filtro de corte, tipo “passa alta”, com transmissão máxima a partir de 800nm, que bloqueia a luz do laser e transmite a luminescência. Em seguida, passa pelo Polarizador linear, que seleciona uma direção de polarização do sinal emitido pelo nanofio. Finalmente, o sinal é focalizado com uma lente até a entrada da Fibra Óptica, que o conduz até a entrada do Espectrômetro.

No Espectrômetro o sinal é difratado por uma grade de difração de 600 linhas/mm

e direcionado à CCD, que capta este sinal e o envia para a CPU, através do Controle da CCD. A aquisição dos dados é feita por um *software* da Jobin-Yvon®), chamado LabSpec™. O processamento de dados é feito por um *Software* gráfico (Origin™).

Com este aparato foi possível realizar medidas de μ -PL em nanofios individuais variando parâmetros de medida como a temperatura da amostra, a potência de excitação e a polarização da fotoluminescência dos nanofios.

Capítulo 4

Resultados

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados das medidas experimentais de μ -PL realizadas em nanofios de InP. De um modo geral os espectros de μ -PL obtidos apresentaram mais de uma banda de emissão, a maioria acima do *gap* de energia do InP–ZB, e seu comportamento foi estudado de acordo com a variação da temperatura da amostra, potência de excitação e polarização da emissão de fotoluminescência.

Apesar de terem sido crescidos sob as mesmas condições, proveniente de um mesmo substrato, os nanofios de uma determinada amostra têm suas características individuais distintas em relação a um ao outro, podendo variar comprimento, diâmetro, disposição de fases cristalinas ao longo do eixo de crescimento (ZB–WZ), o que faz com que o resultado de medidas de μ -PL de um nanofio não seja exatamente igual ao resultado de μ -PL de outro nanofio, mas seu comportamento em relação à variação dos parâmetros de medida: temperatura, polarização e potência de excitação, devem ser, em essência, o mesmo. Portanto, foram estudados diversos nanofios desta amostra, o que nos deu uma base estatística, mesmo que não muito grande, a respeito do comportamento da fotoluminescência dos nanofios em relação à variação de tais parâmetros. Na figura 4.1

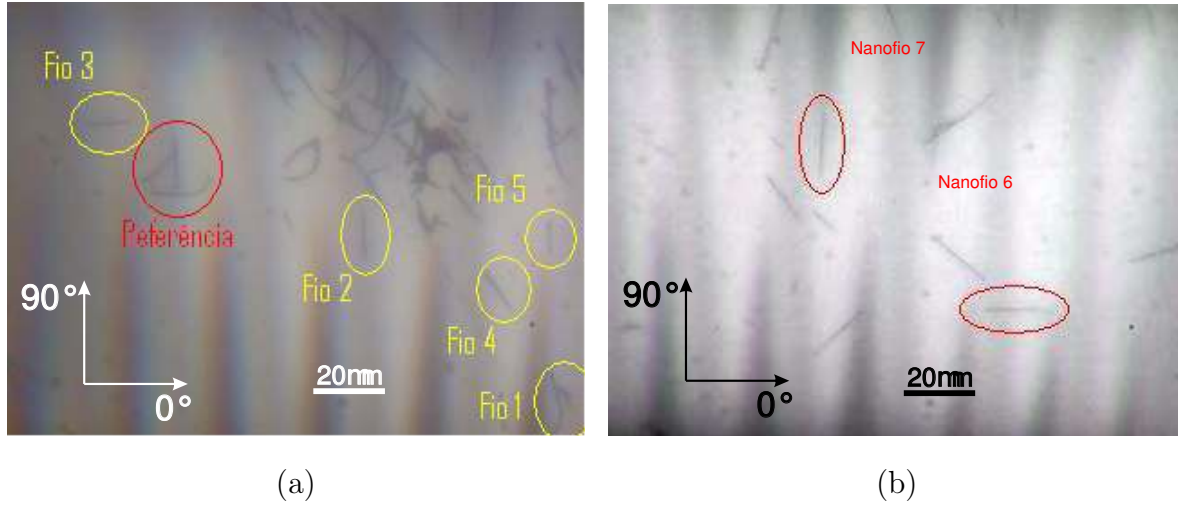


Figura 4.1: *Imagens de microscopia óptica dos nanofios estudados (a) #2, #3 e #5; (b) nanofios #6 e #7*

estão mostradas as imagens fotográficas de duas regiões da amostra que contém os nanofios. Os nanofios estudados nesta dissertação estão indicados com elipses. Selecionamos nanofios orientados nas direções paralela ou perpendicular à orientação do eixo zero do polarizador linear, que são os nanofios #2, #3, #5, #6 e #7.

Na figura 4.2 apresentamos espectros de μ -PL dos nanofios estudados neste trabalho a baixa temperatura (#2, #3 e #5 a 20K, #6 e #7 a 10K) e à potência de excitação de $1\mu W$ ($100W/cm^2$) para o nanofio #7 e $10\mu W$ ($1000W/cm^2$) para os demais, em escala logarítmica no eixo das intensidades, a fim de ressaltar as bandas de emissão mais fracas. Podemos observar que, de uma maneira geral, os espectros apresentam três bandas de emissão óptica, sendo que a central é a mais intensa em todos os nanofios, cujo pico varia um pouco entre os nanofios, mas se encontra na mesma região entre 1,44 e 1,46eV. A banda de emissão fraca localizada do lado de menor energia varia também levemente de energia do pico, enquanto que para a outra do lado de maior energia a sua posição praticamente é constante. A largura de linha destas bandas variam um pouco de nanofio a nanofio, onde observamos que o nanofio #5 apresenta um sinal mais definido,

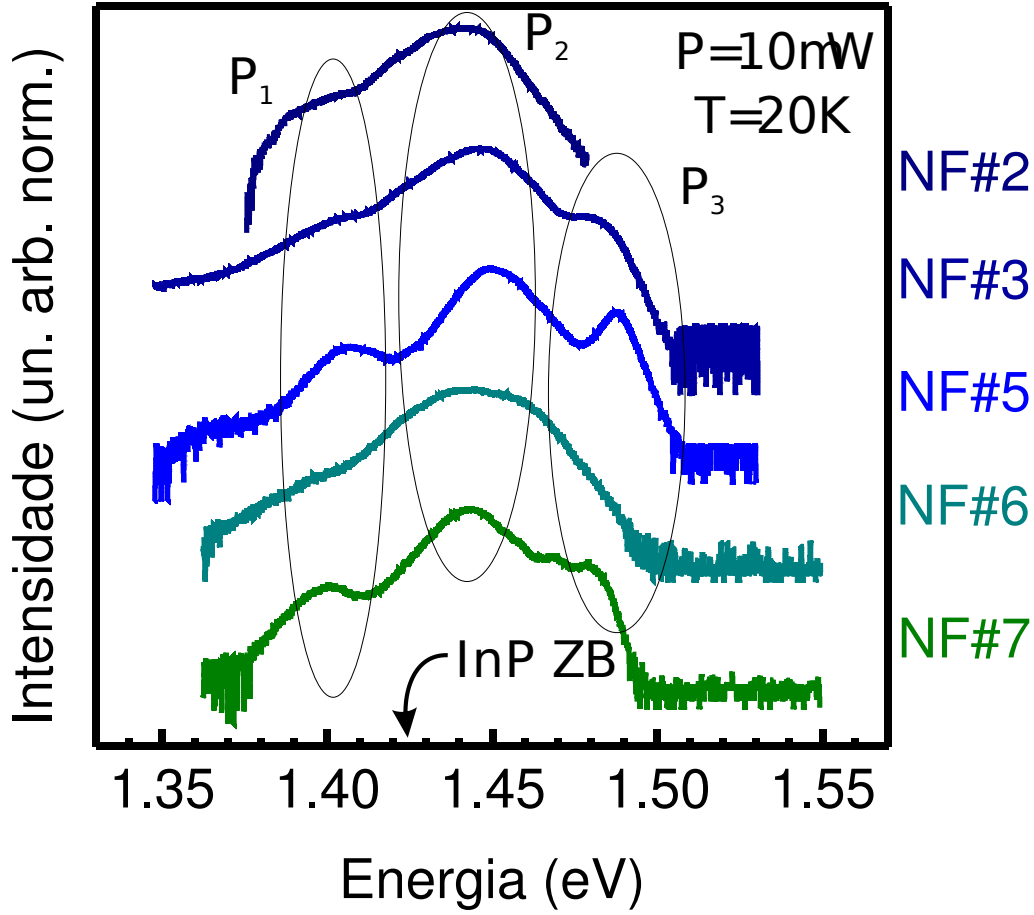


Figura 4.2: Espectros de $\mu\text{-PL}$ dos nanofios estudados. O eixo das intensidades está em escala logarítmica para realçar as bandas mais fracas.

apresentando as três bandas bem definidas, o mesmo sendo observado no espectro do nanofio #7; nos demais nanofios a largura de linha é um pouco maior. Note que as duas bandas de emissão de maior energia estão acima do *gap* de energia do InP-ZB, $1,423\text{eV}$. Isso é uma indicação de que essas bandas de emissão sejam provenientes do InP na fase hexagonal, o que será discutido abaixo. A banda P_1 , por outro lado, está abaixo do *gap* de energia do InP-ZB. Daqui em diante chamaremos de bandas de emissão P_1 , P_2 e P_3 referentes a essas bandas indicadas na figura 4.2

4.1 μ -PL X Potência de excitação

A figura 4.3 mostra espectros de μ -PL do nanofio #5, em escala logarítmica, variando a potência de excitação em $10\mu W$ (correspondendo à intensidade de $1kW/cm^2$ aproximadamente), $5\mu W$ ($500W/cm^2$), $2,5\mu W$ ($250W/cm^2$), $1\mu W$ ($100W/cm^2$) e $500nW$ ($50W/cm^2$). Observamos que as bandas P_1 ($\sim 1,405eV$) e P_2 ($\sim 1,448eV$) sofrem um

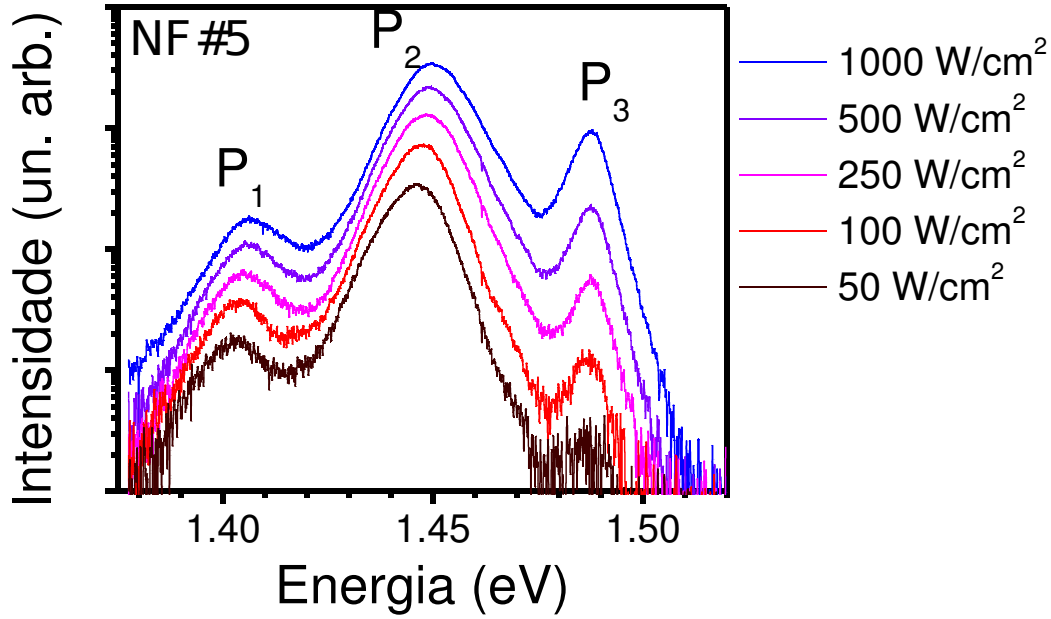


Figura 4.3: Espectros de μ -PL do nanofio #5 variando potência de excitação, à temperatura de $20K$, em escala logarítmica

pequeno deslocamento para alta energia com o aumento da potência. Já a banda P_3 ($\sim 1,488eV$), observada partir da potência de $1\mu W$, não sofre este deslocamento. A figura 4.4 mostra a variação da energia das bandas P_1 (a), P_2 (b) e P_3 (c) em função da variação da intensidade de excitação elevado à potência de $1/3$. Notamos que a variação da banda P_1 é um pouco menor que a da banda P_2 e essa variação em ambas as bandas parece saturar. Essa saturação pode estar relacionada ao aumento da temperatura do

nanofio com a potência de excitação, que provoca um deslocamento no sentido oposto (redução da energia do *gap*). O expoente 1/3 do eixo da intensidade de excitação na figura 4.4 para verificar se essas bandas de emissão têm comportamento de poços quânticos tipo II.

Em poços do tipo I as cargas fotogeradas (elétrons e buracos) não estão espacialmente separadas e não geram deformação das bandas. Como vimos na seção 2.2, os nanofios estudados neste trabalho apresentam politipismo, estruturas InP blenda de zinco e InP wurtzita em um mesmo nanofio, que, de acordo com a discussão da seção 2.3, têm *gap* de energia diferentes e alinhamento de bandas do tipo II. Isto gera um comportamento do sinal de μ -PL característico, que será apresentado e discutido a seguir.

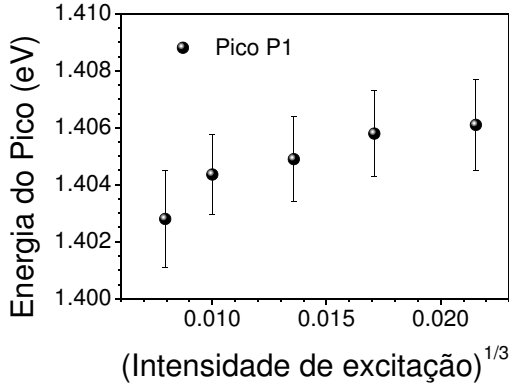
Em um poço quântico tipo II os portadores de cargas estão espacialmente separadas, gerando assim uma concentração de cargas positivas (buracos) e negativas (elétrons) que, localmente, não se anulam e geram um potencial efetivo que deforma o perfil de potencial do poço. Nas proximidades da interface entre os materiais de *gap* diferentes esta deformação gera uma estrutura que pode ser aproximada por um poço triangular (fig. 4.5), cuja solução para a equação de Schrödinger é uma função de Airy [Weisbuch1991, pp19,20] com autovalores:

$$E_i = \left(\frac{e^2 \hbar^2 F^2}{2m^*} \right)^{1/3} a_i, \quad (4.1)$$

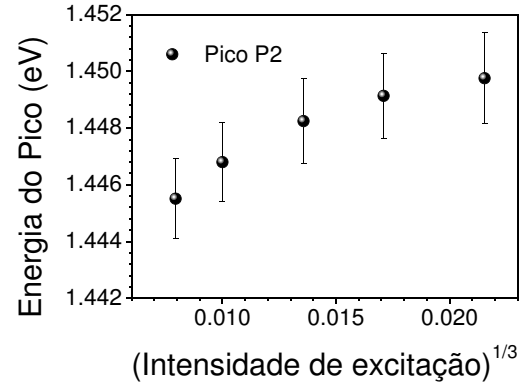
onde e é a carga elementar, m^* é a massa efetiva do elétron (buraco), a_i é o i -ésimo zero da função de Airy e F é o campo elétrico gerado pelo acúmulo de cargas na região deformada e está relacionado com a concentração de elétrons (buracos) n (p) pela relação:

$$|F| = \frac{2\pi e}{\epsilon} n, \quad (4.2)$$

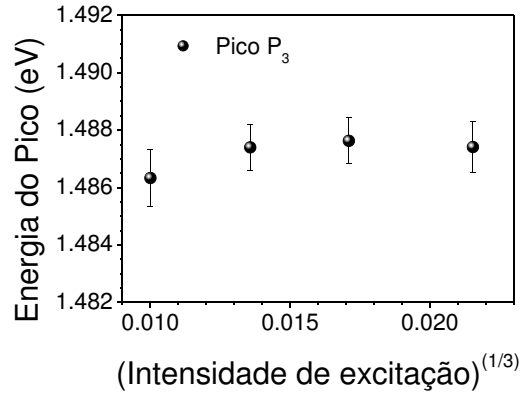
onde ϵ é a permissividade elétrica do material. Como para cada elétron fotogerado um buraco também é gerado [Ledentsov1995], $n = p$ e o produto da concentração de



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4: Variação da energia das bandas de emissão (a) P_1 ; (b) P_2 ; e (c) P_3 de μ -PL do nanofio #5 com a variação da intensidade de excitação elevada à potência de $1/3$. As barras de erro correspondem ao erro na determinação da posição do pico da banda de emissão, que é de aproximadamente 10% da largura de linha, $\sim \pm 0,5 \text{ meV}$. Esse valor é da ordem da resolução do equipamento de medida.

elétrons e buracos é:

$$np = n^2 = \frac{\alpha I_e (L + l)^2}{\gamma}, \quad (4.3)$$

onde α é o coeficiente de absorção, L é a largura do poço, l é a distância percorrida

pelos portadores, γ é o coeficiente de recombinação radiativo e I_e é a intensidade de excitação. Substituindo as equações (4.2) e (4.3) na equação (4.1),

$$E_i = \left(2 \frac{e^4 \hbar^2 \pi^2}{m * \epsilon^2} n^2 \right)^{1/3} a_i = \left(2 \frac{e^4 \hbar^2 \pi^2}{m * \epsilon^2} \cdot \frac{\alpha I_e (L + i)^2}{\gamma} \right)^{1/3} a_i \quad (4.4)$$

A equação (4.4) nos dá a relação $E \propto I_e^{1/3}$ para a variação de energia E das bandas em função da variação da intensidade de excitação I_e .

Na figura 4.5 ilustramos a deformação da banda de valência da nossa estrutura contendo as duas fases de InP em um poço quântico. No entanto, o nosso sistema é mais complexo e forma multi-poços quânticos acoplados. A distribuição espacial de carga também será complexa, porém os elétrons e os buracos estarão ainda separados espacialmente e ocorrerá o deslocamento para alta energia da emissão óptica, equivalente ao efeito ilustrado na figura 4.5.

O mesmo comportamento foi observado em outros nanofios, #7, #2 e #6, veja as figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9. No nanofio #7 nota-se, como no nanofio #5, três bandas de emissão, P_1 ($\approx 1,400\text{eV}$), P_2 ($\approx 1,448\text{eV}$) e P_3 ($\approx 1,487\text{eV}$) nas mesmas energias de emissão observadas no nanofio #5, mas esta última aparece acompanhada de uma outra banda de emissão de igual intensidade e com energia um pouco menor, em $1,472\text{eV}$ (banda P_x). A banda P_2 também apresenta a mesma variação de energia com o aumento da intensidade de excitação e a saturação que a banda correspondente ao nanofio #5, conforme se pode observar nos gráficos da figura 4.7. A banda P_1 praticamente não desloca e dá um salto a alta potência.

Os outros nanofios, #2 e #6, apresentam bandas largas e não resolvidas, além disso, apresentam oscilações na intensidade aparentemente devido a interferência, que pode estar relacionado com o diâmetro do nanofio. Por isso, fica difícil analisar o deslocamento das bandas com a potência de excitação. No entanto, as bandas de emissão como um todo parecem deslocar para alta energia com o aumento da potência.

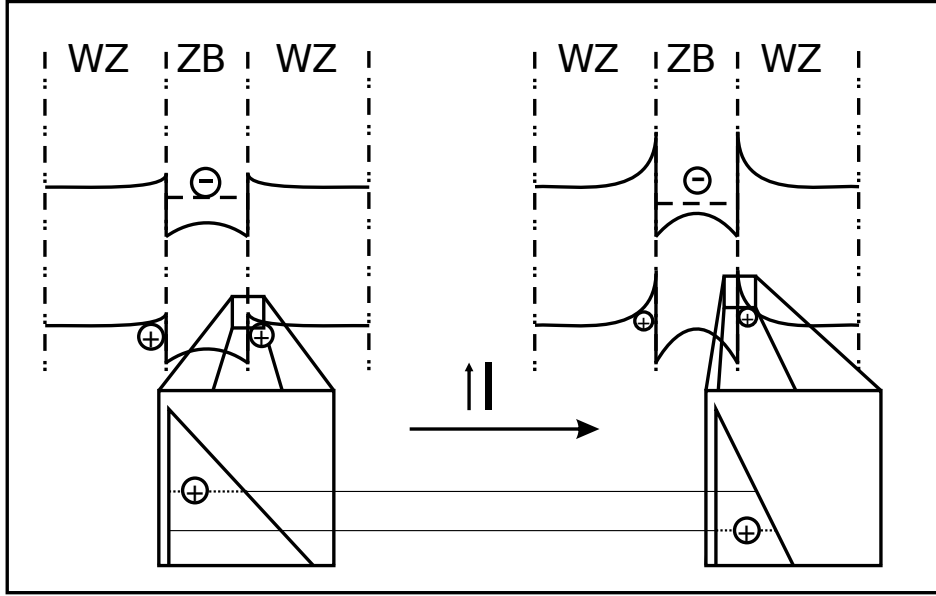


Figura 4.5: Diagrama do perfil de potencial de um poço quântico do tipo II sob a influência da variação da intensidade de excitação. Com o aumento da intensidade, aumenta a deformação das bandas de condução e de valência. Na região próxima à interface forma-se o poço triangular, que confina o buraco e sua forma é influenciada pela intensidade de excitação.

Esses resultados apontam para transições envolvendo uma estrutura com duas fases, com alinhamento de bandas do tipo II, relacionado à banda P_2 , observadas em quase todos os nanofios. O efeito de deslocamento de energia com a potência de excitação tem sido reportado na literatura [Ledentsov1995, Haywood2003, Iikawa2004].

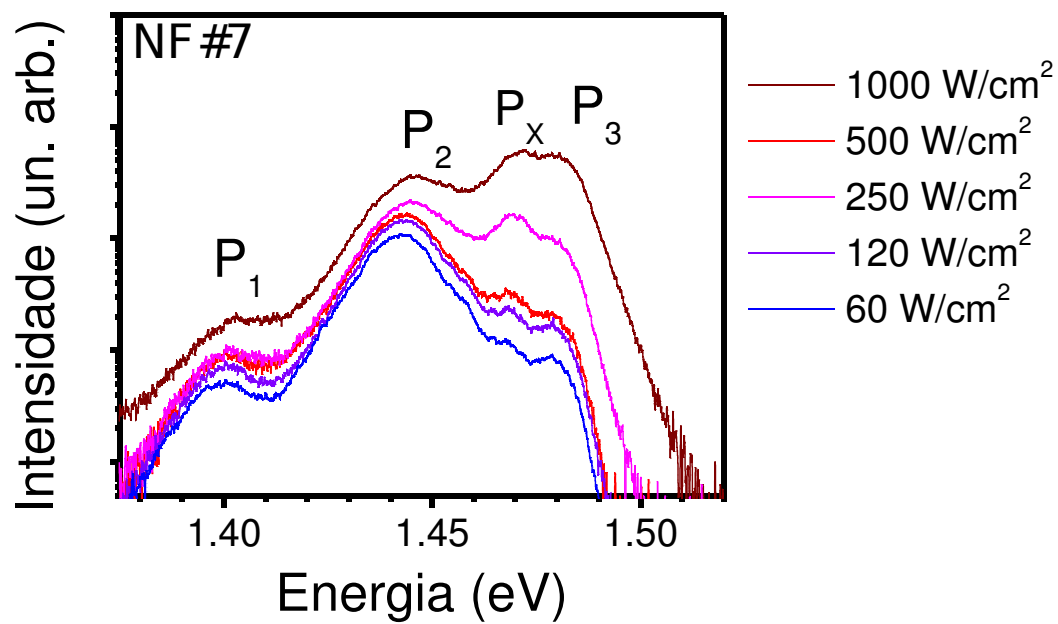
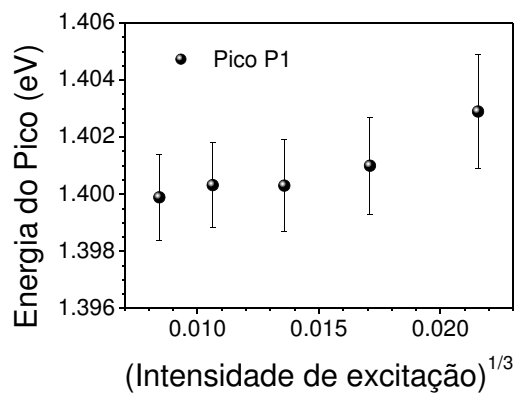
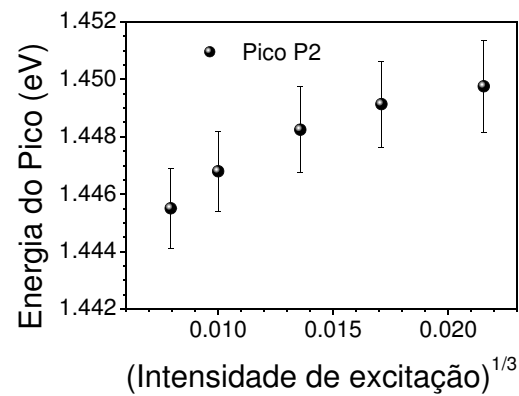


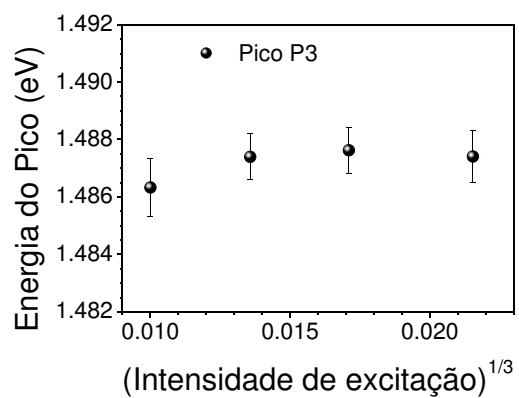
Figura 4.6: Espectros de μ -PL do nanofio #7 variando potência de excitação, à temperatura de 9K, em escala logarítmica



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7: Variação da energia das bandas de emissão (a) P_1 ; (b) P_2 ; e (c) P_3 dos espectros μ -PL do nanofio #7 com a variação da intensidade de excitação elevada à potência de $1/3$. As barras de erro correspondem a 10% da largura de linha.

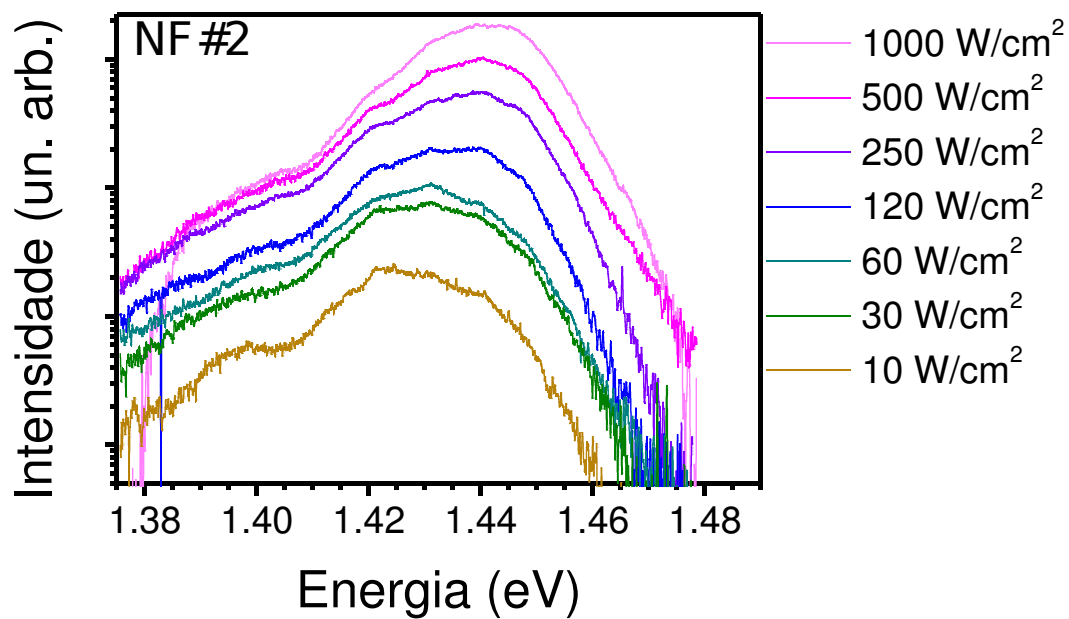


Figura 4.8: Espectros de μ -PL do nanofio #2 variando potência de excitação, à temperatura de 20K, em escala logarítmica

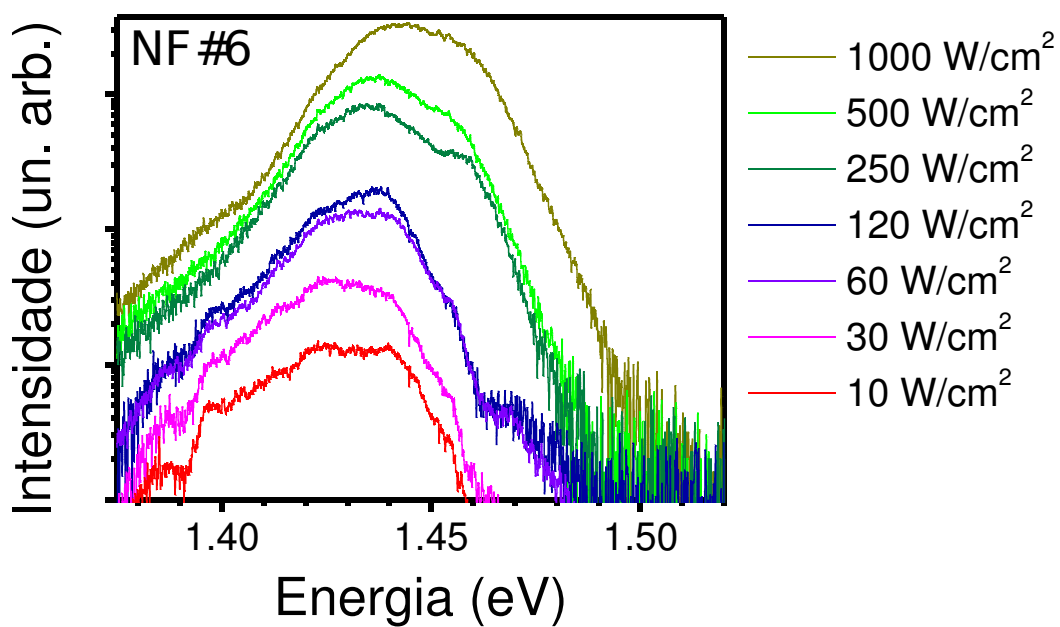


Figura 4.9: Espectros de μ -PL do nanofio #6 variando potência de excitação, à temperatura de 9K, em escala logarítmica

4.2 μ -PL X Polarização da emissão

Espectros de μ -PL de nanofios que apresentam politipismo devem apresentar variação na sua intensidade em diferentes direções de polarização linear pois, conforme discutido na seção 2.3, a estrutura wurtzita deve seguir regras de seleção para transições ópticas com relação à polarização linear, enquanto que a fase cúbica não apresenta esta variação. Além disso, os poços quânticos do tipo II formados pelas estruturas InP-WZ/InP-ZB ao longo do nanofio também podem gerar polarização do sinal emitido. Veremos que a polarização não vem do confinamento quântico, mas sim devido à banda de valência na fase WZ já ter a função de onda polarizada.

A figura 4.10 mostra espectros de μ -PL do nanofio #5 variando o ângulo de polarização linear da emissão óptica em -60° , -30° , 0° , 30° , 60° , 90° , 120° , 150° e 180° , à temperatura de $20K$ e potência de excitação de $10\mu W$ ($1000W/cm^2$). A referência para os valores de ângulo de polarização é do laboratório, descrita na figura 4.1. Como os componentes ópticos do sistema de detecção, tais como espelhos, *beam splitter*, e grade de difração, têm resposta diferente para as duas componentes do campo elétrico, usamos a correção de um filme epitaxial de InP (fase cúbica) crescido por CBE, como referência. Lembrando que esta emissão não é polarizada, como discutido anteriormente, os espectros da figura 4.10, portanto, foram corrigidos pelo fator de correção obtidos através de fotoluminescência vs. ângulo de polarização em filmes epitaxiais de InP.

Observamos que a intensidade dos espectros de μ -PL varia com o ângulo de polarização linear. A figura 4.11 mostra a intensidade integrada das bandas P_1 (4.11(a)) e P_2 (4.11(b)), obtida através de ajuste de funções gaussianas, onde notamos que a intensidade da emissão é maior quando polarizada na direção perpendicular ao eixo do nanofio, de acordo com a referência da figura 4.1(a). Nesses espectros não aparece a

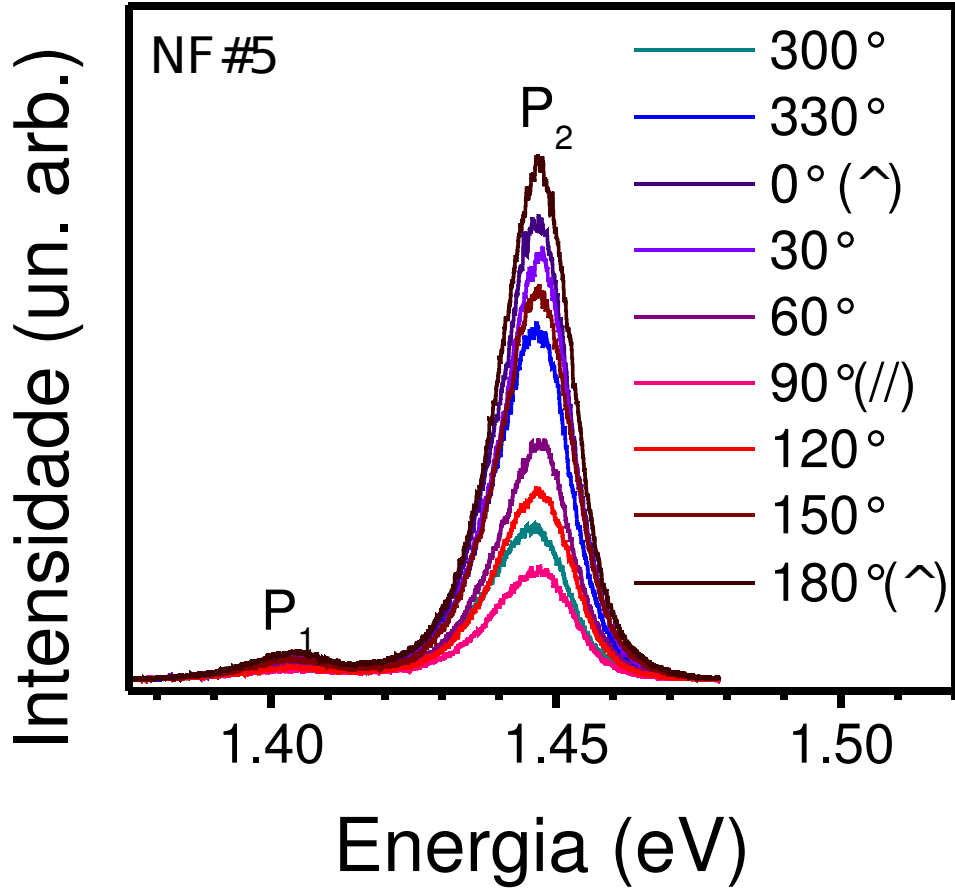


Figura 4.10: Espectros de μ -PL do nanofio #5 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 20K e a potência de excitação de $10\mu W$ ($1kW/cm^2$)

banda P_3 porque as medidas foram realizadas em uma posição sobre o nanofio levemente diferente daquela medida na figura 4.2. A função seno quadrado também é apresentada nos gráficos da figura 4.11, representando a projeção do vetor campo elétrico da onda eletromagnética do sinal emitido na direção do polarizador linear. Se tomarmos uma direção θ do polarizador como referência (fig. 4.12),

$$\vec{E}(\theta) = \vec{E} \sin \theta. \quad (4.5)$$

Como $|\vec{E}|^2 \propto I_s$, com I_s sendo a intensidade do sinal de μ -PL emitido, então a

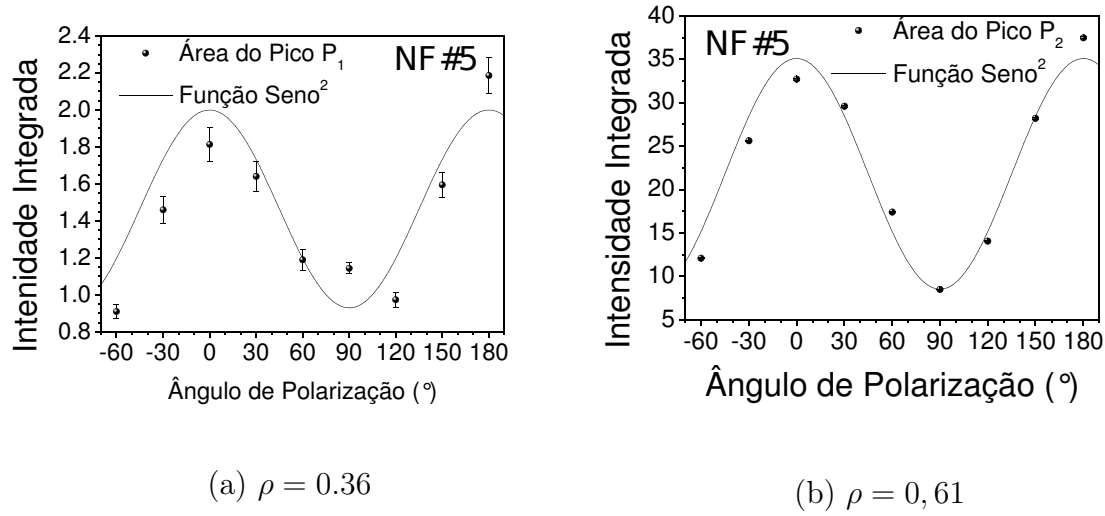


Figura 4.11: Intensidades integradas dos espectros da figura 4.10 (μ -PL vs. ângulo de polarização no NF#5) com a função seno quadrado das bandas (a) P_1 e (b) P_2 . As barras de erro correspondem ao erro do ajuste por gaussiana.

equação (4.5) leva a:

$$I_s(\theta) \propto |\vec{E}(\theta)|^2 = |\vec{E}|^2 \sin^2(\theta) \propto I_s \sin^2(\theta). \quad (4.6)$$

A equação (4.6), a menos de parâmetros de ajuste que não serão considerados nesta análise, representa a variação esperada para a intensidade de um sinal com polarização linear em uma direção preferencial. No caso das bandas P_1 e P_2 do espectro de μ -PL do nanofio #5 a direção de polarização preferencial é 0° (ou 180°) em relação à referência do laboratório, correspondendo à direção perpendicular ao eixo no nanofio. A luminescência das bandas P_1 e P_2 está fortemente polarizada na direção transversal ao fio. Isto corresponde a um grau de polarização

$$\rho = \frac{I_{\perp} - I_{//}}{I_{\perp} + I_{//}}.$$

igual a 0,33 para a banda P_1 e 0.67 para a banda P_2 .

A figura 4.13 apresenta os espectros de μ -PL do nanofio #7 variando o ângulo

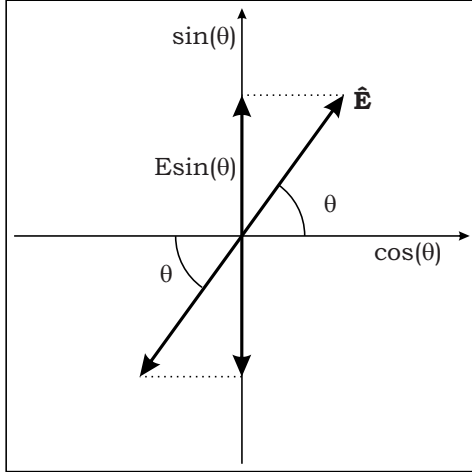


Figura 4.12: *Projeção do vetor campo elétrico na direção do polarizador linear - atenuação é proporcional ao seno do ângulo entre as direções do campo elétrico e do polarizador*

de polarização de 0° a 180° , com intervalo de 30° , à potência de excitação de $600nW$ ($60W/cm^2$) e temperatura de $9K$. Da mesma forma que no nanofio #5, podemos observar que a intensidade do sinal emitido varia com ângulo θ . A figura 4.14 mostra a intensidade integrada das três bandas, P_1 (fig. 4.14(a)), P_2 (fig. 4.14(b)) e P_x , (fig. 4.14(c)) em função do ângulo de polarização da μ -PL. Observa-se que há uma direção preferencial de polarização linear do sinal emitido a 0° (ou 180°) na referência do laboratório, que corresponde à direção perpendicular ao eixo do nanofio. Os graus de polarização neste caso são $\rho_{P_1} = 0,49$, $\rho_{P_2} = 0,59$ e $\rho_{P_x} = 0,67$.

A figura 4.15 mostra espectros de μ -PL do nanofio #2 variando o ângulo de polarização linear do sinal emitido em -60° , -30° , 0° , 30° , 60° , 90° , 120° , 150° e 180° , à temperatura de $20K$ e potência de excitação de $10\mu W$ ($1000W/cm^2$). Observamos, como nos nanofios #5 e #7, que a intensidade do sinal varia com ângulo de polarização. A figura 4.16 mostra a variação da intensidade integrada da banda P_2 mais a função seno quadrado. Nota-se que o ângulo em que ocorre o máximo de intensidade é 0° (ou 180°) na referência do laboratório, correspondendo à direção perpendicular ao eixo do nanofio, conforme observado nos nanofios #5 e #7. O valor do grau de polarização da banda P_2 é $\rho_{P_2} = 0,81$. A banda P_1 não é bem definido e, por isso, o resultado dos ajustes não é satisfatório em relação às áreas das curvas de ajuste, que correspondem à

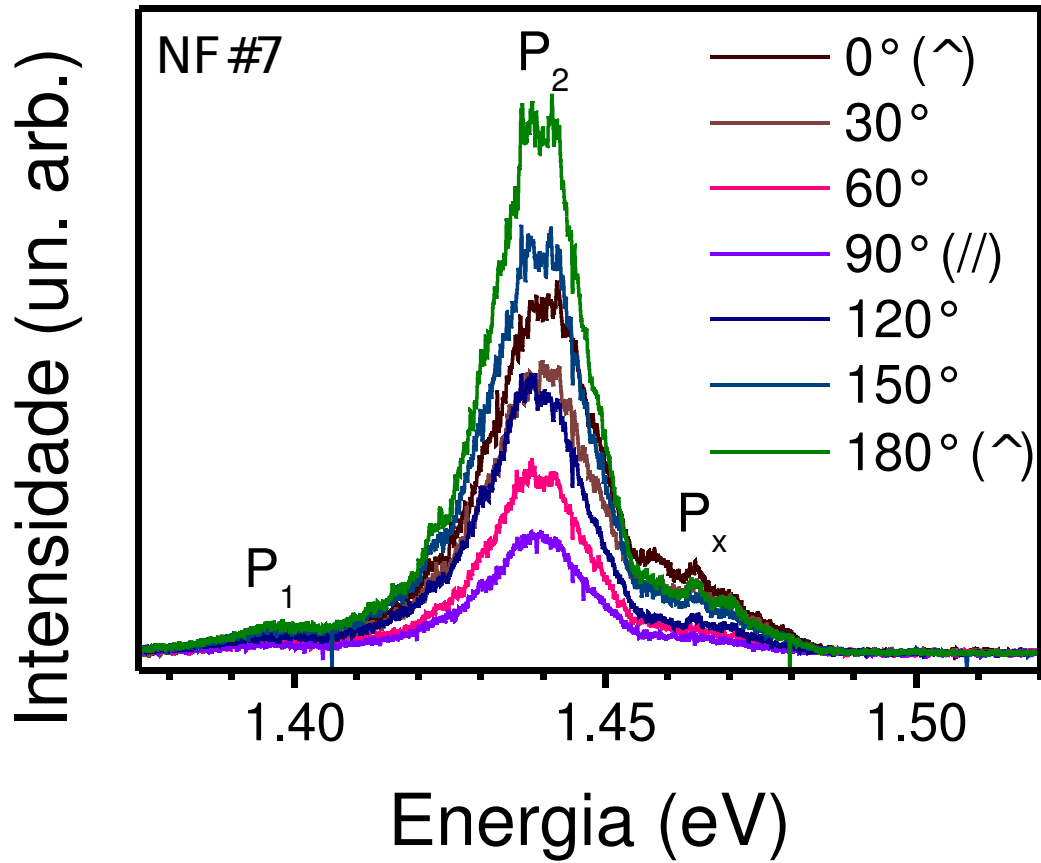
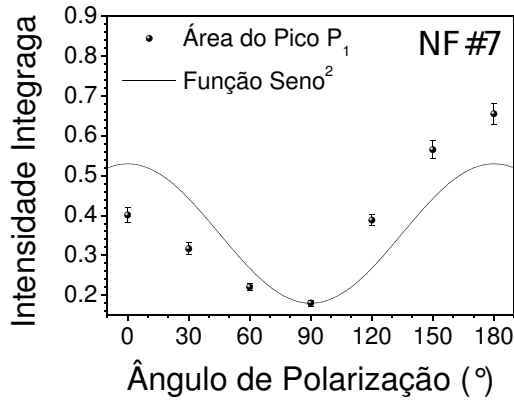


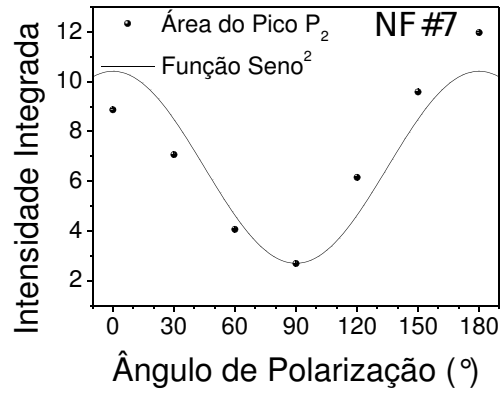
Figura 4.13: Espectros de μ -PL do nanofio #7 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 9K e a potência de excitação de 600nW ($60\text{W}/\text{cm}^2$).

intensidade integrada da banda.

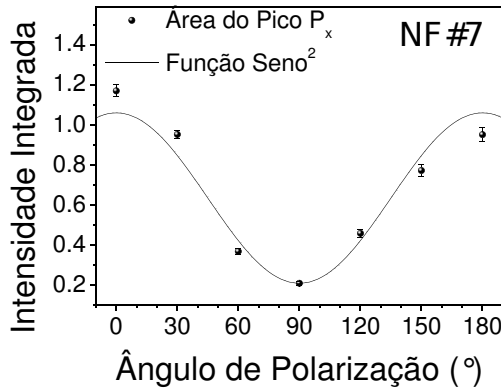
A figura 4.17 apresenta os espectros de μ -PL do nanofio #6 variando o ângulo de polarização linear de 0° a 180° com intervalo de 30° , à potência de 600nW ($60\text{W}/\text{cm}^2$) e temperatura de 9K. A figura 4.18 mostra os gráficos da intensidade das bandas P_1 (fig. 4.18(a)) e P_2 (fig. 4.18(b)) e a função seno quadrado. O comportamento do sinal em relação ao ângulo de polarização segue a mesma tendência que os nanofios #5, #7 e #2, diferindo apenas na direção em que o sinal é mais intenso. Neste caso, a direção



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14: Intensidades integradas dos espectros da figura 4.13 (μ -PL vs. ângulo de polarização no NF#7) com a função seno quadrado das bandas (a) P_1 , (b) P_2 e (c) P_x .

de polarização preferencial é 90° em relação à referência do laboratório, mas também corresponde à direção perpendicular ao eixo do nanofio, visto que ele está orientado perpendicularmente aos demais nanofios estudados. O grau de polarização calculado para a banda P_2 é $\rho_{P_2} = 0,87$. Assim como no nanofio #2 a banda P_1 não é definida o suficiente para uma análise a respeito das intensidades integradas.

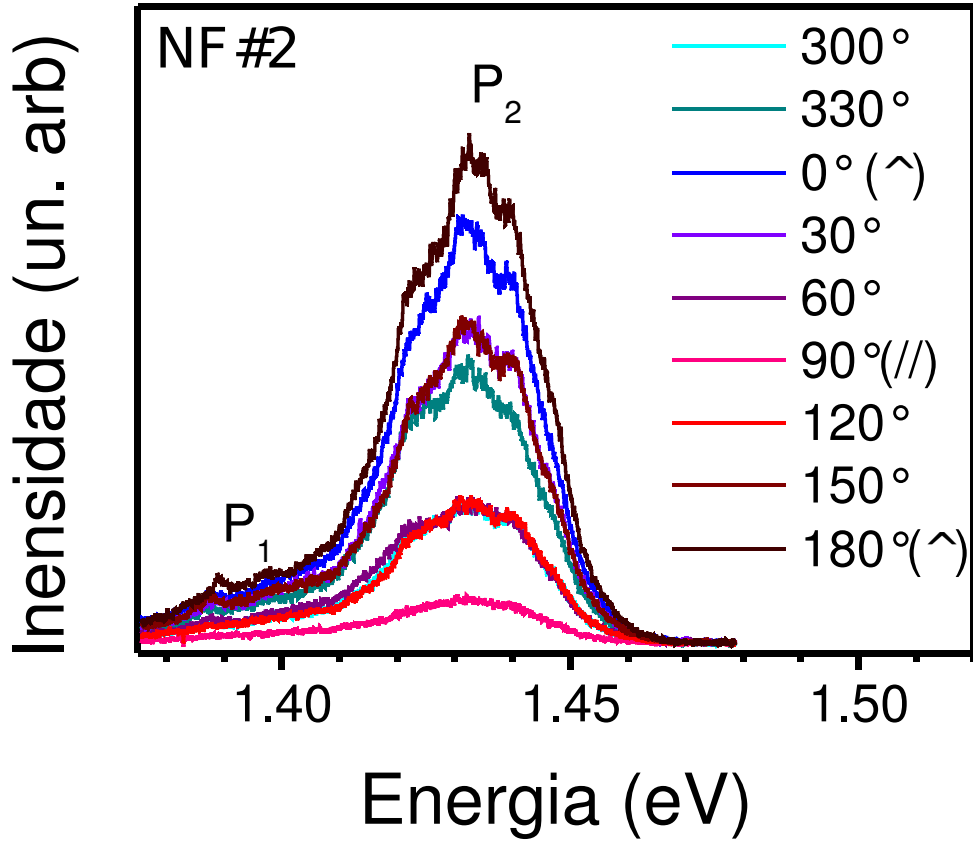


Figura 4.15: Espectros de μ -PL do nanofio #2 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 20K e a potência de excitação de $10\mu W$ ($1kW/cm^2$).

De acordo com a discussão a respeito dos resultados das medidas de μ -PL *vs.* potência de excitação, apresentados na seção anterior (sec. 4.1), a banda P_2 , observada em todos os nanofios, é atribuída à transição que ocorre nas regiões dos nanofios de InP formados por multi-poços quânticos tipo II devido ao politipismo (sec. 2.2). A banda P_1 , pela sua localização energética, é atribuída a recombinação envolvendo impureza rasa. A figura 4.19 mostra um diagrama que representa esses multi-poços quânticos de InP-ZB/InP-WZ acoplados. Nessa estrutura, tanto o elétron como o buraco ficam confinados na direção do eixo do fio. Como o buraco envolve estados das camadas de

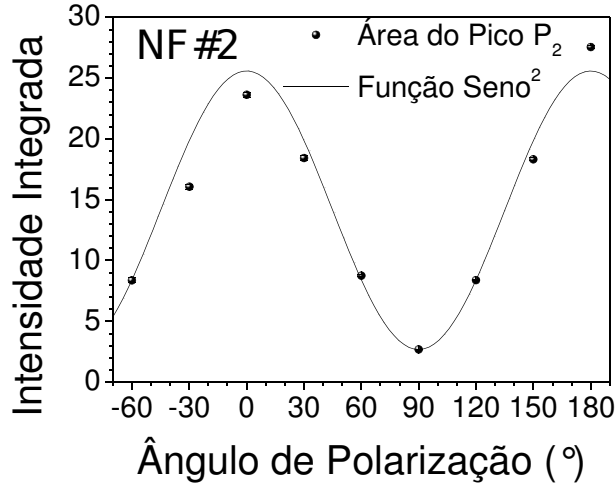


Figura 4.16: *Intensidades integradas dos espectros da figura 4.15 (μ -PL vs. ângulo de polarização no NF#2) com a função seno quadrado da banda P_2 .*

InP–WZ na banda A, a sua função de onda já está polarizada na direção do plano basal, isto é, na direção transversal ao eixo do poço quântico. O elétron, por outro lado, não apresenta nenhuma polarização mesmo com o confinamento, portanto, a emissão óptica total dentro do poço quântico deve ser polarizada na direção transversal ao fio. Nos dados experimentais de μ -PL vs. polarização observamos que a polarização da luminescência das bandas P_1 e P_2 está exatamente nessa direção prevista para poços quânticos, o que está de acordo com a atribuição dada às bandas P_1 e P_2 baseada nos dados de μ -PL vs. potência de excitação. Na literatura encontramos também resultados de μ -PL onde é observada uma banda de emissão óptica na região da banda P_2 e é atribuída a emissão em multi-poços quânticos formados por InP–ZB/InP–WZ [Bao2008]. O nosso resultado, portanto, é consistente com os dados da literatura.

Para a banda P_3 ($E \sim 1,48\text{eV}$), mencionado na seção 4.1, também foi feita a análise de polarização, porém somente em dois ângulos $\theta = 0^\circ$ e 90° . Notamos que essa banda também é fortemente polarizada na direção transversal ao fio. A posição de seu pico está próxima a valores reportados na literatura em nanofios de InP–WZ, $1,49\text{eV}$ [Mishra2007], onde é atribuída a transição excitônica de InP na fase wurtzita. Por

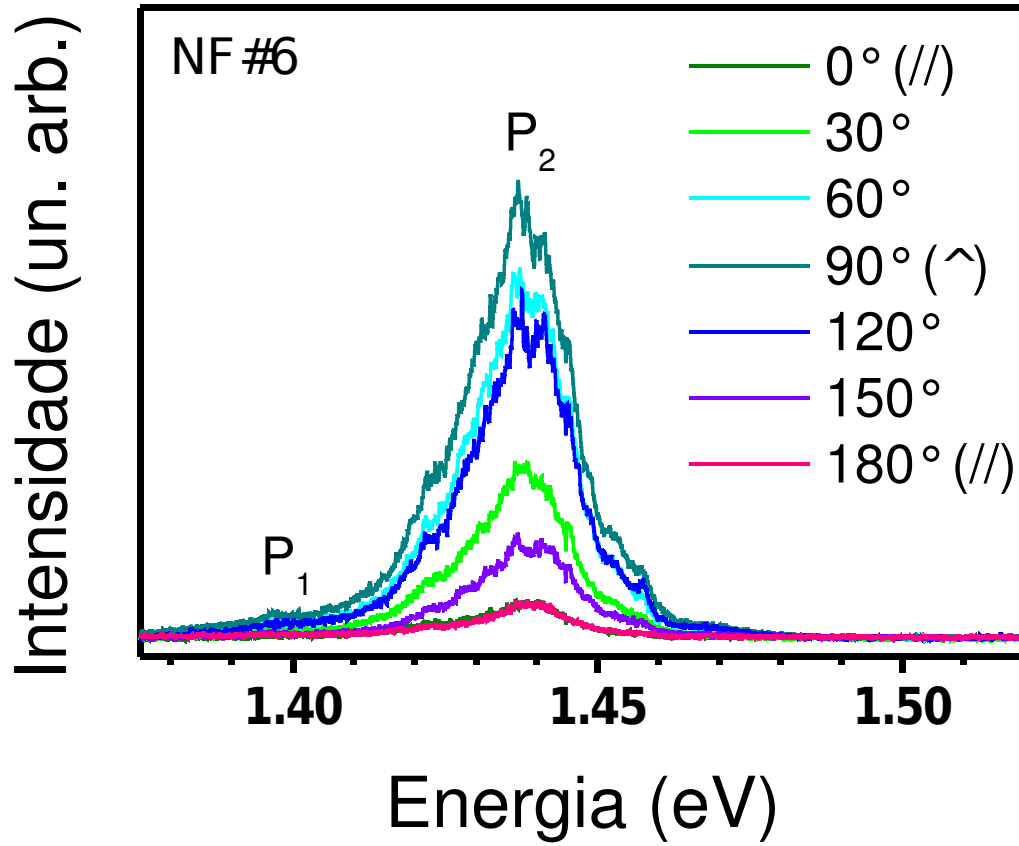


Figura 4.17: Espectros de μ -PL do nanofio #6 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 9K e a potência de excitação de 600nW ($60\text{W}/\text{cm}^2$).

isso, essa banda de emissão deveria estar fortemente polarizada na direção perpendicular ao fio, como observamos. Os nossos dados experimentais estão, portanto, de acordo com os dados da literatura.

No caso da banda P_1 , pelo nosso conhecimento, não encontramos na literatura nenhum resultado mencionando sobre ela. Veremos na seção seguinte que essa banda está relacionada com a recombinação envolvendo impureza e está de acordo com a polarização da emissão óptica.

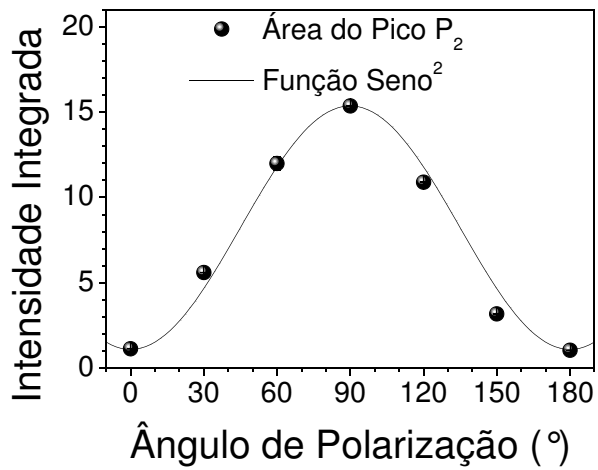


Figura 4.18: *Intensidades integradas dos espectros da figura 4.17 (μ -PL vs. ângulo de polarização no NF#6) com a função seno quadrado da banda P_2 .*

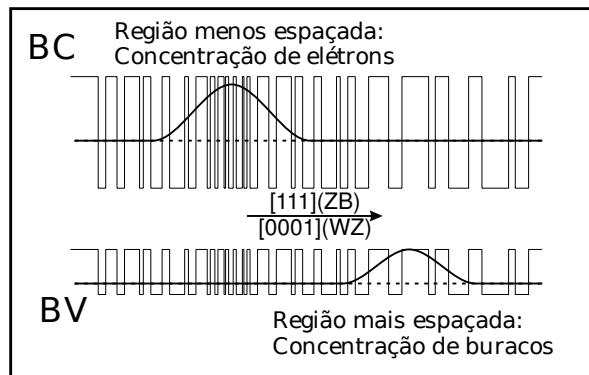


Figura 4.19: *Diagrama representativo de um exemplo de multi-poço quântico de InP-ZB/InP-WZ.*

4.3 μ -PL X Temperatura da amostra

Medidas de μ -PL em função da temperatura da amostra é uma técnica que poderia ajudar na identificação das bandas de emissão dos nanofios. O aumento da temperatura deveria excitar termicamente os portadores dos poços quânticos para fora, já que a barreira do poço quântico é muito pequena, estimada ser de dezenas de meV. Além disso, impurezas rasas devem ser facilmente ionizadas. A energia de transição também deve deslocar para baixas energias por causa da variação no *gap* de energia com a temperatura e utilizaremos aqui uma relação fenomenológica dada pela equação de Varshni [Varshni1967]:

$$E_g(T) = E_g(0) - S_v k_b \theta_\nu \left[\frac{T^2}{\theta_\nu^2 + \theta_\nu T} \right], \quad (4.7)$$

onde $S_v = 5,35$ (adimensional) e $\theta_\nu = 288K$ são parâmetros empíricos válidos para o InP na fase blenda de zinco [Beaudoin1997] e k_b é a constante de Boltzmann. A seguir apresentamos os resultados de μ -PL em função da temperatura da amostra no momento da medida. Foram analisados três nanofios: #2, #3 e #5 (figura 4.1(a)).

A figura 4.20 mostra os espectros de μ -PL do nanofio #5 variando a temperatura da amostra para as direções de polarização paralela e perpendicular ao eixo do nanofio. A figura 4.21 mostra os mesmos espectros em cada componente de polarização na escala logarítmica, a fim de ressaltar as bandas de menor intensidade. Através desses dados extraímos a energia de cada banda nas temperaturas indicadas. Podemos observar a banda P_1 , com energia em $1,406eV$ a $20K$, e à temperatura de $66K$ com energia $1,403eV$ com intensidade muito baixa e não figura mais a temperaturas acima de $123K$, um comportamento compatível com a recombinação envolvendo impurezas aceitadoras rasas. A banda P_2 tem alta intensidade a $20K$ com energia $1,450eV$, aparece à temperatura de $66K$ em $1,446eV$ e sua intensidade já não é tão dominante em relação à banda P_3 , mas se mantém, mesmo com intensidade baixa, até à temperatura de $183K$, com energia

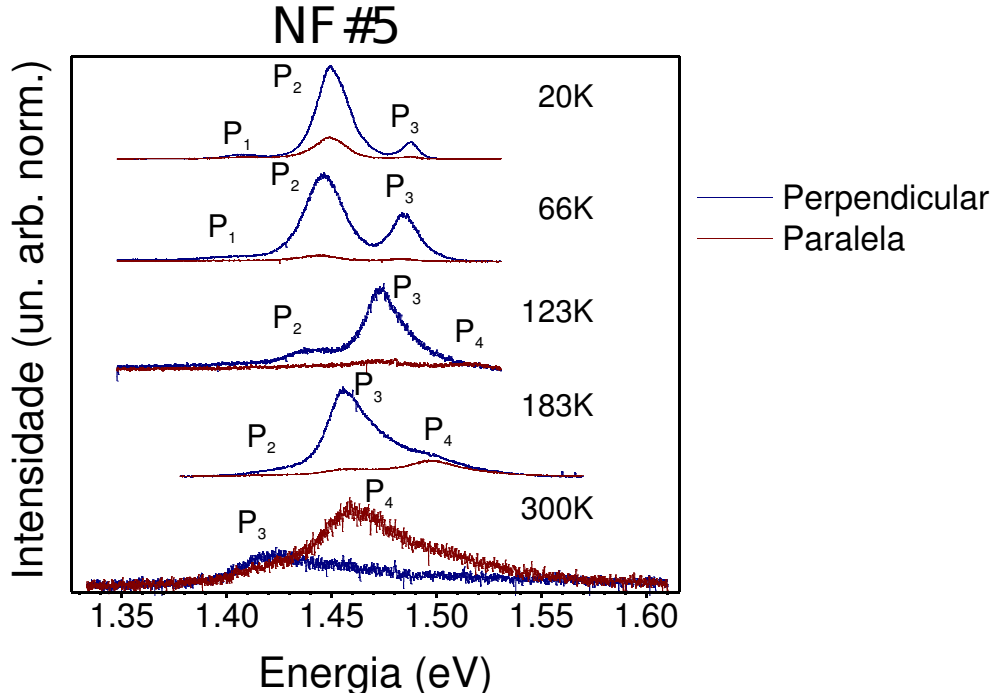


Figura 4.20: Espectros de μ -PL em função da temperatura para o nanofio #5.

de $1,425\text{eV}$; a 300K não é mais observada. Esse comportamento é também compatível com a recombinação em poços quânticos com barreiras baixas, de dezenas de meV. A banda P_3 , por sua vez, já aparece à temperatura de 20K com energia de $1,488\text{eV}$, cuja intensidade relativa é baixa, e se mantém até a temperatura de 300K , onde sua energia é de $1,425\text{eV}$. Estas três bandas apresentam polarização do sinal predominante na direção perpendicular ao eixo do nanofio. Observamos uma banda de emissão adicional para temperaturas acima de $\sim 120\text{K}$, que chamamos de P_4 . A banda P_4 apresenta um padrão de polarização diferente das demais, com maior intensidade na direção paralela ao eixo do nanofio. Na figura 4.22 apresentamos o gráfico das energias das bandas P_2 , P_3 e P_4 em função da temperatura e as curvas da equação de Varshni. Esta equação foi utilizada para simples comparação do comportamento das bandas em relação ao InP-ZB *bulk*. A banda P_1 não é apresentada pois desaparece a temperaturas baixas. O valor de $E_g(0)$ da equação (4.7) foi ajustado para cada banda. A variação das bandas

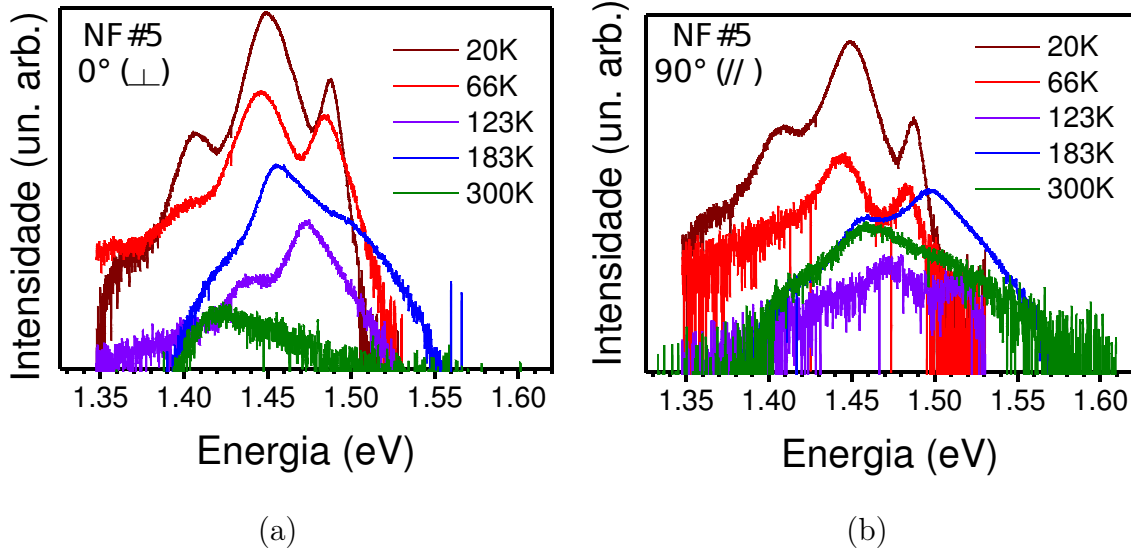


Figura 4.21: Espectros em escala logarítmica de μ -PL do nanofio #5 variando a temperatura da amostra, medidos nas direções de polarização (a) perpendicular; e (b) paralela à direção do nanofio.

segue praticamente o mesmo comportamento do *gap* de energia do InP-ZB.

A figura 4.23 mostra os espectros de μ -PL do nanofio #2 com o sinal polarizado nas direções paralela e perpendicular para diversas temperaturas, normalizados à unidade. A figura 4.24 mostra os mesmos espectros da figura 4.23 em escala logarítmica de cada direção de polarização (a) perpendicular e (b) paralela à direção do nanofio. Notamos que a banda P_1 , com energia de $1,405\text{eV}$ à temperatura de 12K , permanece até a temperatura de 40K com energia de $1,403\text{eV}$. A banda P_2 , com energia de $1,443\text{eV}$ a 12K , é observada à temperatura de 40K com energia de $1,444\text{eV}$, $1,437\text{eV}$ a 80K , $1,428\text{eV}$ a 120K e $1,414\text{eV}$ a 160K ; acima desta temperatura não é mais observada. A banda P_3 surge à temperatura de 40K com energia de $1,476\text{eV}$, e permanece em todas as demais temperaturas, chegando a $1,419\text{eV}$ à temperatura de 300K . A banda P_4 surge à temperatura de 120K com energia de $1,503\text{eV}$, passando a $1,497\text{eV}$ a 160K , $1,485\text{eV}$ a 200K e $1,458\text{eV}$ a 300K . Interessante notar que, em relação à polarização,

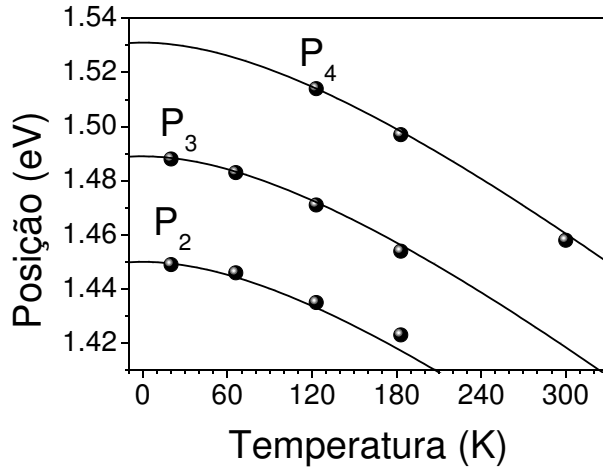


Figura 4.22: Posição, em energia (eV), das bandas de emissão observadas nos espectros do nanofio #5 (figura 4.21) com a variação de temperatura juntamente com a variação de energia destas bandas prevista para o InP-ZB bulk (equação de Varshni).

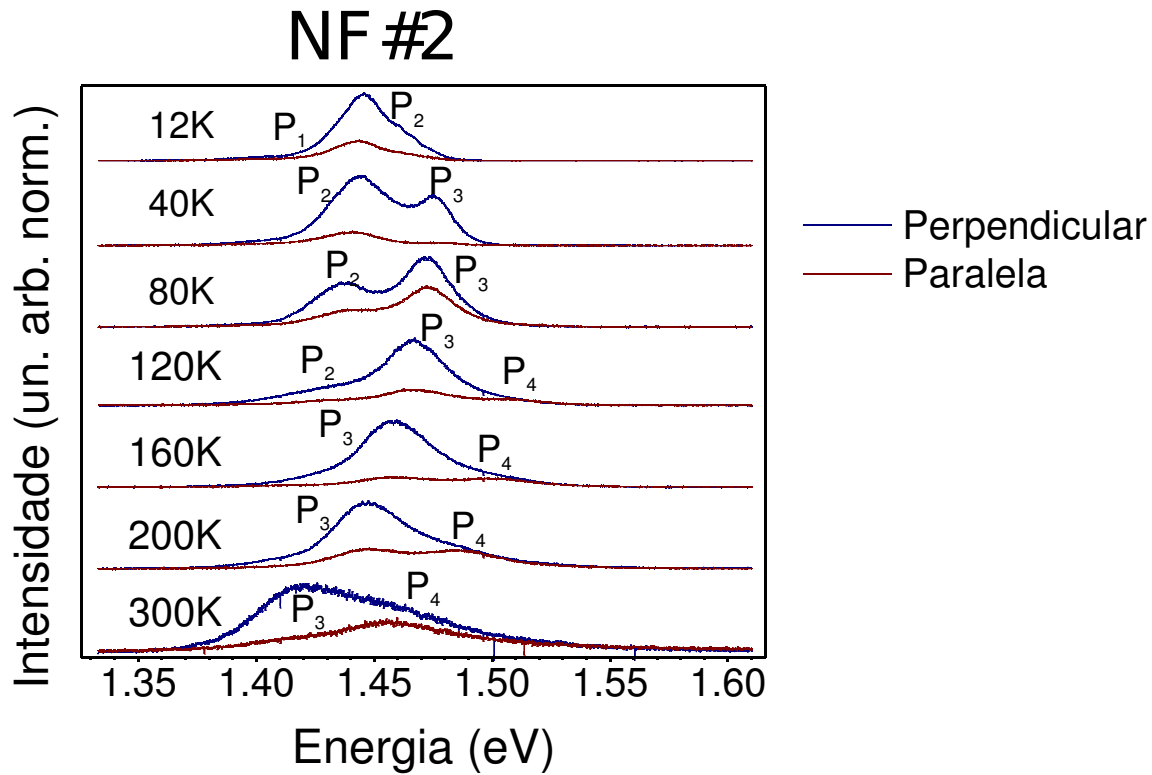


Figura 4.23: Espectros de μ -PL em função da temperatura para o nanofio #2

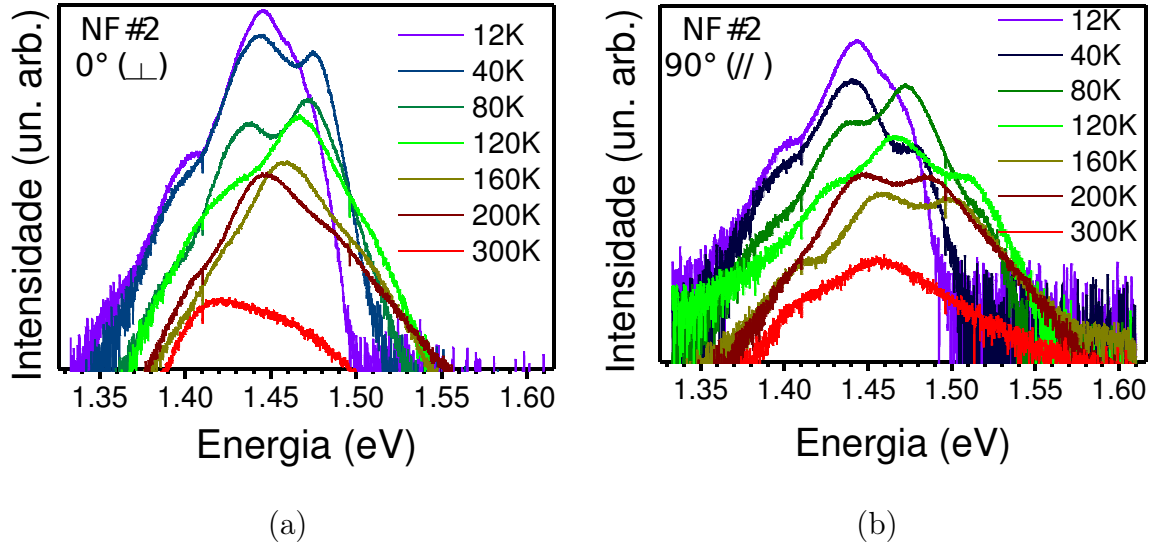


Figura 4.24: Espectros em escala logarítmica de μ -PL do nanofio #2 variando a temperatura da amostra, medidos nas direções de polarização (a) perpendicular; e (b) paralela à direção do nanofio.

o comportamento das bandas P_1 , P_2 e P_3 é o mesmo observado no nanofio #5, com maior intensidade na direção perpendicular ao eixo do nanofio, mas a banda P_4 tem um padrão de polarização diferente: comparando suas intensidades nas direções de polarização, ela é mais intensa quando polarizada na direção perpendicular; entretanto, quando comparamos sua intensidade em relação à banda P_3 , sua intensidade é maior na direção paralela. Na figura 4.25 estão os gráficos da energia das bandas P_2 , P_3 e P_4 e a curva da equação de Varshni (eq. (4.7)) para comparação com o InP *bulk*.

A figura 4.26 mostra espectros de μ -PL *vs.* temperatura do nanofio #3 normalizados à unidade, para duas polarizações diferentes: direção paralela e perpendicular ao eixo do nanofio. Na figura 4.27 apresentamos os mesmos espectros da figura 4.26, em escala logarítmica. A banda P_1 é muito fraca e é observada até a temperatura de 40K. A banda P_2 , a mais intensa a 40K com energia de 1,451eV, e a 80K, entretanto, sua intensidade já é menor que a banda P_3 , em 1,440eV; a 120K sua energia é de 1,435eV

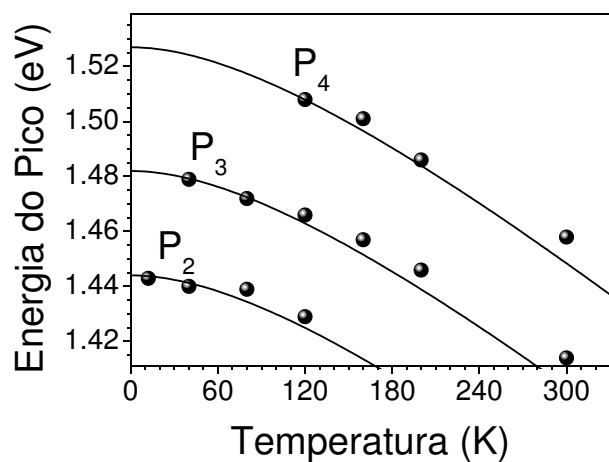


Figura 4.25: Posição, em energia (eV), dos picos de emissão observados nos espectros do nanofio #2 (figura 4.24) com a variação de temperatura juntamente com a variação de energia destes picos prevista para o InP bulk (equação de Varshni).

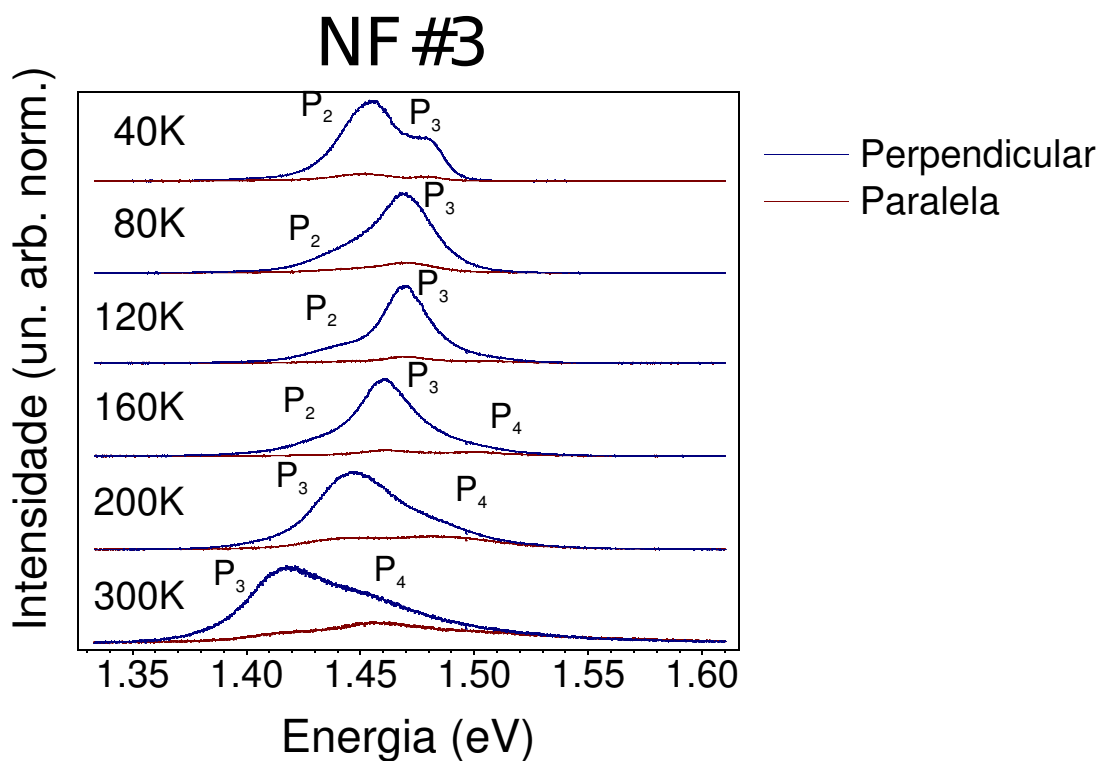


Figura 4.26: Espectros de μ -PL em função da temperatura para o nanofio #3.

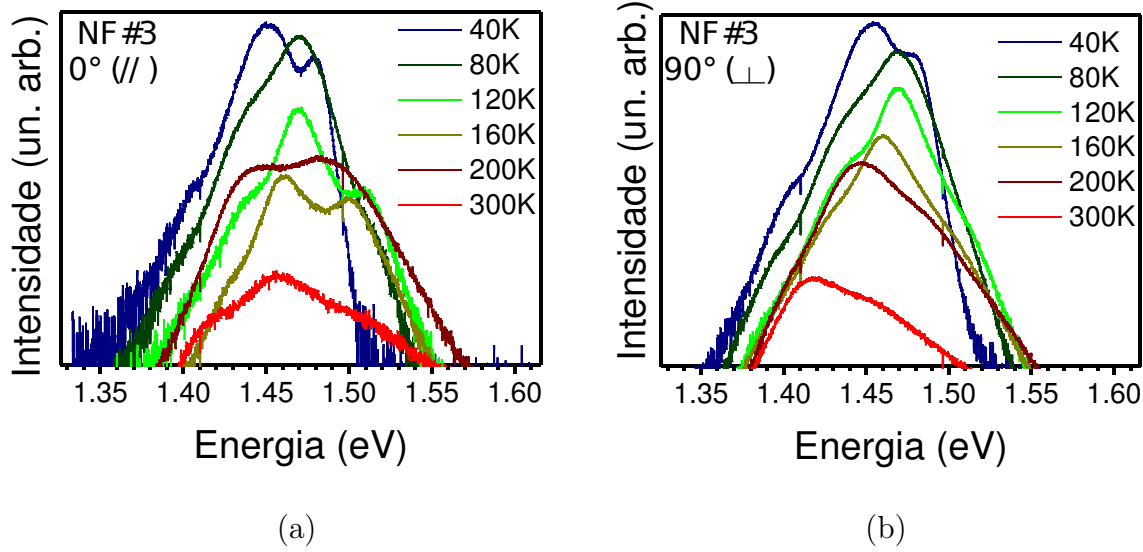


Figura 4.27: Espectros em escala logarítmica de μ -PL do nanofio #3 variando a temperatura da amostra, medidos nas direções de polarização (a) perpendicular; e (b) paralela à direção do nanofio.

e sua intensidade é ainda mais baixa em relação à banda P_3 e começa a ficar menos definida; a $160K$ ainda é observada, com energia de $1,422eV$, não aparecendo mais a $200K$. A banda P_3 surge a $40K$ com energia de $1,481eV$ e sua intensidade é menor que a banda P_2 ; a $80K$, sua intensidade passa a dominar o espectro, com energia em $1,471eV$, se mantendo até a temperatura de $300K$, quando sua energia é de $1,417eV$. A banda P_4 surge à temperatura de $120K$ com energia de $1,502eV$; a $160K$ ela tem energia de $1,497eV$ e a $200K$, sua energia é de $1,479eV$; a $300K$ sua energia é de $1,456eV$, onde a emissão é dominada pela componente na direção paralela ao eixo do nanofio. A figura 4.28 mostra a variação da energia das bandas P_2 , P_3 e P_4 com as curvas da equação de Varshni (eq. (4.7)) para comparação com a variação prevista para o InP *bulk*.

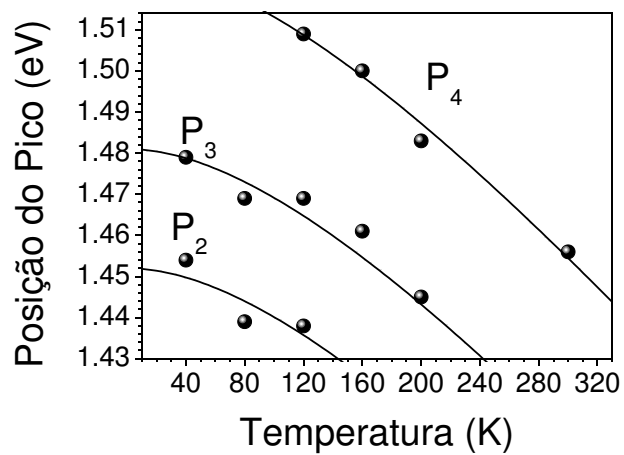


Figura 4.28: Posição, em energia (eV), dos picos de emissão observados nos espectros do nanofio #3 (figura 4.27) com a variação de temperatura juntamente com a variação de energia destes picos prevista para o InP bulk (equação de Varshni).

Discussões Gerais

De maneira geral, todos os nanofios apresentam estas quatro bandas de emissão importantes, umas a baixas temperaturas (P_1 , P_2 e P_3) e outras a altas temperaturas (P_3 e P_4). Como observado nas medidas de μ -PL *vs.* potência do laser, a banda P_2 sofre deslocamento para o azul com o aumento da potência de excitação, comportamento típico de poços quânticos tipo II discutido no cap. 2. Este resultado indica que essa emissão ocorre nos poços quânticos formados nas interfaces InP–ZB/InP–WZ, distribuídos ao longo do nanofio, estrutura compatível com a que foi observada na imagem de TEM (fig. 3.2). Esse modelo é também energeticamente compatível, pois a energia de transição é menor do que a energia do *gap* do InP–WZ, 1,507 eV [Murayama1994] e maior que o *gap* de energia do InP–ZB menos a energia da barreira da banda de valência ($E_g - \Delta E_{BV}$), veja o diagrama de perfil de potencial (fig. 2.7). Além disso, essa emissão está de acordo com a polarização da função de onda do buraco na banda A do InP–WZ, polarizada na direção do plano basal da estrutura hexagonal, resultando em uma polarização na transição óptica nessa mesma direção. Como as barreiras de potencial, tanto na banda de condução como na banda de valência, são baixas os portadores de carga são facilmente ionizados quando aumentamos a temperatura, como foram observados nos dados experimentais apresentados nas figuras 4.20–4.28. Esses resultados estão também de acordo com os resultados encontrados na literatura [Bao2008] e a banda de emissão é também atribuída à recombinação nos poços quânticos formados por duas fases estruturais de InP. As medidas de μ -PL com variação de temperatura (sec. 4.3) mostram que a banda P_1 de todos os nanofios só aparece a temperaturas mais baixas.

Notamos também que a diferença $\Delta_{1,2}$ entre a energia das bandas P_1 e P_2 observada em todos os nanofios é aproximadamente constante, $\sim 43 meV$. A tabela 4.1 apresenta a diferença de energia entre as bandas P_1 e P_2 , $\Delta_{1,2}$. A fraca intensidade de emissão

Tabela 4.1: Valores de energia das bandas P_1 e P_2 e sua diferença, $\Delta_{1,2}$

	NW#2	NW#3	NW#5	NW#6	NW#7
P_1	1,403eV	1,401eV	1,406eV	1,397eV	1,397eV
P_2	1,451eV	1,443eV	1,450eV	1,437eV	1,440eV
$\Delta_{1,2}$	48meV	42meV	44meV	40meV	43meV

da banda P_1 comparada com a banda P_2 e sua fácil ionização térmica sugere que essa banda seja atribuída à recombinação do elétron no poço quântico com o buraco ligado a um aceitador raso localizado na camada de InP–WZ. Sua intensidade é fraca porque a probabilidade de encontrar uma impureza aceitadora no plano do poço quântico é pequena, pois a densidade de impurezas residuais no sistema CBE, que no geral é carbono proveniente das fontes de átomos, é menor que $10^{15}/cm^3$. O nível de impureza de carbono no InP–ZB é de 41,5meV [Yu1996], que é um valor muito próximo ao valor observado em nossos nanofios (tabela 4.1), naturalmente temos de levar em consideração a energia de confinamento do buraco na banda A de valência do InP–WZ, porém essa energia é, no geral, pequena por causa da massa efetiva nesta banda ser grande. O fato de a impureza ser aceitadora e rasa implica que os estados estão relacionados aos estados da banda A, por isso, a emissão deve ter a mesma polarização da banda A, isto é, mesma polarização da banda P_2 . É importante ressaltar que essa emissão atribuída a impurezas rasas não tem sido mencionada nos trabalhos publicados na literatura.

A banda de emissão P_3 surge nos nanofios #5 e #7 a baixa temperatura e a potências de excitação mais altas, mas sua intensidade é baixa em relação à P_2 destes mesmos nanofios. Entretanto, torna-se dominante a temperaturas mais altas, acima de 120K, observado no nanofio #5 (fig. 4.20). Nos nanofios #2 (fig. 4.23) e #3 (fig. 4.26) ele surge a partir da temperatura de 40K. Medidas de μ -PL a temperatura ambiente (300K) mostram que ela está presente também nos nanofios #6 e #7 e sua direção

de polarização, como no nanofio #5, é perpendicular ao eixo do nanofio. O efeito da potência sobre esta banda, observado nos nanofios #5 e #7, mostram que ela não sofre deslocamento com o aumento da potência, mas sua intensidade em relação à banda P_2 aumenta com o aumento da potência. Isto se deve ao fato de que aumentando a excitação, a taxa de criação de pares elétron-buraco aumenta e não é compensada pela taxa de recombinação no poço quântico, fazendo com que os pares se recombinem em outro canal, mais energético. Em relação ao aumento da temperatura, os poços quânticos podem sofrer ionização térmica e a intensidade da banda P_2 diminui, fazendo com que a banda P_3 se torne relativamente mais intensa. De acordo com o modelo proposto por J. Birman [Birman1959] (sec. 2.3), para regras de seleção em transições ópticas em semicondutores na fase wurtzita, a direção preferencial de polarização, aliada à região do espectro em que ela surge e os efeitos de temperatura e potência de excitação, esta banda é compatível com transição banda-a-banda no InP na fase wurtzita. Neste caso, esta transição envolve a banda de condução e a banda-A de valência (fig. 2.6(d)).

A banda P_4 , por sua vez, só é observada a temperaturas mais altas, a partir de $120K$ nos nanofios #2, #3 e #5. Curiosamente, sua intensidade em relação à banda P_3 é maior para polarização na direção paralela ao eixo do nanofio. A temperatura ambiente ela também é observada nos nanofios #6 e #7 e em outros nanofios do mesmo conjunto não indicados na figura 4.1 e em nanofios de InP de outras amostras que também apresentam politipismo. A tabela 4.2 mostra a energia das bandas P_3 e P_4 a $300K$ e sua diferença, $\Delta_{3,4}$.

A diferença $\Delta_{3,4}$ das energias das bandas P_3 e P_4 é na média, para os nanofios estudados, de $37meV$, próxima à diferença entre as bandas A e B de valência do InP na fase wurtzita, calculadas pelos colaboradores Luis O. Dacal e Andres Cantarero (fig. 2.6(d)). Entretanto, a polarização da emissão observada não é compatível com a polarização esperada teoricamente. As transições ópticas envolvendo as bandas A e B

Tabela 4.2: Valores de energia das bandas P_3 e P_4 e sua diferença, $\Delta_{3,4}$. B#1 se refere a um nanofio não identificado de uma amostra não apresentada neste trabalho.

	NW#2	NW#3	NW#5	NW#6	NW#7	NW#8	B#1
P_3	1,419eV	1,417eV	1,425eV	1,417eV	1,422eV	1,422eV	1,421eV
P_4	1,458eV	1,456eV	1,463eV	1,455eV	1,456eV	1,457eV	1,458eV
$\Delta_{3,4}$	39meV	39meV	38meV	38meV	34meV	35meV	37meV

deveriam ter a mesma regra de seleção discutida no cap. 2: luminescências polarizadas na direção transversal ao nanofio quando ele é crescido na direção [0001], como em nossos nanofios. Assim, uma possível transição compatível com o comportamento observado da banda P_4 envolve elétrons e buracos oriundos da excitação térmica dos poços quânticos (por isso esta banda não é observado a temperaturas mais baixas), porém, para os portadores ocupando os estados das barreiras: elétrons nas camadas de InP–WZ e buracos na camadas de InP–ZB, como ilustrado na figura 4.29. Neste caso, a emissão óptica não será polarizada. A energia desta transição é mais próxima, inclusive, da observada que uma transição envolvendo a banda B do InP–WZ: está 45meV acima da transição $BC \rightarrow BV-A$. O efeito de contraste dielétrico, por outro lado, deveria agir da mesma forma nas duas bandas de emissão, já que o índice de refração não deve ser muito diferente. No entanto, é necessário um estudo mais detalhado sobre o assunto para obtermos uma explicação conclusiva. Este é um trabalho que será investigado no futuro.

A figura 4.29 mostra um diagrama de estrutura de bandas de um nanofio típico, onde estão representadas estas transições observadas.

A figura 4.2, que mostra espectros de μ -PL dos nanofios #2, #3, #5, #6 e #7 a baixa temperatura, mostra de certa forma que cada nanofio tem suas características individuais, apesar de pertencerem à mesma amostra, crescidos ao mesmo tempo e sob

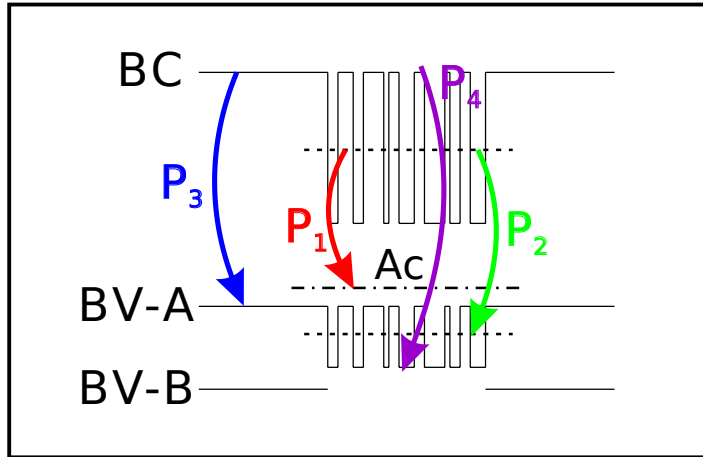


Figura 4.29: Diagrama esquemático de estrutura de bandas de um nanofio politípico, com as transições observadas; BC: banda de condução, BV-A (-B): banda-A (-B) de valência do InP-WZ, Ac: nível de impureza aceitadora de C no InP-ZB.

as mesmas condições de crescimento. Suas emissões são muito parecidas, mas notamos que há pequenas diferenças em energia já esperadas para as transições envolvendo poços quânticos formados na interface InP-WZ/InP-ZB dos nanofios; como a distribuição de fases ZB e WZ ao longo do nanofio não é igual nos nanofios, pois não há controle eficaz sobre sua formação, o acoplamento destes poços não é igual nos nanofios, o que gera diferença principalmente na largura de linha e na energia do pico, mesmo que pequena, mas notável na figura 4.2. Uma conclusão importante que podemos tirar desses resultados é que a medida de μ -PL pode ser, portanto, utilizada para identificar a existência do politipismo, visto que é uma técnica mais simples que microscopia eletrônica (TEM). Outra transição observada é aquela envolvendo o elétron confinado no poço quântico e nível de impureza do carbono no InP; novamente notamos principalmente que a intensidade desta banda (P_1) é diferente de nanofio para nanofio, devido a diferentes concentrações de impureza nos diferentes nanofios, chegando a não ser observada em alguns nanofios (#2, #3 e #6) ou então bem destacada (NF #5).

As emissões referentes a recombinações banda-a-banda do InP-WZ são observadas somente a altas potências de excitação e/ou a altas temperaturas. Isso mostra que por μ -PL a temperatura ambiente podemos identificar se o nanofio de InP é wurtzita ou blenda de zinco, através da posição da banda de emissão.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho de mestrado estudamos as propriedades ópticas de nanofios de InP crescidos pelo método *VLS* através da técnica de micro-fotoluminescência. A estrutura de bandas, devido ao politipismo presente nestes nanofios (diferentes fases cristalinas ao longo do eixo de crescimento), revelou-se de certa forma interessante, com formação de poços quânticos do tipo II nas interfaces WZ–ZB muito estreitos e muito próximos uns dos outros, gerando o acoplamento destes poços. Além disso, na fase wurtzita existe a separação da banda de valência devido ao potencial cristalino anisotrópico e ao acoplamento *spin*-órbita, dando origem às bandas A, B e C de valência.

Como não há controle sobre a formação das diferentes fases cristalinas, cada nanofio apresenta uma concentração e distribuição de poços quânticos diferentes, como observamos nos espectros de emissão de diferentes nanofios. No entanto, a diferença de energia é pequena entre as amostras, isso porque a barreira de potencial nos poços quânticos é pequena. O fato importante é que a baixas temperaturas, $< 100K$, essa emissão é dominante em todos os nanofios estudados e emite na região em torno de $1,45eV$ a $10K$. Isso significa que podemos utilizar a técnica de espectroscopia de μ -

PL para identificar se o nanofio tem uma densidade alta de falhas de empilhamento resultando em coexistência de duas fases. A técnica óptica é, em princípio, mais simples do que as técnicas de microscopia, como a TEM, facilitando assim a análise e realimentação para a preparação de novas amostras.

Observamos também emissão envolvendo impurezas aceitadoras rasas, atribuída a carbono, impureza dominante em sistemas como CBE. Essa emissão é observada somente na região do nanofio que contém os multi-poços quânticos, regiões de menor energia para elétrons, e impurezas localizadas na camada de InP na fase wurtzita, e na condição de baixas temperaturas. A energia de ligação da impureza obtida nessa estrutura é de 43meV , o que é próximo do valor da energia de ligação obtida para InP na fase cúbica.

A transição óptica do *gap* de InP na fase wurtzita é também observada nos nossos nanofios. A energia da banda de emissão independe do nanofio e é fortemente polarizada na direção transversal ao fio, isto é, paralelo ao plano basal da estrutura hexagonal como é esperado teoricamente. A energia da banda a 20K é de $1,49\text{eV}$ em concordância com os valores encontrados na literatura [Mishra2007].

A temperaturas altas, próximas à ambiente, podemos observar ainda uma quarta banda de emissão, com energia ainda maior e padrão de polarização diferente dos demais. A diferença de energia entre esta e a terceira banda é de $\Delta_{3,4} = 37\text{meV}$. Por estar acima do *gap* de energia do InP na fase wurtzita associamos à transição envolvendo elétrons e buracos livres oriundos da excitação térmica dos poços quânticos para a região das barreiras.

Com estes resultados concluímos as principais características da estrutura de bandas de um nanofio de InP que apresenta politipismo, responsável pela formação de poços quânticos acoplados capazes de confinar portadores, identificamos nível de impureza,

transições banda a banda no InP na fase wurtzita e, de forma inédita, identificamos transições ópticas envolvendo um nível mais profundo da banda de valência e a banda de condução do InP na fase wurtzita.

A técnica de espectroscopia de micro-fotoluminescência se mostrou bastante útil para a caracterização dos nanofios de InP estudados neste trabalho. Entretanto, há outras técnicas de espectroscopia óptica, eg. micro-fotoluminescência de excitação (μ -PLE), útil para medir espectro de absorção do material, ou a micro-fotoluminescência resolvida no tempo (μ -PL-RT), capaz de medir taxas de recombinação, ou espectroscopia micro-Raman, capaz de medir modos vibracionais da rede cristalina, todas podendo ser exploradas no laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO), que são também muito úteis para caracterização de nanoestruturas semicondutoras e poderão ser exploradas no estudo de nanofios.

Há ainda as instalações do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos do IFGW com um sistema de crescimento CBE, onde já existe o trabalho de pesquisa em andamento da Profa. Mônica A. Cotta sobre crescimento e caracterização de nanofios semicondutores de compostos III–V, com grande espaço para colaboração mútua a respeito de caracterização de nanofios destes compostos. Nessa linha já encaminhei meu projeto de doutorado.

Referências

- [Akiyama2006] T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito. Structural stability and electronic structures of inp nanowires: Role of surface dangling bonds on nanowire facets. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(23):235308, 2006.
- [Akiyama2006a] Toru Akiyama, Kosuke Sano, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito. An empirical potential approach to wurtzite–zinc-blende polytypism in group iii–v semiconductor nanowires. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(9):L275–L278, 2006.
- [Algra2008] R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgström, L.-F. Feiner, G. Immink, . J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers. Twinning superlattice in indium phosphide nanowires. *Nature*, 456(7220):369–372, 2008.
- [Allen2007] P. B. Allen. Nanocrystalline nanowires: I. structure. *Nano Letters*, 7(1):6–10, 2007.
- [Bao2008] J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Mårtensson, Trägårdh, and L. Samuelson. Optical properties of rotationally twinned inp nanowire heterostructures. *Nano Letters*, 8:836–841, 2008.

- [Bastard1992] G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Monographied de Physique. Les Éditions de Physique, Paris, 1992.
- [Beaudoin1997] M. Beaudoin, A. J. G. DeVries, S. R. Johnson, H. Laman, and T. Tiedje. Optical absorption edge of semi-insulating gaas and inp at high temperatures. *Applied Physics Letters*, 70(26):3540–3542, 1997.
- [Birman1959] J. L. Birman. Some selection rules for band-band transitions in wurtzite structure. *Phys. Rev.*, 114(6):1490–1492, Jun 1959.
- [Birman1959a] J. L. Birman. Polarization of fluorescence in cds and zns single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 2(4):157–159, Feb 1959.
- [Bjork2004] M. T. Björk, C. Thelander, A. E. Hansen, L. E. Jensen, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. Few-electron quantum dots in nanowires. *Nano Letters*, 4(9):1621–1625, 2004.
- [Caroff2009] P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messong, K. Deppert, and L. Samuelson. Controlled polytypic and twin-plane superlattice in iii–v nanowires. *Nature Nanotechnology*, 4:50–55, 2009.
- [Chuang2008] L. C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, and C. Chang-Hasnain. Optical properties of inp nanowires on si substrates with varied synthesis parameters. *Applied Physics Letters*, 92(1):013121, 2008.
- [Duan2001] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 409(6816):66–69, 2001.
- [Duan2003] X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, and Goldman J. L. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature*, 425(6955):274–278, 2003.

- [Fuster2007] D. Fuster, B. Alen, L. Gonzalez, J. Gonzalez, J. Martinez-Pastor, M. U. Gonzalez, and J. M. Garcia. Isolated self-assembled inas/inp(001) quantum wires obtained by controlling the growth front evolution. *Nanotechnology*, 18(3):035604, 2007.
- [Gershoni1997] D. Gershoni, T. D. Harris, and L. N. Pfeiffer. Near-field optical spectroscopy of semiconductor quantum wires. *Nanotechnology*, 8(3A):A44–A49, 1997.
- [Glas2007] F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche. Why does wurtzite form in nanowires of iii-v zinc blende semiconductors? *Physical Review Letters*, 99(14):146101, 2007.
- [Grundmann2006] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, 1st. edition, 2006.
- [Hahnert2000] I. Hähnert, A. Knauer, R. Schneider, I. Rechemberg, A. Klein, and W. Neumann. $\{110\}$ and $\{111\}$ ordering in movpe-grown (ga,in)p on (001)gaas substrate at low temperature. *Cryst. Res. Technol.*, 35:831–837, 2000.
- [Haywood2003] S. K. Haywood, A. C. H. Lim, R. Gupta, S. Emery, J. H. C. Hogg, V. Hower, P. N. Stavrinou, M. Hopkinson, and G. Hill. Demonstration of a blueshift in type ii asymmetric inp/inasp/ingaas multiple quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3222–3228, 2003.
- [Iikawa2004] F. Iikawa, M. P. F. Godoy, M. J. S. P. Brasil, M. Z. Maialle, M. A. Degani, R. Ribeiro, G. Medeiros-Ribeiro, W. Carvalho, and J. A. Brum. Optical properties of type-i and type-ii quantum dots. *Brailian Journal of Physics*, 34(2b):555–559, 2004.

- [Johansson2009] J. Johansson, L. S. Karlsson, K. A. Dick, J. Bolinsson, B. A. Wacaser, K. Deppert, and L. Samuelson. Effects of supersaturation on crystal structure of gold seeded iii–v nanowires. *Crystal Growth & Design*, 9:766–773, 2009.
- [Ledentsov1995] N. N. Ledentsov, J. Böhrer, M. Beer, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, D. Bimberg, S. V. Ivanov, B. Ya. Meltser, S. V. Shaposhnikov, I. N. Yassievich, N. N. Faleev, P. S. Kop’ev, and Zh. I. Alferov. Radiative states in type-ii gasb/gaas quantum wells. *Phys. Rev. B*, 52(19):14058–14066, Nov 1995.
- [McAlpine2007] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath. High ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors. *Nature Materials*, 6(5):379–384, 2007.
- [Mishra2007] A. Mishra, L. V. Titova, T. B. Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H. J. Joyce, Q Gao, H. H. Tan, and C. Jagdish. Polarization and temperature dependence of photoluminescence from zincblende and wurtzite inp nanowires. *Applied Physics Letters*, 91(26):263104, 2007.
- [Murayama1994] M. Murayama and T. Nakayama. Chemical trend of band offsets at wurtzite/zinc-blende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Phys. Rev. B*, 49(7):4710–4724, Feb 1994.
- [Panev2003] N. Panev, A. I. Persson, N. Sköld, and Samuelson. L. Sharp exciton emission from single inas quantum dots in gaas nanowires. *Applied Physics Letters*, 83(11):2238–2240, 2003.
- [Persson2004a] M. P. Persson and H. Q. Xu. Giant polarization anisotropy in optical transitions of free-standing *inp* nanowires. *Phys. Rev. B*, 70(16):161310, Oct 2004.

- [Runge1998] K. Runge, B. G. Sumpter, D. W. Noid, S. K. Gray, and C.-Y. Yang. Electron propagation along a nanowire: a study in chattering. *Nanotechnology*, 9(4):365–368, 1998.
- [Varshni1967] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34:149, 1967.
- [Wagner1964] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5):89–90, 1964.
- [Wang1998] N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, D. P. Yu, C. S. Lee, I Bello, and S. T. Lee. Transmission electron microscopy evidence of the defect structure in si nanowires synthesized by laser ablation. *Chemical Physics Letters*, 283(5-6):368–372, 1998.
- [Wang2001] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science*, 293(5534):1455–1457, 2001.
- [Weisbuch1991] C. Weisbuch and B. Vinter. *Quantum Semiconductor Structures*. Academic Press, San Diego, 1991.
- [Yu1996] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physical and Materials Properties*. Springer, Berlin, 1996.
- [Zory1993] P. S. Zory, Jr. *Quantum Well Lasers*. Academic Press, San Diego, 1993.

Lista de Figuras

2.1	Diagrama-modelo do crescimento de nanofios de InP ou GaAs pelo método VLS: (a) substrato com as partículas catalisadoras de ouro depositadas; (b) com a aplicação dos gases precursores (TMI ((CH ₃) ₃ In), TEG ((C ₂ H ₅) ₃ Ga), fosfina (PH ₃) e arsina (AsH ₃)), as partículas se liquefazem ao absorvê-los; (c) com a supersaturação, começa a deposição dos átomos e a formação do nanofio; (d) ao cessar o fornecimento dos gases, o crescimento termina e o catalisador se solidifica, permanecendo no topo do nanofio.	7
2.2	Diagrama esquemático das células unitárias das estruturas encontradas nos nanofios de InP: em vermelho, átomos de índio e em azul, átomos de fósforo; (a) blenda de zinco e (b) wurtzita.	9
2.3	Forma de empilhamento de átomos nas estruturas (a) <i>fcc</i> [111] e (b) <i>hcp</i> [0001]. Em cores as diferentes formas de empilhamento	11
2.4	Primeira zona de Brillouin, com seus pontos de simetria nas fases (a) ZB e (b) WZ.	13

- 2.5 Diagrama representativo da quebra de degenerescência no ponto Γ nas estruturas ZB, à esquerda e WZ à direita, ambas na forma *bulk*, devido ao potencial cristalino e ao acoplamento *spin*-órbita. 14
- 2.6 Diagrama da estrutura de bandas do InP nas fases (a) ZB [Bastard1992]; e (b) WZ, com os valores de *gap* e de separações de bandas (cálculo teórico, por Luis Ogando Dacal e Andrés Cantarero, colaboradores). . . 15
- 2.7 Estrutura de bandas na interface WZ–ZB. Nota-se que o *gap* do InP na fase WZ é 84meV maior que do InP na fase ZB e o *offset* de banda é de 129meV 16
- 2.8 (a) Imagem de microscopia eletrônica de tunelamento (TEM) de um nanofio de InP; (inset superior) padrão de difração de elétrons ao longo da direção $[110]$; (inset inferior) detalhe da máscara utilizada para medidas de microscopia e de fotoluminescência de um nanofio. (b) Estrutura de bandas do nanofio na direção do crescimento, com as funções de onda dos elétrons(verde e azul) e dos buracos (vermelho e roxo). Nota-se a concentração de elétrons em regiões de poços mais largos e de buracos em poços mais estreitos. Imagens extraídas de [Bao2008]. 16
- 2.9 Diagrama de refração: o feixe incidente se propaga no InP e é refratado ao atingir o vácuo. O plano $x - y$ é chamado plano de incidência. Por não ser de interesse ao nosso estudo, o feixe refletido não é mostrado. . . 21
- 2.10 Curvas dos coeficientes de transmissão da luminescência, em função do ângulo de incidência, ao atravessar a interface entre o InP ($n_I = 3,52$) e o vácuo ($n_0 = 1$) para polarizações paralela e perpendicular ao plano de incidência. Gráfico feito com o auxílio do **Software Mathematica™**. . . . 22

2.11	Diagramas representativos de uma emissão a partir de um ponto no eixo do nanofio em seções (a) transversal; e (b) paralela ao eixo do nanofio.	23
3.1	Diagrama esquemático da transferência de nanofios para o substrato de medida: (a) substrato do crescimento (GaAs [111]B) com os nanofios “em pé” sobre ele e o substrato da medida (Al/GaAs ou Al/Si);(b) e (c) fricciona-se o substrato da medida sobre o substrato do crescimento; e (d) os nanofios fixam-se sobre o Al, na posição horizontal em relação ao substrato de medida.	26
3.2	Imagem de TEM de um nanofio da amostra estudada. O nanofio está na fase WZ, mas existem fases de ZB muito estreitas e próximas umas das outras, indicadas pelas setas. Nota-se também que o diâmetro do nanofio é de aproximadamente $80nm$	27
3.3	Diagrama esquemático da montagem experimental para visualização e medidas de μ -PL.Na mesma montagem passamos de uma configuração a outra apenas colocando os espelhos M1 e M3 em posições diferentes e desligando a Lâmpada.	28
4.1	Imagens de microscopia óptica dos nanofios estudados (a) #2, #3 e #5; (b) nanofios #6 e #7	32
4.2	Espectros de μ -PL dos nanofios estudados. O eixo das intensidades está em escala logarítmica para realçar as bandas mais fracas.	33
4.3	Espectros de μ -PL do nanofio #5 variando potência de excitação, à temperatura de 20K, em escala logarítmica	34

- 4.4 Variação da energia das bandas de emissão (a) P_1 ; (b) P_2 ; e (c) P_3 de μ -PL do nanofio #5 com a variação da intensidade de excitação elevada à potência de $1/3$. As barras de erro correspondem ao erro na determinação da posição do pico da banda de emissão, que é de aproximadamente 10% da largura de linha, $\sim \pm 0,5 meV$. Esse valor é da ordem da resolução do equipamento de medida. 36
- 4.5 Diagrama do perfil de potencial de um poço quântico do tipo II sob a influência da variação da intensidade de excitação. Com o aumento da intensidade, aumenta a deformação das bandas de condução e de valência. Na região próxima à interface forma-se o poço triangular, que confina o buraco e sua forma é influenciada pela intensidade de excitação. 38
- 4.6 Espectros de μ -PL do nanofio #7 variando potência de excitação, à temperatura de 9K, em escala logarítmica 39
- 4.7 Variação da energia das bandas de emissão (a) P_1 ; (b) P_2 ; e (c) P_3 dos espectros μ -PL do nanofio #7 com a variação da intensidade de excitação elevada à potência de $1/3$. As barras de erro correspondem a 10% da largura de linha. 40
- 4.8 Espectros de μ -PL do nanofio #2 variando potência de excitação, à temperatura de 20K, em escala logarítmica 41
- 4.9 Espectros de μ -PL do nanofio #6 variando potência de excitação, à temperatura de 9K, em escala logarítmica 41

4.10	Espectros de μ -PL do nanofio #5 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 20K e a potência de excitação de $10\mu W$ ($1kW/cm^2$)	43
4.11	Intensidades integradas dos espectros da figura 4.10 (μ -PL <i>vs.</i> ângulo de polarização no NF#5) com a função seno quadrado das bandas (a) P_1 e (b) P_2 . As barras de erro correspondem ao erro do ajuste por gaussiana.	44
4.12	Projeção do vetor campo elétrico na direção do polarizador linear - atenuação é proporcional ao seno do ângulo entre as direções do campo elétrico e do polarizador	45
4.13	Espectros de μ -PL do nanofio #7 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 9K e a potência de excitação de $600nW$ ($60W/cm^2$).	46
4.14	Intensidades integradas dos espectros da figura 4.13 (μ -PL <i>vs.</i> ângulo de polarização no NF#7) com a função seno quadrado das bandas (a) P_1 , (b) P_2 e (c) P_x	47
4.15	Espectros de μ -PL do nanofio #2 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 20K e a potência de excitação de $10\mu W$ ($1kW/cm^2$).	48
4.16	Intensidades integradas dos espectros da figura 4.15 (μ -PL <i>vs.</i> ângulo de polarização no NF#2) com a função seno quadrado da banda P_2	49
4.17	Espectros de μ -PL do nanofio #6 variando o ângulo de polarização do sinal emitido, medidos à temperatura de 9K e a potência de excitação de $600nW$ ($60W/cm^2$).	50

4.18	Intensidades integradas dos espectros da figura 4.17 (μ -PL <i>vs.</i> ângulo de polarização no NF#6) com a função seno quadrado da banda P_2	51
4.19	Diagrama representativo de um exemplo de multi-poço quântico de InP–ZB/InP–WZ.	51
4.20	Espectros de μ -PL em função da temperatura para o nanofio #5.	53
4.21	Espectros em escala logarítmica de μ -PL do nanofio #5 variando a temperatura da amostra, medidos nas direções de polarização (a) perpendicular; e (b) paralela à direção do nanofio.	54
4.22	Posição, em energia (eV), das bandas de emissão observadas nos espectros do nanofio #5 (figura 4.21) com a variação de temperatura juntamente com a variação de energia destas bandas prevista para o InP–ZB <i>bulk</i> (equação de Varshni).	55
4.23	Espectros de μ -PL em função da temperatura para o nanofio #2	55
4.24	Espectros em escala logarítmica de μ -PL do nanofio #2 variando a temperatura da amostra, medidos nas direções de polarização (a) perpendicular; e (b) paralela à direção do nanofio.	56
4.25	Posição, em energia (eV), dos picos de emissão observados nos espectros do nanofio #2 (figura 4.24) com a variação de temperatura juntamente com a variação de energia destes picos prevista para o InP <i>bulk</i> (equação de Varshni).	57
4.26	Espectros de μ -PL em função da temperatura para o nanofio #3.	57

-
- 4.27 Espectros em escala logarítmica de μ -PL do nanofio #3 variando a temperatura da amostra, medidos nas direções de polarização (a) perpendicular; e (b) paralela à direção do nanofio. 58
- 4.28 Posição, em energia (eV), dos picos de emissão observados nos espectros do nanofio #3 (figura 4.27) com a variação de temperatura juntamente com a variação de energia destes picos prevista para o InP *bulk* (equação de Varshni). 59
- 4.29 Diagrama esquemático de estrutura de bandas de um nanofio politípico, com as transições observadas; BC: banda de condução, BV-A (-B): banda-A (-B) de valência do InP-WZ, Ac: nível de impureza aceitadora de C no InP-ZB. 64

Lista de Tabelas

4.1	Valores de energia das bandas P_1 e P_2 e sua diferença, $\Delta_{1,2}$	61
4.2	Valores de energia das bandas P_3 e P_4 e sua diferença, $\Delta_{3,4}$. B#1 se refere a um nanofio não identificado de uma amostra não apresentada neste trabalho.	63