



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE FÍSICA BACHARELADO

YURI CRUZ DA SILVA

**Análise de Nanofios Heteroestruturados via
Microscopia Eletrônica de Transmissão**

**FORTALEZA
2013**

YURI CRUZ DA SILVA

Análise de Nanofios Heteroestruturados via
Microscopia Eletrônica de Transmissão

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Física Bacharelado do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física. Área de concentração: Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Zagonel – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Co-orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki - Universidade Federal do Ceará (UFC)

YURI CRUZ DA SILVA

Análise de Nanofios Heteroestruturados via
Microscopia Eletrônica de Transmissão

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Física Bacharelado do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física. Área de concentração: Física de Materiais.

Aprovada em: __/__/__

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Ramos Gonçalves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Marcos Antônio Araújo Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Agradecimento

Agradeço aos meus pais e irmão, que estiveram presentes dando todo o apoio e ajuda necessária durante estes 2 meses longe.

A Tathiane, minha namorada, por todo o carinho e apoio e por todas as horas revisando e ajudando-me na realização deste projeto.

Ao Jose Marcos Sasaki, meu orientador em Fortaleza, por todo o conhecimento prévio e apoio dado a minha participação no 21º Programa Bolsas de Verão.

Agradeço ao Sidney e ao Fabiano por toda a ajuda e paciência em nos ensinar a operar os equipamentos utilizados neste trabalho.

Agradeço ao Luiz Fernando Zagonel, meu orientador durante o 21º Programa Bolsas de Verão, pela paciência e confiança depositada em meu trabalho.

Aos Bolsistas agradeço pela amizade e bons momentos vividos nesses dois meses, em especial ao Thiago que aguentou todas as minhas bagunças no quarto e a Paula e a Mariana por todas as refeições compartilhadas nesses dois meses.

Por fim agradeço ao LNNano/CNPEM pela oportunidade de participar do programa Bolsas de Verão.

RESUMO

A física dos semicondutores apresenta diversas aplicações tecnológicas e possibilita a construção de estruturas complexas, auto-organizadas e livres de defeitos. Por este motivo, o estudo do crescimento de nanofios representa uma importante linha de pesquisa. O objetivo deste trabalho é estudar o crescimento de nanofios de semicondutores do grupo III e V e determinar a morfologia de suas heteroestruturas. Os nanofios propostos para análise neste projeto foram crescidos pelo método VLS (Vapor - Líquido - Sólido) e apresentam duas regiões de compostos binários, InP e InAs, e uma camada de composto ternário, $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$, crescida entre as anteriores. A versatilidade desta técnica, capaz de formar heteroestruturas, tem grande importância por permitir, entre outros, a formação de poços quânticos devido à combinação de materiais com diferentes propriedades eletrônicas. Estas estruturas podem ser projetadas visando novos dispositivos de alto desempenho, que explorem processos físicos em semicondutores de baixa dimensionalidade. A morfologia dos nanofios foi analisada via microscopia eletrônica de transmissão e a composição química foi mapeada através de espectroscopia de raios-x dispersiva em energia (EDS, do inglês energy dispersive x-ray spectroscopy). A análise EDS determinou a variação da composição química ao longo do comprimento do nanofio permitindo o estudo das interfaces entre as heteroestruturas. Também foi estudado o mecanismo de crescimento e a funcionalidade do catalisador. A partir das análises, foi observado o crescimento do nanofio por intermédio da nanopartícula de ouro e o alargamento do mesmo por meio de deposição vapor-sólido. Foi observado a presença de uma maior quantidade de arsênio na interface nanopartícula/nanofio, decorrente da expulsão deste elemento durante a solidificação da nanopartícula.

Palavras-chave: Nanofio - Nanopartícula - Método VLS - Semicondutores.

ABSTRACT

The semiconductor physics has several technological applications and enables the construction of complex self-organized structures, which can be even free of defects. For this reason the growth of nanowires is an important research line. The objective of this work is to study the growth of III-V semiconductor nanowires and determine the morphology of their heterostructures. The nanowires were grown by the VLS (Vapor – Liquid – Solid) method and show two regions of binary compounds, InAs and InP, and a layer of ternary compound, $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$, grown between them. The versatility of this technique, capable of forming heterostructures, is of great importance for allowing, among other things, the formation of quantum wells due to the combination of materials with different electronic properties. These structures can be projected new devices of high performance that exploit physical processes in low dimensional semiconductors. The morphology of the nanowires was analyzed by transmission electron microscopy and chemical composition was mapped using energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). The EDS analysis determined the change in chemical composition in the length of the heterostructure. We also studied the mechanism of growth and functionality of the catalyst. From the analysis, it was observed the growth of the nanowire through the gold nanoparticle and its enlargement by means of vapor-solid deposition. It was observed the presence of a greater amount of arsenic at the interface nanoparticle/nanowire resulting from the expulsion of the element during solidification of the nanoparticle.

Keywords: nanowire – Nanoparticle - VLS method. - Semiconductors.

SUMÁRIO

1 - Introdução	1
2 - Métodos Experimentais	3
2.1 – Introdução	3
2.2 – Método CBE (em português, epitaxia de feixe químico).....	3
2.2.1 – Crescimento dos Nanofios.....	4
2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	5
2.3.1 – Histórico.....	5
2.3.2 – Princípio de Funcionamento.....	7
2.3.3 – Componentes do MEV	7
2.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão	8
2.4.1 – Histórico.....	8
2.4.2 – Princípio de Funcionamento.....	9
2.4.3 – Componentes do MET	9
2.5 – Espectroscopia de Raios-x Dispersiva em Energia.....	10
3 – Resultados e Análises	12
3.1 – Introdução	12
3.2 – Análises das Amostras em Seus Respetivos Substratos	12
3.3 – Imagens de MEV do nanofio de InP/InAsP/InP	20
3.4 – Imagens em modo STEM do nanofio de InP/InAsP/InP	22
3.5 – Análises de EDS.....	23
3.5.1 – Introdução	23
3.5.2 – Análise com “Spot-4” e 30 s /ponto	26
3.5.3 – Análise com “Spot-3” e 40 s/ponto	28
3.5.4 – Análise com “spot-2,5” e 60 segundos.....	29
3.6 – Imagens de TEM	31
4 – Discussões.....	32
5 – Conclusão.....	34
REFERÊNCIAS	35

1 - INTRODUÇÃO

A síntese de novos nanomateriais desperta interesse em várias áreas da ciência, tanto pelo estudo de suas propriedades, como por suas aplicações no desenvolvimento de novos dispositivos. No caso especial de semicondutores, os fenômenos presentes em materiais nano-estruturados são decorrentes do confinamento espacial de portadores de cargas em dimensões menores que seus comprimentos de onda. Ao mesmo tempo, pelo aumento da razão volume superfície, estes materiais apresentam uma amplificação nos fenômenos de superfície.

Uma área bastante importante no estudo de materiais nanoestruturados é o desenvolvimento de nanofios semicondutores. Isto pode ser comprovado pelo grande número de publicações, que atingiu aproximadamente 6.000 no ano de 2011 (ISI Web of Science, palavra chave “nanowires”).

Nas últimas décadas, tenta-se compreender a dinâmica de crescimento dos nanofios para que seja possível controlar de forma eficaz sua síntese. O controle do crescimento de fases cristalográficas de alguns nanofios já foi explicado, porém, apenas para condições bastante específicas. Assim, ainda é necessária a continuação do estudo em diferentes tipos de nanofios e em diferentes condições de crescimento.

Com o objetivo de compreender a difusão de materiais através das interfaces durante o crescimento dos nanofios (1), neste trabalho foi estudada a morfologia e a composição química de nanofios semicondutores heteroestruturados de InP/InAsP/InP, InP/InAs/InP, InAs/InP/InAs e InAs/InAsP/InAs com ênfase em suas interfaces. Estes nanofios foram crescidos em uma câmara de epitaxia por feixe químico, CBE (do inglês, Chemical Beam Epitaxy), pelo método VLS (2) (Vapor – Líquido – Sólido).

As propriedades dos nanofios estão ligadas a sua estrutura (3). Conhecendo a importância da homogeneidade dos nanofios, analisamos a morfologia dos nanofios por meio de imagens de microscopia de varredura (MEV) e microscopia de transmissão (MET), verificando a variação da morfologia ao longo do seu comprimento.

Foi analisada, também, a variação da composição química das interfaces entre as heteroestruturas do nanofio (4), com o objetivo de verificar suas composições químicas e quão abruptas são as interfaces. É conhecido que a largura de poços quânticos determina os níveis de energia do mesmo, determinando assim as propriedades de emissão e absorção de luz, por exemplo. A importância das características das interfaces

direcionou este projeto a estudá-las, por meio de um mapeamento em linha da composição química ao longo do comprimento do nanofio. Este mapeamento foi realizado por meio de espectroscopia de raios-x dispersiva em energia, EDS (do inglês, energy dispersive x-ray spectroscopy).

Neste trabalho iremos discutir de forma breve sobre os métodos utilizados e, posteriormente, iremos apresentar os resultados com suas devidas análises e conclusões.

2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 – INTRODUÇÃO

Neste projeto foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês Scanning Electron Microscopy) e microscopia eletrônica de varredura em modo transmissão (STEM, do inglês Scanning Transmission Electron Microscopy) para analisar a morfologia dos nanofios estudados. Foi utilizada Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (EDS, do Inglês Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) para analisar a composição química destes nanofios. Neste capítulo iremos descrever de forma sucinta estas três técnicas e a técnica de crescimento dos nanofios, que apesar de não ter sido realizada neste trabalho influencia diretamente no entendimento das análises.

2.2 – MÉTODO CBE (EM PORTUGUÊS, EPITAXIA DE FEIXE QUÍMICO)

Os nanofios estudados neste projeto foram crescidos pela equipe da professora Mônica A. Cotta, do Departamento de Física Aplicada (DFA) do Instituto de Física (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), utilizando a técnica de crescimento epitaxial de feixe químico, CBE (5)(do inglês, Chemical Beam Epitaxy).

O crescimento epitaxial de feixe químico (CBE) consiste na deposição, dessorção e difusão superficial de átomos, do material a ser crescido, sobre um substrato propício. Os átomos podem ser depositados sobre a superfície do substrato formando ligações com a mesma, podem difundir na superfície e se depositar em um sítio energeticamente favorável ou podem retornar ao estado gasoso.

A técnica de crescimento CBE consiste em crescer camadas de espessuras nanométricas de um material sobre um substrato. Estas camadas podem ser do mesmo material do substrato, sendo chamada de homoepitaxia. A heteroepitaxia cresce camadas de composição diferente do substrato, com mesma estrutura cristalina ou não.

O método CBE utiliza gases como portadores dos elementos que compõem o material a ser crescido. Estes gases ao entrarem na câmara CBE sofrem pirólise, o que libera os elementos de interesse dos demais átomos do gás. Para o crescimento dos nanofios propostos à análise foram utilizados como gases portadores: a fosfina (PH₃), a arsina (AsH₃) e o trimetil índio (TMI). Os gases portadores foram injetados em um sistema de baixa pressão, onde a fosfina e a arsina sofreram pirólise antes de chegarem ao substrato e o trimetil índio sofreu pirólise ao entrar em contato com o substrato

aquecido. Os nanofios foram crescidos em um sistema CBE, modelo Riber 32. Os elementos deste sistema são mostrados na figura 2.1.

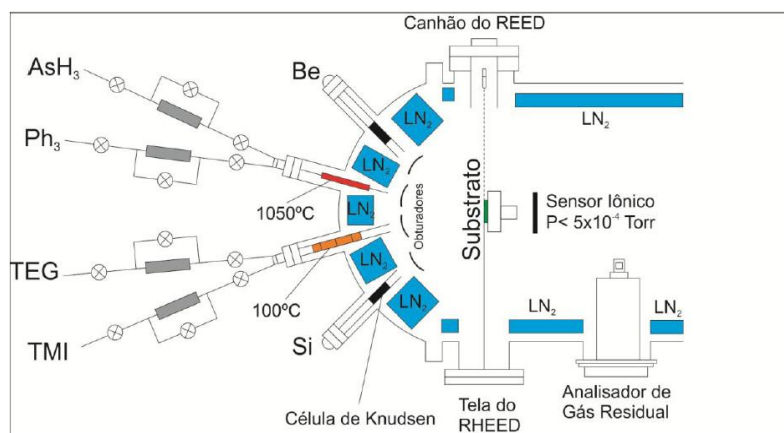


Figura 2. 1 - esquema do sistema CBE utilizado para preparação dos nanofios.

2.2.1 – CRESCIMENTO DOS NANOFIOS.

O método CBE, geralmente, é utilizado no crescimento de filmes finos. Para utilizar este método para o crescimento de nanofios, depositam-se nanopartículas catalisadoras sobre o substrato. Os nanofios utilizados neste projeto, foram crescidos utilizando nanopartículas de ouro sobre substratos de GaAs ou Si (com óxido nativo).

As nanopartículas são dispersas sobre o substrato e aquecidas até sua liquefação. Quando os gases são injetados e sofrem pirólise, os átomos formadores dos nanofios difundem-se na nanopartícula formando uma solução, como apresentado na Figura 2.2.

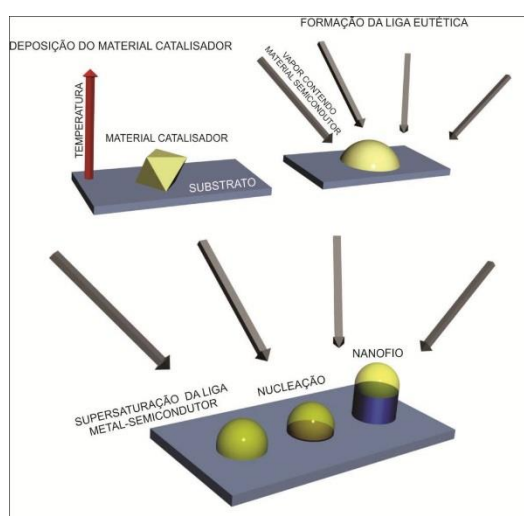


Figura 2. 2 - Esquema do crescimento do nanofio

Os átomos constituintes do nanofio incidem sobre a nanopartícula de ouro e difundem. Quando a concentração destes elementos na nanopartícula de ouro atingem uma concentração de saturação, estes átomos são expulsos e precipitam ligando-se ao substrato e, conseqüentemente, ocorre o crescimento do nanofio.

O método descrito acima chama-se método VLS (6) (Vapor-Líquido-Sólido), em referência aos gases portadores, a nanopartícula em estado líquido e ao nanofio em estado sólido. De fato, o ponto de fusão do ouro deve ser menor que o ponto de fusão do material a ser crescido para que a técnica seja viável.

Após processo de crescimento na câmara CBE foi possível observar nanofios e diversas partículas sobre o substrato, como observado na Figura 2.3. As partículas são precipitados formados sem o catalizador (nanopartícula de ouro) do mesmo material que os nanofios (são partículas ditas autocatalizadas).

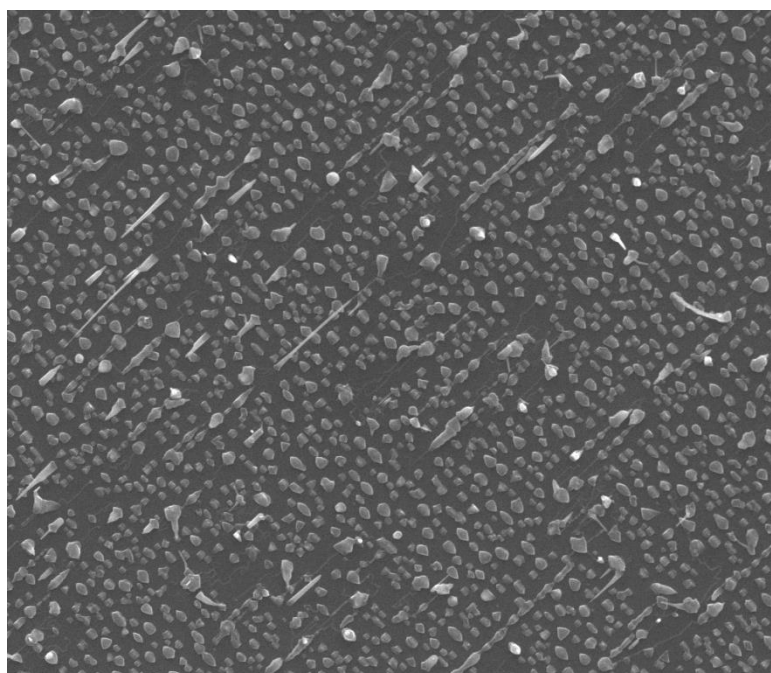


Figura 2.3 - Imagem do substrato com nanofios e partículas coalescidas.

2.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

2.3.1 – HISTÓRICO

O primeiro trabalho reconhecido sobre o conceito de microscopia eletrônica de varredura foi publicado por Knoll em 1935 e, logo depois, Von Ardenne, em 1938, construiu um microscópio de varredura e transmissão (STEM), usando bobinas que foram adaptadas a partir de bobinas para microscopia de transmissão.

O primeiro MEV construído para observar amostras espessas foi construído por Zworykin e colaboradores em 1942. A resolução deste microscópio foi de apenas 1 μm , insatisfatório, visto que era prevista uma resolução de 0,5 μm . Observando que a perda de resolução do microscópio era causada por um spot grande, por aberrações nas lentes e uma baixa razão sinal/ruído, foram realizados aperfeiçoamentos destes parâmetros e construído um novo equipamento. Posteriormente Zworykin, seguido de Everhart e Thornley, que usaram um cintilador para converter os elétrons em luz para transmiti-los a um fotomultiplicador.

Em 1965, surgiu o primeiro MEV comercial, fabricado pela Cambridge instrumentos científicos – modelo Stereoscan. Com o passar dos anos, os microscópios eletrônicos de varredura têm sido aprimorados. Atualmente, os microscópios possuem sistemas digitais que permitem o armazenamento de imagens para análises sofisticadas. Existem microscópios operando em baixo vácuo para análise de substâncias biológicas e muitos são construídos em linhas de produção, diminuindo seus custos.

O microscópio utilizado neste trabalho foi um modelo da FEI Inspect F50 – High Resolution SEM, com canhão Schottky Field Emission Gun (FEG).



Figura 2. 4 - Microscópio FEI Inspect F50 – High Resolution SEM

2.3.2 – PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Em microscópios ópticos, a resolução depende diretamente do comprimento de onda da radiação incidente na amostra, definido pela fórmula do princípio de Rayleigh (7).

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin \beta} \quad 2.1$$

Onde o δ é a resolução do microscópio, λ é o comprimento de onda da radiação, β é o semi-ângulo de abertura das lentes de magnificação e μ é o índice de refração do meio.

Esta fórmula também pode ser aplicada aos microscópios eletrônicos, porém a equação 2.1 determina a resolução em condições perfeitas (sem aberrações), em que o comprimento de onda de De Broglie do elétron é dado pela Equação 2.2.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0}} \quad 2.2$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação, h é a constante de Planck e m_0 é a massa de repouso do elétron. Como a resolução está diretamente ligada ao comprimento de onda, o uso de um feixe de elétrons acelerados, em potenciais da ordem de keV, faz com que a resolução aumente drasticamente, quando comparada com microscópios ópticos. A resolução do MEV utilizado é de cerca de 1 nm, mas isso se deve sobretudo a aberrações nas lentes do equipamento.

A aquisição de imagens em um MEV ocorre por meio de um detector que capta um sinal de cada ponto varrido pelo feixe de elétrons. Este sinal captado pelo detector é convertido em um tom de cinza em pixel correspondente à posição. A junção de forma ordenada de todos os pixels irá gerar uma imagem da amostra. O sinal utilizado para formar a imagem pode ter várias origens, mas é comum utilizar elétrons secundários gerados por espalhamento dos elétrons do feixe do microscópio.

2.3.3 – COMPONENTES DO MEV

De forma básica um MEV é constituído por (8):

- Um canhão de elétrons, onde é gerado o feixe de elétrons;
- Aberturas em geral que servem para limitar a largura do feixe transmitido e, com isto, reduzir certas aberrações;

- Um sistema de lentes condensadoras que focalizam o feixe de elétrons na amostra;
- Um sistema de varredura que guia o feixe pela amostra;
- Detectores, que serão instalados dependendo do tipo de análise desejada.

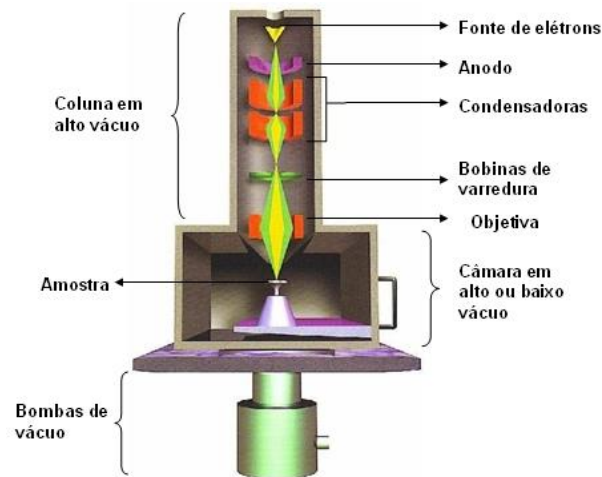


Figura 2. 5 - desenho esquemático dos componentes básicos de um MEV.

2.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

2.4.1 – HISTÓRICO

Ernst Abbe foi o primeiro que postulou que a capacidade de visualização de detalhe de uma imagem está limitada ao comprimento de onda usado para visualizá-la. Posteriormente, descobriu-se que era possível focalizar elétrons por meio de campos magnéticos e Hans Busch, em 1926, mostrou que as equações utilizadas na óptica, com determinadas considerações, poderiam ser aplicadas a elétrons.

Então, ocorreram diversas melhorias na construção de osciloscópios de raios catódicos e o desenvolvimento de sistemas ópticos para elétrons, possibilitando, em 1931, a geração de uma imagem ampliada de uma malha posta sob o ânodo. Este foi o primeiro microscópio de transmissão, criado por Max Koll, Ruska e sua equipe.

Desde a criação do primeiro microscópio, o estudo nesta área vem se desenvolvendo. A construção de novos e melhores dispositivos para os microscópios possibilitaram não só a observação de imagens de alta resolução (permitindo a visualização de átomos), como diversas outras análises, como a análise de EDS utilizada neste projeto.

Neste projeto foi utilizado o microscópio JEM 2100F UHR.



Figura 2. 6 - Imagem do primeiro TEM

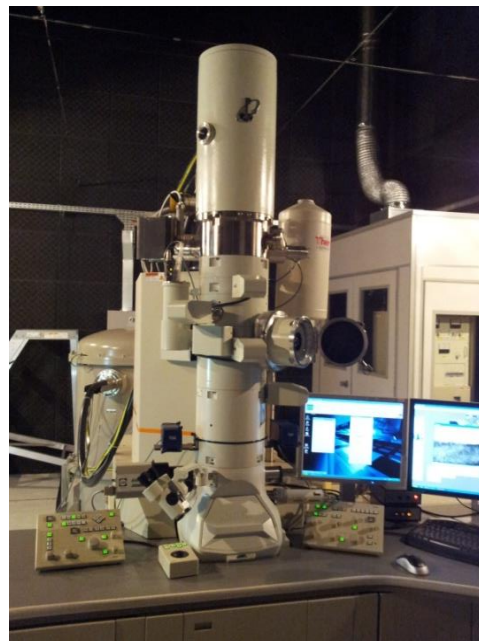


Figura 2. 7 - Imagem de um TEM moderno

2.4.2 – PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

O microscópio de transmissão opera de forma similar ao microscópio de varredura descrito anteriormente. A principal diferença está na formação da imagem. No microscópio de varredura, a imagem é formada pela radiação captada por um detector em cima da amostra, que nos dá características da superfície da amostra. No microscópio de transmissão, as imagens são captadas por um detector abaixo da amostra. Neste caso a amostra é extremamente fina e é atravessada, pelos elétrons.

Os microscópios de transmissão apresentam um princípio mais simples que os de varredura, já que não necessitam varrer a amostra. Atualmente, os MET's possuem maior resolução e apresentam um eixo ótico complexo, para melhor controle do feixe de elétrons e minimização das aberrações das lentes.

2.4.3 – COMPONENTES DO MET

A composição do MET (7) (9) é bastante similar a do MEV, mostrada na Figura 2.8, este apresenta:

- Um canhão de elétrons;
- Uma série de lentes condensadoras e suas aberturas;

- Uma lente objetiva;
- Um conjunto de lentes projetoras;
- Uma tela de fósforo, onde o sinal de elétrons é convertido em um sinal

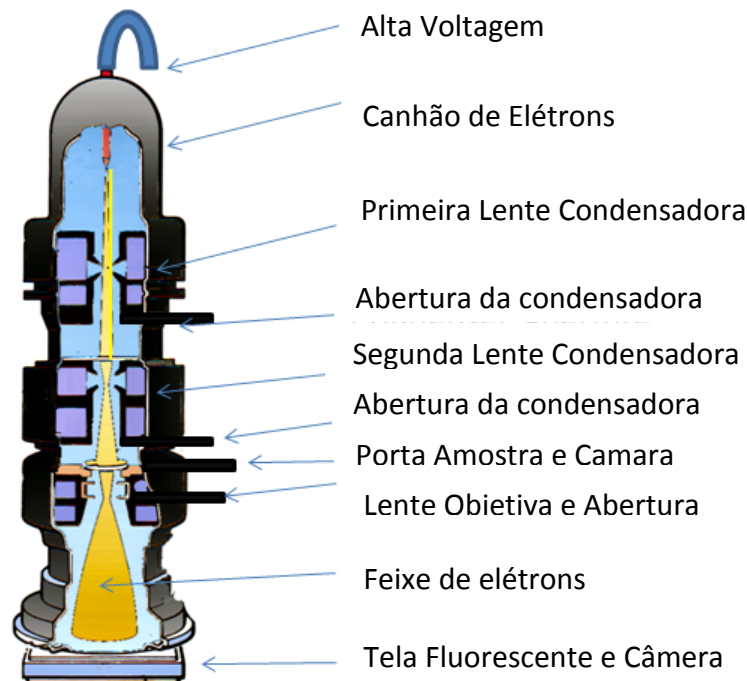


Figura 2. 6 - Esquema básico de um microscópio de Transmissão. de luz ou uma câmera.

2.5 – ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X DISPERSIVA EM ENERGIA

O EDS é uma técnica bastante usada para determinar a composição química de materiais. Esta técnica consiste em aplicar um feixe de elétrons sobre o material a ser analisado, em que este excita os elétrons mais internos. Após estes elétrons serem arrancados do átomo, os elétrons mais externos decaem ocupando a vacância existente. Cada decaimento emite raios-X característicos de cada átomo e a partir destes raios-X é possível identificar os átomos do material.

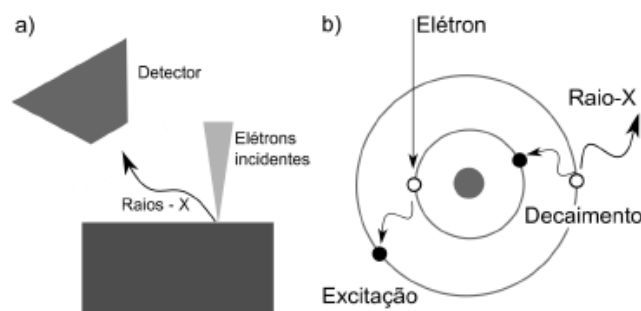


Figura 2. 7 - (a) Esquema básico dos raios X captados pelo detector. (b) Esquema básico do decaimento eletrônico e formação de raios X.

Além da composição química do material, esta técnica determina a proporção entre os elementos (7) (10). O cálculo da proporção é feito a partir de modelos teóricos que relacionam a intensidade do sinal observado à composição da amostra. No modelo de Cliff-Lorimer (3), temos a Equação 2.3, abaixo:

$$\frac{I_a}{I_b} = k \frac{C_a}{C_b} \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde I_a e I_b são a intensidade dos picos de EDS de cada elemento, C_a e C_b é a concentração dos elementos e K é uma constante de proporcionalidade.

Para o cálculo do K é necessário uma amostra padrão com uma concentração conhecida do material. Esse procedimento de quantificação é chamado de modelo de Cliff-Lorimer. Nesse modelo, efeitos com absorção e fluorescência são ignorados. Essa aproximação é válida para amostras finas, como as que utilizaremos.

Neste trabalho o microscópio foi operado a 30 keV.

3 – RESULTADOS E ANÁLISES

3.1 – INTRODUÇÃO

Neste projeto, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, da amostra sobre o substrato onde esta foi crescida. Posteriormente, foram obtidas imagens no microscópio de varredura em modo transmissão e imagens de microscopia de transmissão dos nanofios sobre uma grade de carbono, com o objetivo de observar a nanopartícula catalisadora.

Foram realizadas análises de EDS nas proximidades de nanopartículas catalisadoras, no decorrer do nanofio e perpendicularmente ao nanofio, para observar como a composição química varia na amostra.

3.2 – ANÁLISES DAS AMOSTRAS EM SEUS RESPECTIVOS SUBSTRATOS

Foram obtidas imagens dos substratos das amostras preparadas pela equipe da professora Mônica A. Cotta, com o objetivo de observar a melhor amostra para as análises pretendidas neste projeto.

As amostras eram constituídas de 4 tipos de nanofios InP/InAsP/InP, InP/InAs/InP, InAs/InAsP/InAs e InAs/InP/InAs, crescidas sobre dois tipos de substratos, Si e GaAs e nas temperaturas de 400 °C, 420°C e 450°C.

As imagens de cada amostra, obtidas por MEV, estão apresentadas nas Figuras 3.1 a 3.15.

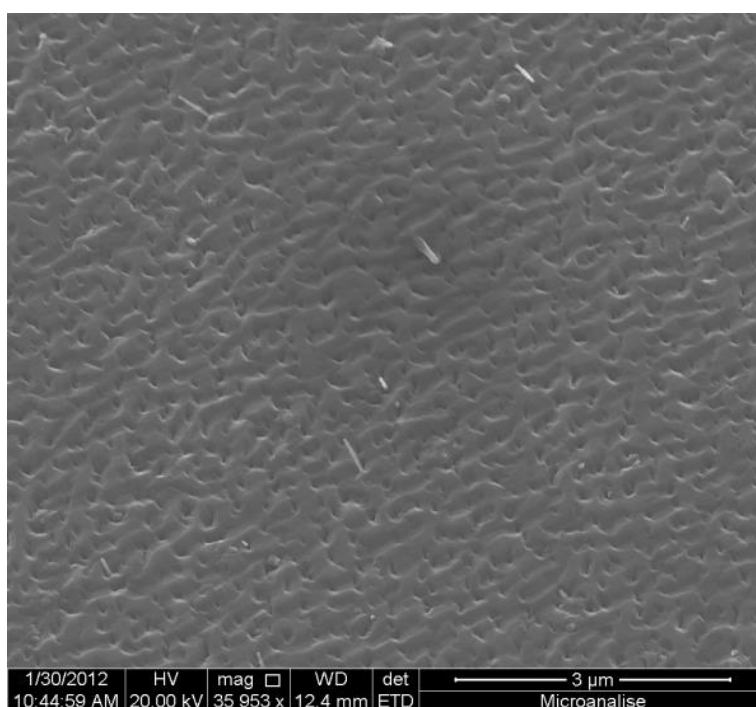


Figura 3.1 – Amostra de nanofios InAs/InP/InAs em substrato de GaAs.

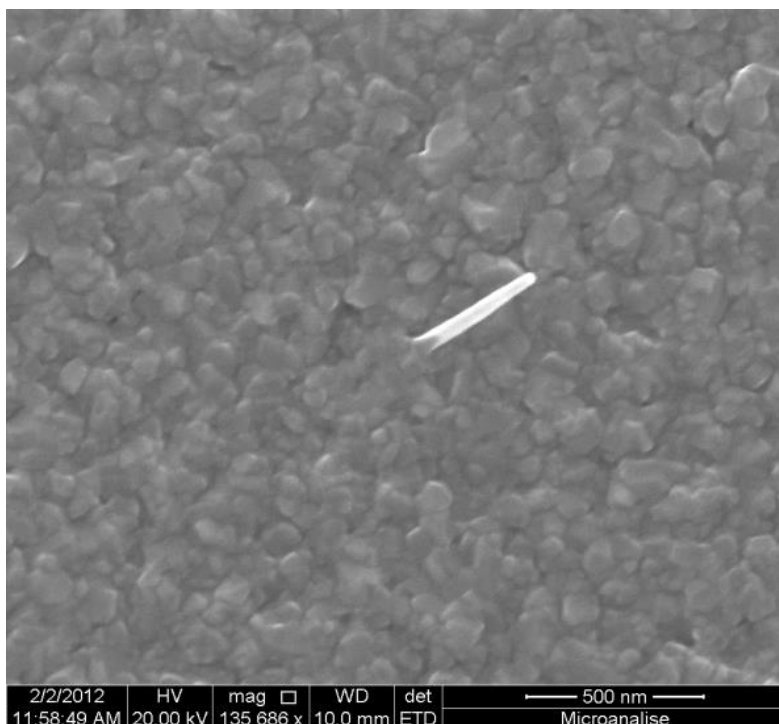


Figura 3.2 – Amostra de nanofios InAs/InP/InAs em substrato de Si.

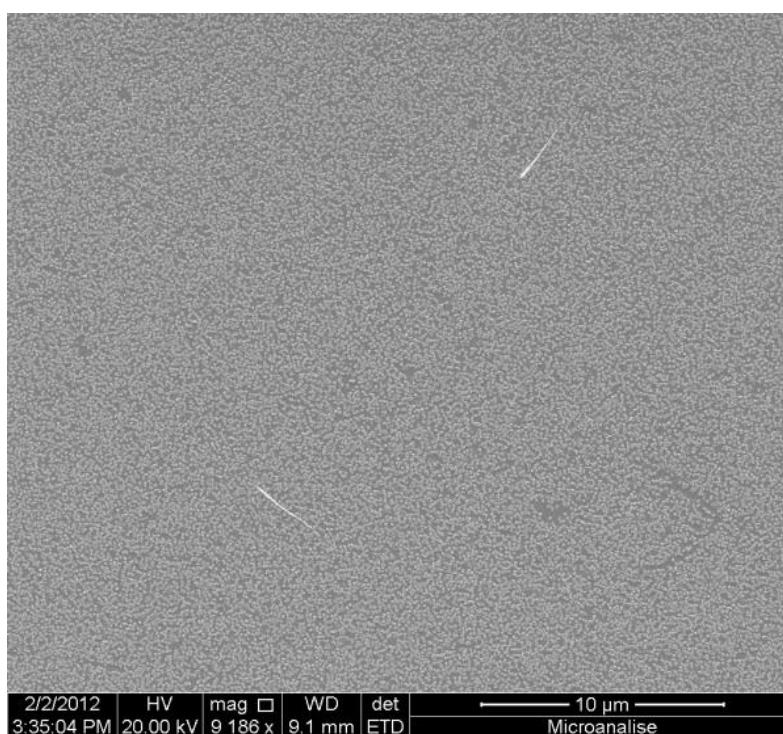


Figura 3.3 – Amostra de nanofios InP/InAs/InP crescidas em substrato de Si(100) a 420°C.

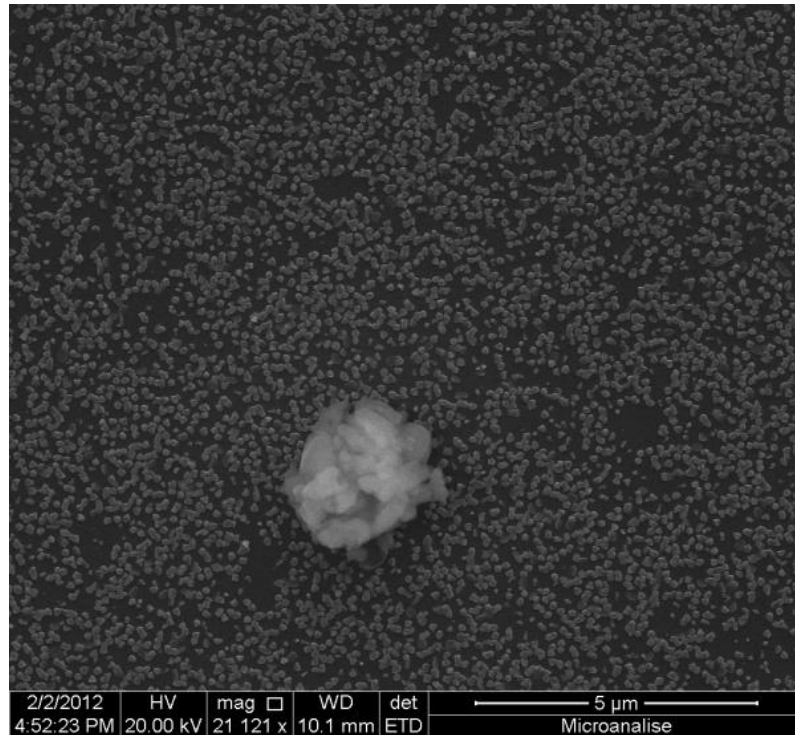


Figura 3.4 – Amostra de nanofios InP/InAs/InP crescidas em substrato de Si(111) a 420°C.

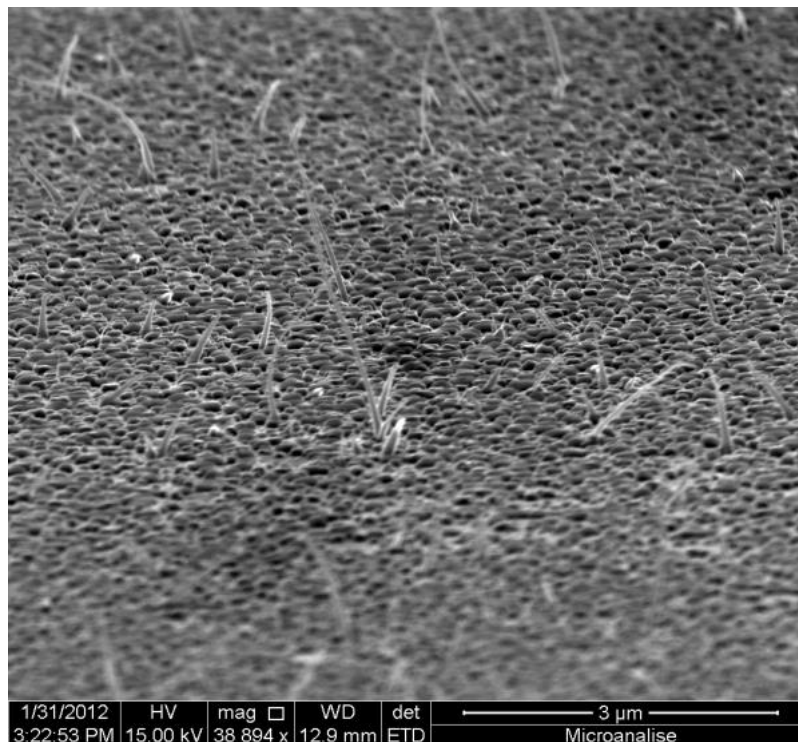


Figura 3.5 – Amostra de nanofios InP/InAsP/InP crescidas em substrato de GaAs.

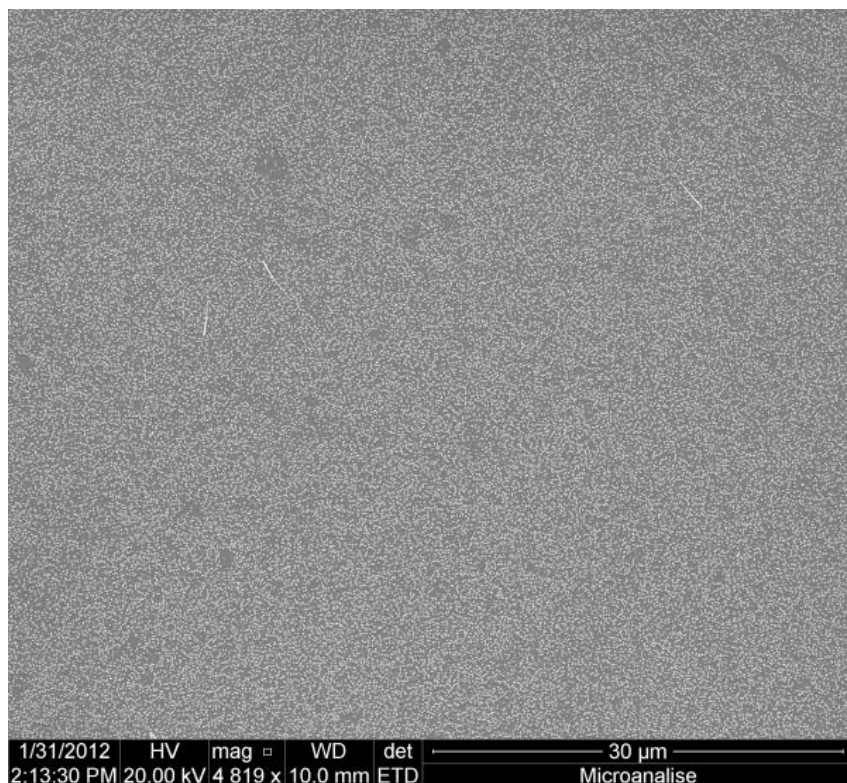


Figura 3.6 – Amostra de nanofios InP/InAsP/InP crescidas em substrato de Si(100).

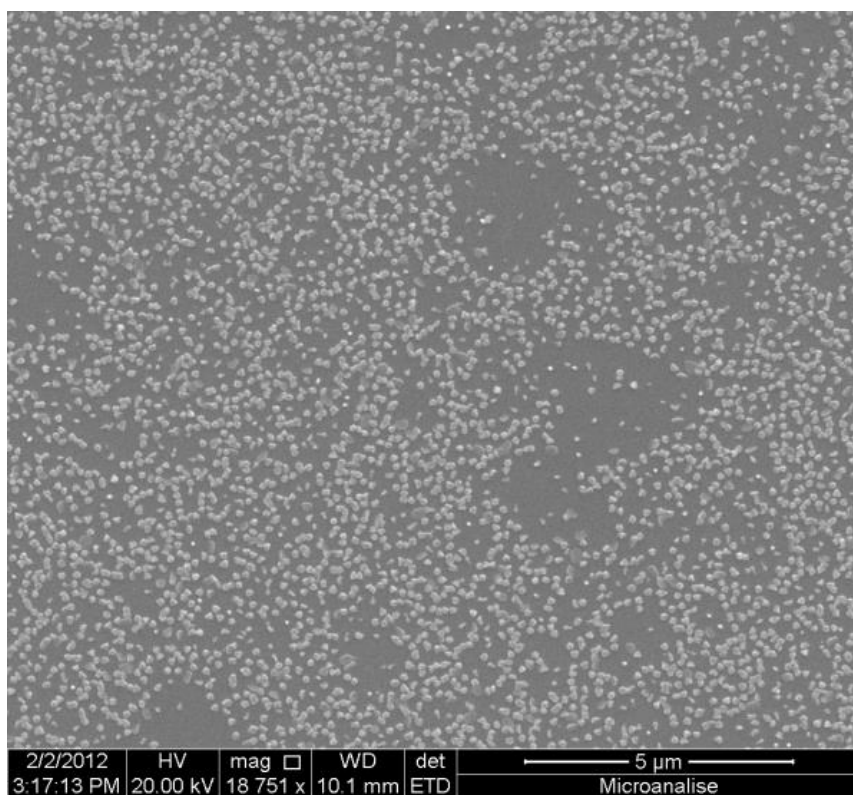


Figura 3.7 – Amostra de nanofios InP/InAsP/InP crescidas em substrato de Si(111).

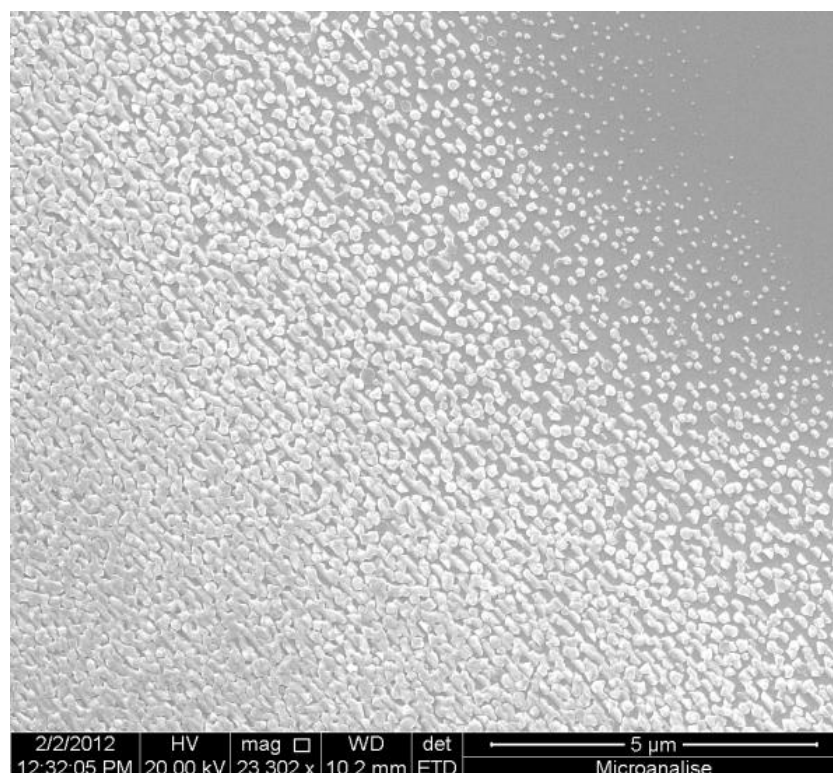


Figura 3.8 – Amostra de nanofios InAs/InAsP/InAs crescidas em substrato de GaAs

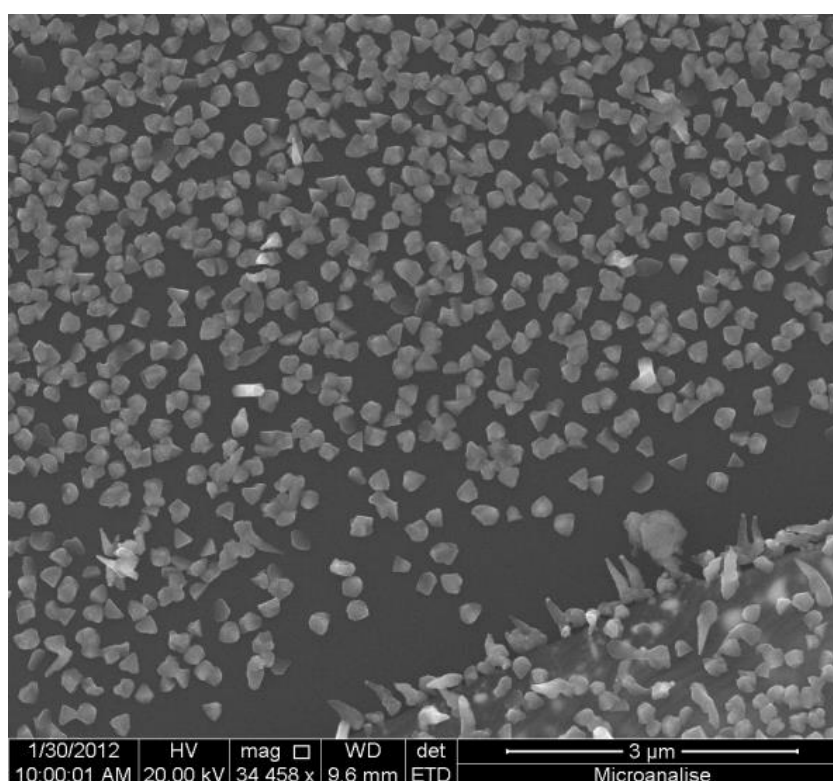


Figura 3.9 – Amostra de nanofios InAs/InAsP/InAs crescidas em substrato de Si.

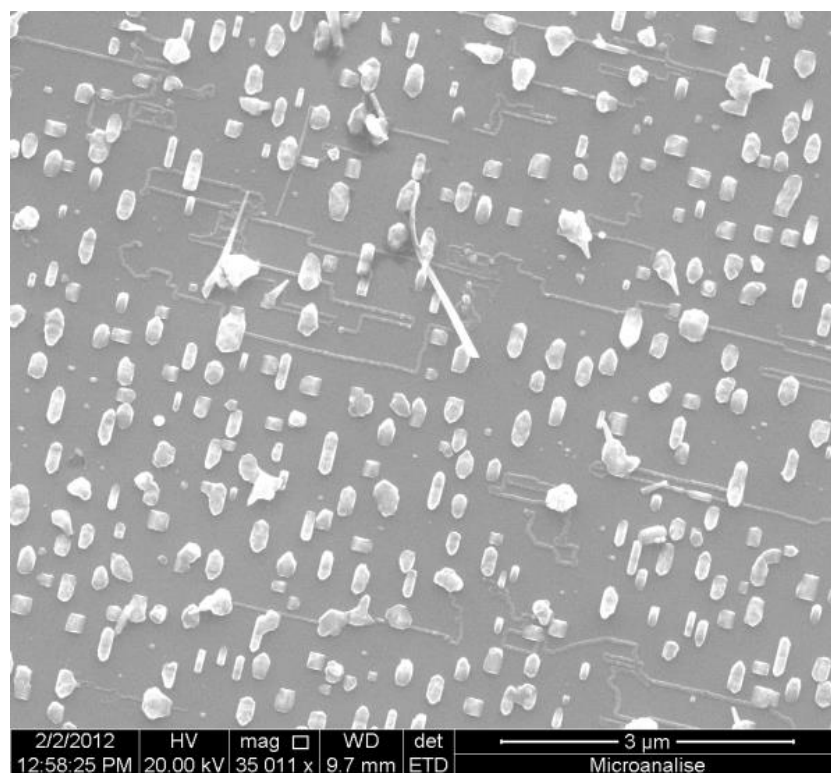


Figura 3.10 – Amostra de nanofios InP/InAs/InP crescidas em substrato de GaAs.

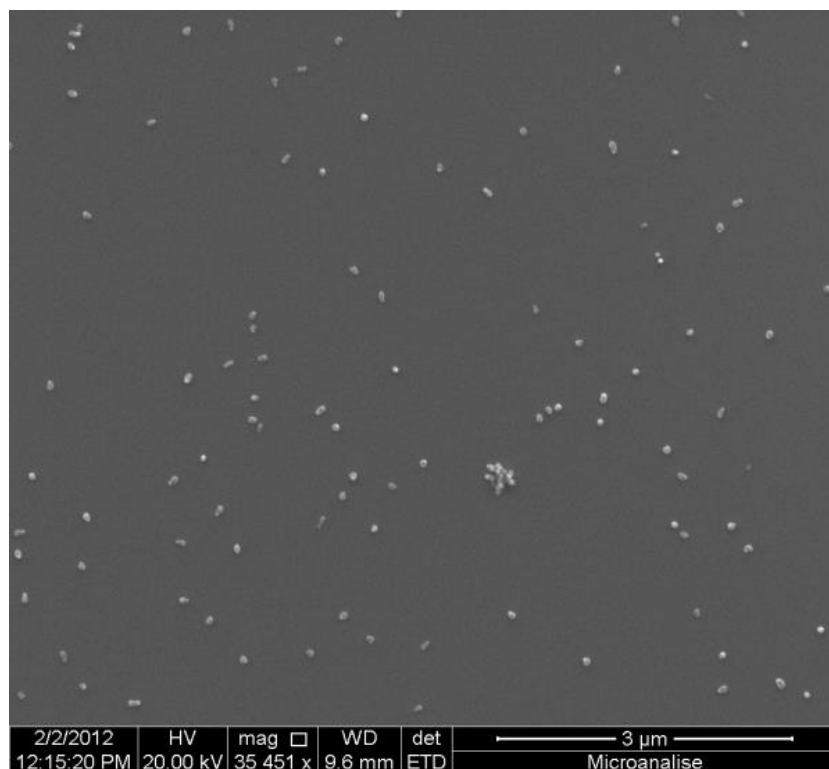


Figura 3.11 – Amostra de nanofios InP/InAs/InP crescidas em substrato de Si(100).

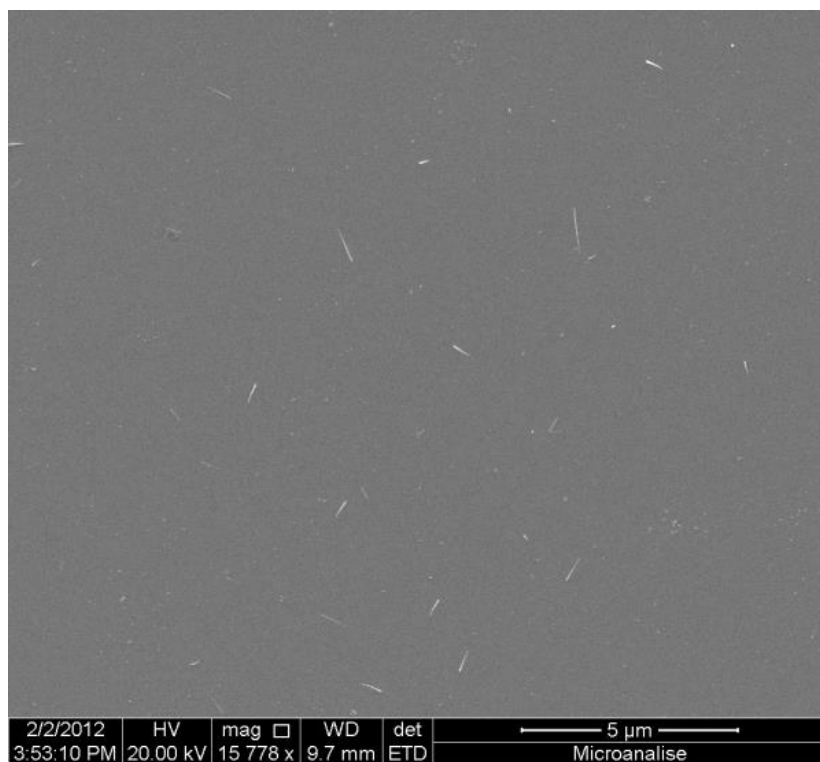


Figura 3.12 – Amostra de nanofios InP/InAs/InP crescidas em substrato de Si(111).

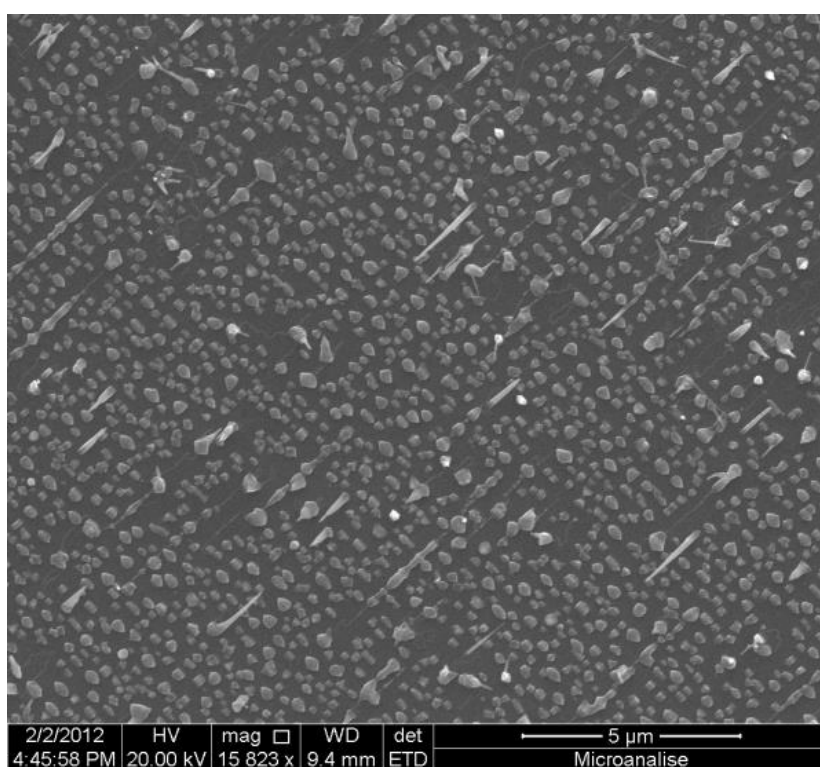


Figura 3.13 – Amostra de nanofios InP/InAsP/InP crescidas em substrato de GaAs.

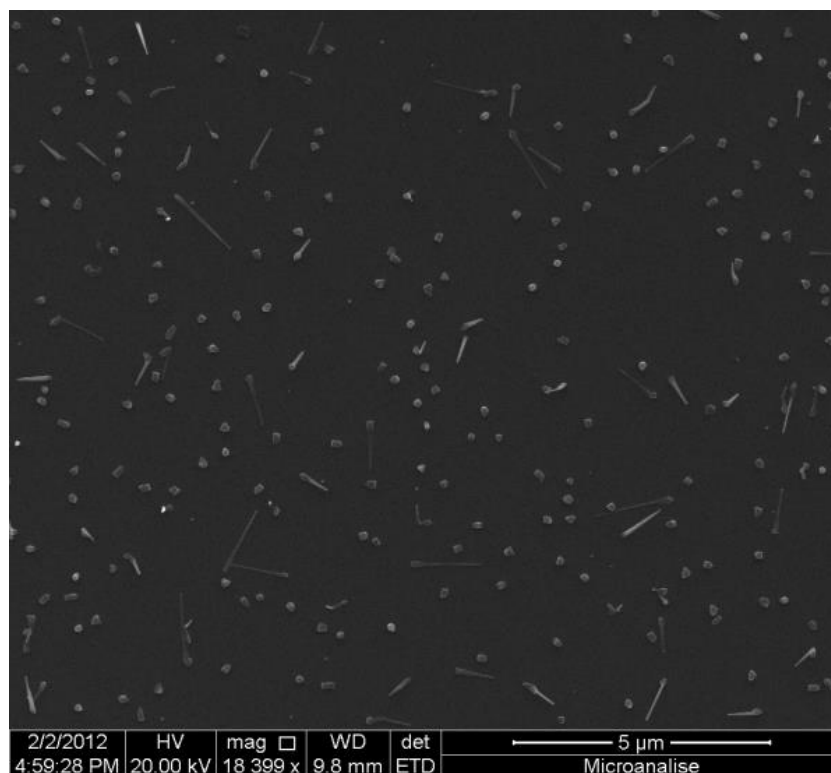


Figura 3.14 – Amostra de nanofios InP/InAsP/InP crescidas em substrato de Si(100).

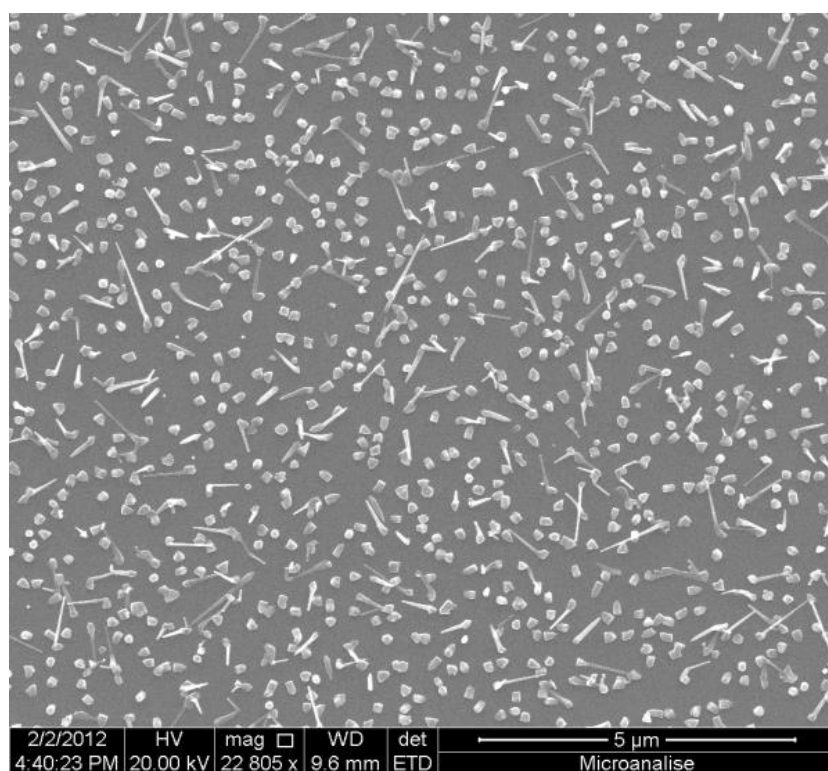


Figura 3.15 – Amostra de nanofios InP/InAsP/InP crescidas em substrato de Si(111).

Como observado nas imagens acima, a maioria das amostras apresentaram poucos nanofios e muitas partículas (observado nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.8). Outras apresentaram muitas partículas que coaleceram com partículas próximas (observado nas Figuras 3.4, 3.6, 3.7, 3.9). Algumas com poucas partículas e poucos nanofios (observado na Figura 3.11) e apenas as amostras representadas pelas Figuras 3.5, 3.13, 3.14 e 3.15 apresentaram uma boa densidade de nanofios.

Após as análises das imagens, as amostras que apresentaram uma boa densidade de nanofios foram separadas para que seus nanofios fossem postos sobre uma grade de carbono. Essas grades são constituídas de uma rede de cobre com furos quadrados de cerca de 300 microns de lado com um filme fino de carbono preenchendo esses furos. Os nanofios foram extraídos do substrato por raspagem do substrato com a grade de carbono. Assim, os nanofios que ficam sobre o filme fino de carbono podem ser observados em transmissão. Muitas amostras, após a raspagem, apresentaram uma densidade de nanofios pequena sobre a grade de carbono, isto foi um dos motivos que levou este trabalho a focar seus esforços na amostra de InP/InAsP/InP em substrato de GaAs (Fig. pois esta apresentou uma boa densidade de nanofios.

3.3 – IMAGENS DE MEV DO NANOFIO DE INP/INASP/INP

Após a análise dos substratos, foi escolhido o substrato de GaAs, com nanofios de InP/InAsP/InP, para ser analisado. Este foi escolhido porque apresentou uma boa densidade de nanofios, com uma boa variedade de tamanhos e formas destes nanofios, como observado nas Figuras 3.13 e 3.16 e não apresentou grandes dificuldades na extração dos nanofios, que foram colocados em uma grade de carbono.

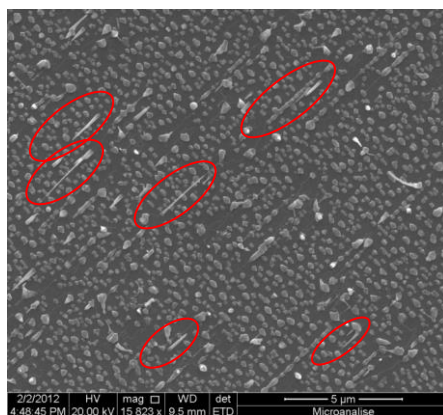


Figura 3.16 – Nanofios sobre o substrato de GaAs.

Os nanofios circulosados em vermelho cresceram pelo método VLS como esperado. No substrato, foi possível observar, além dos nanofios, nanopartículas de InP e artefatos que aparentam crescer orientados com o substrato, observados na Figura 3.17.

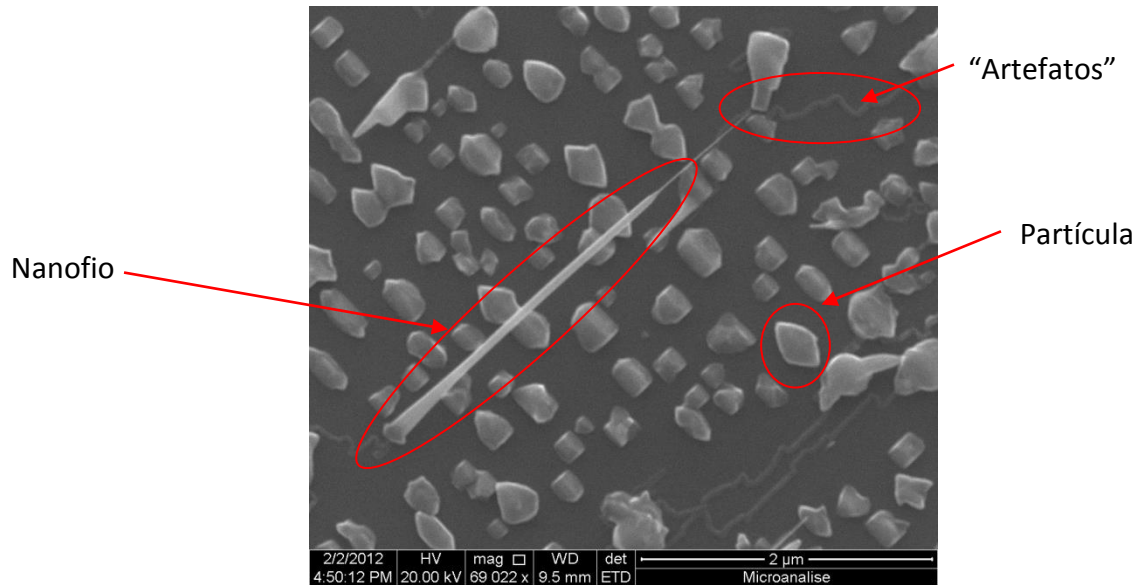


Figura - 3.17 – Nanofio sobre o substrato de GaAs, com nanopartículas e artefatos que aparentam estar orientados com o substrato.

3.4 – IMAGENS EM MODO STEM DO NANOFIO DE INP/INAsP/INP

A imagem STEM (do inglês Scanning Transmission Electron Microscope) em modo campo escuro (DF-STEM) apresenta um bom contraste de massa, sendo possível, visualizar de forma fácil qualquer material sobre a grade de carbono, como mostrado na Figura 3.18.

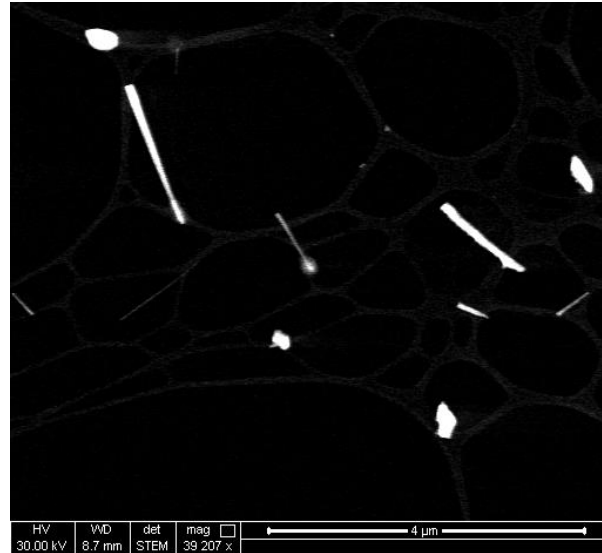


Figura - 3.18 – Imagem de STEM destacando objetos sobre a grade de carbono.

Os nanofios observados apresentam larguras e tamanhos variados, observados na Figura – 3.19.

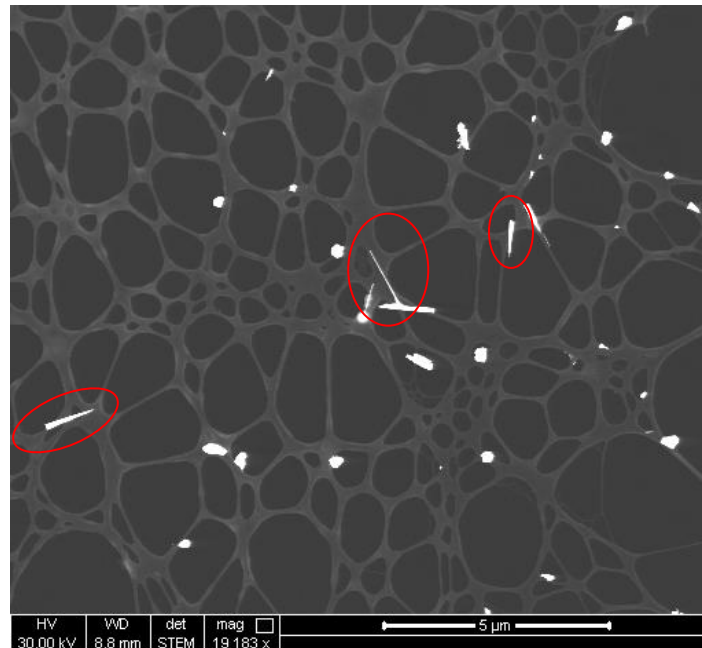


Figura - 3.19 – Imagem de STEM com nanofios em destaque.

A Figura 3.19 apresenta nanofios curtos e grossos, longos e finos, facilmente observados em imagens STEM.

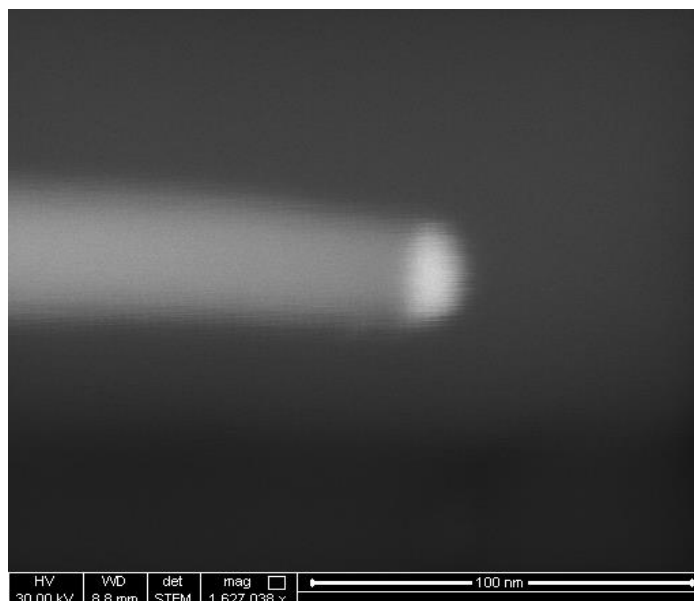


Figura - 3.20 – Nanofio com nanopartícula de ouro destacada na ponta.

O modo STEM possibilitou a observação, de forma simples, das nanopartículas catalisadoras presentes no nanofio. A nanopartícula é composta de ouro, que por apresentar número atômico elevado em comparação com os materiais constituintes do nanofio (índio, fósforo e arsênico), pode ser observado de forma bem contrastada do resto do nanofio, como apresentado na Figura 3.20.

3.5 – ANÁLISES DE EDS

3.5.1 – INTRODUÇÃO

Foram realizadas diversas análises EDS a 30 keV para verificar os elementos constituintes do nanofio e como estes variam ao longo do mesmo.

Após observar todas as análises em linha, escolhemos uma análise de 50 pontos ao longo do nanofio todo, em que foram somados todos os espectros com o objetivo de obter um único espectro com todos os picos de interesse destacados.

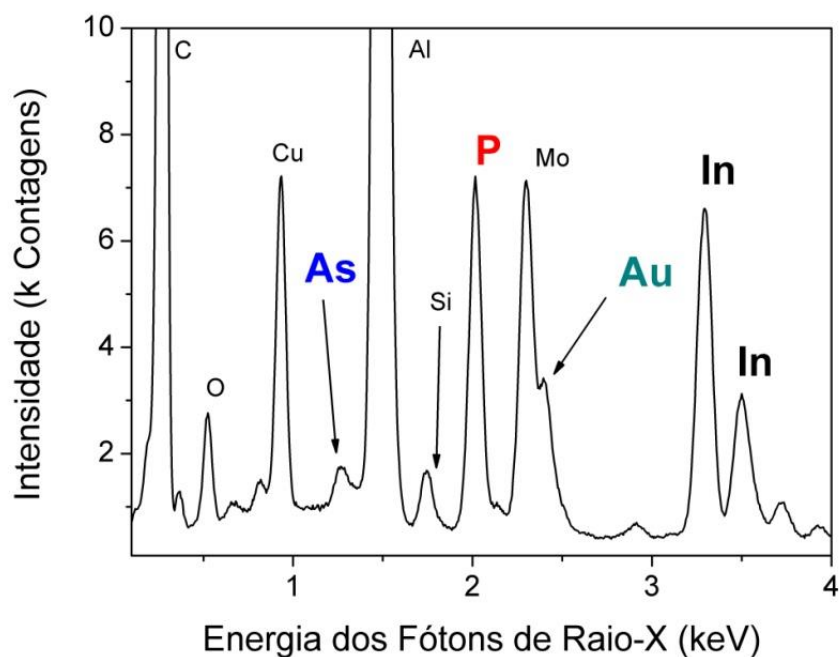


Figura - 3.21 – Espectro de EDS, destacando os picos de interesses.

O gráfico 3.1 apresenta os picos dos elementos que constituem o nanofio estudado: índio (In), fósforo (P), arsênico (As) e ouro (Au). Os picos do carbono, são decorrentes de contaminações existentes na amostra, o molibdênio (Mo), o alumínio (Al), o cobre (Cu) e o silício (Si), elementos constituintes do porta-amostra e do detector de STEM.

Durante as análises, foi realizado um breve estudo do microscópio, para determinar as melhores condições de trabalho, visto que qualquer melhoria nas análises de estruturas tão pequenas poderiam ajudar nos resultados finais.

Uma das grandes dificuldades enfrentadas nas análises EDS, em linha, foi a grande quantidade de carbono depositado durante a aquisição dos espectros EDS. O carbono modifica a aparência do nanofio dificultando o funcionamento do corretor do movimento (“drift”). Estes depósitos de carbono podem ser observados na Figura 3.22.

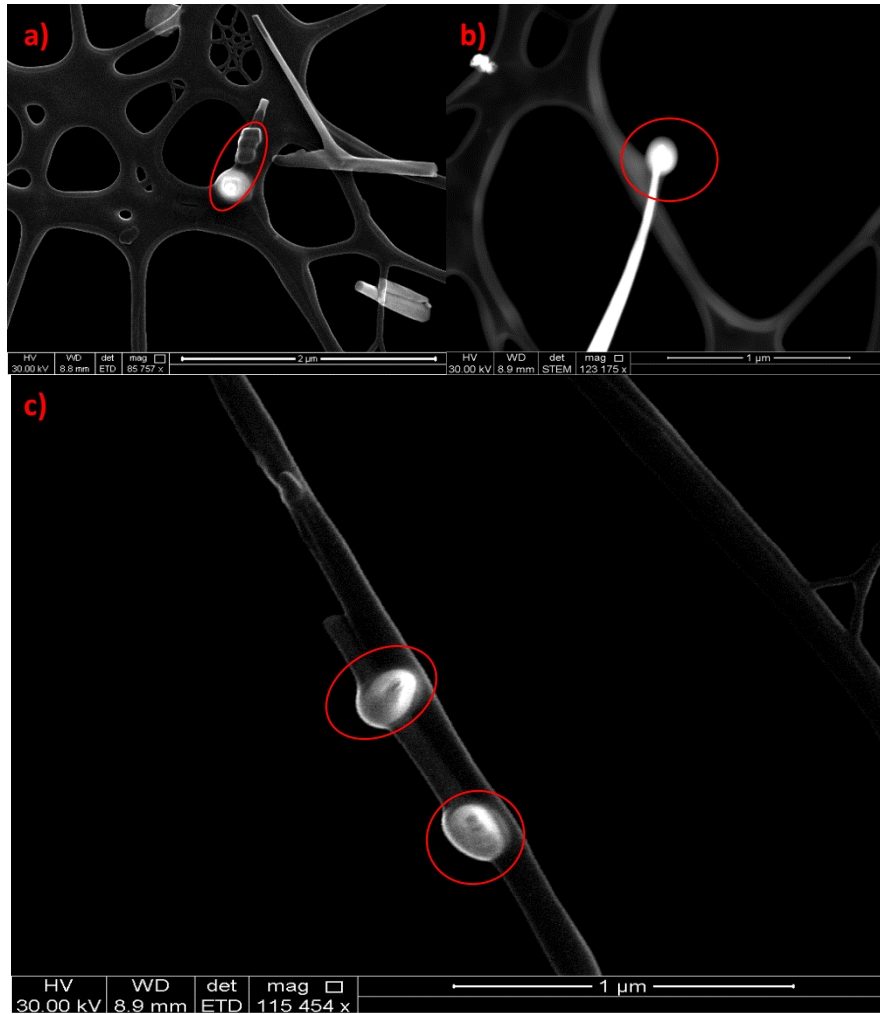


Figura - 3.22 – Os depósitos de carbono estão destacados no círculo vermelho. a) e c) imagens dos depósitos de carbono, após a análise EDS, de MEV no detector de elétrons retroespalhados. b) imagem do depósito de carbono em modo STEM.

Após a compreensão dos problemas enfrentados nas análises, foram realizadas cinco análises em linha em 4 nanofios diferentes, com “spot-3” e 40 segundos em cada ponto e com “spot-4” e 30 segundos em cada ponto e spot-2.5 e 60 segundos em cada ponto.

Estas análises foram realizadas com o objetivo de aumentar o spot e, consequentemente, diminuir o tempo de aquisição, sem ocorrer perda de contagens. Isto é possível porque quanto menor o spot maior a demagnificação da fonte e consequentemente, um maior spot fornece uma maior corrente.

O mapeamento químico destes nanofios é necessário para observar como os elementos estão sendo incorporados ao nanofio e compreender sua estrutura.

3.5.2 – ANÁLISE COM “SPOT-4” E 30 s /PONTO

Nesta condição, foram analisados dois nanofios, um com ênfase na ponta do nanofio e no meio do nanofio da Figura 3.23, e o outro nanofio teve somente sua ponta analisada, Figura 3.24.

Estes nanofios foram medidos. O nanofio da Figura 3.22 apresentou 376,7 nm de comprimento e espessura máxima de 45,8 nm e o nanofio da figura 3.23 apresentou 1879,0 nm de comprimento.

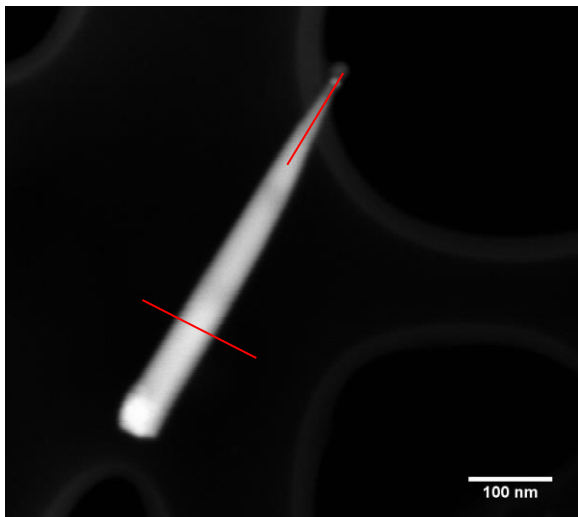


Figura - 3.23 – Nanofio mostrando local onde foram realizada as análises EDS.

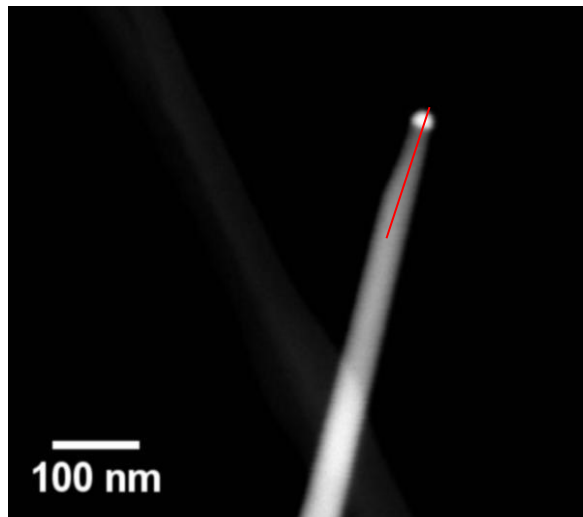


Figura - 3.24 – Nanofio mostrando local onde foi realizada a análise EDS.

Os espectros EDS adquiridos a partir das análises destes nanofios foram tratados, para calcular a intensidade de cada pico de interesse e verificar a variação da intensidade em função da posição.

Nas análises da ponta dos nanofios, o gráfico foi traçado em função da porcentagem que a intensidade integrada de cada pico representa da soma das intensidades integradas de todos os picos em relação à posição de cada análise. Na análise perpendicular ao nanofio o gráfico foi traçado em função das intensidades em cada ponto em relação à posição (sem normalização, ou seja, sem o cálculo do percentual com relação ao total).

Os gráficos das Figuras 3.25 e 3.26 correspondem os mapeamentos em linha, do EDS, da Figura 3.23.

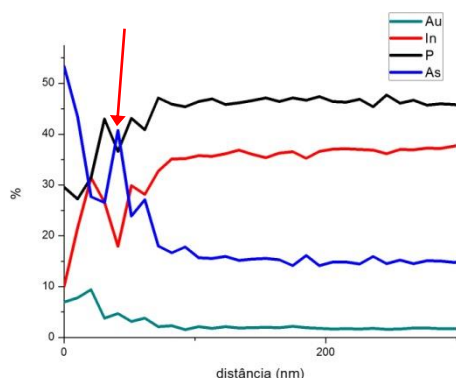


Figura - 3.25 – Gráfico, no sentido do crescimento, da variação de intensidade de cada pico dividido pela intensidade total.

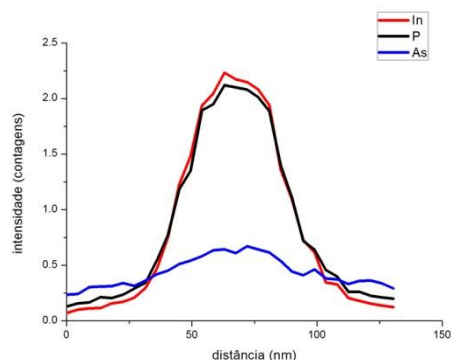


Figura - 3.26 – Gráfico, na perpendicular do nanofio, da variação de intensidade de cada pico.

As formas como os gráficos foram traçados foram escolhidas visando uma melhor aparência para as análises. Isto ocorre porque as intensidades dos picos de análises no sentido do crescimento do nanofio sofrem uma mudança na intensidade total, à medida que se afasta da nanopartícula. Então, é necessária a padronização pela intensidade total para uma melhor compreensão do gráfico. Esta variação pode ser observada na Figura 3.27 que representa o mesmo gráfico da Figura 3.25, porém não padronizado.

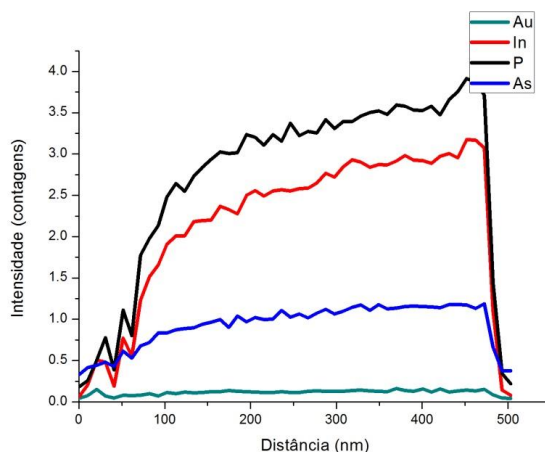


Figura - 3.27 – Gráfico, no sentido do crescimento, da variação da intensidade de cada pico.

Os gráficos das Figuras 3.25 e 3.27 são constituídos de 50 pontos com uma distância, aproximadamente, de 10 nm entre cada ponto. O gráfico da Figura 3.26 é constituído de 30 pontos com uma distância de 4.5 nm entre cada ponto.

A Figura 3.28 representa o mapeamento no sentido do crescimento do nanofio da Figura 3.24.

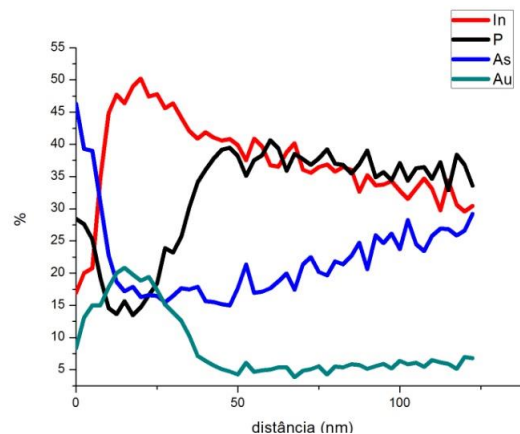


Figura - 3.28 – Gráfico, no sentido do crescimento, da variação da intensidade de cada pico, dividido pela intensidade total.

O gráfico da Figura 3.28 é constituído de 50 pontos com espaçamento médio de 2.5 nm entre cada ponto.

Podemos observar pelos gráficos que ocorre um aumento de arsênico logo após a nanopartícula, mostrado por uma seta vermelha na Figura 3.25. A quantidade do arsênico se mantém aproximadamente, constante durante todo o nanofio, com exceção de logo após a nanopartícula. É possível observar aumento rápido de índio após uma rápida queda próxima da nanopartícula, mostrado na Figura 3.25.

A análise perpendicular confirmou as análises anteriores mostrando que o nanofio está homogêneo e sem acúmulo de nenhum elemento, com exceção da ponta.

3.5.3 – ANÁLISE COM “SPOT-3” E 40 S/PONTO

Em “spot 3” e 40 segundos por ponto foi analisado um nanofio, em que foram realizadas análises de 30 pontos da ponta deste ao longo do eixo de crescimento e perpendicular ao mesmo logo após a ponta. As posições das medidas são mostradas na figura 3.24.

O nanofio foi medido e apresentou comprimento de, aproximadamente, 1,34 μ m e largura máxima de 140 nm.

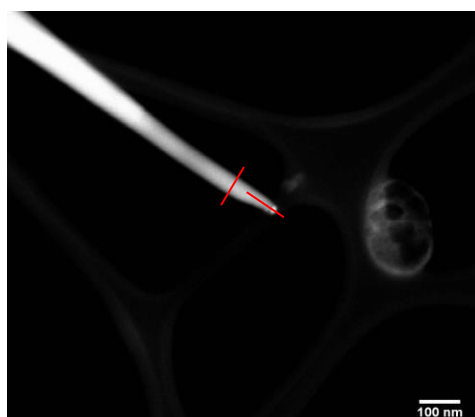


Figura - 3.29 – Nanofio mostrando local onde foram realizada as análises EDS.

As análises realizadas nesse nanofio foram tratadas da mesma forma das análises da sessão 3.5.2 e geraram os gráficos das Figuras 3.30 e 3.31.

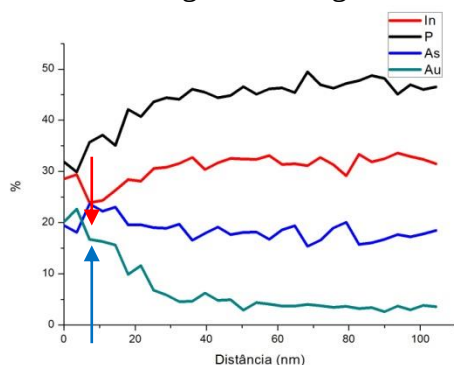


Figura - 3.30 – Gráfico, no sentido do crescimento, da variação da intensidade de cada pico, dividido pela intensidade total.

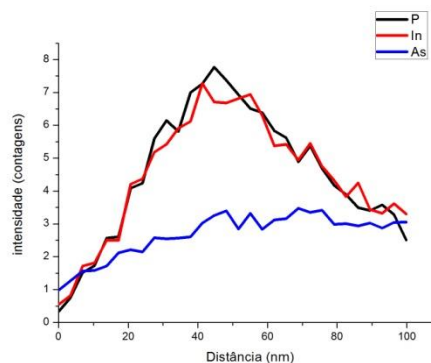


Figura - 3.31 – Gráfico, na perpendicular do nanofio, da variação de intensidade de cada pico.

Os gráficos das Figuras 3.30 e 3.31 apresentaram comportamento semelhante aos da sessão 3.5.2, mostrando que ocorreu uma leve queda seguida de um aumento de intensidade do índio, logo após a nanopartícula, mostrado por uma seta vermelha na Figura 3.30. Este gráfico também apresentou um aumento de arsênio após a nanopartícula de ouro, mostrado por uma seta azul na figura 3.30.

As semelhanças entre as análises das sessões 3.5.2 e 3.5.3 era esperada, porque estes nanofios foram crescidos nas mesmas condições.

3.5.4 – ANÁLISE COM “SPOT-2,5” E 60 SEGUNDOS.

Observando que a interface de arsênio não foi detectada nas análises de EDS das amostras analisadas nas seções 3.5.2 e 3.5.3, foi realizada uma análise em outra

amostra de InP/InAsP/InP, referente à Figura 3.5. Esta decisão foi tomada com o objetivo de observar a camada de InAsP.

A interface de InP desta amostra foi crescida por 15 segundos e não 15 minutos, como nas amostras da seção 3.5.2 e 3.5.3. Na amostra crescida em longos tempos não foi possível observar a camada de InAsP. Então, foram feitas análises em amostra crescida em tempo menor para comprovar se a camada de InAsP não foi crescida ou se as análises não foram longas o suficiente.

A análise mostrada no nanofio da Figura 3.32 foi realizada com 13 nm entre cada ponto da análise EDS.

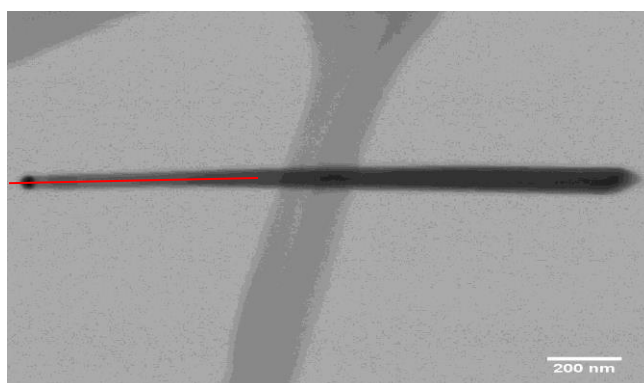


Figura - 3.32 – Imagens do nanofio analisado com o local de análise destacado.

A partir destas análises de EDS foi gerado o gráfico mostrado na Figura 3.33.

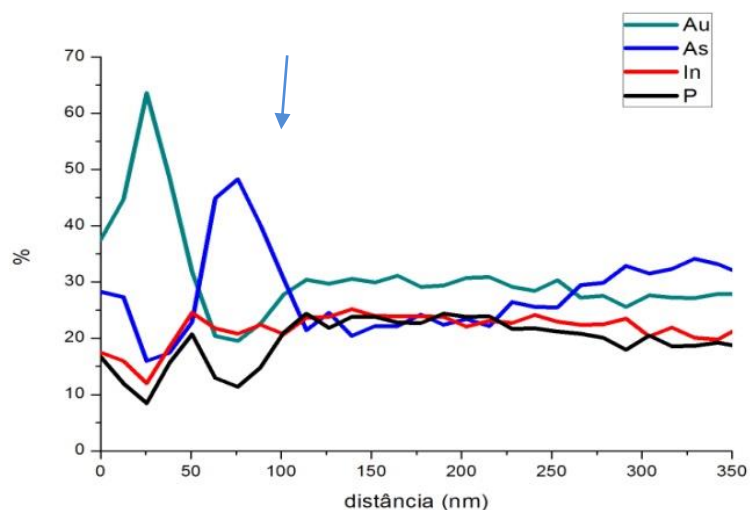


Figura - 3.33 – Gráfico, no sentido do crescimento, da variação da intensidade de cada pico, dividido pela intensidade total.

No gráfico da Figura 3.33, a resolução não permite a observação do pico de arsênio expulso da nanopartícula, mas neste gráfico é possível observar o pico de arsênio decorrente da camada de InAsP, destacado por uma seta azul na Figura 3.33.

3.6 – IMAGENS DE TEM

Estas imagens foram obtidas com o objetivo de medir o tamanho da nanopartícula com uma maior resolução e observar como esta está posicionada na parte superior do nanofio.

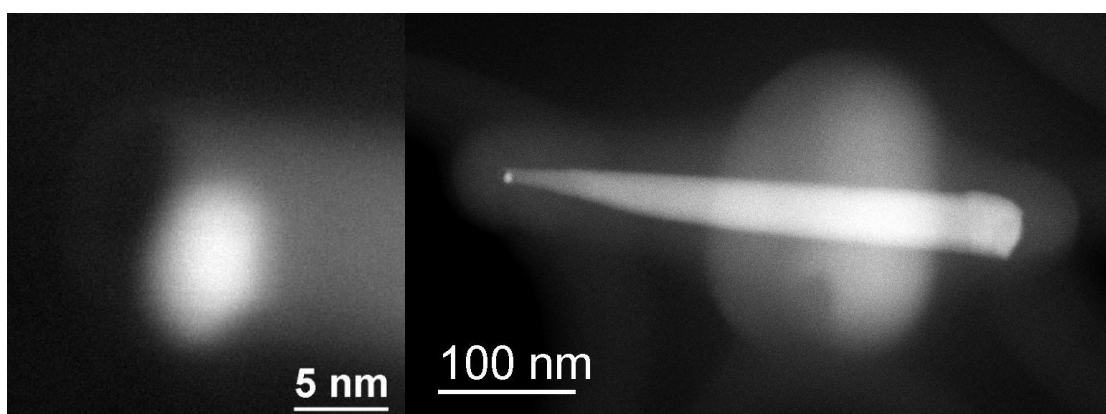


Figura - 3.34 – Imagens de TEM dos nanofio analisados na seção 3.5.2.

Na Figura 3.25 observamos a nanopartícula destacado do nanofios apresentado em que esta foi medida e apresentou um diâmetro de, aproximadamente, 7,8 nm.

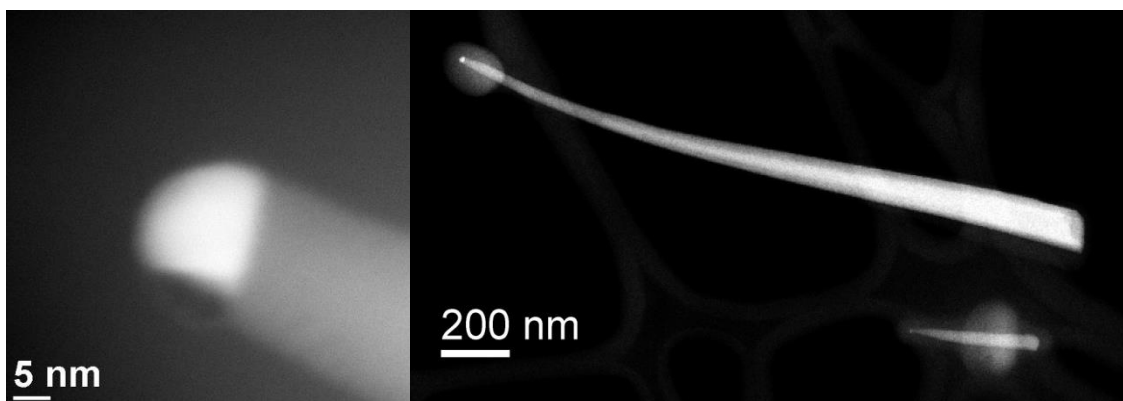


Figura - 3.35 – Imagens de TEM dos nanofio analisados na seção 3.5.2.

Na figura 3.26 observamos a nanopartícula do nanofio maior, em que esta foi medida e apresentou diâmetro de, aproximadamente, 17 nm.

As imagens mostram claramente a nanopartícula posicionada na ponta do nanofio comprovando o método de VLS, em que o nanofio cresce com a nanopartícula em sua ponta.

4 – DISCUSSÕES

Foi observado inúmeras dificuldades apresentadas no crescimento dos nanofios, em que, na maioria das vezes, as nanopartículas não crescem de forma esperada e coalescem com as nanopartículas da vizinhança (Figuras 3.1 a 3.15).

Os resultados mostram inúmeras formas e tamanhos dos nanofios (Figuras 3.18 e 3.19) e observa-se o crescimento lateral dos nanofios, percebido pelo aumento da largura dos nanofios à medida que se afasta da nanopartícula.

Nas análises EDS foi necessário diminuir a magnificação das imagens para que o corretor de movimento (“drift”) pudesse realizar a correlação entre a imagem durante a análise, porque o acúmulo de carbono sobre o local do feixe causava grandes erros no programa. O estudo de máquina realizado durante este projeto foi de grande importância para o entendimento das dificuldades na realização das imagens e para a elaboração de futuras soluções.

O acúmulo de carbono sobre os nanofios ocorreu pela existência de pequenas impurezas presentes no microscópio. Para a solução deste problema, foi sugerido a instalação de um plasma cleaner que diminuiu significativamente a presença de contaminantes nos trabalhos realizados posteriormente.

No gráfico da Figura 3.21 identificamos os picos de interesse, porém o pico do ouro utilizado não foi o apresentado neste gráfico, por causa da sua superposição com o pico de molibdênio. O pico do ouro utilizado está localizado a 9,8 keV, pois este está isolado de qualquer pico parasita.

Os gráficos de EDS mostraram que o nanofio apresenta uma estrutura homogênea em todo o seu comprimento com um pouco de arsênio distribuído por toda a sua estrutura, decorrente da deposição do gases portadores diretamente sobre o nanofio. Foi observado que a camada de InAsP formou-se, porém, não foi detectada nas Figuras 3.25, 3.28 e 3.30, porque as análises de EDS não foram longas o suficiente para chegar na camada de InAsP. Porém, na análise mostrada na Figura 3.3 foi possível observar a cada de InAsP de forma clara.

As análises perpendiculares também apresentaram uma estrutura homogênea ao longo do nanofio com a presença de índio, fósforo e arsênio.

O único local em que ocorreram variações bruscas de intensidades foi na interface nanopartícula/nanofio, onde foi observado um aumento rápido da intensidade de índio logo depois de uma pequena queda após a nanopartícula, mostrando que o

índio não foi expulso da nanopartícula quando esta resfriou, causando esta pequena deficiência de índio nas proximidades da nanopartícula. No gráfico da Figura 3.25 observa-se um rápido aumento da intensidade de arsênio, mostrando que existe uma quantidade deste elemento remanescente na nanopartícula e que este é expulso no processo de resfriamento. Esse resultado está em concordância com o trabalho publicado por Luiz T. et al (11) (12). Vale notar que isso não foi observado em todas as análises, possivelmente pela resolução espacial, estatística e/ou efeitos geométricos.

Nos demais gráficos (Figuras 3.26, 3.27, 3.31 e 3.33), ocorreu um aumento gradual da intensidade de In, P e As causados pelo aumento gradual da espessura do nanofio.

5 – CONCLUSÃO

Neste trabalho, observamos a grande eficácia de utilizarmos um microscópio eletrônico de varredura em modo transmissão, devido aos menores danos causados ao nanofio comparado com o microscópio de varredura, que em alguns casos, danifica o nanofio.

A menor ocorrência de danos permite um estudo mais prolongado em cada nanofio, possibilitando uma aquisição de espectros EDS de melhor qualidade.

O estudo destes nanofios comprovou a eficiência do método VLS e algumas características dos materiais utilizados, como a expulsão do arsênio restante na nanopartícula de ouro.

Com este trabalho foi possível aprender sobre a sistemática de pesquisa em nanofios e sua caracterização por microscopia eletrônica. O projeto permitiu um melhor entendimento das dificuldades na preparação das amostras. Foram determinadas boas condições para análises EDS, visto que a contaminação e o número reduzido de contagens, decorrente da reduzida quantidade de matéria presente em cada nanofio, foi um grande desafio no projeto.

REFERÊNCIAS

1. Wolford, D. J.; Bernholc, J. e Haller, E. E. **Impurities, defects and diffusion in semiconductors**. Primeira edição, Londres : Materials Research Society, 1990.
2. Wagner, R. S.; e Ellis, W. ,**Vapor-Liquid-Solid Mechanism of single crystal growth**. 1964, Phys. Lett, p. 89.
3. Willardson, R. K.; e Beer, A. C. **Semiconductor and semimetals. Physics of III-V compounds**. Londres : Academic Press, 1968, Vol. Vol 4.
4. Tizei, L. H. G.; Bettini, J.; Carvalho, M. M. G.; e Ugarte, D. **Heterostructure interface roughness characterizatio by chemical mapping: Application to InGaP/GaAs quantum wells**. J. App. Phys. 2008. 104, 074311.
5. Foord, J, S.; Davies, G. J. e Tsang, W. T. **Chemical beam epitaxy and related techniques**. s.l. : wiley, 1997.
6. Nebol'sin, V. A.; and Shchetinin, A. A.; **Role of Surface Energy in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon**. Inorganic Materials. 2003, Vol. 39, 9.
7. Williams, D. B.; carter, C. B.; **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. s.l. : Plenum Press, 1997.
8. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; e Machado, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. edição do Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS. Porto Alegre : ediPUCRS, 2007.
9. Reimer, L. **Transmission electron microscopy, Physics of image formation and microanalysis**. Segunda edição. Berlin : Springer-Verlag, 1989.
10. Kisiellowski, C.; Schawander, P.; Baumann, F. H.; Seibt, M.; Kim, Y. e Ourmazd, A. **An approach to quantitative high-resolution transmission electron microscopy of crystalline materials**. s.l. : Ultramicroscopy, 1995. 74,131.
11. Tizei, L. H. G.; Chlaramonte, T.; Ugarte, D. and Cotta, M. A. **III-V semiconductor nanowire growth: does arsenic diffuse through the metal nanoparticles catalyst?** 2009, Vol. 20, p. 275604.
12. Tizei, L. H. G. **Homogeneidade química, interfaces e defeitos estruturais em nanofios de semicondutores III-V**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP : s.n., 2011. Tese de Doutorado.