UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RAPHAEL ANTONIO CAFACE

Processos ópticos em semicondutores híbridos formados por nanofios
heteroestruturados de AlGaAs/GaAs e polímero conjugado com potencial
aplicação em dispositivos fotovoltaicos

São Carlos

2015

RAPHAEL ANTONIO CAFACE

Processos ópticos em semicondutores híbridos formados por nanofios heteroestruturados de AlGaAs/GaAs e polímero conjugado com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Caface, Raphael Caface

Processos ópticos em semicondutores híbridos formados por nanofios heteroestruturados de AlGaAs/GaAs e polímero conjugado com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos / Raphael Caface Caface; orientador Francisco Eduardo Gontijo Guimarães - versão corrigida -- São Carlos, 2015.
107 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. Nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs. 2. Polímeros conjugados. 3. Dispositivos eletrônicos. I. Guimarães, Francisco Eduardo Gontijo, orient. II. Título.

*A minha família, Clovis, Rose, meus irmãos Clovis e Isis
e a todos que me apoiaram durante todo esse tempo.*

AGRADECIMENTOS

A meus pais Clovis e Rose, por todos os ensinamentos e todo o apoio que recebi e ainda recebo.

Aos meus irmãos Clovis e Isis, minha avó Maria pelo grande apoio durante todos esses anos.

Ao professor Francisco Guimarães, pelos ensinamentos que contribuíram para a minha formação profissional e principalmente amizade que teve comigo durante todo o mestrado.

Aos colegas de república Nego Teia, Nirton, Edson, Alfredo e Rafael, por me acolherem quando cheguei a São Carlos.

Ao grupo de Semicondutores, ao Prof. Yuri Pussep por fornecer as amostras para este trabalho e aos técnicos Haroldo e Carlão, por terem paciência para explicar várias vezes como utilizar alguns equipamentos.

Ao grupo de Polímero Bernhard Gross, principalmente aos técnicos Débora Baloch e ao Bruno Bassi, e a secretária Simone Reis por resolver vários problemas burocrático para mim.

A equipe da Biblioteca, a Gráfica, a Criogenia e todo o suporte do IFSC bem como ao programa de Pós- Graduação em Física Aplicada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

Aos amigos de grupo, Fernando Tsutae, Gustavo Valente, Vinicius Heck, Juliana Santos, Izabela Arruda, Leandro Zago, Martin Sandra.

Aos amigos Cristiane Daikuzono, Edna Spada, Renata Batista, Tiago Santiago, Kleber Coelho, Otávio Brito, Lilian Candido, Willian Marcondes, Carla Ferezin, Josiane Torres, Lilian Cardoso, Guilherme Scagion, Eliane Benedito.

Meu muito obrigado a todos!

*"O estudo, a busca da verdade e da beleza são domínios em que nos é
consentido sermos crianças por toda a vida."*

Albert Einstein

RESUMO

CAFACE, R. A. **Processos ópticos em semicondutores híbridos formados por nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs e polímero conjugado com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** 2015. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Dispositivos fotovoltaicos híbridos baseados em polímeros conjugados e semicondutores inorgânicos estão sendo utilizados nos últimos anos para a produção de células de energia solar com baixo custo. Para que haja uma alta eficiência é necessária dissociação eficiente de éxcitons, por isso é importante conhecer os níveis de energias dos componentes do dispositivo fotovoltaico. O presente estudos mostra que o sistema híbrido formado por nanofios cilíndricos preparados com heteroestrutura radial de camadas alternadas de GaAs/AlGaAs/GaAs recobertas com polímero conjugado poli-fenileno vinileno (PPV) forma uma opção alternativa para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Os nanofios foram fabricados por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE). Tanto potencial interno radial e modulação energética axial produzem a separação eficiente de elétrons e buracos fotoexcitados, que gera emissões de natureza e origem distintas e singulares nos nanofios: emissões envolvendo a impurezas aceitadoras no centro do núcleo de GaAs, bem como éxcitons indiretos presos à interface WZ e BZ e à interface da barreira estreita de AlGaAs na casca do nanofio. Medidas do decaimento temporal da emissão mostram uma forte dependência tempo de vida com o comprimento de onda, o que está associado com o afunilamento e distribuição energética destes estados emissivos. Medidas da emissão com a temperatura dão forte evidência experimental de que a energia de ligação das impurezas tem uma forte dependência na direção radial. Este sistema híbrido funciona como coletor eficaz de luz tanto no visível quanto no infravermelho próximo. O trabalho demonstra também por espectroscopia resolvida no tempo que éxcitons são dissociados nas interfaces formadas por filmes ultrafinos de polímeros conjugados e nanofios e que esse material à base de arseneto de gálio (GaAs) atua como um forte receptor e separador de elétrons (alta afinidade eletrônica).

Palavras-chaves: Nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs. Polímeros conjugados. Dispositivos eletrônicos.

ABSTRACT

CAFACE, R.A. **Optical processes in hybrid semiconductor nanowires formed by heterostructures of GaAs/AlGaAs / GaAs and conjugated polymer with potential application in photovoltaic devices.** 2015. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Hybrid photovoltaic devices based on conjugated polymers and inorganic semiconductors are being used in recent years to the production of solar cells at low cost. So there is a high efficiency is required efficient exciton dissociation, so it's important to know the levels of energy of the components of the photovoltaic device. The present studies show that the hybrid system formed by cylindrical radial heterostructure nanowires prepared from alternating layers of GaAs / AlGaAs / GaAs covered with the conjugated polymer poly-phenylene vinylene (PPV) forms an alternative option for the manufacture of photovoltaic devices. Nanowires were manufactured by Molecular Beam Epitaxy (MBE). Both radial and axial inner potential energy modulation produce the efficient separation of electrons and photoexcited holes, which generates distinct and unique nature and source emissions in nanowires: emissions involving the acceptor impurities in the center core of GaAs and indirect excitons attached to the interface WZ and BZ and narrow barrier interface of AlGaAs on the shell of the nanowire. Measures the time decay of the issue show a strong dependence lifetime with the wavelength, which is associated with the bottleneck and energy distribution of emissive states. Emission measurements with temperature provide strong experimental evidence that the impurity binding energy has a strong dependence on the radial direction. This hybrid system works as an efficient collector of light both in the visible and near infrared. The work also shows for time resolved spectroscopy that excitons are dissociated at the interfaces formed by ultrathin conjugated polymers and films and nanowires that this material based on gallium arsenide (GaAs) acts as a strong receiver and electrons separator (high electron affinity).

Keywords: Nanowires of GaAs / AlGaAs / GaAs. Conjugated polymers. Electronic devices.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Exemplo de tipos de bandas energéticas em semicondutores, as bandas de energia formada pelos compostos hipotéticos 1 e 2, podem organização em dois tipo, conhecido como tipo I (esquerda) e tipo II (direita). Cada tipo de banda de energia possui características distintas, para interesse de separação de cargas a banda energética tipo II é mais recomendada. E_{vacuo} representa a referência de energia, χ representa a eletroafinidade, ϕ representa a função trabalho do material, ΔE_V e ΔE_C representa a diferença de bandas de valência e condução, respectivamente.....27
- Figura 1.2 - Níveis de energia, entre o semicondutor GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs com o polímero PPV, mostrando a migração, através da excitação no polímero de um elétron da banda π (5,30 eV) para a banda π^* (2,90 eV), que posteriormente migra para a banda de condução (4,07 eV) do semicondutor que recombinará para exciton.28
- Figura 1.3 - Relação entre a energia do gap e o parâmetros de rede para vários semicondutores do tipo III-V medidos à temperatura ambiente, sinalizando a alteração da estrutura GaAs para AlAs, cuja as constantes da rede são similares e a região (circulo laranja) da proporção de Al, Ga e As (30% de Al e 70% Ga) utilizada neste trabalho.30
- Figura 1.4 - Células unitárias do GaAs nas estruturas (a) blenda de zinco (BZ) e (b) wurtzita (WZ).....31
- Figura 1.5 - Equipamento de MBE localizado no IFSC- USP utilizado para o crescimento da estrutura de semicondutores que conta com um sistema de crescimento SVT com três câmaras de ultra- alto vácuo e oito células.....32
- Figura 1.6 - Ilustração esquemática da parte principal de um sistema de epitaxia por feixe molecular.....33
- Figura 1.7 - Exemplos de polímeros (A) poli (p- fenileno vinileno) e (B) poli (p- fenileno), (C) representação das ligações σ e π em hidrocarbonetos,35
- Figura 1.8 - Ilustração da cadeia do PPV. A cadeia em vermelho apresenta a desordem conformacional na cadeia e a figura em azul ilustra a torção na cadeia de conjugação.36
- Figura 1.9 - Transferência de energia segundo o mecanismo de Förster.38
- Figura 1.10 - Estrutura de banda do nanofio de GaAs, apresentando a diferença de energia das bandas de energia da estrutura BZ com a da estrutura WZ. Na figura é ilustrada a distribuição dos portadores de cargas livres quanto a de portadores confinados. Os portadores livres se distribuem seguindo o potencial da banda, os elétrons livres (esferas vermelhas) ocupam o

	centro da banda de condução na estrutura BZ, e os buracos livres (esferas azuis) ocupam a fronteira da banda de valência na estrutura WZ.....	39
Figura 1.11 -	Estrutura de banda do nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, com a diferença de potencial da banda de BC e BV devido a presença de AlGaAs, esta presença favorece uma maior separação de cargas, como ilustrado os elétrons livres (esferas vermelhas) estão confinados em mais regiões do que ilustrado da figura 1.10.	40
Figura 1.12 -	Estrutura de banda do nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, evidenciando apenas as recombinações prováveis entre portadores aprisionados. Diferente da figura 1.11, os portadores aprisionados estão localizados unicamente no núcleo de GaAs do nanofio (eixo central da imagem).	41
Figura 2.1 -	Ilustração de um corte axial do nanofio de GaAs, mostrando que no topo do nanofio encontra-se a semente de ouro, utilizada para o crescimento e a formação do nanofio, cujo o núcleo é formado de GaAs, uma casca intermediária de AlGaAs e uma capa externa de GaAs.	44
Figura 2.2 -	Ilustração da deposição pelo método de MBE dos grupos III-V (Ga, Al, As), é visto que ao tocar o substrato de Si aquecido as partículas desses elementos III e V são guiadas para a ilha de ouro, que ao toca-la é criado uma estrutura automontada que cresce, preferencialmente, perpendicular ao plano do substrato.	45
Figura 2.3 -	Esquema ilustrativo dos principais componentes óticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser.	46
Figura 2.4 -	Ilustração bidimensional de uma gota sobre uma superfície, e as tensões associadas γ_{SV} e γ_{SL} , eo ângulo θ que se forma dessas tensões interfaciais.....	48
Figura 2.5 -	Esquema de processo de conversão de PPV á baixa temperatura, (I) é adicionado o DBS ao precursor PTHt, desestabilizando o contra- íon de Cl-, (II) aquecimento a 110 °C por um período de 30 min em vácuo, transforma o PTHt em PPV.	50
Figura 2.6 -	(A) processo de deposição do PTHt na amostra de nanofio heteroestruturado de GaAs, (B) rotação da amostra para espalhar a solução, (C) adição de DBS, (D) novamente outra rotação na amostra, (E) adição da 2ª camada de PTHt, (F) rotação da amostra, (G) conversão do PTHt em PPV em 110 °C a vácuo e (H) filme de PPV depositado sobre os nanofios heteroestruturado de GaAs.	51
Figura 2.7 -	Esquema da configuração experimental de espectroscopia de fotoluminescência de onda contínua, é utilizado um laser de He-Cd com emissão no comprimento de 325 nm, esta emissão é refletida por um espelho em para direcionar o feixe do laser para o prisma localizado em frente a janela ótica do criostato, este feixe excita a amostra de nanofio heteroestrutura que fotoluminesce, esta fotoluminescência é direcionada para a lente L1 (f= 150 mm) que colima para a lente L2 (f= 300 mm)	

	focalizando no coletor do espectrofotômetro (<i>Ocean Optics</i>), que converte o espectro em sinais digitais para aquisição de dados.....	52
Figura 2.8 -	Esquema da configuração experimental da espectroscopia de tempo de recombinação, é utilizado um laser de diodo operando em 470 nm, em regime de onda contínua e pulsado, com 50 MHz de frequência entre os pulsos.	54
Figura 3.1 -	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) da estrutura de nanofios de GaAs/Al _{0,3} Ga _{0,7} As/GaAs: visão superior (esquerda) e lateral (direita).	56
Figura 3.2 -	Microscopia confocal de varredura por fluorescência, porém, utilizando o modo de reflexão de uma amostra contendo fios de AlGaAs/GaAs excitada no ultravioleta por um laser em 405 nm.	57
Figura 3.3 -	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), a) – nanofio de GaAs, b) – cabeça do nanofio evidenciando a gora de ouro utilizada para o crescimento, c) – regiões da casca externa de GaAs seguida da casca intermediária de AlGaAs e pelo núcleo de GaAs, d) – organização da estrutura do semiconductor organizado em <i>zinc blenc</i> (BZ) e <i>wurzite</i> (WZ) visto através da diferença do contraste na imagem.	60
Figura 3.4 -	Medidas de ângulo de contato em uma gota de água (A e C) e de isopropanol (B e D) interagindo com uma superfície plana de GaAs de referência (A e B) e com a matriz de nanofios de AlGaAs/GaAs (C,D).	61
Figura 3.5 -	(a) fotoluminescência de estruturas de GaAs, (linha contínua) fotoluminescência de filme de GaAs, (circulo fechado) nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, (circulo aberto) nanofio de GaAs, (triangulo aberto) nanofio heteroestruturado de GaAs. (b) modelo de estrutura de banda para o nanofio de GaAs, (c) modelo da estrutura de banda para o nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs.	63
Figura 3.6 -	Fotoluminescência a 5K de estruturas de nanofios de GaAs (1125 e 1127) e de nanofios heteroestruturas de GaAs/AlGaAs/GaAs (1126 e 1128) com diferentes parâmetros decrescimento.	66
Figura 3.7 -	Bandas de energia modeladas pela distribuição de cargas, a) o acumulo de elétrons na banda de condução deflete a centro da banda para energias mais baixas e favorece que buracos migrem para a fronteira da banda de valência, b) acumulo de buracos na banda de valência defletem o centro da banda para energia mais altas e favorecem que elétrons migrem para a fronteira.	69
Figura 3.8 -	Modelo de migração de carga entre as estruturas BZ e WZ	71
Figura 3.9 -	(a) Fotoluminescência amostra 1128, evidenciando as transições das estruturas blenda de zinco e wurtzita, (b) Recombinações de éxcitons entre as bandas BZ e WZ, ilustrando a recombinação de portadores livres (PL2) e portadores de cargas aprisionados (PL1)	72
Figura 3.10 -	Transições em BZ de elétrons com impurezas aceitadoras.....	74

Figura 3.11 - Fotoluminescência GaAs/AlGaAs/GaAs em diversas temperaturas.....	77
Figura 3.12 - Tempo de vida para os comprimentos de onda do nanofio de GaAs em 815nm, 820nm, 840nm, 845nm.....	79
Figura 3.13 - Comparação dos tempo de vida com o comprimento de onda para amostra de nanofio de GaAs para as temperaturas de 50K, 20K e 5K	80
Figura 3.14 - Decaimentos temporais da emissão para diferentes temperaturas no intervalo de 5 a 60 K para os comprimentos de onda associados aos máximos das emissões PL2 em 814 nm (a) e PL1 em 842 nm (b). c) Dependência dos tempos de decaimento τ_{curto} e τ_{longo} com a temperatura.	83
Figura 3.15 - Filme do polímero PPV, visto por microscopia confocal. Os marcadores em cores vermelha, azul e verde representam o pixel para análise de fotoluminescência.....	85
Figura 3.16 - Fotoluminescência referente aos pontos A, B e C da figura 3.15, mostrando que a emissão da fotoluminescência para diferentes regiões no mesmo filme de PPV.....	86
Figura 3.17 – Tempo de recombinação para os comprimento de 554 nm e 565 nm emitidos do filme polimérico de PPV para a temperatura de 300 K.....	87
Figura 3.18 - Microscopia confocal do substrato de GaAs recoberto com polímero PPV	88
Figura 3.19 - Nanofio isolado recoberto com PPV	89
Figura 3.20 - Fotoluminescência referente a Figura 3.19, mostrado as fotoluminescências nos pontos demarcados na Figura 3.19 por A, B, C e D.	90
Figura 3.21 –a) Comparação entre espectros normalizados de luminescência em escala log medidos a 5K de um filme de PPV de referência depositado sobre quartzo, da amostra #1128 de nanofios de heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs sem recobrimento com PPV e da mesma amostra contendo PPV. b) Intensidades da luz do laser de excitação em 325 nm para as mesmas amostras.....	91
Figura 3.22 – a) Comparação da fotoluminescência emitida de nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs com polímero PPV para as temperaturas de 10K e 290K. b) Variações de intensidade da linha de fônon zero para o PPV e para as emissões PL1 em 849 nm e PL2 em 842nm em um gráfico tipo Arrhenius. c) Deslocamento espectral da linha de fônon zero do PPV com o aumento da temperatura.	94
Figura 3.23 – Decaimentos da emissão a 5 K do filme de PPV de referência (círculos verdes) e para o PPV depositado sobre os nanofios GaAs/AlGaAs/GaAs (quadrados laranjas) para os comprimentos de onda (a) de 530 nm (linha de fônon zero) e (b) 570 nm (primeira réplica de fônon), respectivamente. Ambos a uma temperatura de 5 K.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GaAs	arseneto de gálio
AlGaAs	arseneto de gálio com alumínio
cw	laser de onda contínua
DBS	sal do sódio ácido dodecilbenzenossulfônico
FCC	<i>face- centered cubic</i> (cúbica de face centrada)
HEMT	<i>high electron mobility transistors</i> (alta mobilidade de elétrons em transistores)
HOMO	<i>highest Occupied Molecular Orbital</i> (Mais alto orbital molecular ocupado)
LSCM	laser scanning confocal microscopy (microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser)
LSM 780 -	modelo equipamento Zeiss
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Mais baixo orbital molecular desocupado)
LTC -11	modelo do controlador de temperatura
NF	nanofios
PPV	polímero poli(p- fenilenovinileno)
PTHT	poli (cloreto de tetraidrotiofeno de xililideno)
RCA -	método de limpeza ácida
MBE	<i>molecular beam epitaxy</i> (feixe molecular epitaxial)
BZ	<i>blend zinc</i> (blenda de zinco)
WZ	wurtzita

Gap	banda proibida entre a banda de condução e a banda de valência
WZn	recombinações do par elétron – buraco na estrutura de wurtzita
BZn	recombinações do par elétron – buraco na estrutura de blenda de zinco
PTHT	polímero poli(3-hexaltiofeno)
HCl	ácido clorídrico
H ₂ O ₂	água oxigenada
NaOH	hidróxido de sódio
rpm	rotação por minuto
HeCd	laser de hélio- cadmio
SEM	<i>scanning electronic microscopy</i> (microscopia eletrônica de varredura)
HRTEM	<i>high-resolution transmission electron microscopy</i> (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução)
PL	<i>photoluminescence</i> (fotoluminescência)

LISTA DE SIMBOLOS

Te	elemento telúrio
Si	elemento silício
eV	unidade de energia (elétron –Volts)
K	unidade de temperatura (Kelvin)
cm	unidade de comprimento (centímetro)
V	unidade de potencial elétrico (Volts)
μA	subunidade de corrente elétrica (Ampère) equivalente a 10^{-6}A
s	unidade de tempo (segundo)
Å	unidade de comprimento equivalente a 10^{-10} metros
σ	sigma
π	pi
π^*	pi estrela
sp	orbital molecular
S_0	estado singleto
k_T	taxa de transferência
mbars	subunidade de pressão
°C	unidade de
mW	subunidade de Watts (potência)
nm	subunidade de comprimento (nanômetro)
θ	ângulo de contato

λ	tensão superficial
N_2	elemento nitrogênio
h	unidade de tempo (hora)
f	foco
Torr	unidade de pressão
A^0	impurezas aceitadoras
R_B	constante de Rydberg (13,6 eV)
D^0	impurezas doadoras
A°	impurezas aceitadoras
δn	portadores de carga (elétrons)
δp	portadores de carga (buracos)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	MOTIVAÇÃO	24
1.2	CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS	28
1.2.1	CARACTERÍSTICAS DO SEMICONDUTOR GAAS	29
1.2.2	CRESCIMENTO PELA TÉCNICA DE MBE	31
1.2.3	CARACTERÍSTICAS POLÍMERO PPV	34
1.2.4	PROCESSOS ÓTICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS	36
1.3	PROCESSO DE MIGRAÇÃO ENTRE BANDAS NF COM PPV	38
2	METODOLOGIA	43
2.1	CRESCIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFIOS	43
2.1.1	CRESCIMENTO DOS NANOFIOS HETEROESTRUTURADOS A PARTIR DA TÉCNICA DE MBE	43
2.1.2	MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE VARREDURA A LASER	45
2.1.3	ÂNGULO DE CONTATO	47
2.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PPV	48
2.2.1	LIMPEZA DO SUBSTRATO DE QUARTZO	49
2.2.2	SÍNTESE DO POLÍMERO PPV	49
2.2.3	ALTERAÇÃO DO SOLVENTE DO POLÍMERO	50
2.2.4	DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO NO NANOFIO HETEROESTRUTURADOS	51
2.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	52
2.4	ESPECTROSCOPIA DE TEMPO DE RECOMBINAÇÃO	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
3.1	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE NANOFIOS SEMICONDUTORES	55
3.1.1	NANOFIO DE ALGAAS/GAAS	56
3.2	PROPRIEDADES DE EMISSÃO DOS NANOFIOS	62
3.2.1	FOTOLUMINESCÊNCIA DOS NANOFIOS	62
3.2.2	DEPENDÊNCIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA COM AS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO	65

3.2.3	NATUREZA E ORIGEM DAS EMISSÕES NOS NANOFIOS HETEROESTRUTURADOS	68
3.2.3.1	Transições envolvendo impurezas no núcleo (PL1)	72
3.2.3.2	Transições envolvendo éxcitons indiretos na interface entre as fases BZ e WZ em nanofios de AlGaAs/GaAs (PL2).....	75
3.2.3.3	Transições envolvendo éxciton indireto confinado nas interfaces interna e externa da barreira de AlGaAs (PL3).....	76
3.2.4	DEPÊNDENCIA COM A TEMPERATURA.....	76
3.2.5	DECAIMENTO TEMPORAL DA EMISSÃO	78
3.3	O SISTEMA HÍBRIDO POLÍMERO CONJUGADO E NANOFIO SEMICONDUTOR	84
3.3.1	CARACTERÍSTICAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO FILME POR MICROSCOPIA CONFOCAL	84
3.3.2	DECAIMENTO TEMPORAL DA EMISSÃO PARA O FILME DE PPV	86
3.4	RECOBRIMENTO DO NANOFIO COM POLÍMERO	87
3.4.1	FOTOLUMINESCÊNCIA DO POLÍMERO PPV DEPOSITADO SOBRE NANOFIOS	88
3.4.2	PROPRIEDADES DE EMISSÃO DO SISTEMA HÍBRIDO NANOFIO/PPV.....	91
3.4.3	DEPENDÊNCIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA DO SISTEMA HÍBRIDO NANOFIO /PPV COM A TEMPERATURA	93
3.4.4	TRANSFERÊNCIA DE CARGA NO SISTEMA HÍBRIDO NANOFIO/PPV	95
4	CONCLUSÕES.....	99
	REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Pesquisa em nanofios semicondutores (NFs) desenvolveu-se na última década por causa do seu potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos e até mesmo na biologia. Em comparação com os nanotubos de carbono, semicondutores na forma de nanofios oferecem grandes vantagens, pois eles podem ser fabricados a partir de diferentes materiais (elementares ou compostos) que podem produzir modulação energética e novos efeitos quânticos que não têm similares na natureza. (1–3)

As primeiras pesquisas em eletrônicos com base em materiais de semicondutores foram desenvolvidas por Barden, Shockley e Brattain, em 1947, com o primeiro transistor feito de silício e germânio, pesquisa que resultou efeitos não lineares na corrente que fogem da Lei de Ohm e na criação do diodo. (4,5)

Os avanços tecnológicos nestes últimos 68 anos tornaram os dispositivos eletrônicos extremamente mais eficazes e em escalas de tamanhos cada vez menores, [6,7] e materiais formados por heteroestruturas semicondutoras planares compostas por combinações de materiais diferentes permitem diferentes estruturas de bandas e na fabricação de uma ampla variedade de dispositivos eletrônicos. (1,2)

Atualmente, a técnica mais utilizada para a fabricação artificial de semicondutores que permite controle na espessura no nível de uma camada atômica e a preparação de estruturas em duas dimensões de formas variadas é a técnica de crescimento Epitaxial por Feixes Moleculares (*Molecular beam epitaxy* – MBE). Recentemente, esta técnica tem sido usada, principalmente, na fabricação de estruturas de fios (1D) e pontos (0D) quânticos semicondutores. (8–11)

Outra grande área de pesquisa que vem crescendo é da eletrônica orgânica com a utilização de polímeros conjugados, pois estes apresentam aplicações promissoras devido a suas características optoeletrônica únicas que são: baixo custo de processamento, flexibilidade dos materiais e versatilidade de aplicação. (12)

Pesquisas recentes estão direcionadas na melhoria de células fotovoltaicas com relação aos processos internos responsáveis pela transformação da energia solar em energia elétrica. Nesse caso, as caracterizações ópticas e de transporte de cargas têm sido de essencial importância para o desenvolvimento de novos materiais e na aplicação dos mesmos na área de fabricação de dispositivos eletrônicos. (13,14)

A compreender o controle dos processos que envolvem a formação e a migração dos estados excitados formados por éxcitons nas proximidades das interfaces de materiais orgânicos/ inorgânicos, como a dissociação dos mesmos por transferências de carga e/ou energia pode contribuir para o melhoramento dos dispositivos optoeletrônicos. (15,16)

Neste trabalho, portanto, será enfatizado a caracterização estrutural e óptica de nanofios semicondutores com heteroestrutura disposta radialmente de arseneto de gálio, arseneto de gálio e alumínio e arseneto de gálio (GaAs/ AlGaAs/ GaAs) crescidos pela técnica de MBE. Após este estudo, a próxima etapa foi depositar um polímero conjugado sobre os nanofios e entender o efeito desta camada nos processos de emissão deste sistema híbrido e os processos de transferência de carga na interface polímero/semicondutor inorgânico. O polímero escolhido foi o poli (p- fenilenovinileno) (PPV), pois a preparação de filmes ultrafinos (<10 nm) deste material pela técnica de automontagem é bastante conhecida pelo grupo de pesquisa deste trabalho.(17,18)

1.1 MOTIVAÇÃO

A produção de energia limpa e renovável e que gere mínimos impactos negativos ao meio ambiente tem sido um dos desafios nas últimas décadas, uma questão presente nos debates mundiais. Em 2012 na cidade do Rio de Janeiro foi realizado a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, conhecida como Rio+20. Neste evento, objetivo em discutir a renovação do compromisso político com o desenvolvimento sustentável e também propostas mudanças para o uso dos recursos naturais do planeta. (19)

Atualmente, a matriz energética mundial está baseada na utilização de recursos não renováveis como: combustíveis fósil (petróleo, gás natural e carvão mineral) e nuclear, que geram diversos resíduos poluidores. Por outro lado, as fontes renováveis mesmo não gerando impactos negativos ao meio ambiente, enfrentam dificuldades para ganhar espaço no modelo

energético adotado mundialmente, devido à baixa eficiência e, consequentemente ao alto custo de produção por Watt.

Um semiconductor de grande interesse atualmente para fabricação de dispositivos fotovoltaicos é o arseneto de gálio (GaAs) devida a suas características de emissão e propriedades de transporte (1-2), além de ser material que apresenta maior eficiência na conversão em dispositivos fotovoltaicos. (20)

Dispositivos fotovoltaicos de semicondutores do tipo III-V utilizados para fabricação desses dispositivos eletrônicos vem crescendo, no intuito de melhorar a eficiência dos atuais modelos de eletrônica baseado no silício e germânio. Trabalhos realizados por Czaban e colaboradores estudaram a aplicação de nanofios de GaAs para dispositivos fotovoltaicos com a utilização de telúrio (Te) como dopante tipo-n crescido em substrato de GaAs com eficiência de conversão de luz em eletricidade de 0,83% para uma tensão de 0,2 V com corrente aplicada de 201 μ A. (20)

Estudos realizados recentemente sobre as formação e orientação de estruturas internas no GaAs (21–23) conhecidas como fase blenda de zinco (BZ) e wurtzita (WZ) mostram emissões em nanofios de GaAs com energia de *gap* para BZ de 1,519 eV e para a WZ de aproximadamente 1,57 eV. Jahn (21) mostra que o nanofio apresenta regiões de alternância entre as fases BZ e WZ ao longo do eixo axial e que a recombinação por meio de éxciton ocorre entre os elétrons que migraram para BZ com os buracos localizados nas fronteiras da interface WZ. Hoang (22) apresentou dados que corroboram os dados de Jahn, em que a emissão da fotoluminescência proveniente de WZ é em torno de 1,544 eV e para a BZ uma emissão em torno de 1,515 eV, Hoang aprofundou seu estudo na fotoluminescência dependente da temperatura e constatou indicativos de defeitos e impurezas que estão relacionados com a emissão em baixas energias e a presença de efeitos não-radiativos que contribuem para a fotoluminescência.

Resultados de Pusep e colaboradores (23) dão evidências de recombinações radiativas entre as fases BZ e WZ da heteroestrutura de GaAs/AlGaAs/GaAs. Estas emissões foram denominadas de ZB1 entre elétrons no núcleo da fase BZ de GaAs com os buracos presentes na fase BZ, ZB2 como sendo a recombinação do elétron no segmento BZ do GaAs que forma a capa externa que protege a casca de AlGaAs contra oxidação com os buracos no segmento BZ do núcleo. Eles ainda sugerem recombinação ZB-WZ entre elétrons no núcleo BZ com os

buracos nos segmentos WZ. Estas recombinações geram bandas emissão mais intensas associadas a BZ1 e BZ2.

Outros trabalhos relacionados à dinâmica de portadores de carga (24,25) descrevem a influência da temperatura na dinâmica da energia de ativação para exciton ligado a defeitos simples em nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs. Stolz (24) constatou que as camadas de GaAs estão sob tensão biaxial para temperaturas abaixo da temperatura de crescimento por causa da diferença do coeficiente térmico de expansão do GaAs e do silício (Si). A luminescência predominante a baixas temperaturas nesses nanofios possui energia em 1,48 eV e para recombinações relacionadas a impurezas de carbono a emissão se posicionava em 1,470 eV. Outro trabalho realizado com a dinâmica de ativação térmica e aprisionamento de portadores de carga foram estudados por Rudolph (25). Nesse trabalho foi investigado a dinâmica da energia de ativação para um exciton ligado a defeito na estrutura de nanofios heteroestruturada de GaAs/AlGaAs através de medidas de decaimento resolvido no tempo. Rudolph obteve que o tempo de recombinação para exciton livre era de aproximadamente 1,4 ns e para o exciton ligado era de aproximadamente 4,0 ns para temperaturas abaixo de 30 K. Nesse estudo foi constatado que o aprisionamento de excitons ligados era formado por um contínuo de energia para temperaturas abaixo de 20 K.

Um grande avanço para a pesquisa em fotovoltaicos foi a adição de polímeros sobre estruturas semicondutoras. O trabalho realizado por Bi e LaPierre (26) mostrou que a deposição do polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) sobre nanofios de GaAs resulta em uma eficiência de conversão de 1,04%. Outros trabalhos (9,25-26) na área de pesquisa de interface híbrida polímero/inorgânico aplicada a dispositivos fotovoltaicos mostraram que a eficiência de fotogeração é melhorada com a adição de polímeros conjugados para a fabricação de dispositivos eletrônicos conversores de luz.

A utilização do PPV estende a absorção no visível e o processo de dissociação do par elétron-buraco favorecido pelo alinhamento das bandas de energia do Tipo II (Figura 1.1) com o nanofio de GaAs, onde elétrons no estado LUMO (*low unoccupied molecular orbital*) (energia de 2,90 eV) do polímero é transferido para a banda de condução do semiconductor inorgânico (4,07 eV) e a transferência de buracos da banda de valência do semiconductor inorgânico (5,49 eV) para o HOMO (*high occupied molecular orbital*) (5,30 eV) do polímero conjugado, como mostrado no esquema da Figura 1.2.

Figura 1.1 - Exemplo de tipos de bandas energéticas em semicondutores, as bandas de energia formada pelos compostos hipotéticos 1 e 2, podem organização em dois tipo, conhecido como tipo I (esquerda) e tipo II (direita). Cada tipo de banda de energia possui caraterísticas distintas, para interesse de separação de cargas a banda energética tipo II é mais recomendada. E_{vacuo} representa a referência de energia, χ representa a eletroafinidade, ϕ representa a função trabalho do material, ΔE_v e ΔE_c representa a diferença de bandas de valência e condução, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Cada tipo de heterojunção é mais adequado para específicas aplicações, pois dependendo das propriedades eletrônicas definidas pela interface dos materiais (M_1 e M_2) e, estas propriedades estão diretamente relacionadas a migração de cargas que ocorre na interface. Esta migração é devido a diferença de potencial químico dos elétrons da estrutura cristalina, representado pelo nível de Fermi (E_{Fermi}). (29) Neste trabalho, as propriedades presentes na heterojunção tipo II será mais adequado, devido a sua característica separadora de cargas que favorece para aplicação em fotovoltaicos.

Figura 1.2 - Níveis de energia, entre o semicondutor GaAs/ $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ /GaAs com o polímero PPV, mostrando a migração, através da excitação no polímero de um elétron da banda π (5,30 eV) para a banda π^* (2,90 eV), que posteriormente migra para a banda de condução (4,07 eV) do semicondutor que recombinará para exciton.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 1.2, ilustra a transferência de elétrons entre os compostos utilizados, círculos fechados representam os elétrons e os círculos abertos representam os buracos, a transferência de elétrons é de um nível de energia LUMO mais alto para um nível menor energia de LUMO (de um material diferente), do polímero PPV para o GaAs, já o buraco é transferido de um nível de energia HOMO de menor intensidade para uma de maior intensidade de HOMO (de um material diferente), do GaAs para o polímero PPV, e ocorrerá uma emissão de um fóton quando um elétron perde energia quando está no LUMO e decai para o nível HOMO, no mesmo material.

1.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

Esta seção mostrará os detalhes das características nos materiais utilizados, bem como os materiais utilizados. Inicialmente, é apresentado o semicondutor GaAs, mostrando as atuais aplicações e pesquisas sobre este semicondutor, os níveis de energia e como é transferido as cargas em estruturas de nanofios. O próximo tópico apresentado é referente a técnica de MBE, que será mostrado de maneira simplificado os processos envolvidos para a fabricação

das estruturas em nanofios. Por ultimo é apresentado o polímero PPV, revelando as aplicações e suas características que o tornaram candidato para o estudo de interface com o semicondutor inorgânicos GaAs.

1.2.1 CARACTERÍSTICAS DO SEMICONDUTOR GaAs

Os materiais semicondutores III-V são fundamentais para uma grande variedade de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos com aplicações tecnológicas comerciais. As características desses dispositivos dependem das propriedades físicas de seus átomos constituintes que são frequentemente combinados em heteroestruturas quânticas, como a de semicondutores tipo II presentes neste trabalho, contendo portadores de carga aprisionados em dimensões de ordem nanométrica. Os principais fatores que atraem o interesse para esses materiais são:

- a) Baixa massa efetiva, revelada pela alta mobilidade (ordem de $10^3 \text{ [cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ dos elétrons nesses materiais;
- b) A ocorrência de um *gap* diretoⁱ;
- c) Possibilidade da formação de ligas ternárias e quaternárias com esses materiais alterando as propriedades físicas do novo material.

Pode-se observar na Figura 1.3 a variação do gap das ligas de semicondutores III-V, seguindo o exemplo do InAs tem um gap direto de 0,35 eV e na medida que se acrescenta GaAs para formar uma liga ternária do tipo $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ tanto que o valor do gap quanto do parâmetro de rede da célula unitária variam e tentem ao valor de GaAs puro (1,42 eV)

ⁱ Um material semicondutor com gap direto transfere um elétron de sua camada de condução para a banda de valência e apresenta apenas emissão de luz como forma de liberar energia, anteriormente absorvida na excitação. Já na transferência de gap indireto a energia liberado não é realizada apenas com luz, também há emissão de calor (fônons).

Figura 1.3 - Relação entre a energia do gap e o parâmetros de rede para vários semicondutores do tipo III-V medidos à temperatura ambiente, sinalizando a alteração da estrutura GaAs para AlAs, cuja as constantes da rede são similares e a região (circulo laranja) da proporção de Al, Ga e As (30% de Al e 70% Ga) utilizada neste trabalho.

Fonte: Adaptado de SCHUBERT. (29)

O GaAs devido a sua importância tecnológica é um dos semicondutores mais estudados nas ultima (30). Algumas de suas propriedades são superiores às do silício tais como o gap direto (1,42 eV a 300K), alta mobilidade dos portadores de carga a 300K ($8500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para elétrons e $400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para os buracos) e uma alta tensão de ruptura ($4 \times 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$). (31)

A baixas temperaturas o GaAs cristaliza em uma fase estável com estrutura tipo blenda de zinco (ZB, ou esfalerita) com os átomos de gálio e arsênio ocupando duas sub- rede cúbicas da face centrada (fcc) deslocadas ao longo da diagonal das sub- redes em $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. (29)

Esses materiais podem compor uma liga pseudobinaria conhecida por obedecer a lei de Vegard (31) cujo parâmetro de rede da liga é a media no cristal de $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$, pode ser

descrita como um “crystal virtual” onde cada átomo está situado em uma posição exata dos sítios da rede ZB (32), que terá seu parâmetro de rede descrito pela equação (1.1):

$$a_{Al_{(1-x)}Ga_xAs} = (1 - x)a_{AlAs} + xa_{GaAs} \quad (1.1)$$

Onde $(1 - x)$ é a fração molar de AlAs e x é a fração molar de GaAs. Como cada binário é estequiométrico, a fração atômica de Al na liga será 0,7 e de Ga será de 0,3. (31)

Outra estrutura comum após a cristalização em baixas temperaturas em uma estrutura hexagonal metaestável do tipo wurtzita (WZ), o parâmetro de rede para o GaAs é 3,983 Å (33).

Figura 1.4 - Células unitárias do GaAs nas estruturas (a) blenda de zinco (BZ) e (b) wurtzita (WZ)

Fonte: Adaptada de ANDRADE. (31)

1.2.2 CRESCIMENTO PELA TÉCNICA DE MBE

A técnica de crescimento epitaxial por feixe molecular é utilizada para crescimentos de cristais, a partir da evaporação de elementos em um ambiente de ultra- alto- vácuo (aproximadamente 10^{-11} Torr). O termo epitaxia é derivado do grego *epitaxis* (*epi*= sobre, *taxis*= arranjo), designa que o crescimento de um cristal possuirá a mesma estrutura cristalina do material sobre o qual está sendo crescido, conhecido como substrato (34).

O ambiente de ultra- alto vácuo assegura a integridade dos feixes incidentes durante o crescimento e limita os níveis de impurezas não intencionais que eventualmente possam ser incorporadas nas amostras durante o processo de formação do filme. A Figura 1.5 mostra o equipamento utilizado para o crescimento das estruturas utilizadas neste trabalho.

Figura 1.5 - Equipamento de MBE localizado no IFSC- USP utilizado para o crescimento da estrutura de semicondutores que conta com um sistema de crescimento SVT com três câmaras de ultra- alto vácuo e oito células.

Fonte: IFSC- USP.^{ii*}

As primeiras tentativas de se produzir estruturas compostas de semicondutores III- V, tiveram início na década de 50, cujo método empregado da evaporação era obtido através do próprio composto III- V que a integraria, ou seja, para se obter uma interface GaAs- AlGa era obtido pela evaporação do composto GaAs seguida da evaporação do composto AlAs.

No entanto, as temperaturas e as pressões de vapor utilizadas para a evaporação de elementos V são muito maiores que o necessário para crescer os elementos III, gerando uma incompatibilidade para a evaporação de grupos do tipo III-V. Como exemplo, para se obter neste processo uma estrutura de GaAs, se a temperatura e vapor de pressão necessários para

ⁱⁱ Foto obtida do grupo de pesquisa em Semicondutores IFSC-USP (<http://mbe.ifsc.usp.br/>).

evaporar o As, em geral, era insuficiente para evaporar o Ga em um crescimento estequiométrico. (11,23,31)

O aperfeiçoamento da técnica de crescimento a partir da evaporação de grupos III e V fora desenvolvidas por Günther (35). Neste método os feixes dos grupos III e V eram obtidos a partir de amostras individuais de seus compostos puros, assim o crescimento do GaAs, como exemplo, as carga (quantidade do material) de As eram mantidas a uma temperatura T_1 , a carga de Ga mantida em T_2 , e com uma temperatura intermediária para o substrato com esta divisão gerava uma maior eficiência para obter a razão do fluxo de V/III mais efetivo para o crescimento, este método ficou conhecido como método das três temperaturas.

A técnica conhecida atualmente como MBE teve outra contribuição de Davey e Panker (36) que aperfeiçoaram através das condições de vácuo que permitiram um melhor fluxo de feixes puros e uniformes, que deu origem a técnica de MBE utilizada hoje em dia. No sistema de MBE, os elementos que se deseja depositar são colocados em células de efusão e evaporados através de um sistema de filamentos resistivos. Controladores eletrônicos de potência e sensores são utilizados para monitorar a temperatura nas células de modo a gerar um fluxo contínuo do material desejado. Obturadores são posicionados em frente a cada célula para poder controlar os feixes, quando necessário, permitindo assim crescimento alternado de camada de materiais diferentes com interface abrupta. O posicionamento dessas celular é ilustrado na figura abaixo.

Figura 1.6 - Ilustração esquemática da parte principal de um sistema de epitaxia por feixe molecular.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os processos químicos e físicos que ocorrem na superfície do substrato relacionados com o crescimento são: adsorção dos átomos ou moléculas, a migração superficial ou difusão, dissociação de moléculas, incorporação dos átomos na rede cristalina e desadsorção térmica dos elementos não incorporados. (9,11)

1.2.3 CARACTERÍSTICAS POLÍMERO PPV

A palavra polímero deriva no grego (*polis* = muitos, e *meros* = partes) sendo a constituição de macromoléculas formadas por repetições de unidades idênticas menores (monômeros). Esses monômeros são obtidos a partir de processos químicos de polimerização (37). O tamanho e a interconectividade da cadeia polimérica influencia nas propriedades mecânicas e óticas, podendo ter características diferentes de seu monômero. Muitos materiais naturais e biológicos são polímeros orgânicos, como exemplo a celulose, lignina, borracha, proteínas, ácidos nucleicos, e também há os polímeros orgânicos sintéticos como: plásticos, polietileno, nylons, poliuretanos, poliéster, vinil, entre outros materiais poliméricos.

A maioria dos polímeros possui uma cadeia principal constituída de hidrocarbonetos, apresentando ou não cadeia lateral, e entre esse grupo de polímeros, há os polímeros conjugados que possuem propriedades optoeletrônicas interessantes com grande potencial de aplicações tecnológicas, e que vem sendo estudadas mais últimas décadas. Na cadeia polimérica de polímeros conjugados os átomos são ligados através de ligações alternada entre simples e duplas, os elétrons que participam dessas ligações são denominados elétrons σ (sigma) e π (pi), os elétrons ligados fortemente e na direção da ligação são os elétrons σ e os elétrons fracamente ligados ou por aproximação das nuvens eletrônicas são os elétrons π . A Figura 1.7 ilustra exemplos de polímeros condutores (Figura 1.7A e B) e representação da ligação σ e π em um hidrocarboneto.

Figura 1.7 - Exemplos de polímeros (A) poli (p- fenileno vinileno) e (B) poli (p- fenileno), (C) representação das ligações σ e π em hidrocarbonetos,

Fonte: KIESS.(38)

As ligações alternadas em um sistema conjugado produzem uma região de sobreposição de orbitais p unidos às ligações simples interjacentes. Isso permite a deslocalização de elétrons π nos orbitais p adjacente alinhados, permitindo que os elétrons π não pertençam a uma única ligação ou átomo, mas sim em uma região conjugada do polímero. Para uma descrição mais próxima de um sistema polimérico conjugado real devem ser considerados os defeitos estruturais, por exemplo, defeitos químicos e os movimentos de torções da cadeia polimérica que está sujeita uma desordem conformacional. (39)

Estas ligações químicas entre os átomos do polímero conjugado são formadas pela hibridização do orbital sp^2 . Em moléculas a base de carbono, a hibridização sp^2 é a sobreposição entre os orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $3p_y$. Isto resulta em três orbitais híbridos sp^2 por átomo de carbono e um orbital livre $2p_z$. (40)

A superposição entre os orbitais livres $2p_z$ na região conjugada origina um orbital molecular com caráter ligante e antiligante. Como resultado dessa superposição forma suas regiões energéticas, uma banda de orbital ligante (π) e uma banda de orbital antiligante (π^*). O orbital da banda π que possui energia mais elevada é denominado HOMO e o orbital da banda π^* que possui menor energia são denominados de LUMO. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é denominado de lacuna de energia E_g (ou gap de energia), que em geral corresponde a transição eletrônica opticamente ativa de menor energia do sistema.

A Figura 1.8 ilustra a cadeia polimérica do PPV sujeita as torções que levam a formação de segmentos conjugados, o comprimento de conjugação influencia diretamente as propriedades ópticas dos polímeros conjugados.

Figura 1.8 - Ilustração da cadeia do PPV. A cadeia em vermelho apresenta a desordem conformacional na cadeia e a figura em azul ilustra a torção na cadeia de conjugação.

Fonte: Adaptada de SCHOLE. (39)

Assim, o modelo físico de um polímero conjugado desordenado no estado sólido pode ser escrito em primeira aproximação, por um conjunto de segmentos em diversas tamanhos, orientações e posições distribuídas no material.(41)

1.2.4 PROCESSOS ÓTICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

As propriedades óticas de polímeros conjugados são determinadas pelos elétrons π , principalmente. Quando um segmento conjugado de um polímero absorve um fóton com energia $h\nu$, um elétron é promovido da banda π (estado singlete, S_0) para a banda π^* (estado singlete, S_1) deixando um buraco na banda π . Esse processo é denominado de transição interbanda $\pi - \pi^*$ ou excitação eletrônica. Após a excitação ótica, o estado molecular é

conhecido por estado excitado e neste estado o elétron e o buraco são ligados por meio de interação de Coulomb, formando um par elétron- buraco denominado exciton. (41)

Outro processo ótico recorrente m polímeros conjugados é a migração do estado excitado, neste processo o cromóforo, que é uma molécula que absorveu radiação, pode ser desativada através da transferência de energia, que leva a migração do estado excitado para outro cromóforo (molécula absorvedora de radiação). Essa transferência pode ser entre dois cromóforos com estados eletrônicos equivalentes, que são conhecidos como homotransferência, e transferências entre cromóforos distintos são conhecido como heterotransferência.

Onde A é o cromóforo aceitador, este processo origina o deslocamento espectral para o vermelho da emissão observada em polímeros estatísticos, ou a diminuição da luminescência, no caso do aceitador ser um centro supressor ou armadilha, que é uma molécula que tem estados de menor energia com pequenas probabilidades de emissão (baixa eficiência quântica) (32-33)

O modelo que descreve a transferência de energia através de processos não radiativos próximos foi descrito por Förster (44) e é denominado muitas vezes como transferência de energia ressonante. Neste modelo a transferência ocorre de forma não radiativa mediada pela interação ressonante entre os dipolos de transição do segmento conjugado doador e o dipolo de transição do segmento conjugado aceitador (interação dipolar).

A estrutura vibracional de cada estado eletrônico proporciona condições favoráveis de ressonâncias para que ocorra a transferência de energia antes do decaimento radiativo e a taxa de transferência (k_T) que pode chegar, teoricamente, a 10^{-12} s^{-1} . Após a transferência de energia, o segmento doador retorna ao estado eletrônico fundamental e o segmento aceitador vai para o estado excitado, sem que ocorra efetivamente a transferência de elétrons entre os dois segmentos, por isso muitas vezes esse processo é chamado de transferência de energia, em oposição aos processos de transferência de carga. (12,41)

Figura 1.9 - Transferência de energia segundo o mecanismo de Förster.

Fonte: Adaptada de FACETO. (45)

1.3 PROCESSO DE MIGRAÇÃO ENTRE BANDAS NF COM PPV

Segundo estudos de fotoluminescência de semicondutores, a recombinação do exciton é realizada através da recombinação do elétron da banda de condução com o buraco da banda de valência. (1-2,31,37) Para o sistema de confinamento gerado pelo nanofio de GaAs (modelo apresentado pela Figura 1.10) Mostra que a curvatura do potencial no semiconductor conduz o acúmulo de elétrons o meio da banda de condução na estrutura cristalina de zinco (BZ) e um acúmulo de buracos na banda de valência na estrutura cristalina da wurtzita.

Figura 1.10 - Estrutura de banda do nanofio de GaAs, apresentando a diferença de energia das bandas de energia da estrutura BZ com a da estrutura WZ. Na figura é ilustrada a distribuição dos portadores de cargas livres quanto a de portadores confinados. Os portadores livres se distribuem seguindo o potencial da banda, os elétrons livres (esferas vermelhas) ocupam o centro da banda de condução na estrutura BZ, e os buracos livres (esferas azuis) ocupam a fronteira da banda de valência na estrutura WZ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A formação de exciton seria pouco provável apenas com os portadores de cargas que estão livres, cujos elétrons estão concentrados na banda de condução de BZ, enquanto os buracos estão situados próximo das extremidades do potencial e na banda de valência em WZ.

Portanto, é esperado que a formação de éxcitons formado através da recombinação do par elétron- buraco seja, majoritariamente, com portadores de cargas aprisionados em impurezas superficiais quanto impurezas profundas e, não pela recombinação restrita de portadores fotoexcitados (cargas livres), pois segundos trabalhos de Gang (47) e Latgé (48) descrevem que os elétrons aprisionados em um nanofio cilíndrico apresentam uma distribuição de elétrons aprisionados concentram- se no centro e distribuem radialmente, e esta distribuição favorece que haja uma recombinação maior entre os portadores aprisionados do que uma recombinação formação apenas por portadores fotoexcitados.

A recombinação do par elétron- buraco acontece mais intensamente com os portadores confinados do que com os portadores de carga livres do material. (47,49) No próximo capítulo será apresentado a fotoluminescência de nanofio de GaAs puro, que pode ser visto na Figura 3.5 do capítulo 3.

As Figura 1.11 e Figura 1.12 apresentam o modelo de recombinação do exciton, agora para uma estrutura de nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs. Seguindo a teoria proposta para o nanofio puro de GaAs que poderá ser adaptado para esta novo caso, porem neste arquitetura do semiconductor III-V a recombinação de elétrons e buracos livres é presente e contribui para a formação de éxcitons, fato que no modelo anterior era quase exclusividade de portadores aprisionados.

Para um melhor entendimento, a Figura 1.11 apresenta a recombinação dos portadores livres entre as estruturas BZ e WZ do semiconductor, e a Figura 1.12 apresenta a recombinação de portadores de carga aprisionados.

A Figura 1.11 mostra os níveis de energia das bandas de BZ e WZ com a adição do potencial de estrutura intermediaria de AlGaAs que funciona como uma barreira para este sistema, favorecendo uma redistribuição do portadores de cargas.

Figura 1.11 - Estrutura de banda do nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, com a diferença de potencial da banda de BC e BV devido a presença de AlGaAs, está presença favorece uma maior separação de cargas, como ilustrado os elétrons livres (esferas vermelhas) estão confinados em mais regiões do que ilustrado da Figura 1.10.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A inserção da barreira de potencial oriunda do AlGaAs permite que uma parcela dos elétrons livres em BZ posicionem no centro do núcleo do GaAs e a outra parcela migre para próximo do interface GaAs/AlGaAs. Este acúmulo na interface favorece que estes elétrons recombinem-se com os buracos localizado na extremidade do potencial do núcleo de GaAs, esta recombinação que chamaremos de BZ-WZ_{PL2}, referente a recombinação de portadores de cargas livres de BZ com WZ separados pelo potencial de AlGaAs.

Figura 1.12 apresenta os níveis de energia entre as bandas de BZ e WZ com as recombinações dos portadores de cargas aprisionados no núcleo de GaAs.

Figura 1.12 - Estrutura de banda do nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, evidenciando apenas as recombinações prováveis entre portadores aprisionados. Diferente da Figura 1.11, os portadores aprisionados estão localizados unicamente no núcleo de GaAs do nanofio (eixo central da imagem).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os elétrons e buracos aprisionados entre as estruturas BZ e WZ do núcleo de GaAs possuem maior probabilidade de se recombinarem, pois segundo Rudolph (25) a contribuição mais efetiva para a recombinação de éxcitons ocorre entre os portadores de carga aprisionados em armadilhas rasas ou profundas em função do raio do núcleo do nanofio, corroborando com os dados teóricos de Gang e Villamil. (47,49)

Portanto, os elétrons aprisionados, e também os elétrons livres, em BZ podem se recombinar com os buracos aprisionados também em BZ, que chamamos de BZ_{PL1} . Estes processos permitem que a fotoluminescência no nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs apresente duas bandas de emissão bem determinado, situação que não é vista em nanofio de GaAs puro.

Portanto, a presença da heteroestrutura de AlGaAs no nanofio confere uma característica maior de separação de cargas. E devido a diferença de energia entre as bandas da BZ e WZ, há uma maior possibilidade que os elétrons e buracos de estruturas diferentes se encontrem e forme um par elétron- buraco e posteriormente realização de uma emissão de fóton. E dados experimentais deste trabalho apresentaram que a emissão desta heteroestrutura de GaAs/AlGaAs/GaAs mostraram emissões de duas bandas bem determinadas, fato este não visto em nanofio de GaAs.

Indicando que esta heteroestrutura apresenta mais uma característica aplicável a eletrônica que seria um maior aproveitamento das recombinações par elétron- buraco para a utilização de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes.

2 METODOLOGIA

Este capítulo tem como objetivo mostrar uma visão geral e resumida dos métodos utilizados na preparação das amostras como o crescimento do semicondutor de GaAs em nanofios sobre substrato de Si, bem como o crescimento da casca de GaAlAs, formando a estrutura GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As/GaAs, e suas medidas de caracterização de fotoluminescência, tempo de vida, dependência da temperatura e imagens de microscopia confocal. Outro tópico deste capítulo também será voltado para o método de aquisição, preparação da solução e deposição do polímero PPV sobre o semicondutor de GaAs.

2.1 CRESCIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFIOS

Inicialmente, será explicado o processo de crescimento dos nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs, e como foi realizado a caracterização de sua estrutura através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e pela microscopia confocal de fluorescência de varredura a lesar. Ambas as técnicas serão descritas de forma simplificada para compreensão do processo de caracterização nos nanofios heteroestruturados. Também será caracterizado pela técnica de ângulo de contato, que informará a hidrofobicidade do material, para posteriormente possa ser encapsulado por um polímero orgânico.

2.1.1 CRESCIMENTO DOS NANOFIOS HETEROESTRUTURADOS A PARTIR DA TÉCNICA DE MBE

Os nanofios de GaAs foram crescidos pela técnica de MBE, utilizando partículas de ouro para guiar o crescimento, em substratos de silício de orientação (111) a temperatura de 600 °C, durante 1 hora. Foi utilizado um fluxo de 5×10^{-7} mbar de As e a taxa de Ga era

crescido planar de 2 Å/s, na média cada nanofio possui um diâmetro de 40 a 60 nm e um comprimento de 15 µm, a estrutura estudada neste trabalho apresenta uma casca de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (casca intermediária) e outra casca de GaAs (capa externa) em sua composição, para o crescimento da casca foi utilizado um crescimento planar de 90 nm de espessura de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ e 180 nm para a camada de GaAs.

Figura 2.1 - Ilustração de um corte axial do nanofio de GaAs, mostrando que no topo do nanofio encontra-se a semente de ouro, utilizada para o crescimento e a formação do nanofio, cujo o núcleo é formado de GaAs, uma casca intermediária de AlGaAs e uma capa externa de GaAs.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo de crescimento do nanofio é inicialmente realizado com a deposição de um filme de ouro (Au) sobre o substrato de silício (Si), que ao ser aquecido força as partículas do filme de Au a formarem ilhas na superfície do Si, após esta etapa as células de evaporação de Ga, Al e As são liberadas para a deposição desses materiais sobre o substrato. Quando estes compostos atingem a superfície eles são guiados para a ilha de Au e é iniciado o processo de crescimento automontado. A figura abaixo ilustra este processo de deposição.

Figura 2.2 - Ilustração da deposição pelo método de MBE dos grupos III-V (Ga, Al, As), é visto que ao tocar o substrato de Si aquecido as partículas desses elementos III e V são guiadas para a ilha de ouro, que ao toca-la é criado uma estrutura automontada que cresce, preferencialmente, perpendicular ao plano do substrato.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da Figura 2.2, inicialmente é depositado uma camada de ouro sobre o substrato de silício que será crescido o nanofio, em (A) é formada a ilha de ouro criada através de aquecimento do substrato, esta ilha de ouro será o guia de crescimento do nanofio, (B) ligação metálica do ouro com as partículas evaporadas (Ga, As e Al), (C) todas as partículas absorvidas são guiadas para um núcleo de crescimento do nanofio, (D) e (E) crescimento em comprimento do nanofio, (F) início da alteração da estrutura cristalina de BZ para WZ, (G) deposição da segunda camada do nanofio, que é de AlGaAs, esta camada envolverá o núcleo de GaAs e seguirá para a gota de ouro, como este momento o Al difunde com melhor velocidade que o Ga é visto um crescimento do diâmetro do nanofio, (H) deposição da camada externa de GaAs sobre a camada intermediária de AlGaAs, ao fim desta deposição as dimensões média deste nanofio será de 10 a 15 μm de comprimento (altura) e de 100 a 200 nm de diâmetro.

2.1.2 MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE VARREDURA A LASER

A principal característica da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser (*laser scanning confocal microscopy*, LSCM) é que somente os feixes de

fotoluminescência da amostra que estão em foco são detectados. Para isso utiliza-se um anteparo com um pequeno orifício, denominado *pinhole*. Com isso é possível, obter imagens de alta resolução, como também em diferentes planos focais da amostra. (50)

Figura 2.3 - Esquema ilustrativo dos principais componentes óticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser.

Fonte: ZEISS (51)

A Figura 2.3 mostra o diagrama esquemático dos principais componentes da microscopia confocal de fotoluminescência de varredura a laser. A partir da figura é visto que radiação proveniente de um laser é utilizada para excitar a amostra. O feixe de laser passa inicialmente pela abertura de um *pinhole* e é direcionado para a amostra por um espelho dicromático que também possui a função de direcionar a radiação da fotoluminescência da amostra.

A varredura do feixe de laser no material de estudo (ou amostra) é feita por dois espelhos de varredura que podem rotacionar em torno de um eixo fixo, estes espelhos são localizados entre a amostra e a objetiva. Um dos espelhos varre em alta velocidade o eixo x e outro um pouco mais lento varre o eixo y.

A radiação de excitação é focada na amostra por uma lente objetiva localizada próxima a amostra. A fotoluminescência da amostra retorna passando pela objetiva e é direcionada para o detector. O *pinhole* localizado próximo do detector seleciona somente os feixes de fotoluminescência em foco para serem detectados. Controlando a distância da amostra em relação à objetiva é possível obter planos focais na amostra.

Para este trabalho, o microscópio confocal de fluorescência de varredura a laser utilizado foi o LSM 780 da marca *Zeiss* para obter imagens do filme de PPV, difrações dos nanofios heteroestruturados e encapsulamentos dos nanofios com o polímero PPV.

O laser de diodo foi operado em 405 nm no regime cwⁱⁱⁱ (potência de 6mW) e pulsado (com frequência de 20 MHz) e lente objetivas de 63X com imersão em água. O *software* para aquisição e tratamento das imagens foi o *Zen 2010 Light Edition*. Este microscópio também contém um sistema de redes de difração acoplado próximo de um arranjo de 34 fotomultiplicadores que permite a obtenção de imagens nas quais cada ponto (ou pixel) da imagem corresponde a um espectro dentro da região de 400 a 750 nm. Esses espectros podem ser superpostos formando uma única imagem com a qual é possível medir a fotoluminescência ao longo da área da amostra. Este procedimento é conhecido como modo espectral e as imagens são denominadas de imagens espectrais.

2.1.3 ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato são utilizadas para caracterização da superfície de materiais. Com essa técnica é possível obter informações sobre a hidrofobicidade e da tensão superficial. Nesta técnica utiliza-se uma câmera de vídeo de alta velocidade para capturar as imagens de uma gota de um líquido específico e a superfície da amostra de interesse (neste trabalho é utilizado água e isopropanol).

As tensões interfaciais na qual esse sistema sujeito são descritos pela equação de Young: (52)

ⁱⁱⁱ Neste caso o laser emite o feixe de luz de forma contínua durante todo o tempo, diferentemente de uma emissão de laser pulsado que emite pulsos de emissão em um determinado intervalo de tempo.

$$\gamma_{SL} + \gamma \cos(\theta) = \gamma_{SV} \quad (2.1)$$

γ_{SL} é a tensão interfacial entre o líquido e o sólido (ou filme), γ é a tensão interfacial entre o líquido e o ar (ou vapor), γ_{SV} é a tensão entre o sólido e o ar (ou vapor) e o θ é o ângulo de contato de equilíbrio que a gota faz com a superfície. No trabalho presente as medidas de ângulo de contato foram utilizadas para caracterizar a hidrofobicidade do nanofio heteroestruturado de GaAs com solventes diferentes, no caso água e isopropanol.

Figura 2.4 - Ilustração bidimensional de uma gota sobre uma superfície, e as tensões associadas γ_{SV} e γ_{SL} , eo ângulo θ que se forma dessas tensões interfaciais.

Fonte: Adaptada de TADMOR. (52)

2.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PPV

Para a preparação do filme de PPV foi necessária uma limpeza prévia do substrato (no caso quartzo), que será para verificar os melhores parâmetros de concentração para a posterior recobrimento dos nanofios heteroestruturados de GaAs. Também é descrito como é o procedimento de síntese do PPV a partir do precursor PTHT. Normalmente, o PTHT não é comercializado diretamente, mas é bastante conhecido a sua rota de obtenção a partir do p-xileno tetrahidrotiofeno. Finalmente, o processo de deposição do polímero orgânicos sobre os nanofios heteroestruturados de GaAs.

2.2.1 LIMPEZA DO SUBSTRATO DE QUARTZO

As lâminas de quartzo utilizadas como substrato do polímero PPV foram inicialmente limpas com água e detergente comum, para uma limpeza mais superficial. Depois este mesmos substratos foram submetidos ao tratamento de limpeza ácida. Esse método promove uma hidrofilição na superfície proporcionando condições favoráveis para a formação de filmes pela técnica de *spin-coating*. A composição deste tratamento ácido é uma proporção de 6:1:1 de água ultrapura, água oxigenada (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl), respectivamente.

O procedimento de limpeza ácida consiste em aquecer a solução até 80 °C, e deixar imersa as lâminas de quartzo durante um período de 15 minutos, mantendo a temperatura em 80 °C durante todo o tempo, após esta etapa a próxima é enxáguar exaustivamente com água ultrapura e depois estas lâminas são secas em fluxo de nitrogênio (N_2).

2.2.2 SÍNTESE DO POLÍMERO PPV

As facilidades da síntese e processamento de materiais poliméricos, inicialmente passam por uma rota de síntese química, que preferencialmente, que sejam solúveis em solventes orgânicos. Como o PPV não é solúvel em solventes polares ou apolares utiliza-se uma rota química, conhecida como rota do precursor solúvel. A partir desta rota é obtido um polímero precursor que é o (p-xileno tetrahidrotiofeno) (PTHT), que é solúvel em solução aquosa. (53) A síntese do PTHT é iniciada a partir do monômero p-xileno-bis-(tetrahidrotiofeno) diluído em metanol a 0 °C, a polimerização ocorre com a adição de uma solução básica de 0,4 mol/L de NaOH e o processo é finalizado com uma solução ácida de 0,357 mol/L de HCl para neutralizar, os resíduos químicos são então eliminados pelo processo de dialise (53), que consistia da utilização de uma membrana de diálise que era filtrada com água ultrapura durante um período de tempo de seis dias com troca da solução de água a cada 12h.

Figura 2.5 - Esquema de processo de conversão de PPV á baixa temperatura, (I) é adicionado o DBS ao precursor PTHT, desestabilizando o contra- íon de Cl^- , (II) aquecimento a 110°C por um período de 30 min em vácuo, transforma o PTHT em PPV.

Fonte: Adaptada de MARLETTA. (53)

A obtenção do polímero conjugado PPV é conhecida principalmente por duas vias de formação, uma através da conversão térmica (250°C) a vácuo durante 6h, está elevada temperatura é devido ao fato que o grupo polimérico é estabilizado pelo contra- íon Cl^- exige uma energia maior para que possa quebrada.. A via alternativa para se obter o PPV que necessita de um temperatura menor e de forma mais ágil é adicionar ao precursor PTHT o sal de sódio do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBS) que é um surfactante (detergente) que reduz consideravelmente a temperatura necessária e o tempo gasto para a obtenção do PPV. (53) Neste trabalho é utilizada a segunda rota de conversão, utilizando o DBS misturado com a solução de PTHT por 30 min com uma temperatura de 110°C .

2.2.3 ALTERAÇÃO DO SOLVENTE DO POLÍMERO

O processo de síntese para a obtenção do precursor PTHT é realizado em solução aquosa, entretanto, a alta hidrofobicidade dos nanofios heteroestruturados de GaAs torna a deposição dessa solução no substrato semiconductor uma tarefa com baixo rendimento. Portanto, foi realizado o processo de troca de solução de água para uma solução de

isopropanol, pois a vantagem de utilizar este segundo solvente é sua característica polar, mas com menor repulsão hidrofóbica que a água. (45-46) Este processo consiste na substituição do solvente água a partir de um aquecimento *quasi*- estático de 30 °C sob vácuo. Com isso é evaporado o solvente restando apenas o soluto (PTHT), após este processo é necessário diluir este soluto com o mesmo volume, agora de isopropanol, para preservar a concentração inicial, e com isso, é alterado o solvente de água para isopropanol, este ultimo solvente que será possível depositar o polímero sobre o nanofio heteroestruturado.

2.2.4 DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO NO NANOFIO HETEROESTRUTURADOS

O domínio do processo de deposição do filme polimérico é de grande importância no estudo das propriedades óticas de polímeros conjugados (56) devido ao fato das propriedades dos polímeros serem mais comumente estudadas em sua configuração na forma de filme (12,57).

Figura 2.6 - (A) processo de deposição do PTHT na amostra de nanofio heteroestruturado de GaAs, (B) rotação da amostra para espalhar a solução, (C) adição de DBS, (D) novamente outra rotação na amostra, (E) adição da 2ª camada de PTHT, (F) rotação da amostra, (G) conversão do PTHT em PPV em 110 °C a vácuo e (H) filme de PPV depositado sobre os nanofios heteroestruturado de GaAs.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 2.6 é esquematizado o processo de deposição da solução de PTHT na amostra de nanofio heteroestruturado de GaAs e sua posterior conversão de PTHT para PPV. Inicialmente em (A) é depositado a solução de PTHT na amostra heteroestruturada de GaAs e após um minuto, para permitir que a solução penetre entre os nanofios, a (B) amostra é rotacionado em 2000 rpm durante 30 s, e em (C) é novamente adicionado solução de PTHT para finalizar uma nova rotação na amostra com 2000 rpm por 30 s, após este “sanduiche” a amostra é colocada em um forno que previamente aquecido a 110 °C e depois é realizado vácuo dentro da câmara com a amostra, para acelerar o processo de conversão para PPV, com um tempo estimado entre 10 e 15 minutos. Após esse processo é formado o filme de PPV sobre a amostra de nanofios heteroestruturados.

2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A espectroscopia de fotoluminescência é baseada na medida da radiação emitida por um material após este ter absorvido uma radiação proveniente de uma fonte, e neste trabalho é utilizado como fonte emissora um laser de He-Cd operando em 325 nm com potência de 10 mW. O esquema da configuração experimental é vista na Figura 2.7

Figura 2.7 - Esquema da configuração experimental de espectroscopia de fotoluminescência de onda contínua, é utilizado um laser de He-Cd com emissão no comprimento de 325 nm, esta emissão é refletida por um espelho em para direcionar o feixe do laser para o prisma localizado em frente a janela ótica do criostato, este feixe excita a amostra de nanofio heteroestrutura que fotoluminesce, esta fotoluminescência é direcionada para a lente L1 ($f=150$ mm) que colima para a lente L2 ($f=300$ mm) focalizando no coletor do espectrofotômetro (*Ocean Optics*), que converte o espectro em sinais digitais para aquisição de dados.

A configuração ilustrada na Figura 2.7 mostra que o feixe de laser utilizado para excitação da amostra de nanofios heteroestruturados, bem como para a fotoluminescência do polímero PPV foi o laser de He- Cd de onda contínua operando no comprimento de onda de 352 nm com uma potência de 10 mW. Este feixe é desviado por um prisma que direciona o feixe para a amostra, que está contida no interior de um criostato que opera no intervalo de temperatura de 5K a temperatura ambiente.

Neste criostato é anteriormente feito vácuo para expulsar gases e partículas de água e mantido a uma pressão de 5×10^{-4} Torr, este controle de pressão foi regulado por uma bomba a vácuo *Pfeiffer Balzers* TCP 121. Após este processo a bomba é desligada e o sistema lacrado para manter o vácuo, com posterior injeção de gás hélio para controlar a temperatura, este controle de temperatura foi realizado através do controlador de temperatura da marca *Neocera*, modelo LTC -11.

Com a pressão e temperatura controlada o feixe de laser pode incidir sobre a amostra e excitá-la, cujo fotoemissão é recebida pela lente L1 ($f = 150$ mm) que colima para a segunda lente (L2, $f = 300$ mm) que direciona a fotoluminescência para o coletor do espectrofotômetro, que em sua abertura há um filtro em 325 nm que impede reflexões indesejáveis do laser.

O espectrofotômetro utilizado é o modelo HR4000 da marca *Ocean Optics*, que detecta o sinal da fotoluminescência da amostra^{iv} que é interpretado pelo software *Spectra Suite* que fornece os dados do espectro da amostra.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE TEMPO DE RECOMBINAÇÃO

A espectroscopia de tempo de recombinação utiliza mesmo caminho ótico da espectroscopia de fotoluminescência. Sua configuração esquemática pode ser vista na Figura 2.8. Primeiramente, o caminho ótico é alinhado através do laser de diodo em 470 nm na configuração cw, da marca *PicoQuant* para otimização do sinal, após essa etapa o laser é alterado para emissão em 470 nm (mesmo comprimento utilizado para o alinhamento) de forma pulsado, com frequência de 50 MHz.

^{iv} A amostra deste caso pode ser de nanofio de GaAs/AlGaAs/GaAs, filme polimérico de PPV ou da estrutura híbrida polímero/inorgânico, porém o mesmo métodos de aquisição de dados do espectro é o mesmo para os diferentes matérias deste trabalho.

Figura 2.8 - Esquema da configuração experimental da espectroscopia de tempo de recombinação, é utilizado um laser de diodo operando em 470 nm, em regime de onda contínua e pulsado, com 50 MHz de frequência entre os pulsos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A aquisição do sinal de tempo de recombinação é realizada através de determinado comprimento de onda refletido da amostra. Neste trabalho foi feita uma varredura no espectro de emissão da amostra, ou seja, para o nanofio o intervalo de comprimento de onda analisado foi de 750 nm a 900 nm, e para o polímero foi de 500 nm a 700 nm.

Para selecionarmos o comprimento de onda necessário (com um erro de ± 1 nm) foi utilizado o espectrômetro da SPEX 500M para realizar esta seleção. O tempo de recombinação neste comprimento selecionado é coletado pelo fotomultiplicador *PMA Hybrid* (mesma fabricante da marca que o laser *PicoQuant*) que faz a convolução dos dados e devolve o tempo necessário para que o exciton recombine.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, será apresentado os resultados do crescimento nos nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs, as comparações entre outras estruturas como nanofio puro de GaAs, nanofio de GaAs/AlGaAs e filme de GaAs. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da estrutura de nanofios crescida por *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) sobre substrato de silício (111), juntamente com imagem de microscopia confocal do recobrimento dessas estruturas com uma camada do polímero PPV, assim como as imagens do filme de PPV apenas serão apresentadas. Fotoluminescência das amostras a baixa temperatura (5K) e resolvidas na temperatura (até a temperatura ambiente), tanto do semiconductor heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, como do polímero PPV e da heteroestrutura híbrida do semiconductor inorgânico e orgânico. Além dos tempos de vida das amostras estudadas neste trabalho serão apresentado neste capítulo..

3.1 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE NANOFIOS SEMICONDUTORES

Inicialmente, será apresentado os resultados referentes às estruturas do semiconductor de GaAs/AlGaAs/GaAs em nanofios, seguido dos resultados obtidos do filme polimérico de PPV finalizando com os resultados estruturais da deposição do polímero PPV sobre as nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs.

3.1.1 NANOFIO DE AlGaAs/GaAs

Primeiramente as Figura 3.1a e Figura 3.1b mostram nanofios de GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM), com a proporção de 30% de Al e 70% de Ga no AlGaAs. Os fios foram crescidos pela técnica de MBE sobre substrato de silício (111) com dimensões de diâmetro de aproximadamente entre 50 e 100 nm e comprimento médio de 5 a 10 μm , com as condições de crescimento de uma temperatura de 600 °C com fluxo de pressão de $5,0 \times 10^{-7}$ mbar de As_4 e com um crescimento planar de 2 $\text{\AA}/\text{s}$ durante uma hora. A camada interna do fio de GaAs (núcleo) foi crescida em uma primeira etapa a um fluxo de Ga equivalente a uma camada planar de 180 nm. Em seguida, foi depositada a camada externa de AlGaAs (casca ou camada intermediária) utilizando fluxos de Ga e Al que correspondem a uma camada planar de 90 nm. Segundo a referência (9), a espessura média dessa camada é de 13 nm, enquanto que a camada de GaAs (capa ou camada externa) de cobertura para proteger o AlGaAs de oxidação é de 26 nm. Detalhe dessa estrutura pode ser visto mais a frente.

Figura 3.1 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) da estrutura de nanofios de GaAs/ $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ /GaAs: visão superior (esquerda) e lateral (direita).

Fonte: (A) CAFACE (1); (B) Elaborada pelo autor.

As taxas de crescimento dos fios por MBE não podem ser comparadas com aquelas envolvidas no crescimento planar. A princípio, o crescimento lateral dos fios é limitado pelo tamanho da semente de Au, enquanto que o crescimento axial dos fios é catalisado pelo Au. A maioria dos átomos adsorvidos na superfície do substrato e do fio migra até a semente

metálica, onde são incorporados na estrutura cristalina. Trabalho recente do nosso grupo (1) mostra que o GaAs é depositado sobre o substrato de silício e que todo o material adsorvido no substrato de silício é utilizado na formação dos fios.

Através da figura acima (Figura 3.1 A) é visto que o crescimento dos nanofio de GaAs apresentaram um desenvolvimento dos fios preferencialmente direção perpendicular ao plano (preferencialmente), do substrato de silício. Porém, a alta relação entre comprimento e largura dos fios (~ 10) gera a dobra da maioria dos fios durante o crescimento. A densidade média de fios é de 50 nanofios por μm^2 garante um recobrimento homogêneo da superfície do substrato de silício.

A Figura 3.1 B mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma borda clivada do substrato de silício. Pode-se ver que o crescimento é perpendicular ao plano do substrato e que os nanofios possuem estabilidade mecânica, apesar do aspecto de fio longo, o que é importante para o processamento posterior envolvendo o recobrimento com o polímero PPV que será mais bem detalhado neste capítulo.

Figura 3.2 - Microscopia confocal de varredura por fluorescência, porém, utilizando o modo de reflexão de uma amostra contendo fios de AlGaAs/GaAs excitada no ultravioleta por um laser em 405 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 3.2, apresenta uma imagem de microscopia confocal de varredura por fluorescência, porém, utilizando o modo de reflexão de uma amostra contendo fios de

AlGaAs/GaAs excitada no ultravioleta por um laser em 405 nm. A amostra contendo alta densidade de nanofios atua como um corpo negro, ou seja, absorve praticamente toda a luz no visível. No entanto, a probabilidade de espalhamento de luz no ultravioleta aumenta em relação à probabilidade de absorção fótons. Basicamente, nesse comprimento de onda a imagem é feita através de fótons espalhados elasticamente pelos fios e que são recolhidos pela objetiva de imersão em água e com aumento 63x. O volume confocal do laser varre ponto a ponto sobre o plano de imagem com resolução lateral de 200 nm, axial de aproximadamente 800 nm e que permite visualizar cortes dos nanofios por esta técnica sem que seja necessário o recobrimento dos nanofios com um fluoróforo. Pode-se observar que a densidade de nanofios é muito alta nas amostras estudadas no presente trabalho e que os nanofios estão distribuídos homogeneamente sobre a superfície do substrato.

Como as propriedades ópticas dos semicondutores estão intimamente relacionadas com as suas propriedades estruturais, é interessante caracterizar nanofios heteroestruturados de AlGaAs/GaAs no que diz respeito de sua qualidade cristalina e da formação das diversas camadas. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) é uma técnica capaz de fornecer imagem com resolução atômica e contraste devido à modulação da composição química e alterações da estrutura cristalina (orientação de planos e fase) no material.

Segundo Jahn (21) nanofios de GaAs crescidos por MBE podem conter segmentos com fases distintas que se alternam ao longo do eixo de crescimento possuindo estrutura cristalina de blenda de zinco (BZ) e wurtzita (WZ). Em particular, a fase BZ é estável no crescimento planar de filmes de GaAs. No caso dos nanofios, a fração ou predominância de cada fase depende das condições de crescimento. Assim, nanofios de GaAs podem conter emissão excitônica provinda de segmentos na fase BZ com energia em torno $E_g^{BZ}=1,51$ eV e de segmentos na fase WZ com energia mais alta $E_g^{WZ}=1,55$ eV. Estes valores experimentais e teóricos (58) variam e tem sido reportado que E_g^{WZ} é 25 a 50 meV maior que E_g^{BZ} , dependendo das condições de crescimento e arranjo cristalino.

A imagem de HRTEM de um nanofio de AlGaAs/GaAs heteroestruturado pode ser visto na Figura 3.3a. A seta na imagem indica o sentido de crescimento do nanofio da direita para a esquerda e também um estrangulamento do diâmetro de 55 nm para 25 nm que, segundo Pusep, (23), é devido a mudanças no modo de crescimento, possivelmente gerado

por defeitos ou alternâncias nas fases BZ e WZ que podem ser vistas pelos “discos” transversais produzidos pela mudança de contraste entre as duas fases.

A Figura 3.3b mostra o detalhe da “cabeça” do nanofio que contem a semente catalisadora de ouro que funciona como guia para a deposição do gálio (Ga), arsênio (As) e alumínio (Al) e orienta o crescimento unidimensional desse semiconductor. Nessa figura, pode-se ver planos igualmente espaçados ao longo do eixo do fio associados à fase BZ do núcleo de GaAs, o que confere um arranjo cristalino dos átomos neste material. Defeitos como falhas do empilhamento atômico (“*stacking faults*”), vacâncias e deslocamentos não estão evidentes na imagem, e do ouro associado utilizado no crescimento do nanofio. A imagem apresenta um alo não focado, que é típico das bordas de amostras com simetria cilíndrica. A mostra um corte axial do nanofio evidenciando as diferentes camadas: casca externa protetora de GaAs de , casca interna de AlGaAs e o núcleo mais espesso de GaAs. A espessura dessas camadas depende do tamanho da semente de Au e do tempo de crescimento do segmento estudado. Pode-se estimar uma espessura de $\sim 2\text{nm}$ para a camada de AlGaAs^v. É interessante notar que a camada de AlGaAs possui arranjo cristalino de baixo contraste nos planos cristalinos devido a presença de átomos distintos do grupo III de Al e Ga. O contraste desses planos é restabelecido nos planos cristalinos de GaAs no núcleo e na camada protetora externa. No detalhe da Figura 3.3d estão indicados os segmentos BZ e WZ. É interessante notar que os planos cristalinos no segmento da fase WZ estão com uma diferença de orientação em 20° em relação aos planos da fase BZ.

^v Através da comparação com a escala da Figura 3.3a, pode-se estimar a espessura da camada de AlGaAs no nanofio.

Figura 3.3 - Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), a) – nanofio de GaAs, b) – cabeça do nanofio evidenciando a gora de ouro utilizada para o crescimento, c) – regiões da casca externa de GaAs seguida da casca intermediária de AlGaAs e pelo núcleo de GaAs, d) – organização da estrutura do semiconductor organizado em *zinc blenc* (BZ) e *wurzite* (WZ) visto através da diferença do contraste na imagem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo de recobrimento dos nanofios com um polímero conjugado a partir de uma solução exige o entendimento de como o solvente interage com a matriz de nanofios. Nesse caso, medidas de ângulo de contato podem dar informação importante de como o substrato interage com um solvente polar (água e álcool). No presente trabalho, foi necessário aperfeiçoar a afinidade do solvente para com o substrato, de modo a maximizar o contato

(molhabilidade) e favorecer interação entre o polímero na solução e a superfície dos nanofios semicondutores.

Estamos interessados em obter ângulos de contato abaixo de 20° , o que corresponde à faixa de alta hidrofiliicidade em que as interações com o material são fortes o suficiente para garantir a molhabilidade e a penetração do solvente nos interstícios entre fios. Utilizamos água e isopropanol para solubilizar o polímero PTHT precursor do PPV. Além disso, o PTHT é um polieletrólito catiônico que pode ser automontado com o sal aniônico de cadeia curta, o DBS, sobre a superfície dos nanofios através de interação eletrostática.

Figura 3.4 - Medidas de ângulo de contato em uma gota de água (A e C) e de isopropanol (B e D) interagindo com uma superfície plana de GaAs de referência (A e B) e com a matriz de nanofios de AlGaAs/GaAs (C,D).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figura 3.4a e Figura 3.4c mostram que o ângulos de contato de 80° e 52° entre água e superfícies contendo um filme de GaAs e uma matriz de nanofios, respectivamente, ou seja, possuem um caráter mais hidrofóbico. Estas condições não foram favoráveis à deposição de

bicamadas de PTHT/DBS sobre os nanofios. Já os ângulos de contato entre as mesmas superfícies e o isopropanol foram de 23° para o filme de GaAs e 16° para a superfície contendo os nanofios. Este último caso favoreceu a deposição do PTHT/DBS, como pode ser visto a seguir.

3.2 PROPRIEDADES DE EMISSÃO DOS NANOFIOS

3.2.1 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS NANOFIOS

Inicialmente, vamos comparar as propriedades de fotoluminescência (PL) de nanofios semicondutores à temperatura de 4,2 K excitados com laser em 445 nm contendo diferentes estruturas como: fios simples de GaAs e fios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs e GaAs/AlGaAs. Além disso, a emissão de filme de GaAs (*bulk*) não dopado será apresentada como referência para efeito de comparação. Os espectros de emissão dessas amostras são mostrados em escala através da Figura 3.5.

O espectro de referência de um filme de GaAs apresenta recombinações típicas (59) envolvendo éxciton livre (denominado como X) em 1,527 eV (812,5 nm) e éxciton ligado a impurezas incorporadas não intencionalmente (D^0, X)/(A^0, X) em torno de 1,523 eV (814,1 nm). Emissões banda-banda associadas a elétron e buraco livres (e,h) não são observadas com energia acima das transições excitônicas.

Transições ópticas de mais baixa intensidade envolvendo elétron livre na banda de condução e impurezas aceitadoras (e, A^0) e estados doadores e aceitadores neutros (D^0, A^0) estão presentes em torno de 1,485 eV e 1,470 eV, respectivamente. Emissões excitônicas intensas em relação a emissões mediadas por estados de impurezas são indicação de excelente qualidade cristalina dos filmes de GaAs das amostras preparadas por MBE em nosso instituto. Além disso, filmes de GaAs não dopado apresentam concentrações de impurezas residuais de carbono aceitador e Si doador com concentração da ordem de 10^{14} - 10^{15} cm⁻³. (60)

Figura 3.5 - (a) fotoluminescência de estruturas de GaAs, (linha contínua) fotoluminescência de filme de GaAs, (circulo fechado) nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, (circulo aberto) nanofio de GaAs, (triangulo aberto) nanofio heteroestruturado de GaAs. (b) modelo de estrutura de banda para o nanofio de GaAs, (c) modelo da estrutura de banda para o nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs.

Fonte: (a) CAFACE (1); (b) e (c) Elaborada pelo autor.

O nanofio não estruturado de GaAs (círculos abertos) apresenta uma emissão larga em uma região espectral de mais baixa energia associada a defeitos ou impurezas em torno de 1,470 eV (843 nm), que não tem uma transição correspondente no filme de GaAs (Figura 3.5a). Como o regime de unidimensional crescimento dos nanofios é totalmente distinto do GaAs epitaxial (2D), é de se esperar que a estrutura de bandas e a incorporação de defeitos no volume e na superfície dos nanofios sejam diferentes do filme. Além disso, o efeito de estados superficiais deve ser maior uma vez que a razão Área/Volume é muito maior nesses materiais.

A introdução de uma fina camada de AlGaAs sobre o nanofio de GaAs, sem a camada protetora de GaAs que previne oxidação do Alumínio, produz emissão larga entre 1,450 e 1,525 eV (triângulos abertos). Como esta oxidação produz efeitos indesejáveis e de difícil entendimento, essa amostra apenas demonstra como as emissões no núcleo dos nanofios são fortemente suscetíveis às mudanças das propriedades de sua superfície.

O espectro de emissão muda substancialmente na amostra heteroestruturada contendo nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs, ou seja, conteúdo núcleo de GaAs e a mesma casca mais externa de AlGaAs, mas agora com a proteção de uma capa protetora de GaAs. Além da emissão (PL1) observada em 1,470 eV para o fio não estruturado de GaAs, outra emissão intensa (PL2) em 1,525 eV, totalmente distinta daquelas do volume de GaAs, está presente na região espectral correspondente a transições associadas a éxcitons livres. (1,23)

A heteroestrutura mais estudada neste trabalho é de nanofios com a formação GaAs/AlGaAs/GaAs (1) devido à presença das duas bandas de emissão PL1 e PL2 com características totalmente distintas daquelas observadas no volume. Veremos mais a frente que a emissão PL2 é associada a éxciton livre confinado na casca do nanofio, e a outra associada a defeitos no núcleo de GaAs. Antes de tratar sobre a natureza e a origem dessas emissões, é interessante entender o efeito das condições de crescimento nas propriedades de emissão dos NFs, o que será tratado a seguir.

Considerando efeitos de estados de superfície e das impurezas residuais nos fios, é de se esperar que estados carregados superficiais produzam um potencial interno com simetria radial devido a efeito de carga espacial e que modula a estrutura de bandas de valência e condução, conforme sugerido na ilustração da Figura 3.5b. Dependendo do tipo de impureza residual, elétrons ou buracos migram para estados de superfície gerando o potencial de carga espacial no interior do fio. Isso faz com que nanofios sejam extremamente dependentes da densidade de estados superficiais ($\sim 10^{13}$ - 10^{15} cm⁻²) e da concentração de impurezas ou defeitos rasos, ou seja, basicamente das condições de crescimento. (9,23,32)

O potencial interno de simetria cilíndrica separa espacialmente elétrons e buracos em não equilíbrio gerados pela excitação laser. No caso das ilustrações (Figura 3.5b e Figura 3.5c), elétrons se acumulam no centro do nanofios (NFs) e buracos na sua superfície. Nesse caso, a transição PL1 à 5K pode estar associada à recombinação de elétrons livres acumulados na banda de condução (em vermelho) com buracos localizados em estados de defeitos (em azul) presentes nos NFs. Buracos em estados de impurezas rasas são transferidos para esses

estados de defeito aceitadores mais profundos. Buracos livres migram por arraste para as bordas sob a ação do campo elétrico, onde são aniquilados eficientemente por estados eletrônicos superficiais que formam um *quasicontinuum*.

Esta emissão intensa e de alta energia pode ter origem em éxcitons indiretos formados por buracos e elétrons livres acumulados pela barreira de AlGaAs do lado interno na banda de valência e do lado externo na banda de condução, respectivamente. A Figura 3.5c ilustra as duas transições PL1 e PL2. Transições indiretas espacialmente são prováveis quando há superposição das funções de onda de buracos e elétrons. A espessura pequena da barreira de AlGaAs que separa elétrons e buracos de poucos nanômetros e o grande acúmulo de portadores favorecem esta transição óptica e emissões intensas. O forte confinamento dos portadores de carga em não equilíbrio produzido pelo intenso campo elétrico nessa região produz estados de energéticos localizados o que desloca emissão para altas energias. Este deslocamento energético é observado para as emissões PL2 em relação às energias excitônicas (volume) no filme de GaAs. (2,47,49)

3.2.2 DEPENDÊNCIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA COM AS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

A seção anterior mostrou que as propriedades de emissão dos nanofios são fortemente dependentes do tipo de heteroestrutura. É interessante entender como as propriedades ópticas e estruturais (como a fração das fases BZ e WZ) dependem dos nanofios em relação aos parâmetros que mais determinam o regime de crescimento unidimensional. Como a emissão possui características tipicamente do núcleo do nanofio (PL1) e da casca (PL2), esta seção apresentará os resultados de fotoluminescência de nanofios heteroestruturados de AlGaAs/GaAs. Esta seção serve, portanto, para melhor entender os resultados e discussão das seções que se seguem.

O fluxo ou pressão parcial de cada elemento sobre a superfície de crescimento depende da temperatura das células de evaporação/sublimação de cada elemento. Geralmente, utiliza-se um alto fluxo de As₄ (pressão da câmara de crescimento de $5,0 \times 10^{-7}$ mbar) de modo a manter condições de saturação desse elemento na superfície de crescimento devido à

sua alta pressão de vapor. Assim, a razão V/III entre os fluxos do de As_4 na coluna V e dos elementos da coluna III é um parâmetro importante que determina a taxa de crescimento.

A introdução de impurezas residuais e defeitos dependem dessa razão quando apenas a fração do grupo V é variada. Além disso, a pressão parcial de cada elemento na superfície de crescimento e a migração dos átomos dependem da temperatura do substrato T_s . Por exemplo, a qualidade cristalina (menor concentração de agregado de Al na camada de AlGaAs depende desse último parâmetro. As condições foram ajustadas para se ter um crescimento planar do GaAs de $2 \text{ \AA/s}$.

A Figura 3.6 apresenta a fotoluminescência de quatro amostras de nanofios estudados neste trabalho (# 1125, #1126, #1127 e #1128), as amostra #1125 e #1127 são nanofios de GaAs e as amostras #1126 e #1128 são nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs, cada amostra foi crescida com taxas de deposição^{vi} de cada material de interesse (Ga, As ou Al) e estes parâmetros estão descritos da tabela 3.1.

Figura 3.6 - Fotoluminescência a 5K de estruturas de nanofios de GaAs (1125 e 1127) e de nanofios heteroestruturas de GaAs/AlGaAs/GaAs (1126 e 1128) com diferentes parâmetros de crescimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

^{vi} A taxa de deposição está relacionada a temperatura da evaporação de cada material, ou seja, maior temperatura maior taxa de deposição do material.

Tabela 3.1 - Temperatura de crescimento dos nanofios de GaAs e AlGaAs

Amostra	Temp. Ga (°C)	Temp. As (°C)	Temp. Al (°C)	Temp. Substrato (°C)
1125	1000	388	-	1190
1126	1000	386	1168	1200
1127	975	378	-	1190
1128	975	377	1137	1240

Fonte: Elaborada pelo autor.

A figura acima (Figura 3.6) apresenta espectros de fotoluminência medido a 5K de quatro amostras dos nanofios em temperatura de 5K preparadas em diferentes condições de crescimento (veja Tabela 1). A escala logarítmica de intensidade visa evidenciar mudanças espectrais em uma faixa de cinco ordens de grandezas. As condições e parâmetros nas medidas de PL foram fixados para todas as amostras. Na Figura 3.6, as linhas tracejadas verticais indicam os comprimentos de onda mais representativos associados às energias das lacunas de energia da fase WZ ($E_g^{WZ}=1,574$ eV), da fase BZ ($E_g^{WZ}=1,519$ eV) e da transição indireta WZ-BZ mínima ($E_{WZ-BZ}^{Indireto}=1,430$ eV) (21,61). A energia da transição WZ-BZ foi calculada assumindo os valores do deslocamento tipo II entre as bandas de valência $\Delta E_V=E_V^{WZ}-E_V^{BZ}=63$ meV (61) e as bandas de condução $\Delta E_C=E_C^{WZ}-E_C^{BZ}=159$ meV das duas fases WZ e BZ.

Como foi discutido na seção anterior, a diferença entre as amostras de número #1125 e #1126 é a presença da camada de AlGaAs, atuando como casca nessa última amostra, e da capa protetora de GaAs que previne a oxidação do Al. Além da emissão PL1 em 841 nm no nanofio de GaAs (#1125), o gráfico log destaca uma emissão adicional (PL3) de baixa intensidade em baixa energia em torno de 873 nm.

Emissões estreitas em alta energia na faixa de comprimento de onda de 814 nm (PL2) não foram detectadas nas amostras contendo apenas GaAs. Emissões PL2 estão associadas com a presença da casca de AlGaAs /GaAs (veja espectro da amostra #1126). Nessa amostra, a emissão PL1 é quase uma ordem de magnitude maior que aquela correspondente no fio de GaAs e apresenta um pequeno deslocamento para o azul de 4 meV (barras verticais contínuas). A alta intensidade se deve ao fato da barreira impedir que portadores de carga migrem.

A redução na temperatura da célula de evaporação de Ga de 50 °C reduz a oferta desse elemento na superfície de crescimento (aumenta a razão V/III), favorece a incorporação de impurezas doadoras (Si) e diminui a taxa de crescimento. Como o tempo de crescimento é o mesmo para todas as amostras, os nanofios devem ser menores no comprimento, mas seus diâmetros devem permanecer praticamente constantes.

Como pode ser visto na Figura 3.6 que os espectros das amostras #1125 e #1127 (fios de GaAs) não sofrem grandes mudanças com a variação da razão V/III em relação a forma espectral e posição das bandas PL1 e PL3. No entanto, a intensidade dessas emissões é bem maiores para a amostra de número #1127 preparada com fluxo de Ga menor ou razão V/III maior. Este fenômeno pode estar associado ao aumento da incorporação de Si doador, o que sugere que essas emissões a 5 K estão associadas a transições do tipo (D^0 , Defeito^o) envolvendo Silício doador ocupando sítio de Ga e um defeito mais profundo com energias características de um aceitador.

Como foi demonstrado acima, as emissões nos nanofios simples de GaAs e nos heteroestruturados de GaAs/AlGaAs diferem sobremaneira daquelas observadas no GaAs no volume. Os fios apresentam um potencial energético ao longo da direção axial modulado pela estrutura de bandas das duas fases BZ e WZ, conforme discutido acima. A seguir, natureza e origem das principais emissões PL1 e PL2 serão esclarecidas em termos de um segundo potencial elétrico separador de cargas na direção radial ao fio.

A existência deste potencial será demonstrada de forma indireta através de medidas do espectro de emissão em diferentes amostras e medidas do decaimento temporal da luminescência. Acreditamos que a variação dos parâmetros de crescimento altera a cinética de crescimento dos nanofios por causa do mecanismo de crescimento unidimensional, o que é suficiente para controlar a formação dos NFs e de defeitos (agregados de Al e incorporação de impurezas residuais).

3.2.3 NATUREZA E ORIGEM DAS EMISSÕES NOS NANOFIOS HETEROESTRUTURADOS

Recentemente, sugerimos a existência de um potencial elétrico interno para explicar espectros de emissão nos NFs (1). A princípio, um potencial próximo à superfície pode ser

gerado por estados superficiais ocupados por cargas livres providas do volume e a consequente depleção de estados de impurezas rasas que geram estas cargas. A variação radial desse potencial é muito mais acentuada pela simetria cilíndrica e depende da natureza das cargas espaciais fixas associadas à impurezas ionizadas (tipo doador ou aceitador) e da natureza dos estados de superfície que aprisionam as cargas livres providas do volume. Desse modo, a estrutura de bandas de valência e condução modulada por este potencial pode ser ilustrada conforme as Figuras Figura 3.7a e Figura 3.7b.

A simetria radial favorece a separação aos portadores de carga fotoexcitados em não equilíbrio na direção radial dos NFs impondo restrições à recombinação devido ao acúmulo os mesmos em regiões distintas. No entanto, a separação de carga e as conclusões deste trabalho independem da forma ou curvatura assumida pelo potencial elétrico interno.

A existência de um potencial que separa cargas livres faz com que nanofios sejam extremamente dependentes da densidade de estados superficiais ($\sim 10^{13}$ - 10^{15} cm^{-2}) e da concentração de impurezas ou defeitos rasos ($\sim 10^{14}$ - 10^{15} cm^{-3}). (14,47,49) Assim, elétrons fotogerados são aprisionados no interior (núcleo ou $r \sim 0$) do fio e buracos são acumulados na superfície para o potencial da Figura 3.7a.

Figura 3.7 - Bandas de energia modeladas pela distribuição de cargas, a) o acúmulo de elétrons na banda de condução deflete a centro da banda para energias mais baixas e favorece que buracos migrem para a fronteira da banda de valência, b) acúmulo de buracos na banda de valência defletem o centro da banda para energia mais altas e favorecem que elétrons migrem para a fronteira.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença de um potencial separador de cargas na direção radial devido a cargas espaciais, e na direção axial associado às diferentes fases Wz e BZ ao longo do fio sugere que

nanofios não devem apresentar emissão. No entanto, emissão associada a defeitos pode ocorrer caso parte dos elétrons e buracos estejam presas a impurezas doadoras e aceitadoras neutras a baixa temperatura ($kT < \text{energia do estado da impureza} \sim 20 \text{ meV}$) presentes no núcleo dos nanofios. Além disso, a introdução de barreiras, como é o caso da casca de AlGaAs, tem a função de impedir a separação radial dos portadores de carga livres fotoexcitados, favorecendo a emissão. Além disso, as barreiras evitariam que elétrons ou buracos em não equilíbrio alcancem a superfície do fio, onde poderiam ser desativados por processos não radiativos eficientes associados a estados superficiais. Outro potencial separador de carga ao longo do eixo de crescimento (eixo z) pode estar presente nos nanofios à base de GaAs através das fases BZ e WZ, como foi demonstrado nas medidas de STM (Figura 3.1).

A abundância de cada fase depende substancialmente das condições de crescimento e pode influenciar as propriedades ópticas dos nanofios. Há um amplo consenso de que as interfaces WZ-ZB entre dois segmentos possuindo fases distintas em GaAs e InP (21,22,33) exibem um alinhamento banda Tipo II (Figura 3.9), em que ambas as bandas de condução e de valência possuem energia mais ‘elevada’ na fase WZ do que na fase ZB. Além disso, a lacuna de energia da fase WZ é 55 meV maior que a da fase ZB. Esse tipo de alinhamento favorece a separação dos portadores de carga fotoexcitados uma vez que o comprimento de difusão é geralmente grande para elétrons e buracos no GaAs (da ordem de $1 \mu\text{m}$). (21) Desta forma, elétrons na banda de condução são eficientemente capturadas nos segmentos ZB de mais baixa energia e buracos nos segmentos WZ de maior energia (Figura 3.8). A migração por difusão eficiente e a separação espacial de carga em segmentos distintos ao longo do NF favorecem recombinações radiativas, como aquelas envolvendo éxciton indireto BZ-WZ entre elétrons confinados em um segmento BZ e buracos em segmentos WZ. Esse tipo de recombinação radiativa não encontra similar no GaAs epitaxial (volume). É conhecido que éxcitons indiretos dão origem a estados de separação de carga de longo tempo de vida (25).

Além dessa recombinação, processos radiativos em segmentos BZ ou WZ podem ocorrer através da mediação de estados de impurezas neutras a baixa temperatura. Transições BZ e WZ podem ocorrer envolvendo elétrons livres e buracos presos a impurezas aceitadoras (e, A^0) e elétrons presos a impurezas doadoras e buracos livres (D^0, h) em segmentos BZ e WZ, respectivamente.

No entanto, transições ópticas radiativas via impurezas neutras no volume envolvendo buracos livres são pouco prováveis na presença do potencial com simetria radial que confina buracos livres na sua superfície conforme ilustrado nas Figuras Figura 3.9 e Figura 3.8. No entanto, transições BZ e WZ podem ocorrer no núcleo dos segmentos de ambas as fases presentes nos NFs envolvendo elétrons e buracos presos a estados de impurezas doadoras e aceitadoras, respectivamente.

Figura 3.8 - Modelo de migração de carga entre as estruturas BZ e WZ

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como vimos, as emissões nos nanofios podem estar associadas a estas duas fases. Porém, a existência do potencial elétrico radial será demonstrada no presente trabalho. Sendo assim, uma interpretação clara dos espectros de luminescência dos NFs heteroestruturados de AlGaAs/GaAs requer investigações mais detalhadas do que aquela feita acima (Figura 3.5), de modo que a questão mais importante é aquela sobre a natureza e a origem das emissões nesses materiais. Para isso, o espectro de emissão (círculos abertos) da amostra 1128 é apresentado em escala logarítmica no eixo de intensidade (Figura 3.9a) para dar evidência a emissões de baixa intensidade.

As curvas contínuas são ajustes com funções Gaussianas, através do *software* Origin 7.5, e que estão associadas aos diferentes processos de recombinação nos nanofios e que serão discutidos a seguir. Observe que o ajuste não é perfeito, pois a intenção deste ajuste é obter a contribuição das emissões mais representativas e que estão mostradas no diagrama da Figura

3.9b para este sistema. Esta ilustração contempla a modulação energética na estrutura de banda com simetria radial introduzida pela heteroestrutura GaAs/AlGaAs/GaAs e pelo potencial elétrico interno, bem como pelo efeito das diferentes fases BZ e WZ ao longo do eixo do NF em acordo com uma estrutura tipo II.

Figura 3.9 - (a) Fotoluminescência amostra 1128, evidenciando as transições das estruturas blenda de zinco e wurtzita, (b) Recombinações de éxcitons entre as bandas BZ e WZ, ilustrando a recombinação de portadores livres (PL2) e portadores de cargas aprisionados (PL1)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Basicamente, duas transições de natureza e de origem distintas podem ser identificadas nos nanofios de AlGaAs/GaAs através das respectivas posições energéticas associadas ao núcleo de GaAs (volume) e à casca composta da barreira de AlGaAs e a capa de GaAs (interface) enumeradas como se segue:

3.2.3.1 Transições envolvendo impurezas no núcleo (PL1)

Transições BZ_{PL1} com energias associadas a impurezas rasas abaixo da lacuna de energia do GaAs (E_g^{BZ}) estão presentes em nanofios sem e com a casca de AlGaAs. Cálculos dos estados energéticos e das transições ópticas de impurezas rasas doadoras e aceitadoras

(48,49) mostram que a energia de ligação de elétrons (buracos) depende da posição radial da impureza em nanofios cilíndricos de AlGaAs/GaAs. Como ilustra a Figura 3.10 de forma pitoresca, a energia de ligação para buracos ligados a impurezas aceitadoras é maior quando está posicionada no centro do fio ($E_2, r=0$) e se aproxima dos valores da energia de ligação do volume ($E_1, r \gg a_B$) quando está posicionada a distâncias muito maiores que um raio de Bohr ($a_B \sim 15$ nm para o GaAs). Como os nanofios estudados no presente trabalho possuem dimensões maiores que 50 nm, espera-se pouco efeito de confinamento na energia de ligação de elétrons ou buracos em impurezas. A energia de ligação do estado fundamental de um sistema hidrogenóide (impureza) de dimensionalidade D pode ser aproximada por Gang (47)

$$E_b = \frac{\left[\frac{2}{D-1}\right]^2 R_b m^*}{\varepsilon_0^2} \quad (3.1)$$

onde $R_b = m_0 e^4 / 2h^2$ é a constante de Rydberg (13.6 eV), m^* a massa efetiva do elétron ou buraco (em unidades da massa do elétron livre m_0) e ε_0 é a constante dielétrica. A energia de ligação reduz com a dimensionalidade D e, para o caso do fio de quase uma dimensão ($\sim 1D$), ela aumenta de forma expressiva e a interação colombiana é consideravelmente forte.

Figura 3.10 –Transições em BZ de elétrons com impurezas aceitadoras

Fonte: Elaborada pelo autor.

Cálculos das transições ópticas envolvendo aceitadores rasos em fios de AlGaAs/GaAs (48) associam emissões com energias abaixo daquelas observadas para impurezas aceitadoras no volume ($E_A=E_1$), ou seja, (e,A°) e/ou (D°, A°) , à transições mediadas por essas impurezas próximas ao centro do fio (com $(E_A=E_2)$, aqui denominadas de ZB_{PL1} na Figura 3.10. No trabalho teórico de Latgé (48), a distância energética entre E_1 e E_2 é de 20 meV, enquanto no presente trabalho encontramos através do ajuste de linha o valor de 19 meV (gaussianas vermelhas da Figura 3.9).

Como os elétrons estão localizados no centro do fio ($r \sim 0$), as transições diretas ZB_{PL1} através de átomos aceitadores nessa posição são mais prováveis a 5 K pela maior superposição das funções de ondas para elétrons na banda de condução e buracos em impurezas aceitadoras. O espectro da Figura 3.9 demonstra que transições ZB_{PL1} são mais intensas que as transições de maior energia (e,A°) e/ou (D°, A°) .

3.2.3.2 Transições envolvendo éxcitons indiretos na interface entre as fases BZ e WZ em nanofios de AlGaAs/GaAs (PL2)

Elétrons na banda de condução excitados na capa de GaAs e buracos gerados na banda de valência no núcleo dos fios, ambos em não equilíbrio, acumulam nas interfaces externa e interna da camada de AlGaAs, respectivamente, pela ação do potencial interno. Apesar desse confinamento, elétrons (buracos) poderiam migrar nestas interfaces para segmentos BZ (WZ) ao longo da ‘canaleta’ energética, o que resultaria na separação espacial desses portadores de carga. No entanto, elétrons e buracos são forçados a interagir eletrostaticamente à distância da largura da barreira de AlGaAs que é da ordem de poucos nanômetros 2-5 nm.

Como o raio de Bohr a_B do éxciton no GaAs é da ordem de 15 nm, existe grande probabilidade para a formação de éxcitons indiretos na região da barreira. A interação de Coulomb entre o par elétron-buraco restringe a separação dessas cargas pela migração ao longo da ‘canaleta’ e aumenta a probabilidade de recombinação radiativa mediada por éxcitons nos segmentos BZ e WZ.

Estas transições ópticas deve possuir energias próximas às energias do éxciton livre no GaAs no volume ou, $E_g^{BZ} - E_b^{exc} \sim 1,512$ eV ou ~ 820 nm para a fase BZ e $E_g^{WZ} - E_b^{exc} \sim 1,543$ eV ou ~ 803 nm, sendo que $E_b^{exc} \sim 1.8R_B$. Emissões nessas faixas de energia foram denominadas PL2 e correspondem às bandas BZ_{PL2} e WZ_{PL2} no espectro da Figura 3.9. Como elétrons e buracos de não equilíbrio estão confinados em interfaces opostas pelo potencial interno, é de se esperar um aumento da energia de emissão desse éxciton indireto conforme observado na Figura 3.9.

A transição WZ_{PL2} é quase duas ordens de grandeza menos intensa que a BZ_{PL2} . Isso se deve à pequena fração da fase WZ nos nanofios e ao pequeno volume desses segmentos nas amostras estudadas no presente trabalho, o que favorece a migração de elétrons fotoexcitados para segmentos BZ. As emissões BZ_{PL2} e WZ_{PL2} foram ajustadas cada uma por uma única gaussiana. É interessante notar que a largura de linha da emissão WZ_{PL2} é menor que a da BZ_{PL2} . A largura de linha nesse sistema heterogêneo de nanofios está associada com as variações de espessura e fases nos mesmos.

No entanto, as larguras de linhas das emissões dos fios não diferem daquelas observadas no volume, o que indica que as dimensões laterais dos nanofios são grandes o

suficiente para não produzir variações energéticas nos éxcitons (por exemplo, efeitos de confinamento) que produza um alargamento não homogêneo.

3.2.3.3 *Transições envolvendo éxciton indireto confinado nas interfaces interna e externa da barreira de AlGaAs (PL3)*

Como o volume 1D da fase WZ é pequeno, há um forte confinamento quântico dos buracos excitados nessa fase ou provindos do segmento BZ por migração, mesmo que a altura da barreira de potencial $E_V = E_V^{WZ} - E_V^{BZ} = 63 \text{ meV}$ seja pequena. Estes buracos estão intimamente associados com a interface BZ/WZ entre segmentos BZ e WZ ao longo do eixo principal do fio.

Este aspecto favorece a superposição com as funções de onda de elétrons na banda de condução nessa fase, formando éxcitons indiretos, cuja emissão é denominada de BZ-WZ_{PL3} (Figura 3.8) situada em torno de 870 nm. Esta emissão de baixa intensidade pode ser ajustada por duas gaussianas. A origem dessas duas componentes será discutida mais a frente. Além disso, é de se esperar que, pela separação espacial de elétrons e buracos, éxcitons indiretos possuam tempo de vida mais longo do que para éxcitons no volume.

3.2.4 DEPÊNDENCIA COM A TEMPERATURA

Medida das diferentes emissões, típicas dos nanofios, com a temperatura podem elucidar processos ópticos e reforçar as hipóteses assumidas nas seções anteriores sobre a natureza e origem das mesmas.

A dependência da fotoluminescência com a temperatura da amostra no intervalo de 5K a 60K foi estudado utilizando a amostra #1126 que possui nanofios à base de AlGaAs/GaAs (Figura 3.11). Acima desse intervalo não é mais possível detectar emissões associadas às transições PL1 e PL3 acima do ruído do equipamento dentro do intervalo de intensidades de três ordens de grandeza.

A existência da emissão PL1, portanto, sugere a existência de pelo menos uma impureza doadora e um defeito de naturezas distintas. Impurezas doadoras de Si são ionizadas por volta de 50 K. Medidas da intensidade espectral da banda PL1 com a temperatura mostram a desativação dessa banda por volta de 50 K (Figura 3.11). Já a emissão PL2 em alta energia (814 nm) associada à presença da casca de AlGaAs e da capa protetora de GaAs não é alterada com a redução do fluxo de Ga. A amostra #1128 apresenta um estrutura emissiva em 801 nm, na posição energética da lacuna de energia da fase WZ ($E_{gWZ}=1,574$ eV).

O comportamento da intensidade espectral pode ser visto na Figura 3.11a tomada em escala logarítmica para várias temperaturas. Pode-se se ver que a intensidade espectral cai como um todo com a temperatura como consequência da desativação térmica elétrons e de buracos ligados fracamente a estados de impurezas rasas e de éxcitons, tipicamente de Wannier, com energia de ligação muito menor que $k_B T=26$ meV ($T=300$ K).

Figura 3.11 - Fotoluminescência GaAs/AlGaAs/GaAs em diversas temperaturas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Este processo de desativação térmica pode ser mais bem observado no gráfico da Figura 3.11b que descreve a dependência do logaritmo da intensidade normalizada para as emissões PL1, PL2 e PL3 em função do inverso da temperatura (“gráfico de Arrhenius”). O comportamento da intensidade para as três transições nesse gráfico é descrito por uma função de forma (34,62)

$$I/I_o = [1 + \exp(-E_A/k_B T)]^{-1} \quad (3.2)$$

que tem um comportamento linear para $k_B T \gg E_A$, sendo E_A a energia de desativação do processo óptico. O coeficiente angular da reta que descreve este processo é proporcional a E_A . Pode se ver que as transições PL1 e PL3 têm o mesmo comportamento com a temperatura, com $E_A \sim 7 \text{ meV}$.

Estas energias são aproximadamente iguais à energia de ligação do éxciton de Wannier (63) no volume do GaAs ($\sim 1,8 R_B = 6 \text{ meV}$). Já para a emissão PL2, a desativação é descrita por $E_A \sim 14 \text{ meV}$. A energia de ligação de buracos interagindo com impurezas carbono aceitador é da ordem de 19 meV e elétrons ligado a silício doador é de aproximadamente 4 meV .

Porém, a energia de ligação de impurezas aumenta consideravelmente quando posicionada no centro do fio. De acordo com Latgé e colaboradores (48) estado de Si doador nessa posição pode chega a 10 meV nessa posição. Portanto, acreditamos que a transição BZ_{PL2} em 840 nm está associada à transição entre elétrons em Si doador e buracos ocupando estado de carbono aceitador. Nesse caso, a ativação do estado BZ_{PL2} está associada com a desativação térmica do estado doador de Si de menor energia de ligação.

3.2.5 DECAIMENTO TEMPORAL DA EMISSÃO

Como as emissões PL1, PL2 e PL3 têm origem em processos distintos, medidas de tempo de vida ou de decaimento temporal da emissão podem dar informações importantes sobre a ocupação dos estados e sobre a natureza desses processos ópticos.

A Figura 3.12 compara o decaimento da intensidade da luminescência para dois comprimentos de onda distintos em 815 nm e 820 nm associados à banda PL2 (Figura 3.12) e em 840 nm e 845 nm dentro da banda PL1 (gráfico à direita). Estes comprimentos de onda foram escolhidos por apresentarem a maior emissão da fotoluminescência. A faixa de tempos de decaimento dessas emissões encontram-se na faixa de nanosegundos, valores típicos para o GaAs. Pode-se observar que as curvas de decaimento dependem do comprimento de onda, o

que é um fenômeno bastante inusitado. Geralmente, espera-se que os decaimentos da emissão não sejam dependentes do comprimento de onda dentro de uma banda associada a um único processo de decaimento radiativo.

O decaimento da emissão nos nanofios pode ser descrito pela superposição de duas exponenciais (curvas contínuas azuis e verdes) que descrevem em média dois processos distintos: um processo exponencial com tempo de decaimento curto da ordem de nanosegundos (τ_{curto})^{vii} dado por retas verdes contínuas no gráfico monolog e outro longo (τ_{longo}), com tempos de decaimentos 6 a 8 vezes maiores, descritos por retas laranjas contínuas no mesmo gráfico. Normalmente, tempos curtos estão associados a processos não radiativos que ocorrem a taxas ($k_{\text{nr}}=1/\tau_{\text{curto}}$) e que competem com o processo radiativo dentro do tempo de vida do estado excitado. Assim, emissões são o resultado de recombinações radiativas de entre portadores de carga que sobrevivem aos processos não radiativos rápidos e, portanto, ocorrem a taxas menores ($k_{\text{r}}=1/\tau_{\text{longo}}$). Assim, é comum associar o tempo de vida longo τ_{longo} aos tempos de vida natural τ_{r} , ou seja, $\tau_{\text{longo}} \sim \tau_{\text{r}}$.

Figura 3.12 - Tempo de vida para os comprimentos de onda do nanofio de GaAs em 815nm, 820nm, 840nm, 845nm.

Fonte: Adaptada de CAFACE.(1)

^{vii} O decaimento deste sistema é formado por dois tempos, um curto associado a rápida emissão do par elétron-buraco e um longo que está associado ao decaimento espontâneo do sistema.

A Figura 3.13a apresenta como os tempos de decaimento τ_{curto} e τ_{longo} variam com o comprimento de onda no intervalo de 805 a 870 nm para amostra #1128 medida a 5K. A Figura 3.16b apresenta o espectro de emissão a 5 K desta amostra para comparação.

Pode-se ver que tanto os tempos de decaimento curto e longo (círculos e quadrados, respectivamente) apresentam uma forte modulação que foi muito bem ajustada por duas Gaussianas (linhas contínuas verdes e violetas) de mesma intensidade e largura. A modulação espectral dos tempos de decaimento curtos τ_{curto} é ajustada por Gaussianas estreitas cujos máximos estão deslocados para menores comprimentos de onda dos máximos das bandas PL1 e PL2. Já a modulação dos tempos de decaimentos longos τ_{longo} é menos resolvida (Gaussianas largas) e apresenta deslocamento para o vermelho em relação aos máximos de emissão das bandas PL1 e PL2.

Figura 3.13 - Comparação dos tempo de vida com o comprimento de onda para amostra de nanofio de GaAs para as temperaturas de 50K, 20K e 5K

Fonte: (a) e (b) Elaborada pelo autor; (c) e (d) adaptada de CAFACE. (1)

Variações expressivas de uma ordem de grandeza para tempos de decaimento longos associados ao tempo de vida natural radiativo ($\tau_{\text{longo}} \sim \tau_r$) são inconcebíveis, a menos que os

estados energéticos associados estejam ocupados de forma não homogênea por portadores em não equilíbrio. O decaimento da emissão é profundamente dependente da concentração e distribuição de portadores de carga em não equilíbrio se o processo óptico for bimolecular, envolvendo a desativação simultânea do par elétron-buraco em sistemas hidrogenóides como éxcitons e impurezas neutras e que resulta na emissão de um fóton. Nesse processo, a taxa de recombinação R que é proporcional ao excesso de portadores de carga foto gerados em não equilíbrio δn para elétrons e δp para buracos dado em cm^{-3} , ou seja, $R=B\delta n\delta p$, onde B é o coeficiente de recombinação bimolecular (29) (valores típicos $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s} < B < 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$). Assumindo este processo, o tempo de vida radiativo τ_r pode ser calculado pela expressão

$$\tau_r = 1/[B(\delta n + \delta p)] \quad (3.3)$$

O tempo de vida de um estado pode variar de forma significativa se os portadores fotoexcitados são forçados a acumular em uma região do espaço de baixa densidade de estados, como nas interfaces da barreira de AlGaAs ou relaxar energeticamente e acumular em estados de impurezas de mais baixa energia (mais alta energia) no caso de elétrons em doadores (no caso de buracos presos a estados aceitadores), já que é esperado a variação da energia de ligação desses portadores em impurezas no centro do fio, cuja densidade é constante tanto radialmente quanto ao longo do fio. As emissões PL1 e PL2, apesar de serem transições de natureza totalmente distintas, elas originam de portadores de carga que estão acumulados ou no centro do fio ($r=0$) ou nas interfaces da barreira AlGaAs, sofrem afunilamento para recombinar e, portanto, têm a mesma dependência na concentração do excesso de portadores de carga em não equilíbrio δn e δp .

Os tempos de decaimento têm uma forte dependência com a temperatura, como é mostrado na Figura 3.13c para tempo curto τ_{curto} . A dependência dos espectros de emissão com a temperatura é mostrada na Figura 3.13d apenas para efeito de comparação. Os valores absolutos de τ_{curto} caem com o aumento da temperatura ao mesmo tempo em que o máximo da modulação sofre um deslocamento para o azul. A temperatura está associada com a ionização das impurezas que fazem parte da recombinação PL2 no centro do fio e com a dissociação dos éxcitons indiretos confinados nas interfaces interna e externa da barreira de AlGaAs. Estes processos de ionização e dissociação devem ser computados como canais não radiativos

ativados termicamente e que desativam o canal radiativo a taxa uma k_{nr}^T , que deve ser adicionado a todos os outros processos não radiativos que ocorrem a uma taxa k_{nr} . (8,29) Assim, o tempo de decaimento radiativo deve ser calculado por

$$\tau = 1/(k_r + k_{nr} + k_{nr}^T) \quad (3.4)$$

. Onde k_r é a constante radiativa, k_{nr} a constante não radiativa e k_{nr}^T constante associada a impurezas ionizadas pela temperatura. Assim, é de se esperar que a taxa de desativação do estado excitônico e de ionização das impurezas sejam distintas k_{nr}^T , uma vez que as energias de ligação envolvidas em cada processo são diferentes. Além disso, k_{nr}^T aumenta com a temperatura, já que os tempos de decaimento diminuem nitidamente quanto a temperatura é variada de 5 a 60 K.

O deslocamento para o azul do máximo da modulação espectral dos tempos de vida dos decaimentos PL1 e PL2 está associado com a redistribuição contínua da ocupação dos estados emissivos para maiores energias com o aumento da temperatura. Esse fenômeno deve ser estudado com maior detalhe no futuro.

A forte variação dos tempos de decaimento com a temperatura para a transição associada a impurezas (Figura 3.14c) indica que estes processos são desativados de forma mais eficiente, ou seja, k_{nr}^T deve ser maior para esse caso. Esse aspecto pode ser visto com maior detalhe na Figura 3.14a e Figura 3.14b, que mostra decaimentos temporais da emissão para diferentes temperaturas no intervalo de 5 a 60 K para os comprimentos de onda associados aos máximos das emissões PL2 em 814 nm (Figura 3.14a) e PL1 em 842 nm (Figura 3.14b). Novamente, estes decaimentos podem ser descritos por dois processos exponenciais associados aos tempos de decaimento τ_{curto} e τ_{longo} . Como esses tempos variam na temperatura é mostrado na Figura 3.14c.

Pode-se ver que os tempos de decaimentos longo e curto avaliados para o comprimento de onda 842 e 814 nm mostraram comportamento diferentes, para a PL1 (842 nm) há um forte decréscimo no tempo de decaimento com o aumento da temperatura, já para a PL2 (814 nm) há pouca variação no tempo de decaimento com o aumento da temperatura, portanto, comparando os tempos curtos e longo de cada comprimento de onda podemos

considerar os tempos curtos e longo da PL2 como constante (linhas tracejadas), e que apenas a PL1 varia com a temperatura (quadrados e círculos).

Ambos os comportamentos com a temperatura para os tempos de vida devem ser analisados com cautela já que foram avaliados para um único comprimento de onda. Nesse caso, a dependência observada com a temperatura é uma superposição de dois efeitos: o decréscimo esperado dos valores de τ_{curto} e τ_{longo} associado à desativação térmica dos processos emissivos e o deslocamento para azul da modulação espectral dos tempos de decaimentos devido à redistribuição da ocupação dos estados emissivos. No entanto, o fato de τ_{curto} e τ_{longo} apresentarem praticamente o mesmo comportamento com a temperatura para a emissão PL1 em 842 nm é uma indicação de que os dois tempos longo e curto sofrem o mesmo efeito térmico de redistribuição da ocupação e desativação. Isso indica que eles têm a mesma natureza, ou seja, são dois decaimentos radiativos distintos sob a influência dos mesmos canais não radiativos de desativação do estado excitado.

Figura 3.14 - Decaimentos temporais da emissão para diferentes temperaturas no intervalo de 5 a 60 K para os comprimentos de onda associados aos máximos das emissões PL2 em 814 nm (a) e PL1 em 842 nm (b). c) Dependência dos tempos de decaimento τ_{curto} e τ_{longo} com a temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 O SISTEMA HÍBRIDO POLÍMERO CONJUGADO E NANOFIO SEMICONDUTOR

Nesta seção será abordado o sistema híbrido orgânico e inorgânico formado por semicondutores à base do polímero conjugado PPV e de nanofios de AlGaAs/GaAs de maneira a estudar a influência da estrutura da interface híbrida no processo de transferência de carga entre estes materiais, bem como nos estados energéticos e processos de recombinação radiativa nos mesmos.

3.3.1 CARACTERÍSTICAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO FILME POR MICROSCOPIA CONFOCAL

Inicialmente, foi depositado um filme de PPV por automontagem de duas bicamadas de PTHT e DBS sobre substrato de quartzo, com espessura de aproximadamente 4 nm, seguindo o processo de conversão do PTHT para PPV (processo descrito na Figura 2.5). As características da fotoluminescência desse filme de PPV que servirá como referência para posterior análise comparativa, quando o mesmo recobrir os nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs.

A Figura 3.15 mostra imagem espectral por microscopia confocal de uma amostra que contém filme de PPV depositado sobre quartzo pela técnica de *spin coating* de aproximadamente de 4 nm de espessura. Foi utilizado a linha do laser de 488 nm do laser Ar⁺ para fazer a excitação seletiva da fina camada de PPV. Para as imagens de 1024x1024 pixels foi utilizada a objetiva 20x em ar (resolução ~300 nm) o que resulta em um tamanho de pixel de 370nmx370nm. Nestas imagens cada pixel contém a informação de um espectro de emissão e a composição RGB da cor da imagem considera a informação espectral em cada pixel. Assim, a cor da imagem é uma representação real das cores emitidas pelo filme PPV.

Figura 3.15 - Filme do polímero PPV, visto por microscopia confocal. Os marcadores em cores vermelha, azul e verde representam o pixel para análise de fotoluminescência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 3.15 foi possível constatar que o filme de PPV composto de apenas duas bicamadas de PPV/DBS/PPV/DBS é suficiente para cobrir toda a superfície do substrato de quartzo de forma homogênea.

Utilizando o recurso de análise espectral por pixel do microscópio confocal da Zeiss, foram escolhidos aleatoriamente três pontos, que na Figura 3.15 estão sinalizados pelos pontos em vermelho, azul e verde e levantar a curva espectral de emissão daquele ponto do filme de PPV, que pode ser visto na

Figura 3.16. Os espectros de emissão apresentam estrutura vibracional resolvida e posições energéticas típicas do PPV conjugado (27-28). Nesses materiais poliméricos, a constante dielétrica é baixa e as massas efetivas são próximas à dos portadores de carga no vácuo. Estas características favorecem a formação de éxcitons com alta energia de ligação ($E_b^{exc} \gg K_B T$, $T=300$ K) de modo que as transições ópticas estão associadas a éxcitons de Frenkel. Já o forte acoplamento elétron-fônon favorece transições mediadas por fônons ópticos com energia em torno de 1400 cm^{-1} que dá a origem às réplicas à baixa energia. Estruturas vibracionais deste tipo não são observadas em semicondutores III-V devido ao baixo valor do acoplamento elétron-fônon.

Figura 3.16 - Fotoluminescência referente aos pontos A, B e C da Figura 3.15, mostrando que a emissão da fotoluminescência para diferentes regiões no mesmo filme de PPV.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.2 DECAIMENTO TEMPORAL DA EMISSÃO PARA O FILME DE PPV

A Figura 3.16 apresenta a decaimento temporal da intensidade de emissão do PPV medido a 300 K para os comprimentos de onda 524 nm e 565 nm associados às transições envolvendo fônon zero, bem como a primeira réplica de fônons, respectivamente. Novamente, dois tempos de decaimento τ_1 e τ_2 podem ser ajustados para esses materiais com valores menores e acima de 1 ns, respectivamente. Diferentemente dos nanofios, pode-se ver que os tempos de decaimento praticamente não dependem do comprimento de onda. Esta propriedade já era esperada, pois toda a estrutura vibracional tem a mesma origem, que são transições radiativas provindas de éxcitons moleculares de Frankel.

Figura 3.17 – Tempo de recombinação para os comprimentos de 554 nm e 565 nm emitidos do filme polimérico de PPV para a temperatura de 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 RECOBRIMENTO DO NANOFIO COM POLÍMERO

Com a caracterização do filme do PPV sobre substrato de quartzo apresentou que a concentração da solução utilizada (1,25 g/L) e o método de deposição através da técnica de *spin coating* mostraram serem reprodutivos. A próxima etapa é deposição do polímero sobre os nanofios.

Para o recobrimento dos nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs uma camada de PPV/DBS/PPV, foi utilizado a mesma técnica de deposição de polímero sobre substratos planos, a técnica de *spin coating*. Para tal deposição foi utilizado uma rotação de 2000 rpm por 30 s para cada etapa de camada automontada.

3.4.1 FOTOLUMINESCÊNCIA DO POLÍMERO PPV DEPOSITADO SOBRE NANOFIOS

Imagens de microscopia confocal no modo espectral da superfície de uma amostra contendo nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs recobertos com PPV podem ser vistas na Figura 3.18. Como o nanofio não emite a 300 K, a imagem confocal é feita a partir da emissão do PPV. A imagem à esquerda corresponde a um corte confocal ortogonal aos nanofios que se encontra na borda da amostra. Nessa região a densidade de nanofios é menor e mostra que os filmes de PPV recobrem apenas os nanofios (visto como pontos intensos) e não os espaços entre eles. Esse foi o modo de recobrimento planejado, pois se estamos interessados em observar propriedades de interface e processos associados a ela, a espessura do filme de PPV emissor de luz deve ter espessura da mesma ordem ou menor que do comprimento de migração do éxciton nesse material (<10 nm). Como o filme depositado sobre substratos planos de quartzo apresentam espessura da ordem de 4 nm, esperamos que a cobertura do filme de PPV sobre os nanofios tem a mesma espessura.

A imagem de microscopia confocal à direita foi feita em uma região da amostra contendo alta densidade de nanofios. A estrutura pontiforme resultante do corte confocal ortogonal aos nanofios mais uma vez demonstra que apenas os nanofios estão recobertos pelo filme de PPV e o espaço entre eles se encontra livre desse material. Um risco realizado após a deposição do polímero feito sobre essa região (Figura 3.18 a direita) de forma proposital para se ter um contraste e facilitar a visualização dos nanofios.

Figura 3.18 - Microscopia confocal do substrato de GaAs recoberto com polímero PPV

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apenas as imagens com cortes confocais acima não são suficientes para garantir que o polímero PPV encapsulou o nanofio de forma homogênea. A demonstração do recobrimento foi feita a análise de fios isolados por microscopia confocal que possui resolução óptica lateral de aproximadamente 180 nm. Para tanto, foi necessário quebrar os nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs através de sonificação em solução de álcool isopropanol. Com este procedimento, os nanofios que ficaram em suspensão na solução de álcool foram colocados sobre lâmina de vidro e analisadas pelo microscópio confocal para saber se o polímero encapsulou de forma homogênea o semiconductor. A Figura 3.19 mostra a imagem espectral de um nanofio isolado recoberto com PPV. A partir dessa imagem é possível verificar que o PPV recobre, dentro da resolução óptica, o nanofio. Regiões de interesse coloridas foram demarcadas sobre o nanofio para a avaliação da fotoluminescência nessa área. Os espectros de emissão nas regiões demarcadas estão disponibilizados no gráfico da Figura 3.20.

Figura 3.19 - Nanofio isolado recoberto com PPV

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.20 - Fotoluminescência referente a Figura 3.19, mostrando as fotoluminescências nos pontos demarcados na Figura 3.19 por A, B, C e D.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de fotoluminescência apresentados pela Figura 3.20 diferem dos espectros de um filme de PPV depositado sobre quartzo apresentados pela

Figura 3.16 em termos da forma espectral. A intensidade espectral depende do local que foi extraído a fotoluminescência, situação que não ocorreu para o filme de PPV sobre quartzo. Apesar da falta de homogeneidade, a imagem mostra que o fio foi totalmente coberto pelo PPV. As linhas tracejadas na Figura 3.20 demarcam a posição da emissão da linha de fônon zero e da primeira réplica de fônon obtida para o filme de PPV (

Figura 3.16) mostrando que para a emissão em 511 nm pouco alterou em energia, porém para a emissão em 548 nm dependendo na região de extração da fotoluminescência há um deslocamento da emissão máxima para a estrutura de nanofios recobertos com polímero. Valente (62) demonstrou que as energias de fônons possui uma forte dependência com a espessura em filmes de polifluorenos com espessura menor que 10 nm.

3.4.2 PROPRIEDADES DE EMISSÃO DO SISTEMA HÍBRIDO NANOFIO/PPV

A seção anterior tratou da caracterização do recobrimento dos nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs por uma camada ultrafina de PPV. As medidas foram feitas a 300 K e a caracterização dos nanofios recobertos não pode ser realizada, pois a emissão é muito fraca nessas condições. Nesta seção trataremos das propriedades emissivas do sistema híbrido a 5 K.

A Figura 3.21a compara espectros normalizados de luminescência medidos a 5K de um filme de PPV de referência depositado sobre quartzo, da amostra #1128 de nanofios de heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs sem recobrimento com PPV e da mesma amostra contendo uma camada ultrafina de PPV. A escala log foi usada para dar evidência às baixas intensidades espectrais.

Figura 3.21 –a) Comparação entre espectros normalizados de luminescência em escala log medidos a 5K de um filme de PPV de referência depositado sobre quartzo, da amostra #1128 de nanofios de heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs sem recobrimento com PPV e da mesma amostra contendo PPV. b) Intensidades da luz do laser de excitação em 325 nm para as mesmas amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O aspecto mais marcante nos espectros da Figura 3.21a é a mudança espectral das três amostras analisadas. Estas mudanças podem estar associadas à dificuldade de ajustar a óptica refrativa para se medir espectros em uma vasta região espectral. Desse modo, as alterações espectrais em intensidade ficam difíceis de serem comparadas devido aos efeitos de aberração cromática da óptica de coleta da luminescência. Porém, os deslocamentos no comprimento de onda entre espectros e larguras espectrais podem ser analisados como sendo verdadeiros, como é mostrado na Figura 3.21b. Nela são comparadas as intensidades da luz do laser de excitação em 325 nm feitas para a mesma corrida de experimentos realizados na Figura 3.21b para os nanofios de heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs sem recobrimento com PPV e da mesma amostra contendo uma camada ultrafina de PPV. A coincidência espectral das duas linhas do laser de HeCd é uma demonstração de que os deslocamentos espectrais não estão associados às aberrações ópticas.

Primeiro aspecto a se considerar é diminuição da largura espectral sofrida pelo PPV depositado sobre os nanofios, como consequência na melhor ordenamento do arranjo molecular, o que reflete no aumento tamanho de conjugação das cadeias que é refletido também no deslocamento espectral para o vermelho da emissão do PPV depositado sobre no nanofio.

Outra característica importante é a ausência de emissões BZ-WZ (PL3) em 870 nm provindas dos nanofios de AlGaAs/GaAs associadas a éxcitons indiretos formados nas interfaces BZ e WZ e menor intensidade da emissão de éxcitons indiretos BZ_{PL2} provindas das interfaces da casca de AlGaAs quando comparamos com a mesma transição da amostra sem o PPV. Emissões BZ_{PL2} são mais intensas que as emissões PL1 associadas a impurezas nos nanofios de AlGaAs/GaAs preparados em nossos laboratórios. Além disso, as emissões PL2 e PL1 se encontram deslocadas para o vermelho. Para amostra com PPV a emissão BZ_{PL2} está posicionada em 822 nm e sem PPV estava posicionada em 814 nm. Já a emissão BZ_{PL1} associada a impurezas no centro do fio estava posicionada em 842 nm para o nanofio sem PPV e agora está em 849 nm para a amostra com PPV. Modificações profundas no potencial interno podem ser a origem da mudança das intensidades relativas e deslocamento espectral das duas bandas PL1 e PL2 e do desaparecimento da banda PL3. Apesar das dificuldades de se medir espectros simultâneos do PPV sobre o nanofio e do próprio nanofio, as mudanças espectrais foram marcantes ao ponto de que se concluir que as propriedades ópticas de cada material foram alteradas. Uma simples mudança no estado de carga da superfície dos nanofios (ou potencial de superfície) pode alterar o potencial interno e os processos de recombinação

nesse material. Além disso, processos de transferência de elétrons para os nanofios já provocariam mudanças se estes elétrons em não equilíbrio se acumulassem na interface externa da casca de AlGaAs. Procuramos caracterizar estes aspectos no presente trabalho através de medidas com a temperatura e do decaimento temporal da emissão (tempo de vida). Sentimos falta de outras caracterizações que dessem suporte às hipóteses e discussões deste trabalho, como medidas dependentes da potência de excitação. No entanto, as amostras de nanofios foram destruídas para a medição microscópica dos nanofios isolados. Medidas serão feitas em época oportuna no futuro.

3.4.3 DEPENDÊNCIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA DO SISTEMA HÍBRIDO NANOFIO /PPV COM A TEMPERATURA

Medidas com a temperatura foram realizadas para o sistema híbrido de nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs recobertas com PPV. A Figura 3.22a dá exemplo de dois espectros na região espectral de emissão estendida para o PPV e para o nanofio para dois extremos de temperatura (10K a 290K). A emissão do PPV se preserva à temperatura ambiente enquanto para o semiconductor a emissão sobrevive para temperaturas inferiores a 60K.

As variações de intensidade da linha de fônon zero para o PPV e para as emissões PL1 em 849 nm e PL2 em 842nm são mostradas na Figura 3.22b em um gráfico tipo Arrhenius. Nesse gráfico é possível estimar as energias de ativação dos processos térmicos para a amostra de nanofios com cobertura de PPV. É interessante observar que a energia (20 meV) que dissocia os éxcitons indiretos nas interfaces da barreira de AlGaAs (PL2-linha tracejada azul) é praticamente a mesma (17 meV) que ioniza as impurezas (PL2-linha tracejada vermelha). Este resultado difere muito daquele estimado para os nanofios sem PPV (Figura 3.11b), em que foram obtidos valores de 14 meV e 7 meV para as emissões PL2 e PL1, respectivamente. Já a intensidade emissão do PPV (triângulos azuis) sobre um efeito da temperatura tardio devido a alta energia de ligação do éxciton de Frenkl nesse material.

Figura 3.22 – a) Comparação da fotoluminescência emitida de nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs com polímero PPV para as temperaturas de 10K e 290K. b) Variações de intensidade da linha de fônons para o PPV e para as emissões PL1 em 849 nm e PL2 em 842nm em um gráfico tipo Arrhenius. c) Deslocamento espectral da linha de fônons zero do PPV com o aumento da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o PPV, a Figura 3.22c ilustra o deslocamento espectral da linha de fônon zero com o aumento da temperatura. Nesse caso, a temperatura impõe uma desordem térmica às cadeias poliméricas, diminuindo o tamanho efetivo de conjugação do material. O decréscimo do tamanho dos segmentos conjugados leva ao aumento observado da energia do éxciton de Frenkl confinado na cadeia. As medidas com a temperatura da amostra atestam o quanto as propriedades das transições ópticas dos nanofios heteroestruturados foram alteradas com o recobrimento com o PPV. Questões sobre a origem e a natureza dessas alterações fogem no momento do escopo deste trabalho de mestrado, o que será estudado no futuro com maiores detalhes.

3.4.4 TRANSFERÊNCIA DE CARGA NO SISTEMA HÍBRIDO NANOFIO/PPV

Nesta seção serão apresentados os dados de decaimento temporal da luminescência do polímero PPV depositado sobre nanofios heteroestruturados de GaAs/AlGaAs/GaAs. O diagrama de energia desse sistema híbrido na interface é do tipo II que favorece a transferência de elétrons fotoexcitados para o nanofio e o contrário deve ocorrer para buracos. No entanto, buracos gerados no núcleo dos nanofios são barrados na casca de AlGaAs e elétrons transferidos do PPV ficam acumulados na interface externa dessa barreira. Os resultados acima indicam a presença da camada de PPV produz uma profunda mudança nas características de emissão do nanofio. Resta agora mostrar que elétrons são transferidos no PPV. Em princípio, os tempos de decaimento da emissão no PPV depositado sobre os nanofios deveriam ser alterados uma vez que processos de transferência de carga adicionam um canal não radiativo rápido adicional de aniquilação do éxciton que compete com o processo radiativo. A eficiência da transferência de carga depende da espessura do filme polimérico (41) uma vez que éxcitons têm que migrar até à interface, onde o par de elétrons é dissociado. A diferença de energia entre o estado LUMO do PPV e do fundo da banda de condução de $E_{\text{LUMO}} - E_C \sim 1,17$ eV favorece em muito a dissociação do éxciton. Tsutae e Valente (41,64) mostraram que $E_{\text{LUMO}} - E_C \sim 0,5$ eV é suficiente para dissociar éxcitons em interfaces híbridas molécula/óxido semicondutores.

A Figura 3.23a e b comparar os decaimentos da emissão a 5 K do filme de PPV de referência (círculos verdes) e para o PPV depositado sobre os nanofios GaAs/AlGaAs/GaAs

(quadrados laranjas) para os comprimentos de onda 530 nm (linha de fônon zero) e 570 nm (primeira réplica de fônon), respectivamente.

Seguindo o mesmo procedimento de ajuste desenvolvido para o semiconductor GaAs/AlGaAs/GaAs, cujos decaimentos da luminescência são a soma de duas exponenciais distintas, as curvas do decaimento temporal da emissão podem ser ajustados por dois tempos médios característicos τ_{curto} e τ_{longo} , correspondentes, no gráfico log, às retas tracejadas verde para as exponenciais do filme de PPV e laranjas para as exponenciais do sistema híbrido de nanofio com PPV.

Figura 3.23 – Decaimentos da emissão a 5 K do filme de PPV de referência (círculos verdes) e para o PPV depositado sobre os nanofios GaAs/AlGaAs/GaAs (quadrados laranjas) para os comprimentos de onda (a) de 530 nm (linha de fônon zero) e (b) 570 nm (primeira réplica de fônon), respectivamente. Ambos a uma temperatura de 5 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em ambos os casos, valor do tempo de decaimento τ_{curto} é menor que o tempo longo para o caso do sistema híbrido PPV depositado sobre o nanofio para os dois comprimentos de onda. Este resultado foi reprodutível para as amostras preparadas nesse trabalho e é uma característica de que éxcitons gerados no sistema híbrido são aniquilados por processos não

radiativos mais rápidos. Como o filme de PPV depositado sobre os nanofios são extremamente finos, é de se esperar que estes processos não radiativos estejam associados à transferência de carga na interface. Já o tempo τ_{longo} pouco varia uma vez que ele corresponde ao decaimento radiativo final dos éxcitons que sobrevivem ao efeito da dissociação seguida da transferência de energia nas interfaces PPV-nanofio.

Os tempos de decaimento τ_{curto} e τ_{longo} são menores para as réplicas de fônon a 5K (Figura 3.23b) do que para a linha de zero fônon (Figura 3.23a). Vimos na Figura 3.16 que os dois tempos não se alteravam para os dois comprimentos de onda no caso do filme de PPV sobre quartzo a 300 K, pois os dois estados eram idênticos e estavam associados aos mesmos processos radiativos. O decréscimo da temperatura pode estar afetando o acoplamento elétron-fônon e a distribuição energética das cadeias que participam da dinâmica de migração do éxciton. Mesmo com essas alterações com a temperatura, o processo de transferência de carga não é afetado e continua acontecendo de forma efetiva na interface híbrida PPV-nanofio.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho obtivemos uma melhor compreensão dos processos físicos envolvidos na formação e emissão de éxcitons em nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, através da análise da fotoluminescência e do tempo de recombinação em diversas temperaturas, principalmente a baixas temperaturas (5 K), uma vez que os processos radiativos nos nanofios são mais evidentes, e portanto, mais claros de serem analisados.

O crescimento através de técnica de MBE permitiu o crescimento de nanofios em alta densidade e a preparação de uma estrutura energética radial bastante singular pela formação de heteroestruturas de GaAs/AlGaAs/GaAs. Este sistema apresentou emissões únicas em relação às demais amostras de nanofios (GaAs e GaAs/AlGaAs) e da amostra de filme de GaAs.

Nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs possuem basicamente três emissões distintas em 815nm (PL2) devido as transições de éxcitons indiretos na interface entre BZ e WZ de AlGaAs/GaAs que são as recombinações de elétrons livres presentes no núcleo em BZ com os buracos livres do núcleo de WZ como os buracos livres presentes em BZ, em 840 nm (PL1) que são as recombinações de portadores aprisionados em impurezas rasas, que no caso são recombinações de elétrons no núcleo de GaAs em BZ com os buracos aprisionados em impurezas aceitadoras em WZ, e as emissões entre 870 e 880nm (PL3) que são as transições com éxciton indireto confinados nas interfaces da barreira de AlGaAs, que funcionando como um forte poço para os buracos, estes buracos são associados a interface BZ/WZ ao longo do eixo principal do fio e tem suas funções de onda estendidas na região deste segmento, favorecendo a superposição com as funções de onda do elétron na banda de condução nessa fase.

Outro detalhe em relação ao processo de fabricação dessas estruturas que foi possível de ser observado na Figura 3.6 que a presença de Al é vital para a emissão PL2, pois as amostras que continha o elemento apresentaram a emissão em PL2 (#1126 e #1128), já para as amostras sem o Al (#1125 e #1127) a emissão em 815nm foi inexistente, pois a emissão

PL2 existe quando há uma barreira que separa os elétrons de BZ com os buracos de BZ ou WZ.

Transição WZ em torno 801 nm (1,546 eV) associada ao núcleo do segmento WZ do NF (PL1). Pode ser associada a transições nos segmentos de WZ entre elétrons em impurezas doadoras neutras (Si, por exemplo) e buracos em impurezas aceitadoras neutras. Estes portadores de carga estão presos nessas impurezas rasas a 5 K e, nesse caso, elétrons não poderiam ser transferidos para segmentos BZ (Figura 3.9b). Transições WZ são pouco intensas uma vez que segmentos WZ são pequenos (veja Figura 3.9c) e grande parte dos elétrons fotoexcitados é transferida para segmentos adjacentes BZ. Basicamente, a desativação dessa transição com o aumento da temperatura se deve primeiramente à ionização das impurezas doadoras.

Transições BZ-WZ envolvendo éxciton indireto associadas à casca (PL2) em 814 nm (1,522 eV) envolvendo elétrons BZ e buracos WZ confinados pelo potencial elétrico interno nas interfaces da barreira de AlGaAs (Figura 3.9b e Figura 3.9c) ou em segmentos pequenos adjacentes formando poços de potenciais WZ para buracos e BZ para elétrons ao longo do fio (Figura 3.9b). ocorrem com alta probabilidade a 5 K. Transições BZ-WZ podem estar associadas a segmentos pequenos WZ ou BZ, o que pode confinar buracos ou elétrons ao longo do eixo do fio, respectivamente, produzindo aumento da energia dos mesmos. Por isso, é difícil estabelecer a posição exata dessa banda. Além disso, é de se esperar que, pela separação espacial de elétrons e buracos, éxcitons indiretos possuam tempo de vida mais longo do que para éxcitons diretos.

O estudo do nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs foi importante para entender como os processos alterariam com a adição de uma camada polimérica de PPV, assim saberíamos quão influente é a interface do sistema híbrido nanofio com polímero.

A técnica de *spin coating*, comumente usada para depositar diversos polímeros sobre substratos de quartzo ou vidro foi eficiente para depositar de forma satisfatória o PPV sobre os nanofios de GaAs/AlGaAs/GaAs sem danificá-los, quando o mesmo fosse rotacionado. Esta confirmação de boa deposição foi visto na Figura 3.18 e confirmada que o polímero recobria não apenas a superfície, mas também regiões mais profundas do nanofio (ver Figura 3.19).

A fotoluminescência obtida após a deposição sobre os nanofios já apresentou uma mudança significativa na emissão da região do PPV (450 nm a 700 nm) e demonstrou que a interface é sensível a mudança de material em contato. A partir da Figura 3.21 ficou confirmado que a interface é bastante sensível, pois tanto o nanofio de GaAs/AlGaAs/GaAs quando o filme de PPV sofreram deslocamentos em relação a suas formações iniciais separadas. Outro importante resultado oriundo dessa união do filme de PPV com o nanofios heteroestruturados foi a completa extinção da PL3, associadas a éxcitons indiretos formados nas interfaces BZ e WZ e menor intensidade da emissão de éxcitons indiretos BZ_{PL2} provindas das interfaces da casca de AlGaAs, quando foi depositado o polímero.

Foi possível estudar o a energia de ligação através da medida da fotoluminescência dependente da temperatura de nanofio heteroestruturado de GaAs/AlGaAs/GaAs, que foi variado de 5 K a 60 K, temperatura máxima que se obtinha a fotoluminescência, a partir de gráfico de Arrhenius foi verificado que a energia de ativação para as a PL1 (849 nm) que foi de 17 meV e para a PL2 (822 nm) a energia de ativação foi de 20 meV , diferindo das energias de ativação obtidas para apenas o nanofio heteroestruturado (Figura 3.11) que foram de 14 meV (PL1) e 7 meV (PL2), mostrando que ambas energias de ativação tiveram um aumento considerável tanto para PL1 quanto para PL2.

Os últimos dados deste trabalho foram em relação a comparação dos decaimentos temporais comparativos entre o filme de PPV com o sistema híbrido de nanofios com PPV. A partir do comprimento de 530 nm e 570nm, que representam a emissão de fônon zero e da primeira replica de fônon, respectivamente, e sendo estas as mais intensas no filme de PPV, apresentaram variações em seu τ_{curto} quando para τ_{longo} , que foi uma varia de 0,20 ns para emissão em 530 nm e de 0,05 ns para a emissão de 570 nm, ambos os resultados possibilitam um hipótese que os éxcitons gerados no polímero através da excitação do laser de HeCd estão sendo absorvidos pelo nanofio, conferindo um aspecto importante para o processo de conversão de luz em energia com aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

REFERÊNCIAS

- 1 CAFACE, R. A. et al. Photoluminescence of radial heterostructured GaAs/AlGaAs/GaAs nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 6, p. 064315, Feb. 2013.
- 2 GUIMARAES, F. E. G. et al. Dynamics of photoexcited carriers in the presence of disorder in radial heterostructured GaAs/AlGaAs/GaAs nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 3, p. 033121–033121–3, 2013.
- 3 HUANG, Q. et al. Properties of deep levels and photorefractive effect in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells grown in low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 227–228, p. 117–122, July 2001.
- 4 BARDEEN, J.; BRATTAIN, W. H. The transistor, a semi-conductor triode. **Physical Review**, v. 74, n. 2, p. 230–231, July 1948.
- 5 BARDEEN, J.; BRATTAIN, W. H. Physical Principles involved in transistor action. **Physical Review**, v. 75, n. 8, p. 1208–1225, Apr. 1949.
- 6 LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P. Semiconductor nanowires and nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 83–122, 2004.
- 7 EGUES, J. C. et al. Electronic transport in periodically δ -doped GaAs layers. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 7, p. 3678–3680, Oct. 1991.
- 8 PLOOG, K.; HAUSER, M.; FISCHER, A. Fundamental studies and device application of δ -doping in GaAs Layers and in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ heterostructures. **Applied Physics A**, v. 45, n. 3, p. 233–244, Mar. 1988.
- 9 PLANTE, M. C.; LAPIERRE, R. R. Growth mechanisms of GaAs nanowires by gas source molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 286, n. 2, p. 394–399, Jan. 2006.
- 10 JOYCE, H. J. et al. Tailoring GaAs, InAs, and InGaAs nanowires for optoelectronic device applications. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 17, n. 4, p. 766–778, July 2011.
- 11 LAUHON, L. J. et al. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. **Nature**, v. 420, n. 6911, p. 57–61, Nov. 2002.
- 12 FACCHETTI, A. Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells. **Materials Today**, v. 16, n. 4, p. 123–132, Apr. 2013.
- 13 CHATTEN, A. J. et al. Quantum dot solar concentrators. **Semiconductors**, v. 38, n. 8, p. 909–917, Aug. 2004.

- 14 SHOLIN, V.; OLSON, J. D.; CARTER, S. A. Semiconducting polymers and quantum dots in luminescent solar concentrators for solar energy harvesting. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 12, p. 123114, June 2007.
- 15 HAINS, A. W. Molecular semiconductor in organic photovoltaic. **American Chemical Society**, v. 110, p. 6689–6735, 2010. doi: 10.1021/cr9002984.
- 16 HALLS, J. J. M. et al. Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study. **Physical Review B**, v. 60, n. 8, p. 5721–5727, Ago. 1999.
- 17 DO VALE, M. M. **Guias de ondas poliméricas para sensoriamento óptico e conversão de comprimento de onda**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais)— Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 18 HECK, V.C. **Transporte de carga e eletroluminescência em diodos orgânicos emissores de luz contendo poços de potencial**. Dissertação (Mestrado)—Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 19 RIO+20 Conference, 2012. Rio de Janeiro: United Nations, 2012. Disponível em: <<https://sustainabledevelopment.un.org/rio20>>. Acesso em: 03 jul. 2015.
- 20 CZABAN, J. A.; THOMPSON, D. A.; LAPIERRE, R. R. GaAs core-shell nanowires for photovoltaic applications. **Nano Letters**, v. 9, n. 1, p. 148–154, Jan. 2009.
- 21 JAHN, U. et al. Luminescence of GaAs nanowires consisting of wurtzite and zinc-blende segments. **Physical Review B**, v. 85, n. 4, p. 045323, Jan. 2012.
- 22 HOANG, T. B. et al. Resonant excitation and imaging of nonequilibrium exciton spins in single core-shell GaAs-AlGaAs nanowires. **Nano Letters**, v. 7, n. 3, p. 588–595, Mar. 2007.
- 23 PUSEP, Y. A. et al. Crystal structure and optical characterization of heterostructured GaAs/AlGaAs/GaAs nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 16, p. 164311, Apr. 2013.
- 24 STOLZ, W et al. Optical and structural properties of GaAs grown on (100) Si by molecular-beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 2, p. 492–499, 15 Jan. 1988.
- 25 RUDOLPH, D. et al. Probing the trapping and thermal activation dynamics of excitons at single twin defects in GaAs-AlGaAs core-shell nanowires. **New Journal of Physics**, v. 15, n. 11, p. 113032, Nov. 2013.
- 26 BI, H.; LAPIERRE, R. R. A GaAs nanowire/P3HT hybrid photovoltaic device. **Nanotechnology**, v. 20, n. 46, p. 465205, Nov. 2009.
- 27 REN, S. et al. Heterojunction photovoltaics using GaAs nanowires and conjugated polymers. **Nano Letters**, v. 11, n. 2, p. 408–413, Feb. 2011.
- 28 YONG, C. K. et al. Strong carrier lifetime enhancement in GaAs nanowires coated with semiconducting polymer. **Nano Letters**, v. 12, n. 12, p. 6293–6301, Dec. 2012.

- 29 SCHUBERT, E. F.; GESSMANN, T.; KIM, J. K. Light emitting diodes. In: **KIRK-Othmer encyclopedia of chemical technology**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. doi: 10.1002/0471238961.120907081109.
- 30 ADACHI, S. **GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties**. [s.l.] World Scientific, 1994.
- 31 ANDRADE, R. R. **Crescimento de nanofios auto- sustentados de arseneto de gálio e índio por epitaxia por feixes moleculares**. 2010. 142p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.
- 32 TSAO, J. Y. **Materials fundamentals of molecular beam epitaxy**. New York: Academic Press, 2012.
- 33 JANCU, J. M. et al. Type II heterostructures formed by zinc-blende inclusions in InP and GaAs wurtzite nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 4, p. 041910, July 2010.
- 34 BREUER. **Molecular beam epitaxy of GaAs nanowires and their suitability for optoelectronic applications**. Berlin: Humboldt, 2011.
- 35 GÜNTHER, K. G. Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 13, n. 12, p. 1081–1089, Dec. 1958.
- 36 DAVEY, J. E.; PANKEY, T. Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 4, p. 1941–1948, Mar. 1968.
- 37 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- 38 KIESS, H. G. (Ed.). **Conjugated conducting polymers**. Berlin: Springer, 1992. v. 102.
- 39 SCHOLES, G. D.; RUMBLES, G. Excitons in nanoscale systems. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 683–696, Sept. 2006.
- 40 BARFORD, W. **Electronic and optical properties of conjugated polymers**. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- 41 VALENTE, G. T. **Fotogeração, migração e dissociação de éxciton em filmes de polifluorenos (amorfo e ordenados) próximos de interface orgânica/inorgânica**. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.2012.
- 42 PORTER, G.; WRIGHT, M. R. Modes of energy transfer from excited and unstable ionized states: intramolecular and intermolecular energy conversion involving change of multiplicity. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, n. 0, p. 18–27, Jan. 1959.
- 43 TERENCE, A.; PUTZEIKO, E.; AKIMOV, I. Energy transfer in systems of connected organic molecules. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, n. 0, p. 83–93, Jan. 1959.
- 44 FÖRSTER, T. Transfer mechanisms of electronic excitation. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, n. 0, p. 7–17, 1959.

- 45 FACETO, A. D. **Simulação dos processos de migração e relaxação energética em sistemas orgânicos pi-conjugados emissores de luz**. 2007. 115p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 46 HADA, H.; YONEZAWA, Y. Exciton migration and chemical reactions at dye aggregate-semiconductor interface. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1–3, p. 791–796, Feb. 1987.
- 47 LI, G.; BRANIS, S. V.; BAJAJ, K. K. Exciton binding energy in a quantum wire in the presence of a magnetic field. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 3, p. 1097–1104, Feb. 1995.
- 48 LATGÉ, A.; PORRAS-MONTENEGRO, N.; OLIVEIRA, L. E. Photoluminescence study of shallow acceptors in GaAs_{1-x}Al_xAs cylindrical quantum-well wires. **Physical Review B**, v. 45, n. 12, p. 6742–6746, Mar. 1992.
- 49 VILLAMIL, P.; CABRA, C.; PORRAS-MONTENEGRO, N. Shallow impurity states and transition energies in cylindrical GaAs–Ga_{0.6}Al_{0.4}As quantum well wires under applied magnetic fields. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 17, n. 33, p. 5049, Aug. 2005.
- 50 HIBBS, A. R. **Confocal microscopy for biologists**. Boston, MA: Springer , 2004.
- 51 ZEISS. **Education in microscopy and digital imaging**. Disponível em: <<http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/livecellimaging/techniques.html>>. Acesso em: 03 jul. 2015.
- 52 TADMOR, R. Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. **Langmuir**, v. 20, n. 18, p. 7659–7664, 1 Aug. 2004.
- 53 MARLETTA, A. **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. 2001. 185p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- 54 MURRAY, P. S. et al. Electrosynthesis of novel photochemically active inherently conducting polymers using an ionic liquid electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 12, p. 2471–2476, Feb. 2006.
- 55 SUN, Y. et al. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. **Nature Materials**, v. 11, n. 1, p. 44–48, Jan. 2012.
- 56 COAKLEY, K. M.; MCGEHEE, M. D. Conjugated polymer photovoltaic cells. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4533–4542, Nov. 2004.
- 57 DENNLER, G. et al. Flexible, conjugated polymer-fullerene-based bulk-heterojunction solar cells: basics, encapsulation, and integration. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 12, p. 3224–3233, 2005.
- 58 ZANOLLI, Z. et al. Model GW band structure of InAs and GaAs in the wurtzite phase. **Physical Review B**, v. 75, n. 24, p. 245121, June 2007.

- 59 RAZEGHI, M. et al. High-purity GaAs layers grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 16, p. 1677–1679, Oct. 1989.
- 60 HEIM, U.; HIESINGER, P. Luminescence and excitation spectra of exciton emission in GaAs. **Physica Status Solidi (b)**, v. 66, n. 2, p. 461–470, Dec. 1974.
- 61 DE, A.; PRYOR, C. E. Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase. **Physical Review B**, v. 81, n. 15, p. 155210, Apr. 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155210>.
- 62 GREENE, R. L.; BAJAJ, K. K. Binding energies of wannier excitons in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures. **Solid State Communications**, v. 45, n. 9, p. 831–835, Mar. 1983.
- 63 BASKO, D. et al. Förster energy transfer from a semiconductor quantum well to an organic material overlayer. **European Physical Journal B: condensed matter and complex systems**, v. 8, n. 3, p. 353–362, Apr. 1999.
- 64 TSUTAE, F. M. **Processos ópticos e interação entre nanopartículas e sistemas moleculares**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2011.