

**Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco
por deposição química na fase vapor**

Leonardo Cristiano Campos

Orientador: Prof. Rodrigo Gribel Lacerda

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de MESTRE EM FÍSICA

Março de 2006

Este trabalho é dedicado à minha mãe Isa Maria da Silva por sua coragem, luta, disciplina e dedicação à família. Minha mãe superou todos os problemas que a vida lhe ofereceu dedicando-se inteiramente aos seus filhos, acreditando sempre em nós e dando mais do que podia para que conseguíssemos trilhar nossos caminhos. Dedico também esta dissertação ao meu irmão Helbert Julio Campos e a minha namorada Cinthia Flavia Alves Moura por terem me dado todo o apoio e sustentação que precisei ao longo desses anos.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à Cinthia Flavia, minha namorada, pelo seu amor puro e Sincero.

Ao prof. José F. Sampaio pela sua amizade e por ter me orientado durante a graduação e proporcionando a mim, a oportunidade de aprender a maioria das técnicas experimentais que usei neste trabalho. Admiro não apenas seu conhecimento, mas também seu carisma e sua dignidade.

Ao prof. Rodrigo Gribel, meu orientador, por ter me dado todo apoio que precisei e por confiar no meu trabalho. Ao cobrar e acreditar no potencial dos seus alunos, você não só nos motiva, mas também ganha nossa admiração e amizade. Muito obrigado!!!

Aos professores Luiz Orlando Ladeira, André Ferlauto, Rogério M. Paniago pela grande ajuda e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao super técnico e amigo Sérgio por ser o maior responsável pelo bom funcionamento de todas as experiências do Laboratório de Nanociência. Espero que Deus lhe pague todas as cervejas que te devo!!!

Ao meu amigo Fabrício Vivas por ter me incentivado e acreditado mais em mim do que eu mesmo! Nós não nascemos irmãos, mas eu e toda a minha família nos orgulharíamos se você o fosse!

Aos meus amigos Augusto Quadros, Frederico Alves Lima, Marcelo Hilário e Paulo Antônio que foram colocados em ordem alfabética porque não posso colocá-los no mesmo lugar do papel. Essas pessoas, além de serem para sempre grandes amigos, foram muito importantes em toda minha vida acadêmica e na minha formação científica. Em destaque o Paulo Antônio e o Marcelo Hilário foram meus principais companheiros de estudo, apoiando-me e encorajando-me a seguir em frente. Grande parte do conhecimento que adquirimos foram fruto de nossa belas e produtivas discussões de estudo!

Aos meus amigos e irmãos Flaviano Andrade, Clívia da Consolação, Daniel Miranda(Fofão) e Daniele, Bruno Henrique, Raoni Rezende, Renata Maria, Silvio e Dna Elza por serem os melhores amigos que uma pessoa pode ter!

À minha madrinha Sônia, meu Tio Hélio, ao André, Tatiane, Hudson, Sócrates, Geraldinho, meu tio Carlinhos, meus tios Nico e Mariquita, por serem além, de grandes amigos as pessoas que mais posso confiar nessa vida.

Ao Leo e a Yolanda, por além de serem um exemplo de vida e amor me darem o prazer de ser seus amigos!

Ao Lúcio e a Terezinha, por serem os melhores sogros que eu poderia conseguir. Para mim eles são um exemplo de família e luta!

Ao Daniel Elias por me ensinar a utilizar todos os equipamentos de manipulação de amostras na sala limpa, à Indira por ter me ensinado microscopia e a Elisângela pelos apoios em trabalhos.

Ao Wilian e ao amigo Matteo Tozzener por terem me ajudado neste trabalho, auxiliando-me a realizar medidas e sendo ótimos companheiros de trabalho.

Ao grupo de trabalho e amigos do laboratório de nanomateriais

Ao meu pai que me deu uma ótima educação básica e que depois de tantos anos reapareceu em minha vida.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – Sistemas nanoestruturados – Óxido de Zinco	2
A – Nanotecnologia.....	3
B – Sistemas unidimensionais.....	5
C – Óxido de Zinco – Propriedades Físicas.....	8
Referências.....	11
CAPÍTULO 2 – Técnicas experimentais	12
A – Microscopia Eletrônica de varredura.....	13
A.1 – Interação do feixe eletrônico com o material.....	13
A.2 – Funcionamento do microscópio de varredura(SEM).....	15
B – Microscopia Eletrônica de transmissão.....	19
C – Espalhamentos de raios-x	22
C.1 – Fontes de raios-x.....	23
C.1.1 – Tubos de raios-x.....	23
C.1.2 – Radiação Síncrotron.....	25
C.2 – Espalhamentos de raios-x e a lei de Bragg.....	27
C.3 – Espalhamento em materiais monocristalinos.....	29
C.4 – Espalhamento em materiais policristalinos (espectro de pó)...	30
Referências.....	32
CAPÍTULO 3 – Crescimento de nanoestruturas	33
A – Modelo de deslocamentos.....	34
B – Modelo (VLS)vapor-líquido-sólido.....	35
C – Estado da arte em crescimentos de nanofios.....	39
Referências.....	46
CAPÍTULO 4 – Crescimento de nanofios de ZnO por CVD	47
A – Montagem experimental.....	48

B – Resultados	51
B.1 – Resultado sem uso de catalisadores.....	54
B.2 – Resultado com uso de catalisadores.....	54
B.3 – Resultados em amostras parcialmente cobertas por catalisadores.....	57
B.4 – Resultados em amostras de crescimentos realizados através de uma pepita de ouro.....	59
B.5 – Estudo dos nanofios por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	61
C – Discussão.....	66
C.1 – Regime do transporte de zinco na fase vapor.....	67
C.2 – Natureza das partículas catalisadoras.....	69
C.3 – Modelo de crescimento.....	71
Referências.....	75
CAPÍTULO 5 – Estudo sobre crescimento alinhado de nanofios de ZnO sobre substratos de safira.....	76
A – Resultados em substratos de Safira.....	77
Referências.....	88
CAPÍTULO 6 – Conclusão.....	89
Apêndice 1 – Relação entre o tamanho nanométrico das nanopartículas catalisadoras suas temperaturas de fusão.....	90
A – Teoria.....	90
B – Simulações.....	92
Referências.....	94
Anexo1 – Tabelas de distâncias interplanares e ângulos de espalhamento..	95
Anexo2 – Gráfico da pressão de vapor do ouro por temperatura.....	106

ABSTRACT

This work involves the study of the growth mechanisms of zinc oxide (ZnO) nanowires by thermal chemical vapour deposition. A new growth model is proposed for this material at low temperatures. We suggest that a vapour-solid mechanism, in opposite to the well known vapour-liquid solid mechanism, is responsible for the nanowire growth. This model can also be extended for other nanowires systems prepared in similar thermodynamic conditions. In addition, a new method to growth ZnO nanowires was also developed based on this model. In parallel, a study of the growth conditions between ZnO nanowires and the sapphire substrate $\langle 110 \rangle$ were also performed. It was determined directly for the first time that there is an epitaxy growth condition between the nanowires and the sapphire substrate. This epitaxy is the main responsible for the vertically alignment and the facial orientation of the nanowires on the sapphire substrate.

INTRODUÇÃO

A compreensão dos fenômenos físicos e químicos relacionados com o crescimento de nanoestruturas é de suma importância para o desenvolvimento da nanoeletrônica, da nano-optoeletrônica e de todas as áreas interessadas no uso de elementos nanoestruturados. Para que haja reprodutibilidade morfológica e de propriedades físicas de nanoestruturas é necessário o conhecimento detalhado das condições termodinâmicas relevantes à produção, bem como compreensão da dinâmica envolvida no crescimento. Essas informações são adquiridas através do controle experimental das variáveis como fluxo, temperatura e pressão envolvidas durante a síntese. Até o presente momento o crescimento de nanofios de ZnO em altas temperaturas tem sido bem descrito pelo modelo VLS (Vapor-líquido-sólido) e este modelo descreve crescimentos de nanoestruturas em que os elementos químicos passam pelas três fases da matéria descritas acima (Cap III-B). No entanto trabalhos recentes vêm apresentando crescimentos dessas estruturas em baixas temperaturas, tais que a validade do VLS é discutível.

Este trabalho mostrará, pela primeira vez através de uma medida direta, que os fios de ZnO são alinhados verticalmente e apresentam faces laterais emparelhadas devido a uma epitaxia entre o ZnO e os planos cristalográficos da safira [110], o que não pode ser conseguido caso o crescimento ocorra sobre substratos de SiO₂. Além disso mostrará, também de forma original, que em condições de pressão atmosférica e em baixas temperaturas, o crescimento não pode ser explicado pelo modelo VLS, e sim por uma dinâmica vapor-sólido (VS) onde o catalisador (ouro) forma uma liga sólida com o Zinco (Au-Zn), a partir da qual crescem os nanofios. Em algumas faces desta liga são formados centros de nucleação heterogênea, para os quais o zinco difunde na fase vapor, se solidifica e oxida e conseqüentemente ocorre o crescimento de nanofios de ZnO. Será mostrado que os fios crescem preferencialmente na direção ZnO [0001] e em possível epitaxia com a partícula sólida que os catalisa.

CAPÍTULO 1

Sistemas nanoestruturados – Óxido de Zinco

Esse capítulo fornece uma introdução sobre os conceitos básicos e definições de o que é nanotecnologia e por que há interesse no estudo desta área. Aqui também serão apresentadas as principais características de nanofios em geral e as propriedades físicas mais importantes de materiais do óxido de zinco(ZnO).

A – Nanotecnologia

A nanotecnologia é a área da ciência que se destina a desenvolver produtos e ferramentas tecnológicas usando dispositivos de tamanhos nanométricos. Um nanômetro é a distância equivalente ao espaço que separa dois pontos de um metro, dividida por 1bilhão. Isso equivale a uma distância aproximadamente 10^5 vezes menor do que o diâmetro de um fio de cabelo. Quando materiais são reduzidos a dimensões nanométricas, eles tendem a apresentar propriedades químicas e físicas inteiramente novas e interessantes. A perspectiva de se explorar estas propriedades tem levado universidades, governos e empresas no mundo inteiro a investir intensamente em pesquisas nas chamadas áreas de nanociência e nanotecnologia. Estas áreas são umas das mais dinâmicas da atualidade, com a descoberta constante de novos materiais, e a rápida evolução de idéias e aplicações. Dessa forma, a habilidade em se produzir materiais em dimensões cada vez menores torna-se cada vez mais fundamental para a ciência moderna e o desenvolvimento tecnológico.

Em meados de 1965, Gordon Moore um dos fundadores da Intel, propôs a Lei de Moore que previa que a capacidade de um chip de computador dobraria a cada 1202 anos. Essa lei vem se confirmando até o dia de hoje[1]. Porém, para se aumentar a capacidade dos chips, é necessário aumentar a velocidade e, de forma exponencial, o número de componentes que o compõem, como está ilustrado na Figura 1.1. Entretanto, para que isso ocorra é preciso reduzir os tamanhos dos componentes, de forma a capacitar o avanço tecnológico previsto por Moore. Atualmente a Intel produz comercialmente transistores de até 90nm, mas a redução desse número é inevitável.

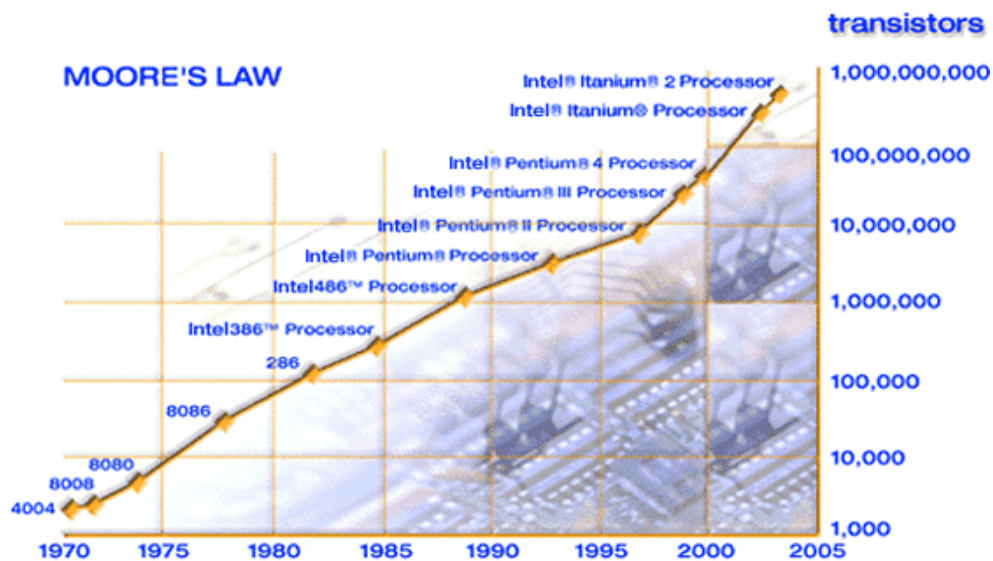


Figura 1. 1 Aumento exponencial do número de transistores de um chip ao longo do tempo. [1]

Além da área de microeletrônica, a nanotecnologia também possui um grande potencial nas áreas de biologia e medicina. Atualmente, materiais nanométricos vêm sendo testados como novos biocompósitos para engenharia de tecidos, suporte para crescimento celular, carreadores de drogas para o meio intercelular, e no tratamento de câncer [2]. Neste último, a radioterapia seria localizada nas células cancerígenas, eliminando o sofrimento das pessoas e aumentaria em ordens de grandezas a eficiência desses tratamentos.

À medida que os materiais vão reduzindo de tamanho, maior passa a ser a razão entre a quantidade de átomos componentes da superfície e de seus interiores. Isso implica que quanto mais fino é o material, maior é a fração de seus átomos pertencentes à sua superfície em relação aos constituintes de seu interior. Por essa razão, eles são extremamente mais eficientes quando empregados como catalisadores de reações químicas do que materiais maiores. Isto os torna potencialmente e economicamente viáveis para serem empregados, como por exemplo, na produção de combustíveis bio-compatíveis como H_2 , a partir da quebra de moléculas de água. Graças a essa mesma propriedade, a corrente elétrica flui, em parte significativa, pela superfície dos nanofios mantendo assim a

condutividade elétrica sensivelmente à adsorção superficial de átomos. Isso torna esses materiais excelentes sensores de gases em temperaturas próxima à ambiente[3].

Pelo fato dos nanomateriais possuírem as características acima, é esperado que estes materiais causem um grande impacto em nosso cotidiano nas próximas gerações. A nanociência proporcionaria equipamentos eletrônicos mais econômicos e menores. Através da nanotecnologia, vislumbra-se que a energia solar possa ser mais bem aproveitada como fonte de energia ou para a produção de combustíveis como o H₂ por hidrólise da água. Certamente essa pode ter grande impacto na vida das pessoas e pode ajudar o homem a criar formas de se desenvolver tecnologicamente em maior harmonia com o meio ambiente e a vida natural.

B – Sistemas unidimensionais

Os nanofios são considerados elementos unidimensionais. Mas quais são as razões para classificá-lo como tal? Quais propriedades ele possui que o difere de materiais com dimensões maiores?

Há algum tempo as teorias sobre elementos 3D, 2D, 1D e 0D já estão formuladas. Os materiais 3D são aqueles cujas três dimensões possuem tamanhos relativamente grandes, e que nenhum efeito de confinamento quântico significativo é percebido relativo às dimensões deste elemento. Quando o tamanho de uma das dimensões do material é reduzido até escalas nanométricas, ele passa a ser visto em duas de suas direções como infinito e para uma delas ele se apresenta, em primeira aproximação, como um poço de potencial. Para determinar que propriedades quânticas um material irá apresentar ao ter suas dimensões reduzidas basta resolver a equação de Schrödinger para o potencial adequado a cada sistema.

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) \quad (1)$$

Onde:

* Indica que estamos considerando a massa efetiva do elétron no material

$V(x,y,z)$ é um potencial que descreva o material, e determinará as características do confinamento quântico que será apresentado de acordo com a forma do material.

No caso de um filme fino, que chamamos de materiais 2D(bidimensionais), duas de suas direções possuem tamanhos relativamente grande, enquanto uma delas tem suas dimensões reduzidas. Dessa forma ao resolvermos a equação de Schrödinger verificaremos confinamentos quânticos apenas em uma de suas direções. Supondo que o material permita livre mobilidade aos elétrons ($V = 0$) e que suas extremidades funcionem como barreiras de potencial infinitas ($V = \infty$) a função de onda fica dada por:

$$\Psi(x, y, z) = \exp(ik_x x) \exp(ik_y y) u(z) \quad (2)$$

Neste caso k_x e k_y podem assumir quaisquer valores, pois as direções x e y são grandes e portanto o elétron se desloca como uma onda livre nestas direções. Já $u(z)$ será uma função periódica que será a solução da equação de Schrödinger para o potencial imposto. No caso um poço de potencial infinito[4], as energias obtidas para este caso serão:

$$\varepsilon = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3)$$

onde:

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2$$

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \text{ sendo } a \text{ a espessura do filme fino}$$

Dessa forma as energias finais formam parabolóides separadas pelas energias dos estados ligados do poço de potencial formado na direção z .

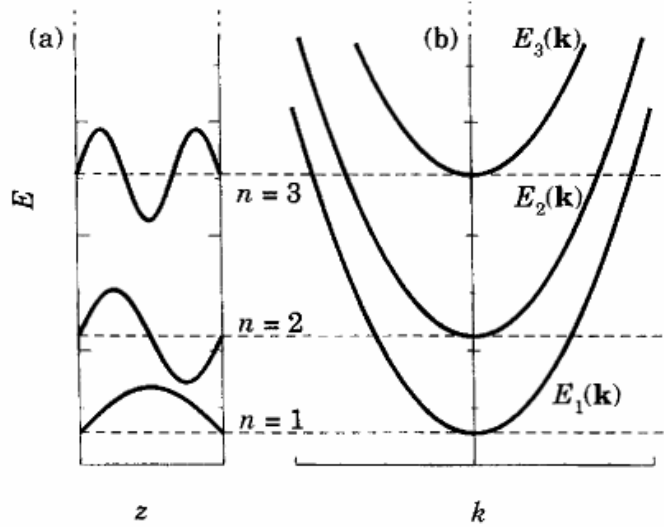


Figura 1. 2 a) níveis discretos decorrentes do confinamento quântico em uma dimensão b) Energia total incluindo energias cinéticas de cada sub-banda. [4]

Materiais unidimensionais, fios quânticos ou nanofios, são elementos que possuem duas de suas dimensões reduzidas a escalas nanométricas. Para resolver este sistema basta solucionar a equação de Schrödinger usando um potencial que permita uma direção livre para o elétron e que descreva confinamento quântico nas duas outras direções.

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \mathbf{u}_{n,m} + V(x, y) \mathbf{u}_{n,m} = \varepsilon_{n,m} \mathbf{u}_{n,m} \quad (4)$$

onde resolvendo obtém-se:

$$\Psi_{n,m,k_z}(R) = u_{n,m} \exp(ik_z z) \quad (5)$$

$$E_{n,m}(k_z) = \varepsilon_{n,m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad (6)$$

Similarmente a expressão (3) as energias $\varepsilon_{n,m}$ são as bases das bandas parabólicas que descrevem a energia $E_{n,m}$ que gera uma figura similar à Figura 1.2b.

Da mesma forma os materiais 0D são aqueles cujas 3 dimensões são reduzidas e dessa forma possuem confinamentos quânticos nas três direções. Existem trabalhos teóricos que determinam os níveis eletrônicos de pontos quânticos usando potenciais diversos para se adequar aos possíveis formatos de nanopátulas ou pontos quânticos.

Portanto, os efeitos quânticos resultantes do tamanho nanométrico abrem perspectivas tanto de estudos fundamentais (condução balística, bloqueio coulombiano, etc..) como também de criação de novos dispositivos que se aproveitem do confinamento quântico dos materiais 1-D (transporte de spin, transporte por um elétron, computador quântico, etc.).

C – Óxido de Zinco - Propriedades física

A descoberta dos nanotubos de carbono impulsionou a síntese e a caracterização de novos materiais de escala nanométrica [5]. Nos últimos anos, foram desenvolvidos novos nanofios ("nanowires") semicondutores (Si e Ge), semicondutores III-V (GaN, GaAs, etc..) e óxidos (ZnO, MgO e SiO₂). Esses materiais fornecem um vasto campo de estudo relacionando as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas com efeitos de confinamento quântico devido ao seu tamanho nanométrico. Por exemplo, nanofios semicondutores como ZnO, GaN e GaAs são muito interessantes pois possuem um "gap" direto, gerando grandes possibilidades para dispositivos ópticos e opto-eletrônicos.

Em particular, o óxido de zinco é um material muito interessante, sendo um cristal covalente de estrutura cristalina wurtzite[6](Figura 1. 3) com parâmetros de rede $a = 3,2539 \text{ \AA}$ e $c = 5,2098 \text{ \AA}$.

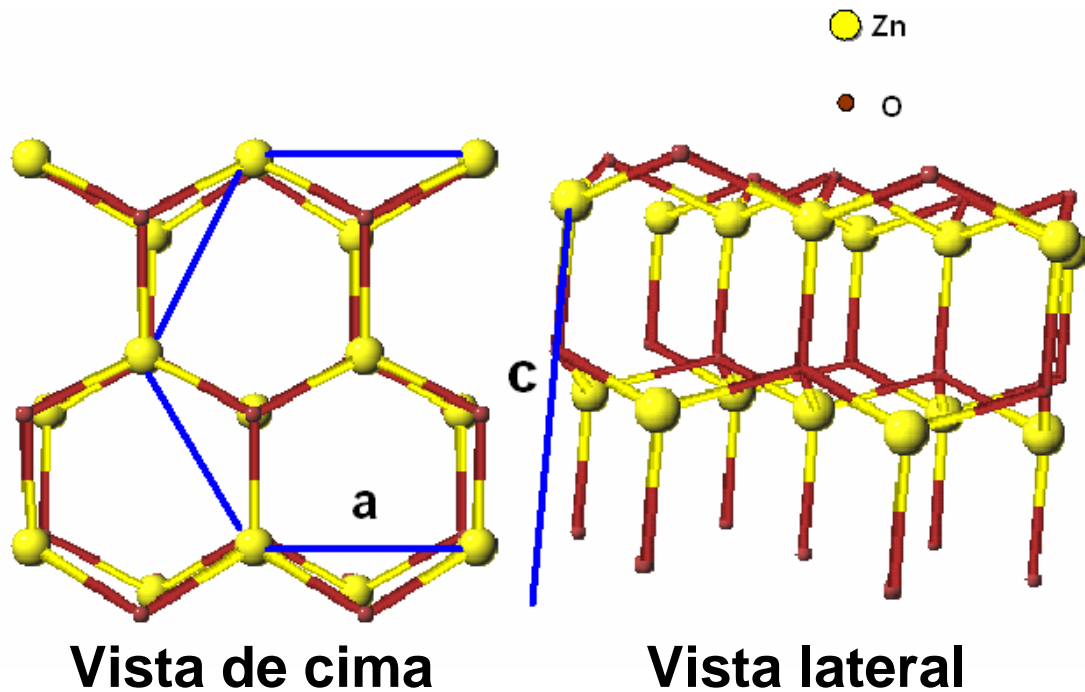


Figura 1. 3 Estrutura cristalina do ZnO(wurtzite).[7],[8]. A vista de cima mostra a formação hexagonal com parâmetro “a” medindo 3,25 angstroms. A vista lateral mostra o parâmetro “c”, ortogonal ao “a”, e que mede 5,20 angstroms.

Sua densidade é de $5,6\text{g/cm}^3$, ele possui coloração branca e se decompõem a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K [9]. O óxido de Zinco é um importante semicondutor intrínseco de “gap” direto de 3.37eV [10], alta energia de ligação excitônica (60 meV), elevada atividade óptica e luminescente. Suas propriedades elétricas são radicalmente alteradas através de dopagem[11],[12] onde o semicondutor pode passar a ser tipo p e trabalhos recentes mostram mudanças do material de semicondutor para metálico devida à interação com o hidrogênio[13].

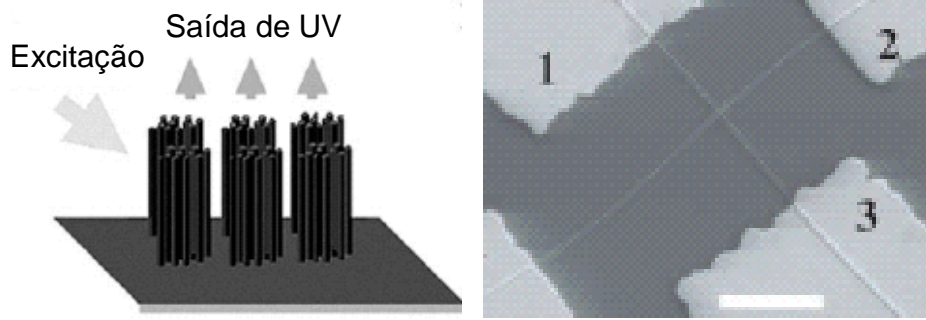


Figura 1. 4 Figura da esquerda ilustrativa de laser UV produzido por Yang[14]. A imagem da direita é de um FET(Transistor por efeito de campos) produzido por Y. Cul[15]

Por essas características o ZnO tem se tornado um dos materiais mais promissores a serem aplicados na área de nanotecnologia, possibilitando a fabricação de lasers no ultra-violeta[16](Figura1.4), diodos emissores de luz[17] e sensores[18].

Referências

- ¹ Gordon E. Moore, Electronics, April 19 (1965)
- ² Zhi Ping Xu,, Q. H. Zeng, G. Q. Lu, A. B. Yu, Chem. Eng. Science, **61**, 1027 (2006)
- ³ Yongsheng Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Appl. Surf. Science, **242**, 212 (2005)
- ⁴ Davies J.H. , The physics of low-dimensional semiconductors, An Introduction
- ⁵ C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, Prog. in Solid Stat. Chem. **31**, 5 (2003).
- ⁶ Garcia Martinez, Solid State Ionics, **63**, 442 (1993)
- ⁷ Materials Science and Technology Dividion, Naval Research Laboratory, wasshington (www.nrl.navy.mil/)
- ⁸ Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Traeger, A. Birkner, Ch. Wo, Phys. Rev. Letters, **95**, 266104 (2005)
- ⁹ Z. M. Jarzebski, Oxide semiconductors
- ¹⁰ C. Xu, D. Qin, H. Li, Y. Guo, T. Xu, Hu-Lin. Li, Mat. Letters, **58**, 3976 (2004)
- ¹¹ Huang JH, Liu CP, Thin Solid Films, **498**, 152 (2006)
- ¹² Xiu FX, Z. Yang , L.J. Mandalapu ,J.L. Liu,W. P. Beyermann , Appl. Phys Letters **88**, 052106 (2006)
- ¹³ Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Traeger, A. Birkner,Ch. Wo, Phys. Rev. Letters, **95**, 266104 (2005)
- ¹⁴ P. Yang, H. Yan, Adv. Mater, **12**, 323 (2002)
- ¹⁵ Y.Cui, Nano Letters, **3**, 149 (2003)
- ¹⁶ C. H. Bae , S.M. Park, S. C. Park, J.S. Ha, Nanotechnology, **17**, 381 (2006)
- ¹⁷ S.J. Jiao, Z. Z. Zhang , Y. M. Lu, D. Z. Shen, B. Yao, J. Y. Zhang, B. H. Li, D. X. Zhao, X. W. Fan , Z. K. Tang, Appl.. Phys. Letters, **88**, 031911 (2006)
- ¹⁸ X.H. Wang, J. Zhang, Z.Q. Zhu, Appl. Surf. Science, **252**, 2404 (2006)

CAPÍTULO 2

Técnicas Experimentais

Este capítulo descreve as principais técnicas experimentais usadas neste trabalho. A seção **A** abordará a técnica de microscopia eletrônica de varredura, que foi usada para investigar a formação de nanofios de óxido de zinco sobre o substrato de silício e para determinar suas morfologias. Na seção **B** serão descritas as principais características da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Essa técnica foi usada para estudar a estrutura cristalina e para identificar a direção preferencial de crescimento dos fios. A seção **C** comentará a respeito do espalhamento de raios x e das técnicas de difração de raios x e de difração de raios x em baixo ângulo(GID). Essas técnicas foram usadas para identificar a composição dos nanofios a partir de suas estruturas cristalinas e para verificar a epitaxia entre os nanofios de óxido de zinco (ZnO) e o substrato de safira (Al_2O_3).

A – Microscopia Eletrônica de Varredura

As nanoestruturas desenvolvidas neste trabalho possuem diâmetros que vão de 10 a 200nm. É de conhecimento geral que a luz visível possui comprimentos de onda que vão desde 780nm para o vermelho até aproximadamente 380nm para o violeta. Dado que os efeitos de difração da luz são críticos quando os objetos possuem comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz, torna-se impossível observar detalhes de nanoestruturas com uso de microscópios ópticos. Por essa razão o uso de microscópios eletrônicos é de suma importância para a detecção de nanomateriais. Os microscópios eletrônicos de varredura SEM(“Scanning Electron Microscopy”), cuja resolução depende muito de cada equipamento, são usados para verificar morfologias e identificar elementos químicos em estruturas que possuem poucos nanômetros de tamanho. Os microscópios de transmissão são usados para estudar a formação cristalina dos materiais. A eles podem ser acoplados equipamentos que possibilitem a execução de outras medidas como difração de elétrons. Em ambos os microscópios podem ser acoplados detectores capazes de permitir análises químicas dos elementos constituintes do material.

Para compreendermos o funcionamento básico desses equipamentos, vamos primeiramente, fazer um breve estudo sobre a interação dos elétrons do feixe eletrônico com a matéria.

A.1 Interação do feixe eletrônico com o material

Como veremos a seguir, o microscópio incide um feixe de elétrons com energias que vão, em geral, de 1 a 50keV. Esses elétrons interagem com o material gerando emissão de raios x, elétrons Auger, elétrons secundários e elétrons espalhados elasticamente. O SEM é um equipamento adaptado para produzir imagens de com elétrons secundários e com elétrons emitidos por espalhamento elástico. Antes de saber quais informações são obtidas de cada um

desses tipos de espalhamentos, vamos primeiramente entender o que são esses elétrons.

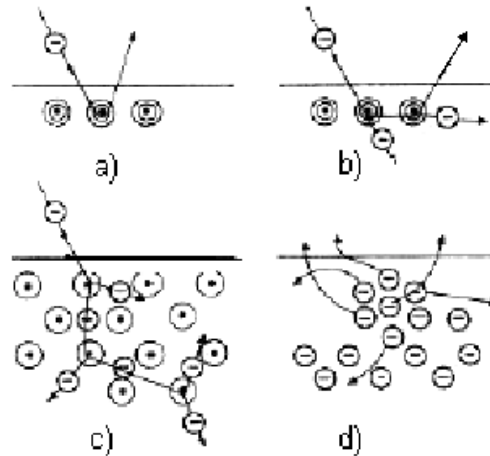


Figura 2. 1 Interação do feixe de elétrons com a matéria a) Elétrons espalhados elasticamente, b) reflexão inelástica, c) Formação de elétrons secundários, d) Emissão de elétrons secundários[1]

Os elétrons acelerados pelo canhão chegam ao alvo e interagem com o material das amostras através de vários processos. Uma parcela desses elétrons é refletida (figura 2.1a). Esses elétrons recebem o nome de elétrons espalhados elasticamente (sem perda de energia). Existem elétrons que incidem na amostra, perdem energia em poucas interações e saem do material com menos energia do que a que tinham antes da interação (figura 2.1b). Outra parte dos elétrons, penetra no material, interagindo com os átomos, e perdendo a cada interação uma quantidade de energia. A dissipação desta energia, é responsável pelo aquecimento do material (figura 2.1c). Em média esses elétrons que interagem inelasticamente com a matéria possuem energia da ordem de 3 a 8eV. Como a função trabalho dos materiais mede na faixa de 2 a 6eV, a parcela desses elétrons que se move próximo à superfície tem energia suficiente para vencer a função trabalho e sair do material com baixa energia cinética (0 a 2eV) figura 2.1d. A esses elétrons damos o nome de elétrons secundários.

A.2 Funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura funciona da seguinte forma: Primeiramente temos uma fonte de elétrons. Essa fonte consiste geralmente de um filamento de tungstênio, uma grade cilíndrica onde se aplica uma tensão negativa (catodo cilíndrico) e uma grade que fica aterrada (placa do anodo)(Figura 2.2).

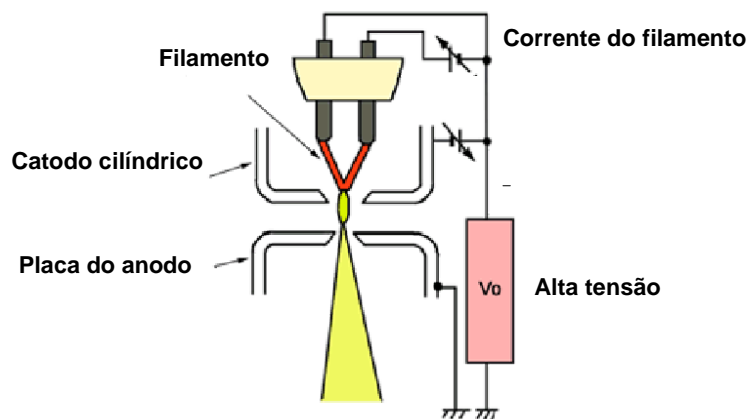


Figura 2. 2 Fonte termiônica de elétrons[2]. Os elétrons são gerados por uma fonte termiônica, são acelerados por uma diferença de potencial(V_0) entre o catodo cilíndrico e a placa do anodo.

Uma fonte de alta tensão mantém o filamento e o catodo cilíndrico a uma tensão de 1 a 50keV menor do que a placa do anodo, que fica aterrada. Uma corrente elétrica passa pelo filamento, que geralmente é de tungstênio, aquecendo-o até temperaturas tais que a energia térmica dos elétrons excede a função trabalho do material, dessa forma liberando elétrons por emissão termiônica. O catodo cilíndrico fica a um potencial pouco menor do que o do filamento e possui uma abertura. Essa abertura é responsável por colimar o feixe de elétrons. Uma diferença de potencia entre o catodo e o filamento é imposta para controlar a quantidade de elétrons que passará pela abertura. Em seguida temos a placa do anodo com outra abertura. Os elétrons que saem do catodo são acelerados pela diferença de potencial entre catodo-anodo e uma parte deles passa pela abertura do anodo indo para as lentes.

As primeiras lentes que o feixe encontra são em geral um conjunto de três lentes condensadoras. Essas lentes têm como objetivo diminuir ao máximo a largura do feixe o que é diretamente determinante na resolução do microscópio. Quanto maior o diâmetro do feixe, menor a resolução. Essas lentes podem ser eletrostáticas ou eletromagnéticas, mas em geral as lentes eletromagnéticas são mais usadas por gerarem menos aberrações. No entanto, elas são muito piores do que as lentes de vidro são para a luz, se compararmos o controle e quantidade de distorções que elas produzem.

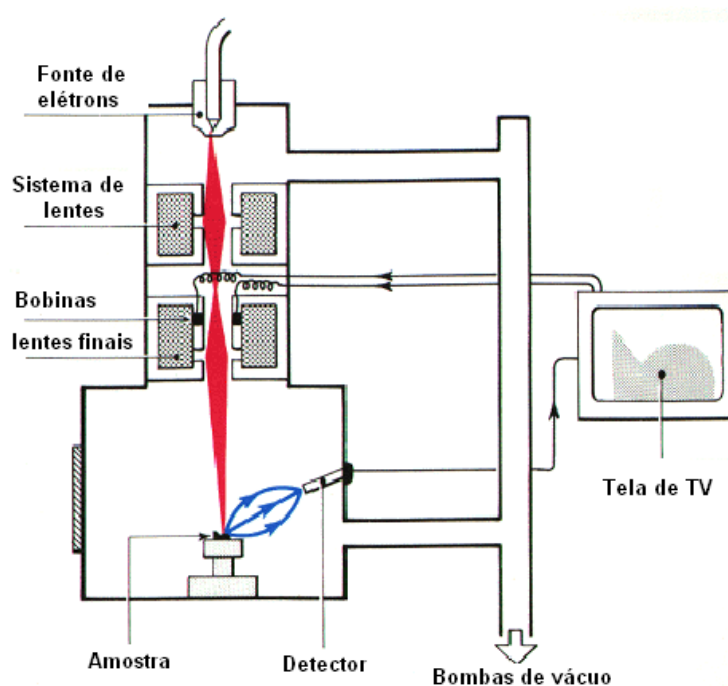


Figura 2. 3 Diagrama esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura[3].

Em seguida temos um conjunto de bobinas(Figura 2. 3) que tem a função de gerar campos magnéticos perpendiculares ao feixe de elétrons e dessa forma proporcionar o movimento do feixe nas direções x e y sobre a amostra. Após essas bobinas o feixe passa pela lente objetiva. Ela tem como objetivo, focar o feixe sobre a amostra, e sua corrente pode ser variada pelo usuário. O diâmetro das objetivas pode ser alterado pelo usuário variando de 50 a 300 μm e tem em

geralmente três influências sobre a imagem. Primeiro, há um tamanho ótimo de abertura que proporciona o mínimo de aberrações possível. Segundo, o tamanho da abertura determina a corrente máxima que o feixe pode ter. Terceiro, o ângulo final de convergência determina a profundidade de campo que se pode trabalhar sem alterar o foco consideravelmente. Quanto menor o ângulo α_2 (Figura 2.4) maior a profundidade de foco.

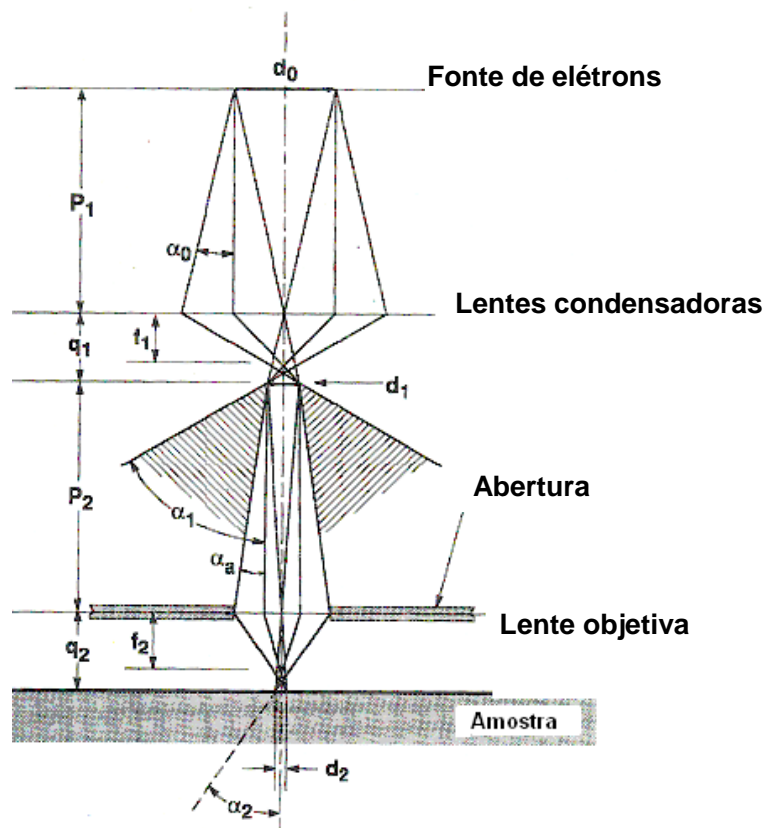


Figura 2. 4 Traço dos raios num esquema de duas lentes de SEM, uma condensadora e outra objetiva[4].

Como já foi dito anteriormente, este microscópio pode trabalhar com elétrons secundários ou com elétrons elasticamente espalhados. Os elétrons secundários são provenientes da superfície do material e por essa razão são usados para produzir imagens das superfícies do material dando detalhes das morfologias deste (Figura 2.5). A figura 2.5 mostra nanofolhas de ZnO crescidas

sobre substratos de Si(100). Como os elétrons secundários são provenientes da superfície dos elementos temos nesta imagem a percepção em três dimensões das morfologias.

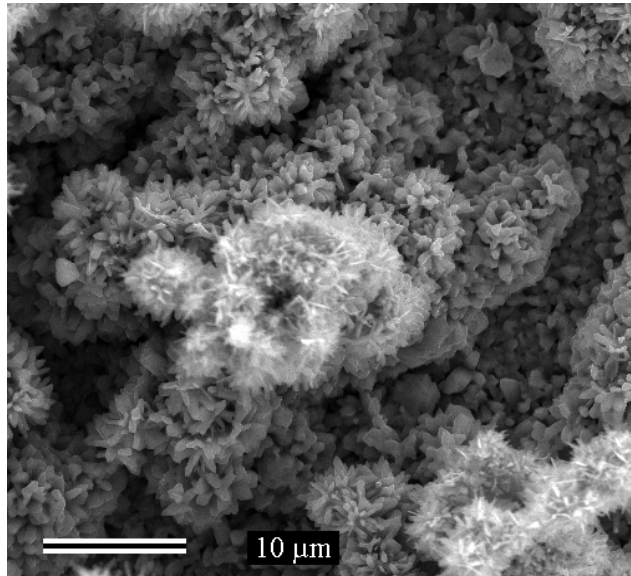


Figura 2. 5 Imagem de nanoflores de ZnO feita por elétrons secundários no Dep. De Física da UFMG.

Por outro lado, os elétrons elasticamente espalhados são produzidos a partir de espalhamentos elásticos com o material. A probabilidade dos elétrons serem espalhados elasticamente pelo material é dependente do número atômico dos componentes. Quanto maior o número atômico, maior o espalhamento. Por essa razão as imagens desses elétrons dão informações qualitativas sobre a composição do material(Figura 2.6). A figura 2.6 é uma imagem de uma amostra de rocha composta principalmente por Ca, Al, Si, Fe e O₂. Como a intensidade dos elétrons espalhados elasticamente depende do elemento químico presente no material, através do contraste desta figura pode-se fazer uma análise química qualitativa da composição de cada parte da rocha.

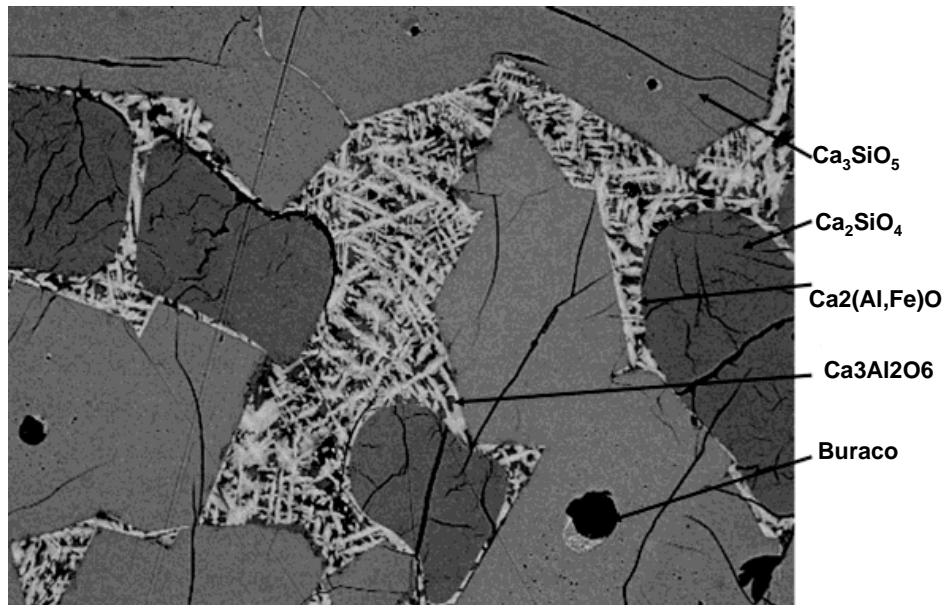


Figura 2. 6 Imagem de espalhamento elástico de elétrons. O contraste de cada região é proporcional os número atômico dos elementos que a formam, dessa forma pode-se estimar a composição de cada região da amostra[5].

B – Microscopia Eletrônica de Transmissão

O funcionamento de um microscópio de transmissão é muito parecido com o SEM. Porém, ele trabalha com imagens dos elétrons que atravessam o material. Para isso, existem algumas limitações quanto às espessuras das amostras que podem ser usadas, não podendo ser maiores que 100nm. A tensão aplicada para que os elétrons atravessem o material deve ser maior que a usada no SEM, sendo a região de uso desses microscópios em faixas acima de 100KV, onde é importante lembrar que a resolução dos obstáculos que o feixe ira atravessar está diretamente relacionada com o comprimento de onda de de Broglie.

$$\hbar k = \vec{p} \quad \text{onde:}$$

p é o momento linear do elétron

\hbar é a constante de Planck dividida por 2π

k é o vetor de onda

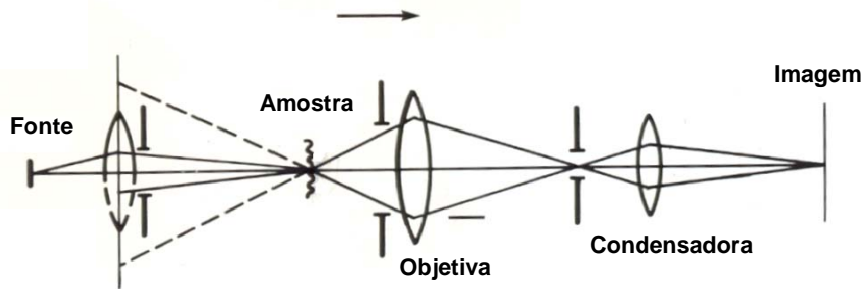


Figura 2. 7 Diagrama esquemático de um microscópio de transmissão[6]. Os elétrons acelerados são focados na amostra. Os elétrons transmitidos através desta passa por um sistema de lentes e são projetados num anteparo produzindo imagens.

A formação das imagens é realizada da seguinte maneira: O feixe de elétrons é produzido pela fonte, colimado adequadamente e focado sobre a amostra(Figura 2.7). Os elétrons interagem com a amostra e são espalhados. Esses elétrons espalhados são focados novamente por meio de lentes objetivas, passam pelas lentes projetoras(condensadoras) e produzem a imagem.

Alguns fatores são importantes para determinar a geometria das imagens produzidas. O comprimento de onda dos elétrons determina a extensão angular do espalhamento proveniente da amostra. Por outro lado as aberrações das lentes eletrônicas limitam a faixa angular espalhada que pode ser usada para a formação da imagem[6]. Quanto maior o ângulo α (figura 2.4), maiores as aberrações.

O comprimento de onda do elétron é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{p} = h(2me\Delta V)^{-\frac{1}{2}}$$

onde:

p é o momento linear

h é a constante de Planck

m a massa do elétron

eΔV a energia de aceleração do elétron

λ é o comprimento de onda

Para 100keV o comprimento de onda dos elétrons é de $0,037\text{Å}$. Os ângulos de espalhamento dependem dos tamanhos dos materiais espalhadores. Como a matéria é constituída de átomos com átomos separados por distâncias da ordem de 1 a 2Å e os ângulos de espalhamento médios são da ordem de λ/d , assim, o ângulo de espalhamento é da ordem de $\alpha=2 \times 10^{-2}\text{rad}$ ou $\alpha=1^\circ$. Este ângulo poderia ser menor por um fator 3 se as tensões de aceleração fossem da ordem de 1MeV [6].

Não há como corrigir as aberrações geradas pelas lentes eletrônicas. Os efeitos das aberrações aumentam rapidamente com a abertura angular do espalhamento (α), e na prática a abertura angular não pode ser aumentada até ordens de 10^{-2}rad sem que haja sérios prejuízos à resolução.

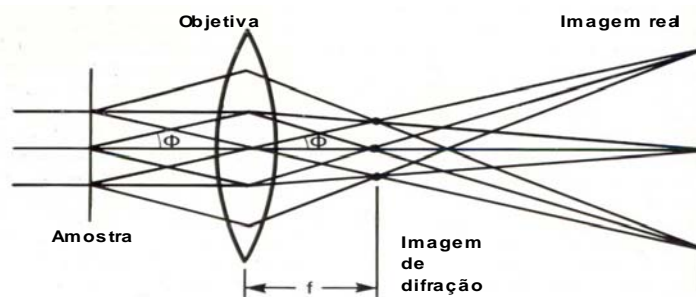


Figura 2. 8 Sistema de formação de imagens[6]. Os elétrons transmitidos através da amostra são focados pela lente objetiva. No foco desta lente temos a formação da imagem de difração dos eletros. Em seguida, no próximo cruzamento de feixes há a formação da imagem real do objeto.

Outro aspecto interessante na formação de imagens por TEM, é que o usuário pode escolher a imagem real do material, ou pode obter a imagem de difração dos planos cristalinos dele(Figura 2. 8). Após serem espalhados pela amostra, a lente objetiva foca o feixe eletrônico. No plano focal da lente objetiva temos uma região conhecida como "back focal plane", onde será formada uma imagem de espalhamento do feixe, que corresponde à transformada de Fourier da estrutura atômica do material (Figura 2.8 "imagem de difração"). E no próximo

cruzamento ótico do feixe eletrônico terá a formação da imagem real da estrutura cristalina do material (Figura 2.8 “imagem real”). Por exemplo:

A Figura 2.9 a) mostra a difração do feixe eletrônico correspondente à imagem 1 do desenho acima(figura 2.8), e a Figura 2.9 b) mostra a imagem real da mesma estrutura, correspondendo à imagem formada no ponto da imagem 2(figura 2.8).

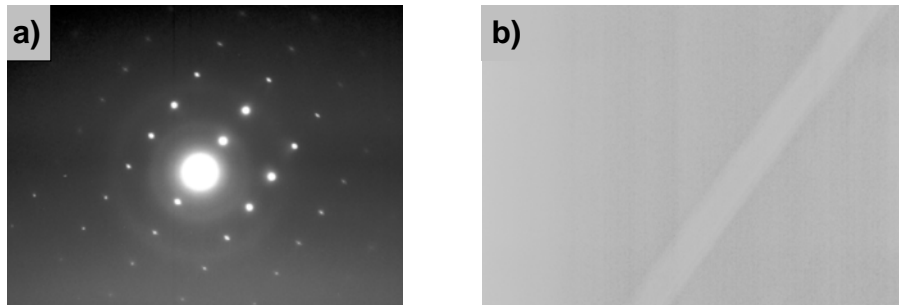


Figura 2. 9 a) Imagem de um nanofio de ZnO obtida no foco da objetiva correspondente a imagem de difração de elétrons. b) Imagem real do nanofio de óxido de zinco.

C – Espalhamento de raios x

O espalhamento de raios x é de suma importância no estudo de materiais cristalinos. Essa técnica permite a caracterização de materiais através da periodicidade do arranjo atômico que compõe a estrutura cristalina deste, e permite que se conheça as distâncias inter-planares correspondentes aos planos cristalinos do material.

A técnica consiste em incidir sobre uma estrutura cristalina um feixe de raios x, que tem comprimento de onda menor que o espaçamento interplanar, o mais monocromático possível e contar a intensidade dos raios x espalhados. Vamos primeiramente entender como funcionam as fontes de raios x.

C.1 Fontes de raios x

Existem basicamente dois tipos de fontes de raios x usadas para experimentos científicos, o tubo de raios x e a radiação síncrotron. Veremos a seguir os detalhes das duas formas de geração.

C.1.1 Tubos de raios x

O método mais utilizado para produzir raios x é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Ao colidir com o alvo os elétrons acelerados excitam elétrons do material gerando uma banda larga de radiação contínua (radiação branca). Existe um comprimento de onda mínimo (λ_{\min}) que corresponde a um máximo de potencial de aceleração (V) dos elétrons incidentes, ou seja, o elétron cede toda a sua energia cinética, devido à aceleração do potencial V , assim fótons com comprimento de onda menores não podem ser gerados.

No espectro também aparecem algumas linhas estreitas sobrepostas com o espectro contínuo. Essas linhas (comprimento de onda característico) diferem de alvo para alvo e são baseadas na interação entre os elétrons do átomo alvo. Um elétron de camadas de energia inferiores do átomo alvo pode ser removida da sua posição atômica e deixar o átomo ionizado. Quando um elétron de uma camada superior é transferido para a vacância no nível inferior, ocorre o efeito de produção de fótons.

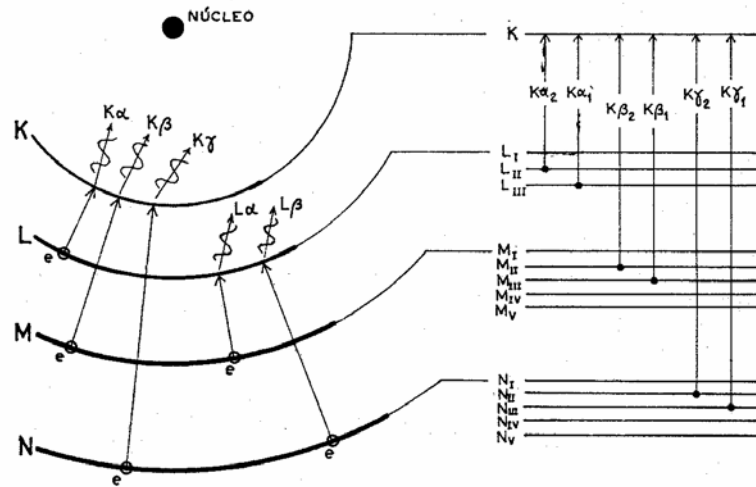


Figura 2. 10 Esquema ilustrativo das transições eletrônicas mais prováveis nos átomos dos alvos.

Como foi dito anteriormente, a energia do fóton emitido equivale a diferença de energia entre as duas camadas. Para a radiação $k\alpha_1$, teríamos $E_{\text{fóton}} = \varphi_K - \varphi_{L_{III}}$. Com essa energia, podemos então obter o comprimento de onda através da equação $\lambda = \frac{hc}{E_{\text{fóton}}}$. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. As intensidades das radiações características dependem da probabilidade das transições. Em geral a mais provável é o $k\alpha_1$ e depois a $k\beta_1$, como ilustrado na Figura 2. 11.

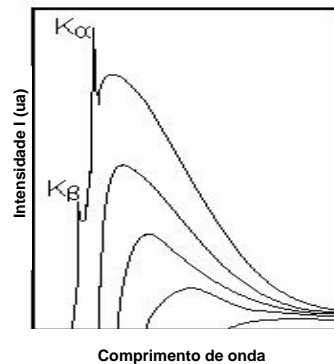


Figura 2. 11 Ilustração das intensidades das radiações características. A linha mais intensa é a do $k\alpha_1$ e em seguida tem-se a $k\beta_1$.

C.1.2 Radiação Síncrotron

A radiação síncrotron é produzida a partir da aceleração de um feixe de elétrons de alta energia numa estação de ultra-alto vácuo. Como ilustrado na Figura 2.12, os elétrons são produzidos num canhão de elétrons e inseridos num acelerador linear. Este acelerador impõe uma alta voltagem que acelera os elétrons até velocidades próximas à velocidade da luz. Seguidamente os elétrons passam por um anel auxiliar e são injetados no anel de armazenamento. Na verdade o que chamamos de anel de armazenamento consiste numa figura geométrica com tantas faces quanto são as estações de pesquisa nele acopladas. Em cada extremidade das faces do anel o elétron entra numa região contendo um campo magnético adequado que faz com que o elétron faça uma curva e seja inserido na próxima face do anel. Em consequência da aceleração que os elétrons são sujeitos para fazer a curva, uma radiação eletromagnética é emitida, coletada e levada até a estação de pesquisa acoplada naquele ponto. Na entrada da estação de pesquisa existem os monocromadores do feixe que, para raios x, constitui de um par de monocristais de silício ultra-puros. Usando a lei de Bragg seleciona-se as inclinações adequadas dos cristais de forma a permitir a passagem de um dado comprimento de onda, que pode ser alterado facilmente pelo pesquisador da linha.

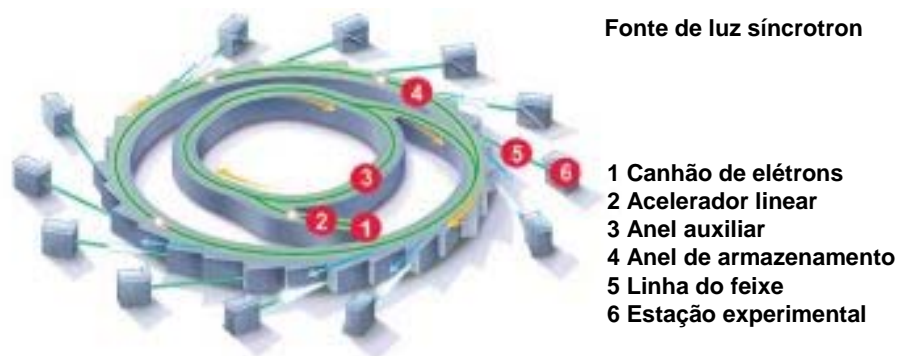


Figura 2. 12 Fonte de luz síncrotron[7].

A radiação emitida possui um espectro suave e contínuo, que vai desde o infra-vermelho até a região dos raios x(Figura 2.13), formando um feixe linearmente polarizado, estrutura temporal bem definida e intensidade e posição extremamente estáveis. Para a região dos raios x (0.5 a 2.0) Å, a intensidade do feixe chega a ser até 10^8 vezes maior que as fontes convencionais de laboratórios. Isso permite a realização de experimentos com maiores resoluções e em tempo menor que em laboratórios convencionais.

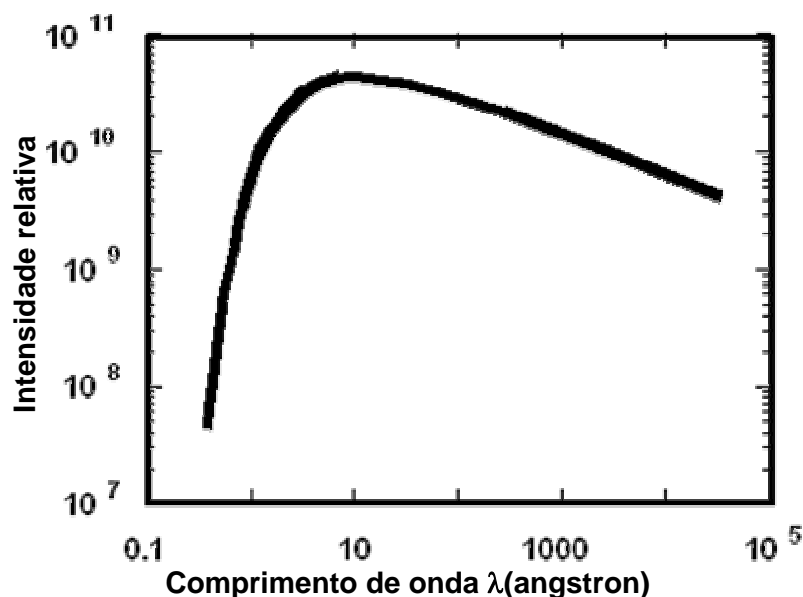


Figura 2. 13 Espectro típico da radiação Síncrotron.[8]

Todas as medidas de difração raios x que serão apresentadas neste trabalho foram realizadas no laboratório nacional de luz síncrotron(LNLS) localizado na cidade de Campinas-SP, em colaboração com o professor Rogério Magalhães Paniago.

C.2 Espalhamento de raios x e a lei de Bragg

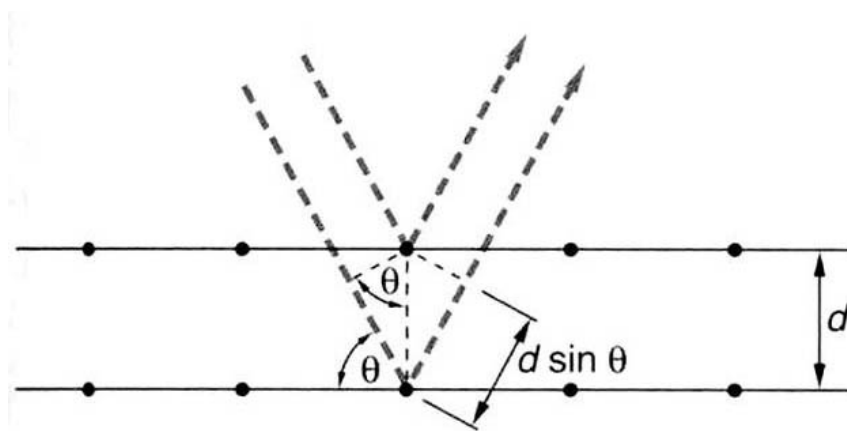


Figura 2. 14 – Ilustração da diferença de caminho do feixe de raios x incidente sobre um monocristal[9].

Ao encontrar os átomos do cristal o feixe de raios x interage elasticamente e inelasticamente com o material. Esta técnica trabalha com os raios x que irão interagir de forma elástica (sem perda de energia) com os átomos. Uma parcela do feixe incidente é refletida elasticamente pelos primeiros átomos do cristal, outra parcela pelos átomos da segunda monocamada, outros pela terceira e assim por diante, uma vez que essa radiação pode penetrar alguns micrômetros pelo material. A Figura 2.14 mostra que a diferença de caminho dos átomos difratados(espalhados) pelas sucessivas camadas do material é de $2d.\text{sen}(\theta)$. Por essa análise geométrica deduz-se a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{onde } n \text{ é inteiro.} \quad (1)$$

Essa expressão mostra que quando a diferença de caminho do feixe de raios x, para um dado θ , for correspondente a números inteiros de seu comprimento de onda, haverá interferência construtiva entre os sinais provenientes das multicamadas do material e a intensidade do feixe espalhado naquele ponto será amplificada.

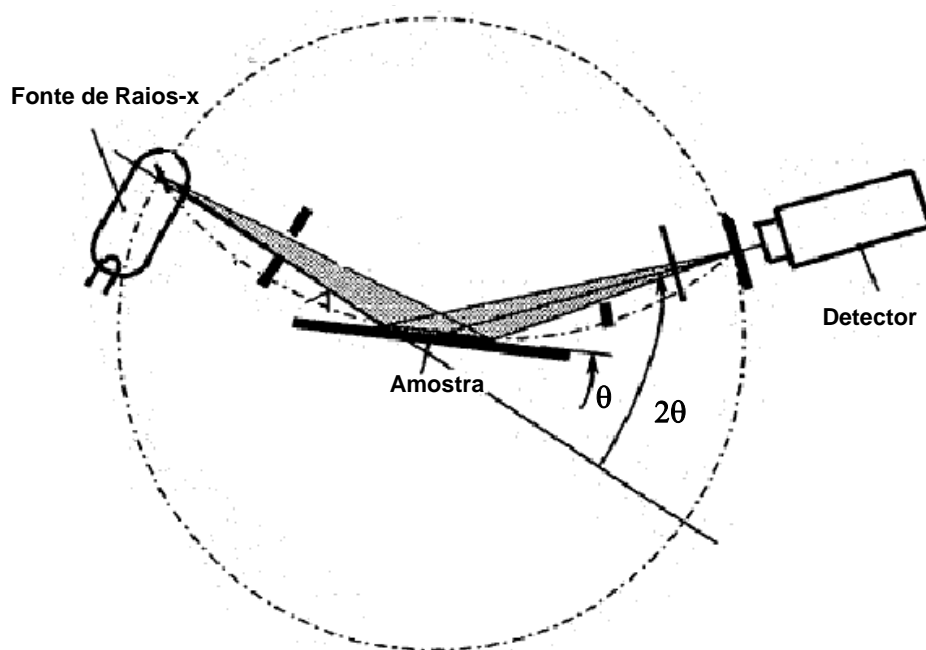


Figura 2. 15 Montagem experimental esquemática de medidas de difração de raios x[10].

Basicamente as medidas de raios x consistem em incidir sobre a amostra um feixe de raios x fazendo com a superfície um ângulo θ , e medir o sinal difratado que faz com a amostra o mesmo ângulo. Em geral, as montagens mantêm fixa a fonte de raios x e movimentam a amostra e o detector, variando o ângulo θ numa faixa desejada para o experimento. Para manter o mesmo ângulo entre o feixe incidente e a amostra, e a mesma e o detector, a amostra gira de um ângulo θ enquanto o detector gira de 2θ (Figura2.15). Dessa forma sempre que o sistema estiver em posições em que o ângulo θ atende a condição de Bragg

haverá um aumento da contagem de fótons feita no detector o que formará um pico de acumulações. Em algumas casos pode acontecer de, mesmo quando a condição de Bragg for satisfeita, não ocorrer picos de difração. Isso acontece porque a intensidade de um feixe de raios x difratado por um monocristal é proporcional ao quadrado do fator de estrutura $F(h)$ de uma célula unitária, definido por:

$$F(h) = \int_{\text{cel}} \rho(r) \exp[2\pi i(h \cdot r)] dr \quad (2)$$

onde ρ é a densidade eletrônica num ponto r

h é um vetor da rede recíproca

r é um ponto do espaço direto

Ao integrar o fator de estrutura na célula unitária, existem algumas direções onde o fator de estrutura se anula. Por essa razão, mesmo com a condição de Bragg sendo satisfeita para um dado plano do material, pode ser que a intensidade dada pelo fator de estrutura seja nula e o pico de difração correspondente ao plano não existirá.

Medidas de difração de raios x são também usadas para se identificar materiais monocristalinos de policristalinos, o que será discutido a seguir nesta ordem:

C.3 Espalhamento em materiais monocristalinos

Quando o experimento é realizado em monocristais, os picos de difração que serão obtidos estão diretamente relacionados com a orientação do cristal em relação à fonte de raios x.

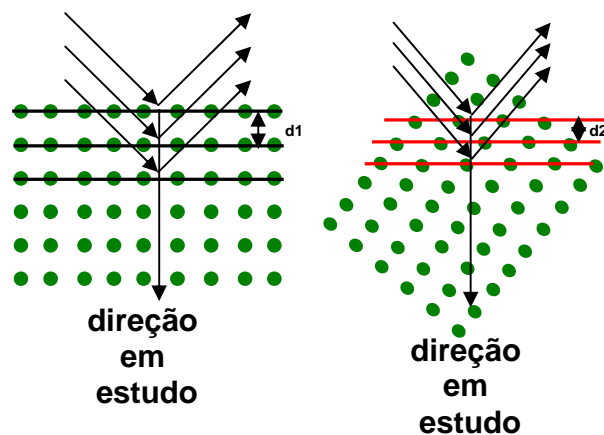


Figura 2. 16 figura esquemática de difração de raios x em monocristais

Na Figura 2.16, a mesma estrutura cristalina está orientada de duas formas diferentes em relação ao feixe de raios x. Dessa forma ao fazer uma medida de difração sobre o cristal da esquerda, a condição de Bragg será satisfeita apenas para os planos cristalinos paralelos à superfície indicados pelas linhas pretas, que possuem distâncias inter-planares múltiplas de d_1 . Na figura da direita os planos que atenderão à condição de Bragg serão os aqueles paralelos ao plano cuja distância inter-planar foi chamada de d_2 , indicados pelas linhas vermelhas. Portanto para cada orientação inicial do cristal em relação ao feixe uma dada direção de estudo será escolhida, proporcionando análises de diferentes famílias de planos para diferentes orientações iniciais. Já quando a amostra não é um monocristal existe uma grande diferença do espectro obtido.

C.4 Espalhamento em materiais policristalinos (espectro de pó)

No caso de materiais policristalinos, para toda orientação do feixe em relação à amostra, o material expõe todos os possíveis planos cristalinos(Figura 2.17). Dessa forma, ao se fazer uma medida de difração, serão detectados todos os possíveis planos cristalográficos do material, nas posições em que a lei de

Bragg é satisfeita, com as intensidades dependentes, naturalmente, dos fatores de estruturas.

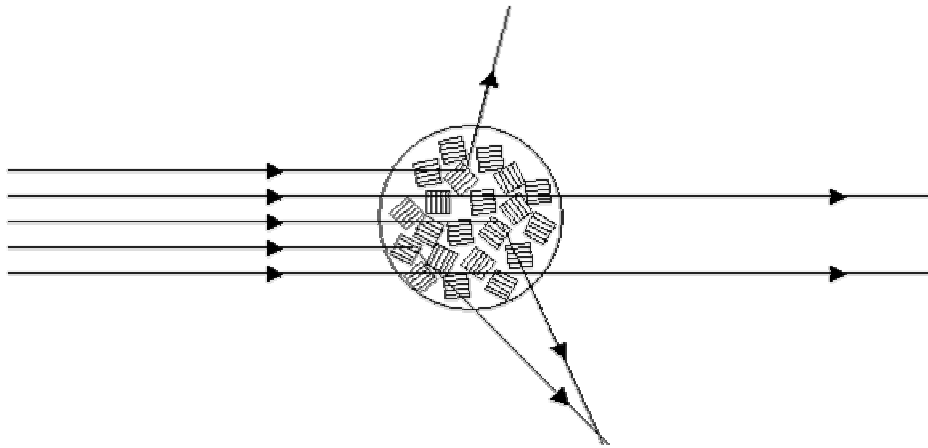


Figura 2. 17 – Quando o feixe de raios x incide sobre a amostra todos os planos cristalinos do material são expostos gerando difrações múltiplas indicadas pelas setas que saem da amostra[11].

Referências

¹ Pedro Ricardo Barbaroto, F. Damiani, P. J. Tatsch, <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>

² <http://www.ncsu.edu>

³ <http://accept.la.asu.edu>

⁴ Goldstein, Newbury, Echlin, Joy, Roming, Lyman, Fiori, Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis

⁵ ciks.cbt.nist.gov/~garboz/sem2004/node2.htm

⁶ Peter R. Buseck, J. M. Cowley, L. Eyring, High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques

⁷ http://www.oxford-danfysik.com/media/news/Australian_Synchrotron_Ring.jpg

⁸ srs.dl.ac.uk/ncd/station82/sync.html

⁹ <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem-web/instrumentation/images/Braggs%20law.jpg>

¹⁰ <http://midas.npl.co.uk/midas/content/images/mn27fig1.gif>

¹¹ <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/images/diagram6.gif>

CAPÍTULO 3

Crescimento de nanoestruturas

Neste capítulo serão mostradas as principais teorias de crescimento de nanoestruturas aplicadas ao ZnO. A seção **A** apresentará o modelo de deslocações que foi atribuído inicialmente ao crescimento de nanoestruturas, mas verificações experimentais levaram a conclusão de que este modelo não era adequado ao crescimento de nanofios de ZnO. A seção **B** trata do modelo VLS (vapor-liquido-sólido). Este é atualmente o principal modelo atribuído ao crescimento de nanoestruturas por sistemas de CVD. A seção **C** mostra os principais trabalhos da literatura apresentando um resumo do estado atual de desenvolvimento tecnológico nesta área.

A – Modelo de Deslocações

Em meados de 1921 Volmer e Esterman[1] descreveram a formação de pequenos palitos de mercúrio, por condensação de vapor sobre substratos resfriados de vidro. Eles explicaram a taxa de crescimento a partir da difusão de átomos de mercúrio sobre os palitos. Posteriormente Sears[2],[3] repetiu os experimentos. Ele verificou a formação de microfios quando o substrato de vidro se encontravam em temperaturas da ordem de -63.5°C . Os microfios eram crescidos a partir de suas pontas e apresentavam diâmetros típicos de $0.01\mu\text{m}$. Eles acharam que esse diâmetro tinha essa ordem devido ao movimento Browniano dos átomos na ponta dos fios.

Sears e Volmer concluíram que o crescimento axial dos fios era devido aos átomos que colidiam com a estrutura e migravam para a ponta por difusão superficial. Para descrever o crescimento unidirecional Sears postulou que os fios deveriam apresentar em suas pontas uma deslocação em forma de parafusos (Figura 3.1), que serviria de ponto de acomodação dos átomos difundidos pelo material. Esse modelo foi usado para explicar crescimentos de cristais por deposição química na fase vapor(CVD)[4], a partir de soluções líquidas[5] e crescimentos eletroquímicos[6].

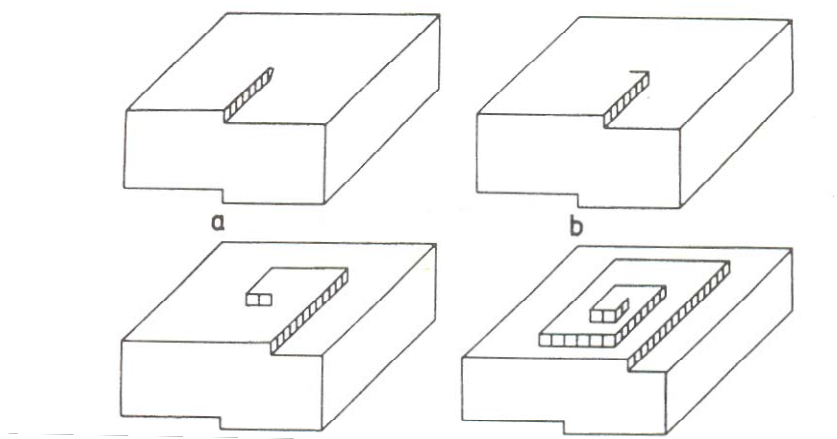


Figura 3. 1 Deslocações em forma de parafusos postulada por Sears[3]. Uma pequena imperfeição surge a partir de um defeito de empacotamento de átomos, e cria uma região de nucleação preferencial

que cresce em forma de parafuso e que segundo Sears e seu modelo é responsável pelo crescimento dos microfios.

Muitos estudos posteriores mostraram que a validade deste modelo era limitada a poucos eventos e em grande maioria não existiam ocorrências de deslocações nas pontas dos microfios.

B – Modelo VLS(Vapor-Líquido-Sólido)

Em estruturas crescidas, segundo o modelo de deslocações, deveriam existir deslocações em forma de parafusos nas nanoestruturas durante o crescimento e obviamente essas deslocações estariam presentes após o crescimento. Porém, essas estruturas foram verificadas apenas em poucos casos, o que motivou Webb[7] a realizar um trabalho sistemático em estudar as características morfológicas dos cristais produzidos na época. Neste trabalho, foram analisadas nove estruturas de materiais diferentes crescidos a partir da fase vapor, e foi verificada coerência com o modelo de deslocações apenas para o paládio. Essa discrepância estimulou a criação de novas teorias para descrever o crescimento a partir da fase vapor.

Um estudo cuidadoso das morfologias, defeitos estruturais e o papel das impurezas nos processos de crescimento de microfios de silício sobre substrato de Si realizado por Wagner[8] levantou as seguintes observações:

1. Os microfios não possuem deslocações
2. Contaminações podem ser relevantes ao crescimento de microfios
3. O crescimento apresenta basicamente dois estágios: Uma fase rápida de crescimento de um filamento muito fino, seguido de uma fase lenta de aumento de sua espessura.
4. Existem partículas, aparentemente líquidas durante o crescimento, nas pontas dos microfios.
5. A direção principal de crescimento dos microfios de Si é a $\langle 111 \rangle$, conhecida como direção lenta de crescimento.

Como resultado deste estudo, um novo modelo de crescimento foi desenvolvido por Wagner e Ellis [9],[10] capaz de explicar a dinâmica de crescimento em conformidade com as observações acima. Este modelo foi aceito e até hoje vem sendo largamente usado para descrever crescimentos de nanofios de diversos materiais [11], ficando conhecido por VLS.

O processo de crescimento usado por Wagner e co-autores foi muito semelhante ao sistema empregado neste trabalho. Basicamente pequenas partículas de ouro foram colocadas sobre o substrato de silício e seguidamente colocado numa câmara contendo SiCl_4 e gás de hidrogênio. Durante a síntese uma reação entre o cloreto de silício e o hidrogênio ocorre formando como produto Si e ácido clorídrico.



Esse sistema é aquecido até temperaturas de 950°C. Esta Temperatura é maior que a do ponto eutético entre Si e ouro (Figura 3. 2). Conseqüentemente, o silício produzido na reação 1 encontra os átomos de ouro e uma liga Au-Si líquida forma-se sobre a superfície do substrato criando nanopartículas.

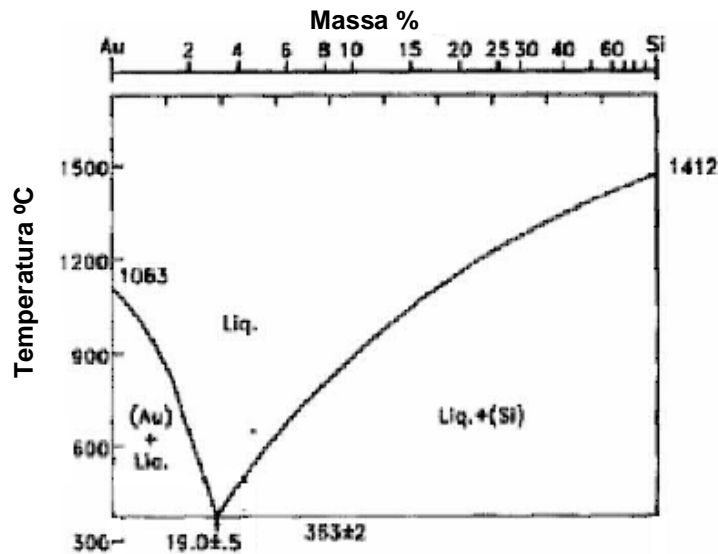


Figura 3. 2 Diagrama de fases de ligas binárias Si-Au. Durante as sínteses de nanofios de silício a temperatura usada por Wagner e co-autores foi de 950°C. Olhando para o diagrama de fases acima se vê que dependendo da concentração de ouro ou silício da partícula ela pode tornar-se uma liga líquida ou ouro sólido mais liga líquida, ou Si sólido mais liga líquida. Graças a esse fenômeno, a partir do modelo VLS as variações de concentração de Si na partícula catalisadora culminam no crescimento dos nanofios de Si.

As nanopartículas continuam a absorver Si até um valor crítico de supersaturação. A partir deste ponto surgem das nanopartículas interfaces sólidas, nas quais o excesso de silício se deposita formando planos na direção $\langle 111 \rangle$ e um fio de Si é crescido mantendo em sua ponta a partícula (Figura 3.3). A partícula expulsa Si até que o fio deixe de crescer tornando-se uma partícula de ouro no final do processo (Figura 3.4). Esse mesmo processo foi usado posteriormente com sucesso na produção de nanotubos de carbono, no qual usaram Ni, Fe e Co como catalisadores [12].

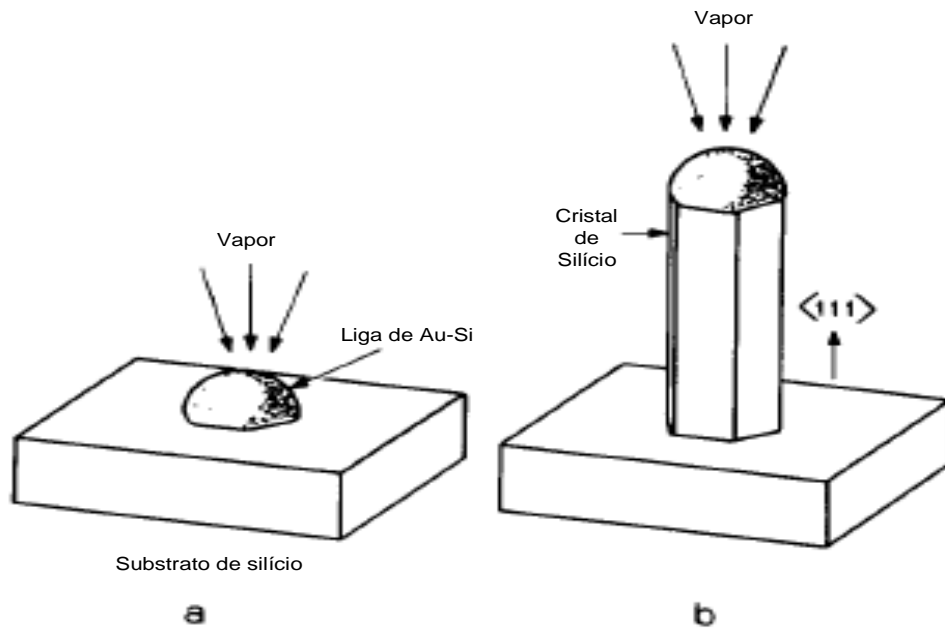


Figura 3. 3 Ilustração esquemática: Crescimento de cristal de silício. a) Formam-se pequenas partículas de liga ouro-silício sobre o substrato. cada partícula absorve Si a partir da fase vapor alterando sua concentração até que ocupe uma posição no diagrama de fases que não permita a existência líquida desta liga. Neste momento a liga torna-se uma mistura de Si sólido e liga líquida. b) Os átomos de Si em excesso na liga são expulsos a partir de processos difusivos formando nanofios de Si crescidos em uma das direções<111> [9].

Uma vez que este modelo sugere que o crescimento das estruturas passa por sistemas nas fases vapor, líquido e sólido, ele ficou conhecido como o modelo VLS (“vapor-liquid-solid”). Logo que este artigo [9] foi lançado o modelo teve boa aceitação, dado que vários trabalhos da época já estavam relatando a observação de partículas líquidas em crescimentos de nanofios [13].

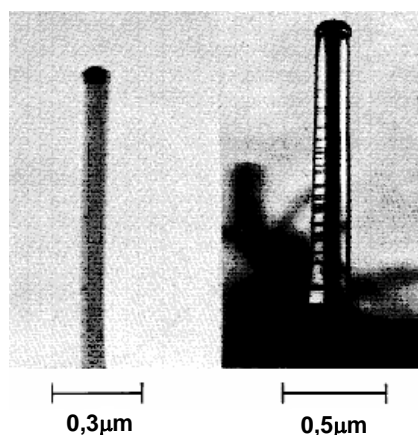


Figura 3. 4 Nanofios de Si com partícula metálica em suas pontas.[9]

C – Estado da Arte em crescimento de nanofios

O modelo VLS, como discutido na seção B, foi proposto por Wagner[9] em meados de 1960 para explicar o crescimento de microfios de Si. A partir de então este modelo passou a explicar o crescimento de nanofios de Si, Ge, GaAs, ZnO e outros materiais[11]. Este modelo pressupõe a existência de uma partícula líquida na ponta dos fios. Essa partícula líquida deve ser composta de algum metal que forme liga com um dos elementos que compõem o fio, e deve ser submetida a condições de pressão e temperatura adequados para a formação de liga líquida. A presença de uma partícula sólida na ponta dos nanofios após o crescimento tem sido usado corriqueiramente na literatura para associar o crescimento dos nanofios ao modelo VLS. Porém, faz parte desta dissertação mostrar que (Cap.4) crescimentos VS(vapor-sólido) podem levar a nanofios com partículas catalisadoras nas pontas.

Crescimento assistido por laser(“laser Ablation”) foi outra técnica aplicada com sucesso em crescimentos por VLS na criação de nanofios de Si e Ge[14]. Nesses processos o laser é usado para fundir localmente o metal catalisador e definir o tamanho das partículas catalisadoras. O tamanho dessas partículas parece ter relação direta com o diâmetro dos nanofios. No diagrama de fases do ouro-germânio (Figura 3. 5), a linha que separa fases sólidas das líquidas, mostra que a partir de 356°C sempre temos presença de fases líquidas em uma mistura

de Au-Ge. Se a porcentagem, em massa, de Au for menor que 27% em átomos o diagrama prevê uma fase α de liga misturado com Ge e Au líquidos. Em 27% de Au acima de 356°C todo o sistema fica no estado líquido e acima desta porcentagem nesta temperatura o sistema apresenta duas fases, uma fase líquida de Au-Ge e outra Ge sólido. Portanto, em temperaturas acima de 370°, é possível formar ligas entre os dois metais, o que possibilita a produção de nanofios de Ge em temperaturas superiores a esta.

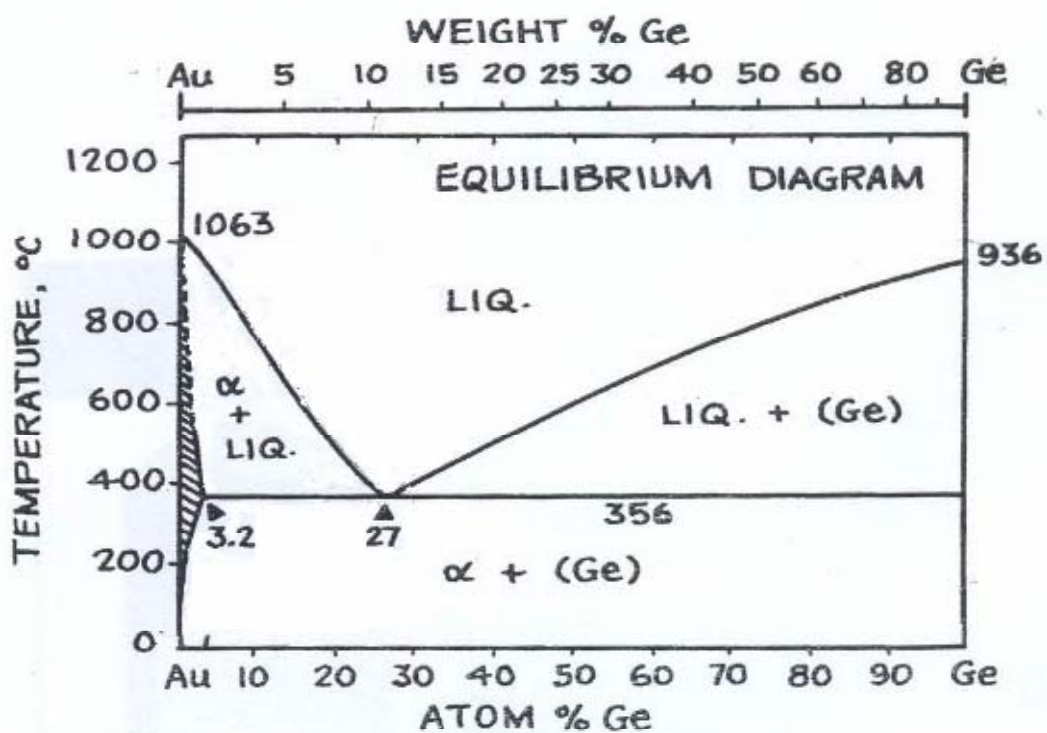


Figura 3. 5 Diagrama bifásico Au-Ge[15]. Formam-se ligas de Au-Ge em temperaturas acima de 356°C em pressão atmosférica. Em temperaturas inferiores existem apenas a liga ouro-germânio fase alfa e germânio sólido.

Apesar do VLS ser o principal modelo, e o mais usado para explicar o crescimento de materiais em sistemas de CVD, os nanofios de silício são sintetizados atualmente por várias técnicas diferentes, incluindo evaporação

térmica que foi realizada primeiramente por Yu e co-autores[16]. Neste trabalho sublimou-se um pó de silício misturado com ferro, sujeito a condições de temperaturas de 1200°C em pressões da ordem de ~100Torr. Por este método, foram obtidos nanofios de diâmetros próximos de 15nm e alguns micrometros de comprimento, como mostrado na Figura 3. 6.

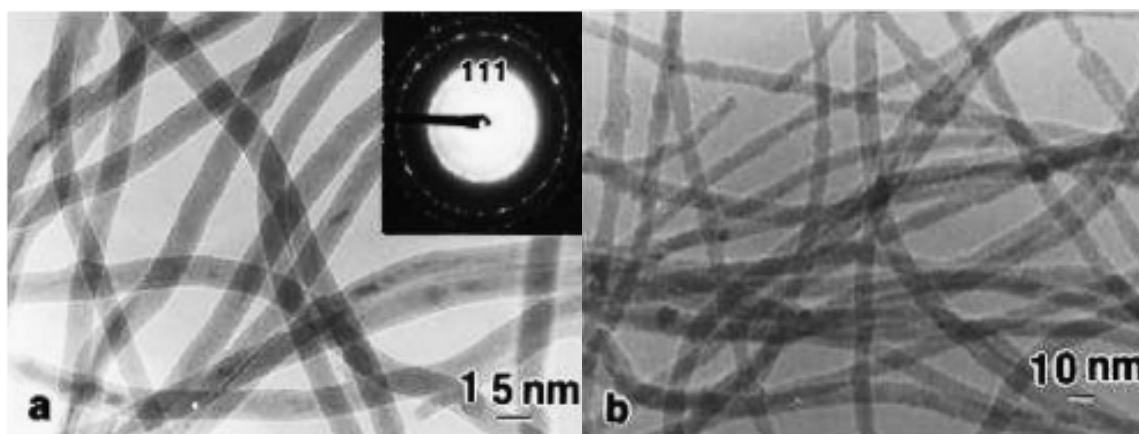


Figura 3. 6 a) Nanofios de Si com diâmetros médios de 15nm b) Nanofios de si com diâmetros médios de 10nm[17]

Além de nanofios de materiais semicondutores, recentemente a produção de nanofios de óxidos tornou-se uma área muito visada, uma vez que esses materiais possuem gaps altos possibilitando a produção de lasers azuis e UV. Por essa razão, houve uma busca por tentar produzir nanofios de MgO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂, SiO₂, GeO₂, TiO₂, CuO, ZnO entre outros[11]. Muitos dos modos de crescimento ainda não estão completamente controlados e bem entendidos, mas as técnicas de produção são muito similares às usadas nos nanofios semicondutores. Como a teoria sobre o modelo de crescimento de nanofios, em geral, é ainda uma área em aberto, destinaremos nossas próximas linhas abordando os trabalhos mais importantes em crescimentos de nanofios de ZnO por CVD e suas expectativas*.

O trabalho mais completo nesta área foi o realizado por Yang e seu grupo[18]. Os autores propuseram que o método de crescimento dos nanofios era VLS[19,20,21,22,23]. Eles cresceram nanofios de ZnO em substratos de Si(100) e

* O entendimento do crescimento destes materiais ainda é complicado por ser heterogêneo.

em substratos monocristal de Al_2O_3 com temperaturas de 800 a 1000°C. Para isso usaram um tubo de quartzo e um forno convencional (Figura 3.7) e como fonte de ZnO uma mistura 1:1 em massa de pó de ZnO e C.

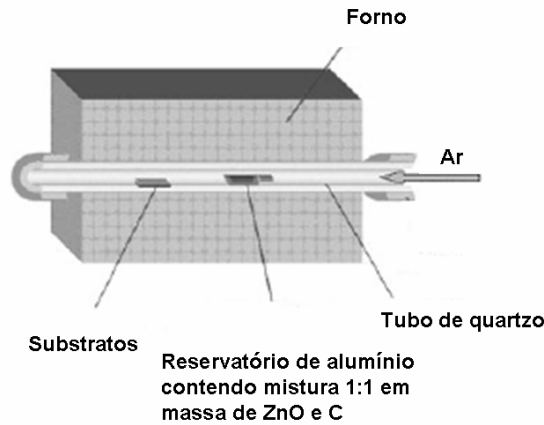


Figura 3. 7 Montagem esquemática da CVD usada para a produção de nanofios de ZnO[19]. Um tubo de quartzo é colocado dentro de um forno. Dentro deste tubo são posicionados os substratos e a fonte de Zn. O sistema é aquecido acima da temperatura de funcionamento da fonte e o Zn em forma de vapor é transportado até os substratos através do fluxo de argônio.

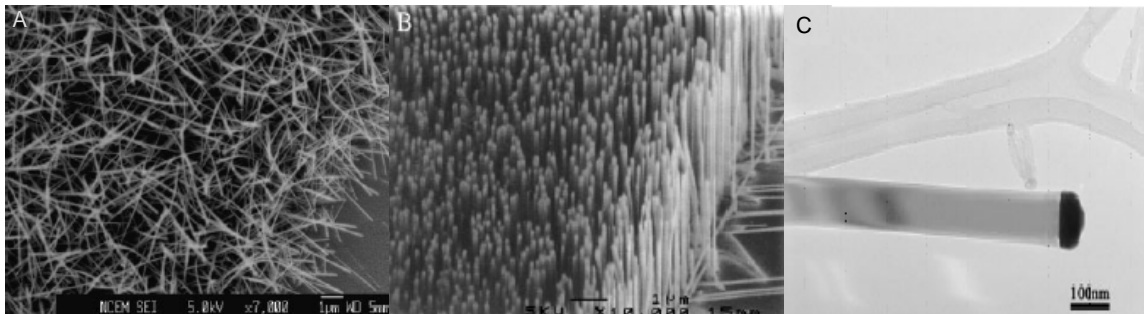


Figura 3. 8 A) Nanofios de ZnO crescidos sobre substratos de Si<100>, B) Nanofios de ZnO crescidos sobre substratos de $\text{Al}_2\text{O}_3(11-20)$, C) Imagem de TEM dos nanofios de ZnO crescidos sobre Si, mostrando a partículas de liga em suas pontas.[19]

Sobre os substratos de Si foram produzidos nanofios sem qualquer alinhamento (Figura 3.8A) e foram encontradas nanopartículas de ligas metálicas em suas pontas(Figura 3.8C). Sobre os substratos de Al_2O_3 foram produzidos nanofios perfeitamente alinhados (Figura 3.8B), o que foi atribuído, sem provas, à existência de epitaxia entre os nanofios e este substrato. A essa possível epitaxia é atribuída a razão pela qual todos os nanofios estão alinhados, uma vez que não

há nenhum efeito externo que possa fazê-lo. Esses nanofios não apresentaram em suas pontas partículas de Au ou ligas Au-Zn, o que pode indicar que o ouro deveria estar em suas bases.

Outro aspecto importante analisado por Yang foi a verificação de que, nessas condições, o ouro é essencial para a formação de nanofios de ZnO. Para mostrar isso ele realizou litografias e depositou ouro preferencialmente em apenas algumas regiões e realizou as sínteses mantendo as mesmas condições de temperatura descritas acima.

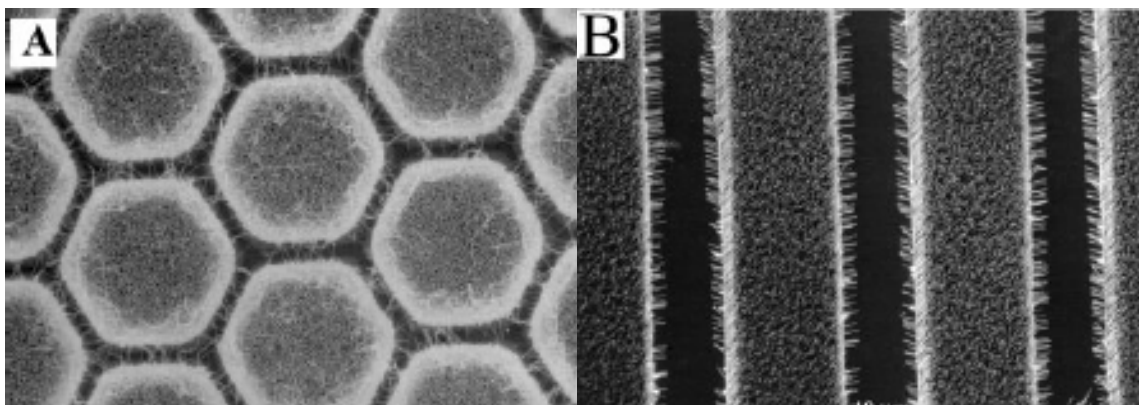


Figura 3. 9 A) Nanofios de ZnO crescidos sobre substratos de Si(100). Houve crescimento de nanofios apenas nas regiões contendo ouro sem qualquer alinhamento preferencial B) Nanofios de ZnO crescidos sobre substratos de Al₂O₃(11-20). Cresceram nanofios de ZnO perfeitamente alinhados na direção vertical apenas nas regiões cobertas por ouro.

Sobre o substrato de Si, nas regiões onde continha ouro, os nanofios cresceram sem uma direção preferencial (Figura 3.9A); já nas sem ouro não houve crescimento. Sobre o substrato de Al₂O₃ cresceram nanofios alinhados na direção vertical apenas nas regiões com ouro (Figura 3.9B).

A descrição desses crescimentos pelo modelo VLS parece consistente, uma vez que a necessidade do uso de Au para catalisar o crescimento foi verificada, e que de acordo com o diagrama de fases Au-Zn (Figura 3. 10), nas condições de temperaturas aplicadas ($T > 850^\circ$) as ligas estariam em fases líquidas se a atmosfera possuísse mais que 10%, em massa, de Zn, o que certamente ocorre devido à fonte de Zn.

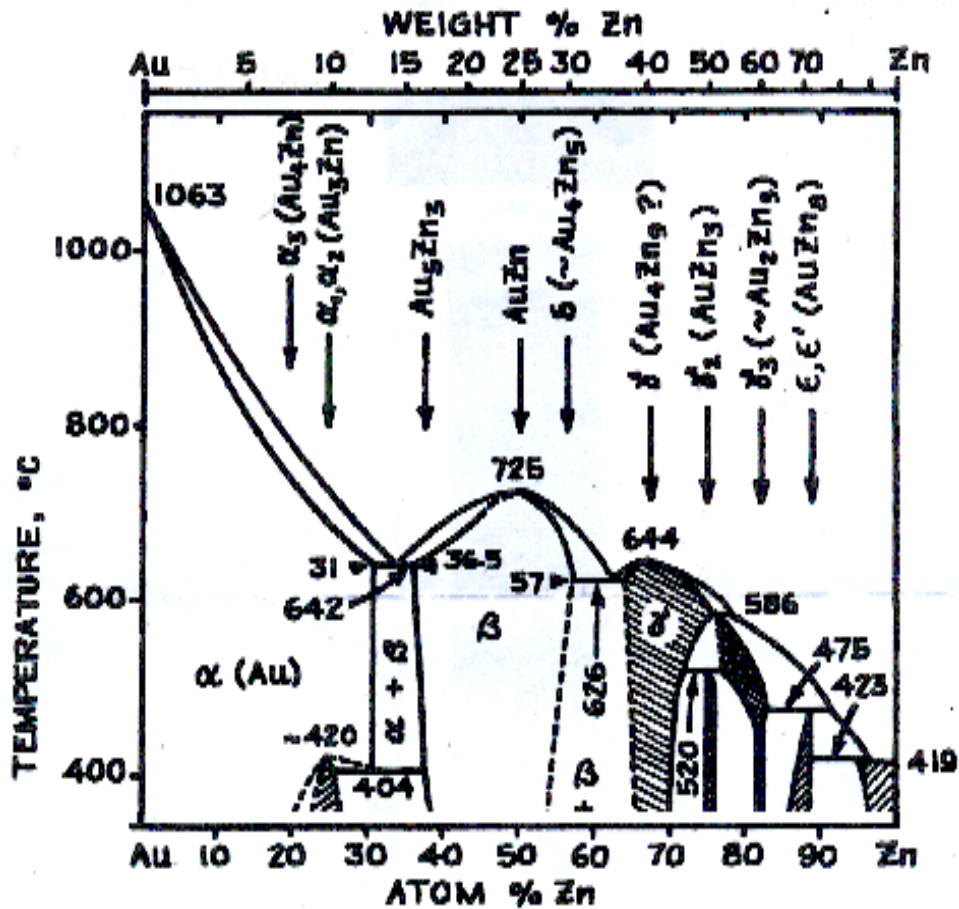


Figura 3. 10 Diagrama de fases Au-Zn. Em temperaturas em ambientes com mais de 5% em massa de Zn acima de 800°C as ligas de Au-Zn são líquidas[15].

No entanto, apesar dos trabalhos de Yang possuírem grande aceitação na comunidade científica, existem outras possibilidades de crescimento relatadas na literatura. Alguns trabalhos mostram crescimentos sem uso de catalisadores, como é o caso dos trabalhos de Jong-su Lee e co-autores[24], Heon Ham e co-autores [25]. Esses trabalhos levantam dúvidas sobre a validade geral do modelo VLS e colocam em discussão a necessidade e a função dos catalisadores nos processos de crescimento. Ainda existem muitas incógnitas sobre estes processos, mas tudo indica que não haverá um modelo geral que descreva todos os crescimentos e sim modelos adequados a cada conjunto de parâmetros termodinâmicos. Como iremos apresentar no próximo capítulo proporemos um

modelo alternativo para o crescimento de nanofios de óxido de zinco em baixa temperatura.

Referências

-
- ¹ M. Volmer, I. Esterman, Z. Physik, **7**, 13 (1921)
- ² G. W. Sears, Acta Met. **1**, 457 (1953)
- ³ G. W. Sears, Acta Met. **3**, 361 (1955)
- ⁴ G.R.. Morelock, G.W. Sears, J. Chem. Phys, **31**, 926 (1959)
- ⁵ J.B. Newkirk, G.W. Sears, Acta Met, **3**, 110 (1955)
- ⁶ K.M. Gorbunova, Growth of Crystals, eds. A.V. Shubnikov and N.N. Sheftal (consulting Bureau, New York, 1958) p. 39.
- ⁷ W.W. Webb, in: Growth of Perfection of Crystals, eds. R.H. Doremus et al. (Wiley, New York, 1958) p.230.
- ⁸ R.S. Wagner, W.C. Ellis, K.A. Jackson, S.M. Arnold, J. Appl. Phys. **35**, 2993 (1964)
- ⁹ R.S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Letters, **4**, 89 (1964)
- ¹⁰ R.S. Wagner, W. C. Ellis, Trans. Met. Soc., **233**, 1053 (1965)
- ¹¹ C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, Prog. in sol. state Chem., **31**, 5 (2003)
- ¹² A. J. Hart, A. H. Slocum, L. Royer, carbon, **44**, 348 (2006)
- ¹³ E.I. Givargizov, Growth of whiskers by VLS mechanism
- ¹⁴ A.M. Morales, C.M. Lieber, Science, **11**, 208 (1998)
- ¹⁵ General Electric Company, The Handbook of Binary Phase Diagrams
- ¹⁶ F. Kim, S. Kwan, J. Arkana, P. Yang, J Am Chem Soc, **123**, 436 (2001)
- ¹⁷ D.P. Yu, Z.G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H.Z. Zhang, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, H.T. Zhou, S.Q. Feng, Appl Phys Letters, **72**, 3458 (1998)
- ¹⁸ P. Yang, H. Yan, S. Mão, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. Choi, Adv. Funct. Mater, **12**, 323 (2002)
- ¹⁹ M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science, **292**, 1897 (2001)
- ²⁰ Y. Wu, P. Yang, Chem. Mater, **12**, 605 (2000)
- ²¹ Y. Wu, M. Messer, P. Yang, Adv Mater, **13**, 1487 (2001)
- ²² Y. Wu, P. Yang, J. Chem. Soc, **123**, 3165 (2001)
- ²³ M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, E. Weber, P. Yang, adv. Mater, **13**, 113 (2001)
- ²⁴ J. S. Lee, M. Kang, S. Kim, M. Lee, Y. Lee, J. Crystal Growth, **249**, 201 (2003)
- ²⁵ H. Ham, G. Shen, J.H. Cho, T.J. Lee, S. H. Seo, C. J. Lee, Chem. Phys. Letters, **404**, 69 (2005)

CAPÍTULO 4

Crescimento de nanofios de ZnO por CVD

Neste capítulo será mostrada a montagem experimental do trabalho, os resultados obtidos no crescimento de nanofios de ZnO sobre substratos de SiO₂ e também será proposto um novo modelo de crescimento de nanofios de ZnO em baixas temperaturas. Na seção **A**, a montagem experimental e o processo de preparação das amostras serão apresentados. Em seguida, na seção **B**, o leitor terá os detalhes dos crescimentos realizados sobre substratos de Si(100) cobertos por uma camada de 1μm de SiO₂. Na seção **C** mostraremos que o modelo VLS (“vapor líquido sólido”) convencional não se aplica a este crescimento, e um modelo VS (“Vapor sólido”) será proposto para explicar o mecanismo de crescimento de nanofios de ZnO em baixas temperaturas ($T < 500^{\circ}\text{C}$).

A – Montagem experimental

Dentre as formas conhecidas de produção de nanoestruturas como sol-gel, “laser ablation”, MBE e Deposição Química na fase vapor(CVD) optamos por usar o sistema de CVD. Escolhemos o sistema de CVD porque este possibilita um bom controle das estruturas, é barato e permite que a produção seja feita em larga escala. O sistema de CVD usado é composto por tubo de quartzo de 1,0m de comprimento e 21,0mm de diâmetro interno, uma garrafa de Argônio (Ar), um controlador de fluxo adaptado para Ar, um forno elétrico com revestimento de cerâmica com capacidade de aquecer até temperaturas na ordem de 1000°C e um controlador PID(proporcional, diferencial e integral), usado para gerenciar a taxa de aquecimento e controlar a temperatura do forno. Essa construção é muito mais barata que outras técnicas como MBE, utilizadas para o crescimento de nanoestruturas, onde faz se necessário o uso de sistemas sofisticados de vácuo. A Figura 4.1 mostra esquematicamente a câmara de crescimento usada na produção dos nanofios. Dentro do tubo de quartzo e no centro do forno é colocada a fonte de vapor de Zn, na extremidade esquerda do forno são colocadas as amostras e na extremidade direita do tubo é inserido gás argônio.

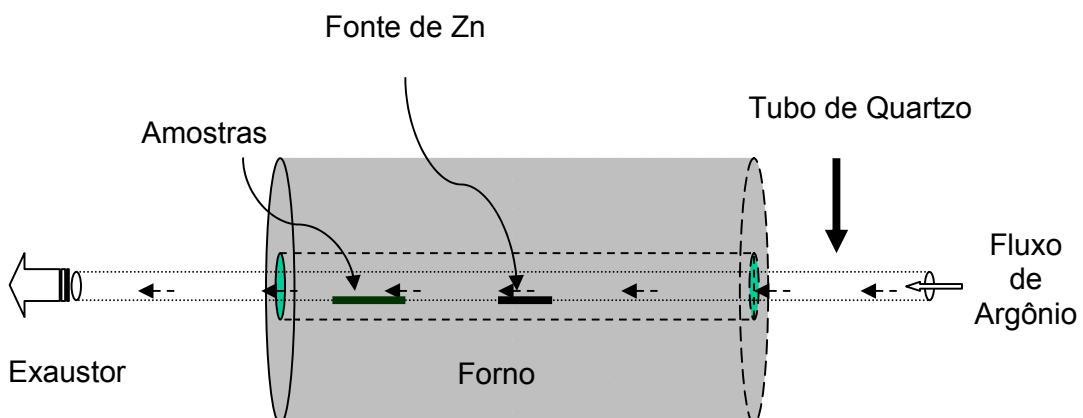
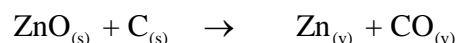


Figura 4.1 – Figura esquemática da câmara de crescimento. Basicamente o sistema consiste de um forno elétrico com um tubo de quartzo interno e um sistema que permita gerar um fluxo de gás inerte pelo interior do tubo

A fonte de zinco usada é uma mistura 1:1, em massa, de ZnO 99,9% de pureza com carbono grafite 99% de pureza. Em temperaturas superiores à 900°C a produção de vapor de Zn é dominada pela reação carbo-térmica[1].



Nessas condições de pressão e temperatura torna-se mais estável a ligação entre C e O formando CO do que a ligação entre ZnO. Dessa forma, o $\text{ZnO}_{(s)}$ sólido mais $\text{carbono}_{(s)}$ são transformados em $\text{Zn}_{(v)}$ e $\text{CO}_{(v)}$. O zinco vapor é então carregado para a direção mais fria do forno.

Um barco contendo a mistura de ZnO e C, descrita acima, é colocado dentro do tubo de Quartzo a 14cm da entrada do forno, numa região cuja temperatura é de 915°C aproximadamente. Os substratos usados são de silício(100), sobre os quais foram crescidas camadas de 1 μm de espessura de SiO_2 . Esses substratos foram cortados em formatos quadrados com 5mm de lado e, antes das sínteses, foram limpos com TCE (Tricloroetano) em agitação por ultra-som durante 3 min para retirar graxas, acetona com a mesma agitação também por 3 min para limpar de óleos e álcool isopropílico em agitação manual por 1 min para retirar acetona e pequenos resíduos orgânicos que poderiam contaminar a superfície. Essas amostras são colocadas sobre um portas amostras de quartzo em regiões de baixa temperatura e, em seguida, o fluxo de Ar é regulado a uma taxa constante de 400sccm (“Standard cubic centimeters per minute”) que equivale a 0,4l/min. O sistema permanece sobre o fluxo de Argônio por 15min para garantir que o aquecimento se dará com a atmosfera inerte de argônio. Depois, o forno é aquecido a uma taxa constante de aproximadamente 30°C/min até atingir uma temperatura de trabalho próxima de 915°C. O perfil térmico dentro do tubo de quartzo está mostrada na Figura 4. 2.

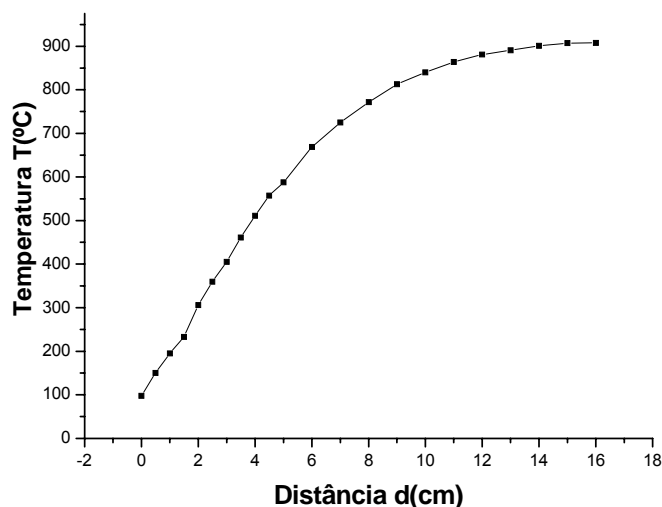


Figura 4. 2 Relação entre posição e temperatura dentro do forno com fluxo de Ar. A posição 0cm indica a beirada do forno, onde a temperatura é de 100 °C.

Como está mostrado na figura acima, a temperatura dentro do tubo depende apenas da posição a partir da extremidade do forno que vai de 100°C a 915° a 13cm desta extremidade. Todas as sínteses forma realizadas colocando-se três amostras em posições diferentes varrendo temperaturas de 230 a 470°C (Figura 4.3).

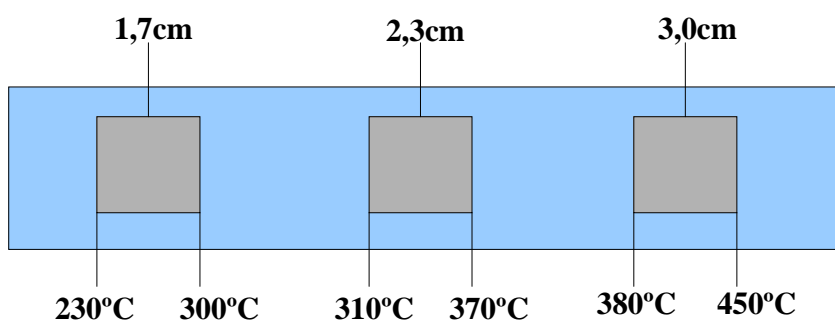


Figura 4. 3 Posições das amostras e as faixas de temperaturas as quais elas são sujeitas. A primeira amostra, posicionada com seu centro na posição 1,7cm do início do forno é submetida a temperaturas de 230-300°C, a segunda amostra centrada em 2,3cm de 310-370°C e a terceira, e mais quente de todas, centrada na posição de 3cm possui temperaturas de 380-450°C.

A amostra mais fria é sempre depositada com seu centro posicionado a 1,7cm do forno, tendo temperaturas que variam de 230 a 300°C em suas extremidades. A segunda amostra tem seu centro localizado na posição 2,3cm tendo entre seus extremos, temperaturas que variam de 310 a 370°C e a amostra mais quente tem seu centro localizado a 3cm da extremidade do forno apresentando regiões que vão de 380 a 450°C. O crescimento dos nanofios está diretamente relacionado com a temperatura de crescimento. Neste trabalho verificamos que a região de 380° a 450°C apresentou maior reprodutibilidade nas sínteses e, dessa forma, apresentaremos todos os resultados por amostras crescidas nesta região de temperatura.

B Resultados

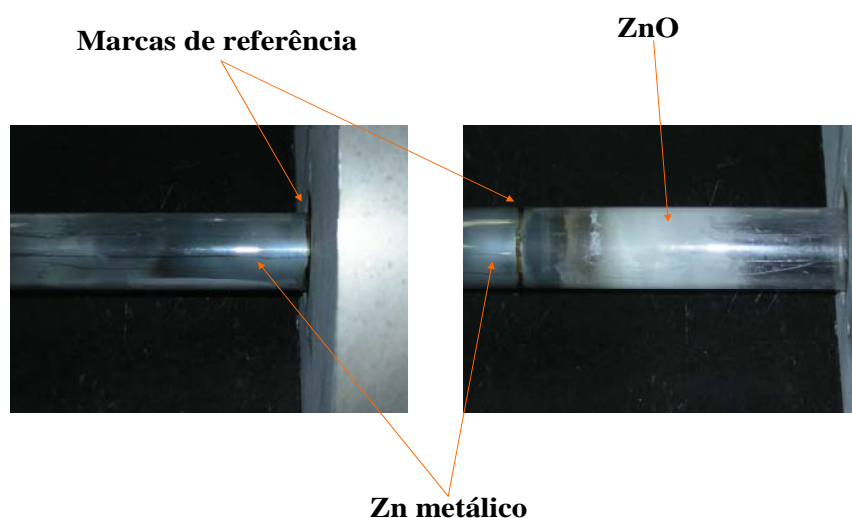


Figura 4. 4 Foto do tubo de quartzo utilizado nos crescimentos. Existe uma marca de referência que serve para determinar a posição da extremidade do forno. Fora da marca de referência, na região externa ao forno, vemos a deposição de Zn metálico no tubo. Mais internamente temos variações de cores que vão desde o cinza do metal até o branco. Essa região corresponde às posições onde são colocadas as amostras. Após o fim das variações temos uma região onde a cor branca predomina, indicando a deposição de camadas de ZnO.

Após a fonte atingir temperaturas superiores à 900°C inicia-se a produção de Zn gasoso. O vapor de Zn e as moléculas de CO, são transportados pelo fluxo de argônio passando pelas regiões das amostras e posteriormente saindo do forno. No interior do tubo, em regiões que vão de temperaturas de 500 a 900°C, fica depositada uma camada branca de poli-cristais de ZnO. Sobre os substratos crescem nanofios de ZnO, como será discutido em detalhe na próxima seção. Fora do forno onde as temperaturas são menores que 100°C, fica depositada uma camada de Zn metálico nas paredes internas do tubo (Figura 4.4).

A explicação para a passagem do vapor de zinco pelo tubo sem haver oxidação, pode ser entendida se analisarmos as possíveis reações químicas que ocorreriam com ele ao atravessar o sistema. É sabido que a atmosfera interna do tubo é composta basicamente de Ar, H₂O, O₂, CO, CO₂ e Zn. As energias de ligações dessas moléculas são bem conhecidas, sendo que dentre esses elementos, os que possuem menor energia de ligação são o O₂ e H₂O. O oxigênio possui energia de ligação de aproximadamente 5.16eV[2] o que torna muito difícil sua decomposição em O para oxidação do Zn_(g). A dissociação da água em H₂ e O₂ é prevista para temperaturas próximas de 1100°C. Dessa forma fizemos, pela distribuição de Boltzmanm, uma estimativa da probabilidade(P) de que em 500°C existam átomos de Zn na fase vapor com energias suficientes para quebrar as molécula de água e tornarem-se ZnO (Figura 4. 5).

$$P(T) = \exp\left(\frac{-1373}{T}\right)$$

Onde:

1373 equivale à temperatura de 1100°C em Fahrenheit.

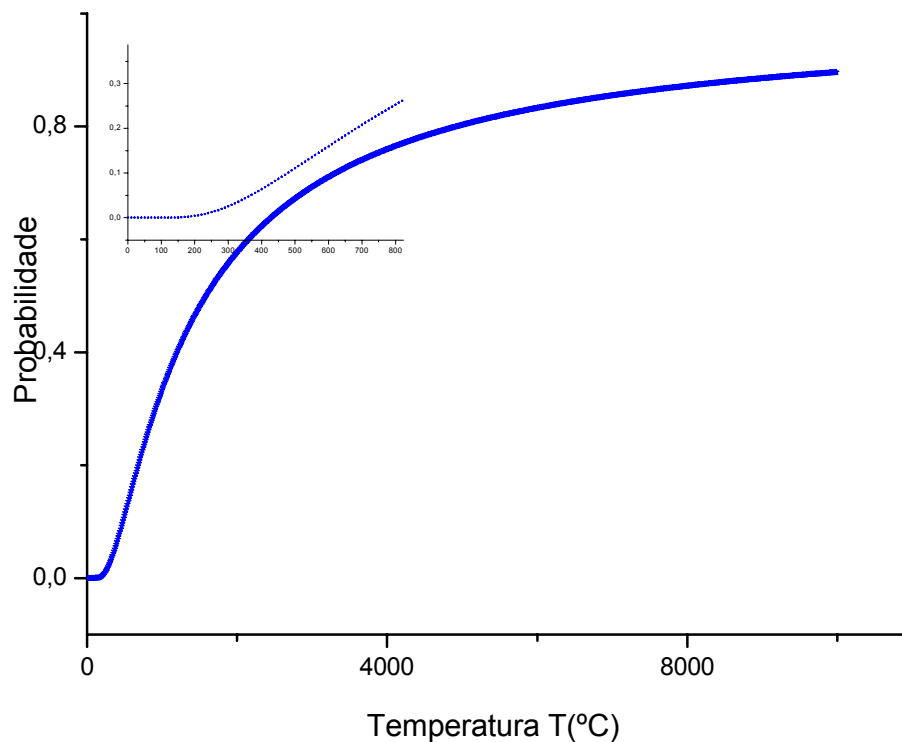
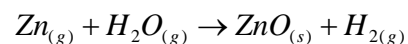


Figura 4. 5 Probabilidade da reação de oxidação do Zn na fase vapor.

Por este gráfico fica evidente que, mesmo através de reação mais favorável energeticamente,



o $\text{Zn}_{(g)}$ não deve produzir em grandes proporções $\text{ZnO}_{(s)}$ ao longo de sua travessia pelo tubo de quartzo, uma vez que numa estimativa otimista apenas 10% dos átomos nesta fase possuem energia necessária para se oxidar. Claro que pode se aumentar este fator introduzindo vapor de água no sistema de CVD e aumentando a temperatura da síntese. Isso foi realizado em alguns experimentos já relatados, onde conseguiu-se produzir nanobastões de ZnO[3] em altas temperaturas com inserção de vapor de água no processo. São pelas razões evidenciadas acima

que o Zn metálico deposita-se nas paredes internas do tubo, na região fora do forno, onde as temperaturas são próximas da ambiente e a taxa de oxidação do $Zn_{(s)}$ metálico é baixa.

B.1 Resultado sem uso de catalisadores

Sobre as amostras, quando não é colocado catalisador, observamos que os substratos ficam cobertos por filmes policristalinos de ZnO (Figura 4. 6).

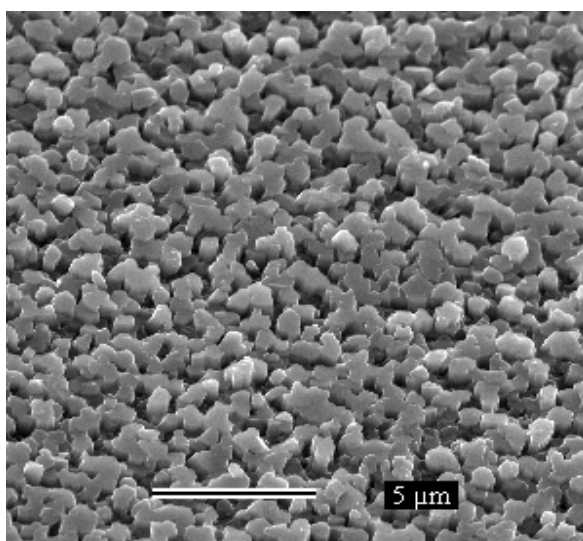


Figura 4. 6 Filmes policristalinos crescidos sobre substratos de Si sem presença de Au.

Várias sínteses foram realizadas nessas condições e em nenhuma delas foram observados crescimentos de nanoestruturas. O crescimento desses filmes policristalinos, cobrindo toda a extensão das amostras, indica que o vapor de Zn se solidifica e oxida sem que haja preferência por nuclear em alguma região específica.

B.2 Resultado com o uso de catalisadores

Os substratos de silício foram cobertos por ouro (catalisador) utilizando a técnica de evaporação térmica. As espessuras dos filmes variaram de amostra para amostra entre 3 a 10nm.

Por este método foram produzidos nanofios de ZnO (Figura 4.7) cujos diâmetros variaram de 15 a 200nm dependendo da temperatura e da espessura do filme de ouro colocado nas amostras. Quando colocamos filmes de ouro(Au) com espessuras menores que 3nm não verificamos crescimento de nanofios. Quando a espessura superava 15nm, grandes blocos cristalinos de ZnO parecidos com os resultados de crescimento sem ouro, eram crescidos sobre o substrato.

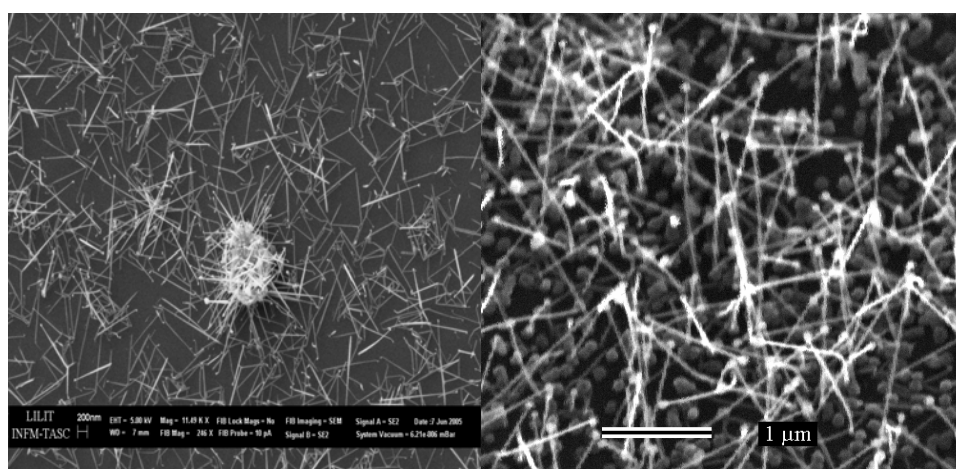


Figura 4. 7 Nanofios de ZnO crescidos com o uso de Au como catalisador

Na figura 4.7 acima, observa-se que a maioria dos nanofios possuem partículas catalisadoras em suas pontas. A composição química dos nanofios foi determinada usando-se a técnica de EDS (“Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy”). Como mostrado na Figura 4.8, os únicos elementos químicos presentes nas amostras são Au, Zn, O, Si. Porém a área superficial cuja análise de EDS é feita é da ordem de $1\mu\text{m}^2$, sendo muito maior do que as dimensões dos nanofios em estudo. Dessa forma, os elementos detectados pela técnica podem pertencer a diferentes estruturas, englobando o substrato e as partes das estruturas como bases, corpos e pontas.

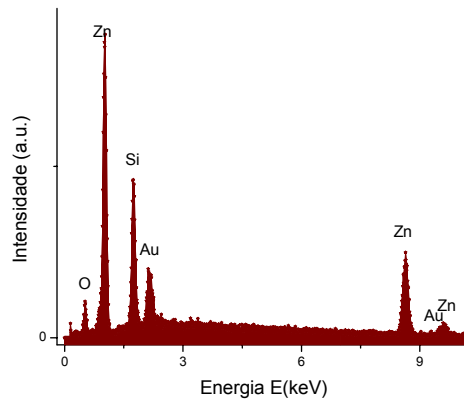


Figura 4. 8 Espectro de EDS sobre amostras contendo nanofios de ZnO

A composição dos nanofios foi comprovada através de medidas de difração de raios x realizadas na linha XRD1 do (LNLS) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Figura 4. 9).

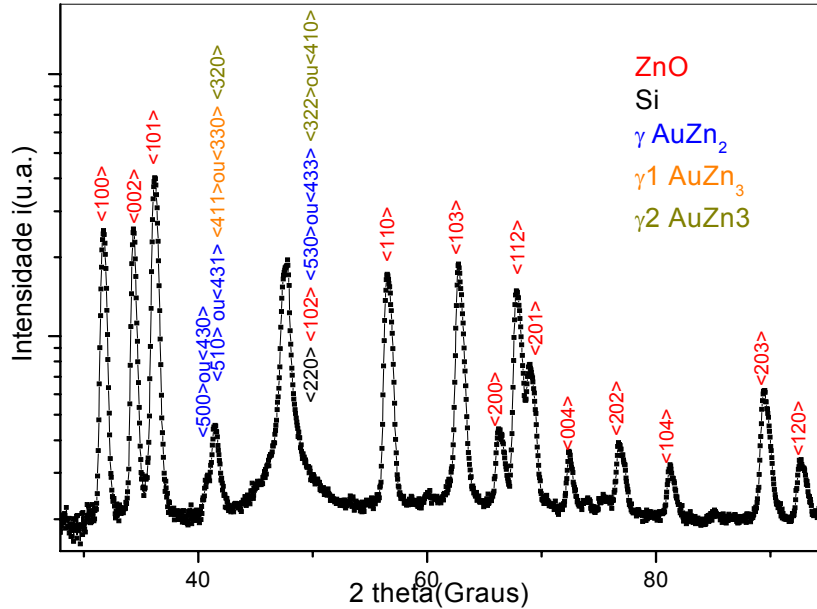


Figura 4. 9 Difração de raios x em nanofios de ZnO

Nesse espectro nota-se a presença de Si identificando o substrato usado, alguns picos de ZnO e de possíveis ligas de Au-Zn. Como o esperado, pelos

relatos de crescimentos em temperaturas maiores[4,5,6,7,8], a difração de raios x apresenta vários picos do ZnO confirmando que os nanofios são cristalinos e formados por óxido de zinco. Mas a grande surpresa apresentada por este resultado foi a ausência de picos de difração provenientes do ouro cristalino. Alguns artigos de crescimentos em temperaturas maiores vêm mostrando que a catalise é feita por uma partícula líquida de ouro [6,7,8]. Entretanto, não encontramos nenhum pico de difração que fosse proveniente de planos cristalinos deste material. Como tínhamos certeza de que o ouro fôra depositado sobre o substrato, esse espectro não aponta o ouro puro como partícula catalisadora, e sim mostra as seguintes possibilidades: Os picos não identificados como ZnO, nem Si podem ser associados aos compostos mostrados na tabela abaixo.

	2 θ (graus)	2 θ (graus)	2 θ (graus)
Picos	40.78	41,45	47.65
γ AuZn ₂	40.39	41.23	47.49
γ 1AuZn ₃	40.34	41.56	X
γ 2AuZn ₃	X	41.33	47.60

Tabela 1 Possíveis materiais para os picos desconhecidos da Figura 4. 8.

B.3 Resultados em amostras parcialmente cobertas por catalisadores

A preparação dos substratos cobertos parcialmente com catalisadores foi realizada utilizando a técnica de litografia ótica e evaporação metálica. Os substratos foram cobertos por um polímero oticamente ativo (AZ5214E), em seguida uma mascara que permite a passagem de luz apenas em algumas regiões foi colocada sobre os substratos e incidido luz UV. Nas regiões em que o polímero foi iluminado este se deteriorou. Posteriormente os polímeros deteriorados foram extraídos por meio de uma substância de revelação (AZ400K). Essas regiões ficaram expostas e em seguida receberam uma camada fina de ouro através de evaporação térmica do metal.

Os substratos foram distribuídos nas regiões de temperaturas descritas anteriormente como em uma síntese normal e realizamos crescimentos mantendo as mesmas condições termodinâmicas anteriores. Verificamos a formação de

nanofios de ZnO com partículas catalisadoras em suas pontas nas regiões com e sem ouro, sendo a região com ouro mais densa do que a sem ouro (Figura 4. 10).

O fato de termos obtido fios nas regiões sem ouro nos levou a investigar a possibilidade de haver migração deste nas condições de temperatura aplicadas às amostras. Olhando a pressão de vapor do ouro, vê-se que esta é da ordem de 10^{-7} Torr a 900°C [9]. Se extrapolarmos esta curva (Anexo 2) para temperaturas na faixa de 500°C , esperamos que a pressão de vapor seja próxima de 10^{-12} Torr. Tratando o vapor deste metal como gás ideal, estimamos que exista uma densidade de átomos de ouro de 10^5 átomos/ cm^3 nesta temperatura. Como estamos tratando de partículas nanométricas essa quantidade é razoável, uma vez que as nanopartículas possuem números de átomos da ordem de apenas dezenas de milhares.

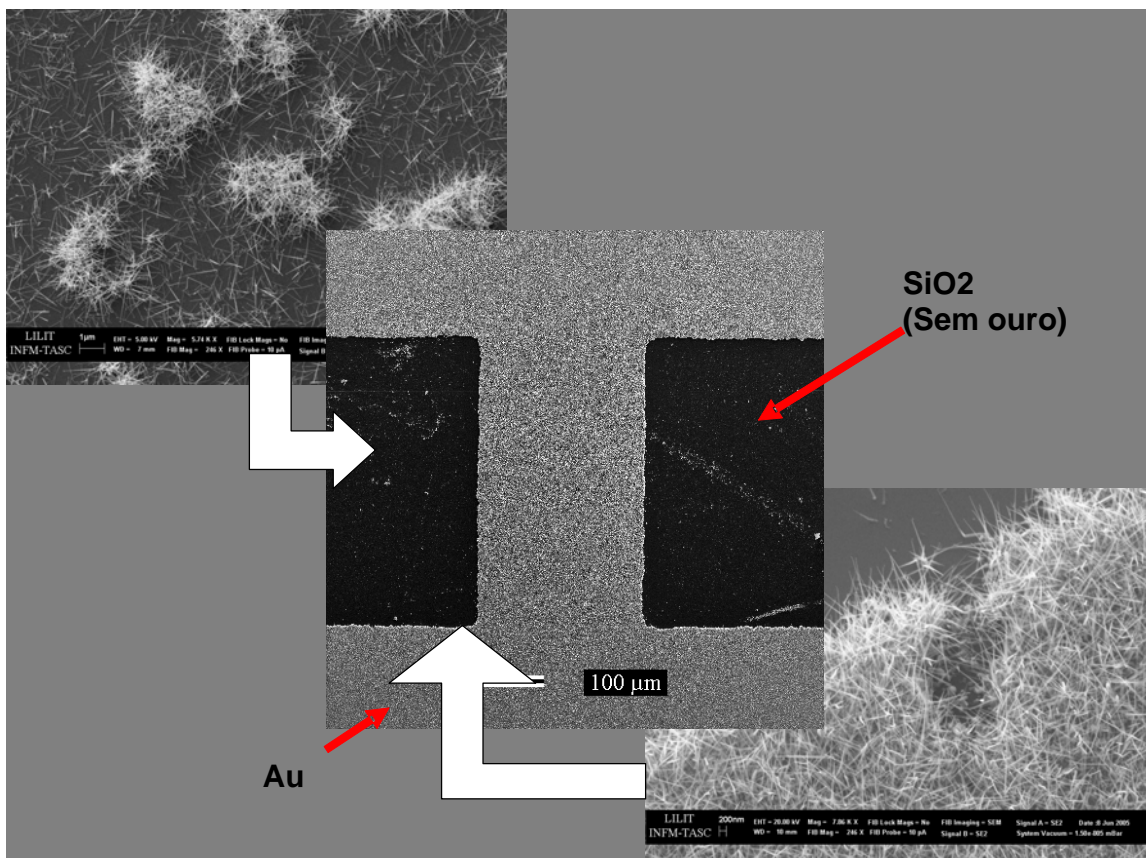


Figura 4. 10 Crescimento de nanofios em litografias. As litografias realizadas criam duas regiões distintas sobre o substrato, uma coberta por um filme de ouro e outra onde fica exposto o substrato de

SiO₂ sem ouro. Na figura as regiões escuras indicam a superfície do substrato descoberto e as regiões mais clara são densas de nanofios.

É importante ressaltar que as formações de nanoestruturas, sobre os filmes de ouro estão fortemente relacionadas com a espessura do filme depositado. Em algumas das sínteses que preparamos colocamos muito ouro (mais que 10nm). Nelas verificamos crescimentos de filmes policristalinos sobre o ouro e nanofios onde não tinha ouro. Portanto uma calibração da espessura adequada deve ser feita para crescer nanofios sobre o ouro. Caso a espessura supere a ordem de 10nm ocorrerá formação de blocos grandes de ligas e a produção de nanofios de baixo diâmetro se tornará improvável. Estimamos que uma espessura razoável seja da ordem de 5nm.

B.4 Resultados em amostras de crescimentos realizados através de uma pepita de ouro.

A partir da observação de que, mesmo em baixas temperaturas o ouro migrava, decidimos criar uma nova forma de crescimento de nanofios usando-se uma pepita de ouro como fonte de material. Colocamos uma pepita de ouro sobre a amostra mais quente (posição central 3,0cm) e mantivemos as outras condições de crescimento (seção A.1) invariantes. Nessas sínteses verificamos crescimento de nanofios de ZnO, sempre com partículas catalisadoras nas pontas, sobre toda a extensão do substrato que continha a pepita. Em alguns casos, também na primeira amostra mais próxima (temperatura de 350°). Esse experimento prova a formação de ligas metálicas Au-Zn migradas a partir da fase vapor, como será discutido na seção C.

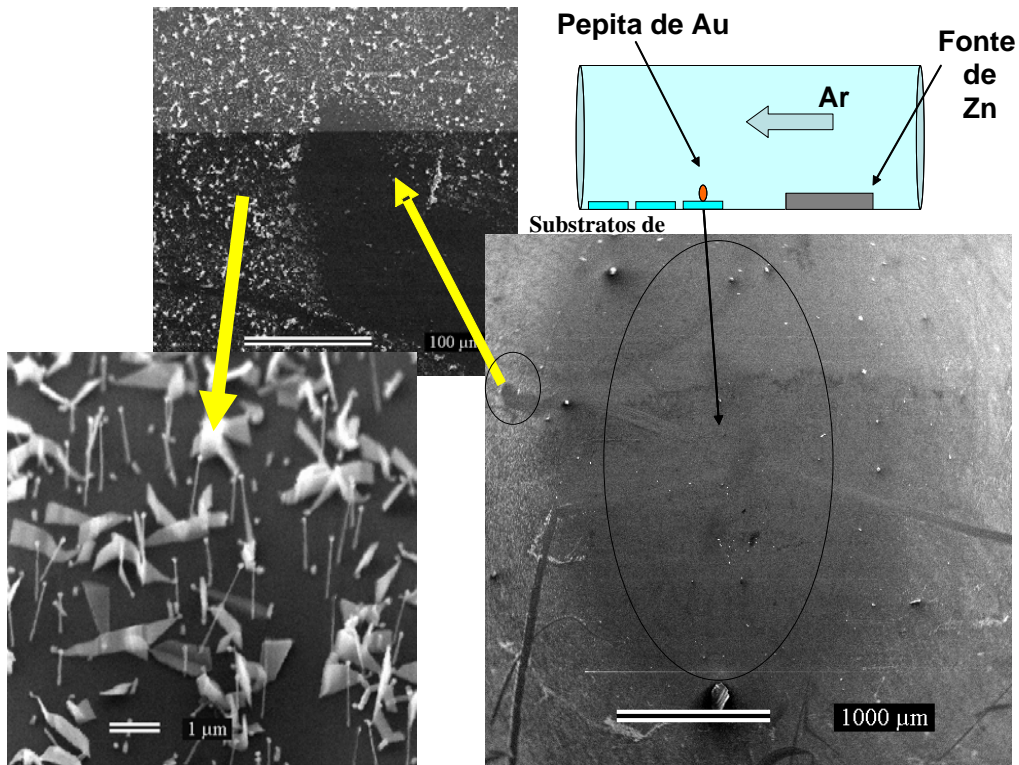


Figura 4. 11 Crescimento através do uso de uma pepita de ouro. A região escura acima, dentro da linha circular, mostra o local onde foi colocada a pepita de ouro. Sobre este local não verificamos crescimento de nanofios de ZnO. Porém fora desta região, como mostrado nas expansões da figura acima, encontramos nanofios e nanofolhas de ZnO. Essas mesmas estruturas foram também verificadas nos outros substratos.

Na figura 4.11 estão apresentadas as morfologias mais comuns obtidas através do uso da pepita de ouro. A região escura da figura da direita mostra o local onde foi depositada a pepita de ouro. Nesta região não verificamos formações de nanoestruturas com nanopartículas nas pontas, nem deposição de filmes de ZnO. Nas regiões em volta da pepita verificamos a formação de nanofolhas e nanofios.

B.5 Estudo dos nanofios por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Um estudo mais detalhado sobre a composição e as estruturas cristalinas dos fios e das partículas catalisadoras foi realizado através de medidas de Microscopia de Transmissão realizadas na Universidade de Trieste(Itália) em colaboração com o estudante visitante Matteo Tonzzer e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron de Campinas (LNLS) (Figura 4.12). A presença das partículas catalisadoras foi observada em todos os fios. Entretanto não podemos atribuir a formação dos nanofios ao modelo VLS devido às condições de baixa temperatura. Uma alternativa para a validade do modelo VLS seria a redução do ponto de fusão das partículas catalisadoras devido aos seus tamanhos nanométricos. Dessa forma se faz necessário conhecer quem são essas partículas e verificar se existe alguma relação entre elas e os nanofios que pudessem responder qual a relação entre suas existências e o crescimento dos nanofios.

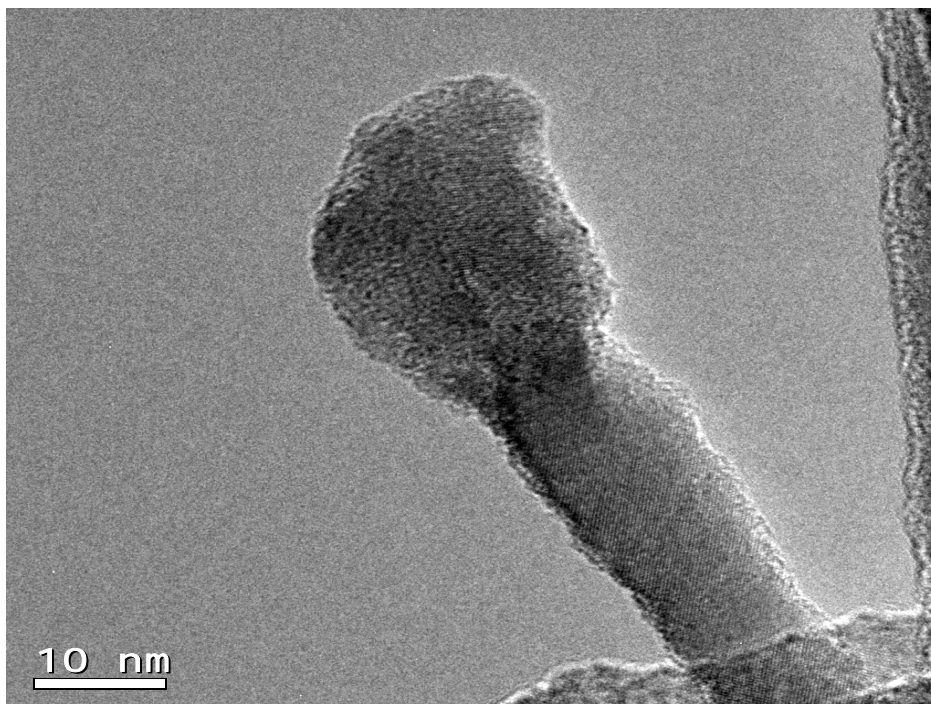


Figura 4. 12 Microscopia de transmissão em nanofios de ZnO e partículas catalisadoras. Os planos cristalinos dos átomos constituintes do corpo dos nanofios são diferente dos planos vistos na partícula catalisadora.

Desta forma, através das figuras de microscopia eletrônica de transmissão foi possível medir os planos cristalinos das partículas nas pontas dos nanofios e ao longo dos fios. Esta análise nos permitiu verificar que trata-se de uma liga metálica Au-Zn, podendo ser as fases $\gamma 1AuZn_3$ ou $\gamma AuZn_2$, e que os nanofios são crescidos na direção ZnO(001). Essas ligas coincidem com as já observadas nas medidas de raios x feitas no síncrotron em Campinas(LNLS). Isto demonstra por duas técnicas diferentes a formação de ligas Au-Zn.

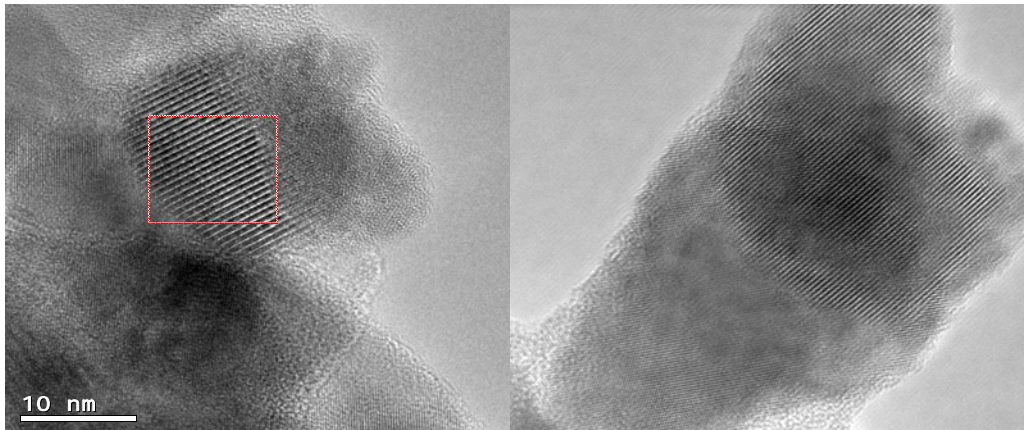


Figura 4. 13 Figura de transmissão de elétrons em alta resolução. Nessas imagens vemos que tanto os nanofios de ZnO quanto as partículas catalisadoras são cristalinos. Analisando as mesmas não percebemos a existência de forças de “strain”, o que sugere uma possível epitaxia entre eles.

Observa-se pela figura 4.13 que existem franjas de 0.24nm de distância ao longo dos nanofios até regiões muito próximas à interface com a partícula, indicando não haver um casamento estrutural forçado entre os dois elementos. Essa franjas identificam claramente que trata-se do plano (1011) do ZnO. As duas imagens acima (Figura 4.13) foram retiradas da partícula catalisadora. A figura da esquerda mostra franjas de 0.652nm que são incompatíveis com Au. Já a imagem da figura da direita apresenta franjas de 0.376nm, fato que será discutido a seguir. Programas de Matlab foram desenvolvidos para determinar a distância entre planos do material e o correspondente pico de difração, a partir do comprimento de onda do raio x, dos índices de Miller apropriados para cada plano cristalográfico e da estrutura cristalina do material. Usando-se as seguintes equações de espaçamentos inter-planares[10]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \rightarrow \text{Cúbico}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \rightarrow \text{Hexagonal}$$

escolhemos alguns índices de Miller e fizemos tabelas(anexo1) de distâncias inter-planares para o ZnO, o ouro e para as todas as ligas conhecidas entre Au-Zn. As

únicas possíveis ligas encontradas fora $AuZn_3$ e $AuZn_2$. Através dessas tabelas, vê-se que as franjas de 0.652nm são compatíveis com os planos $\gamma AuZn_3$ [110] ou $\gamma AuZn_2$ [111] e que os espaçamentos de 0.376nm podem ser pertencentes a $\gamma AuZn_3$ [112] ou $\gamma AuZn_2$ [300]. A determinação exata da liga poderia ser realizada a partir do conhecimento do fator de estrutura delas. No entanto esses dados não estão disponíveis na literatura.

Para compreender o mecanismo de crescimento é importante conhecer bem as interfaces estruturais entre os nanofios, o substrato e pontas. Como usamos um substrato coberto por uma camada amorfa de SiO_2 , excluímos totalmente a possibilidade do substrato atuar como catalisador ou favorecedor do crescimento. Portanto nos limitamos a verificar alguma relação de epitaxia entre a ponta e o fio. Para tanto, obtivemos as estruturas cristalinas de ambas as partes o mais próximo de suas interfaces. Uma observação relevante para o trabalho foi de que os cristais não apresentaram tensões mecânicas relevantes nessa região, mantendo as mesmas estruturas perto e longe da interface (Figura 4.14(a)). Além disso foi realizada a transformada de Fourier da estrutura do fio e da partícula em regiões próximas a interface(Figura 4.14 (b)e (c)). A transformada de Fourier da imagem de alta resolução pode coincidir com a estrutura cristalina do material equivale à imagem de difração de raios x desta. Nessa imagem, existe um alinhamento entre os planos cristalográficos da partícula e do fio na direção de crescimento, evidenciando assim a possibilidade da existência de epitaxia entre as estruturas. A seta verde mostra a transformada de Fourier do fio apresentando retângulos correspondentes aos planos laterais de seu corpo, a seta azul mostra a mesma operação realizada sobre a partícula determinado sua forma cúbica.

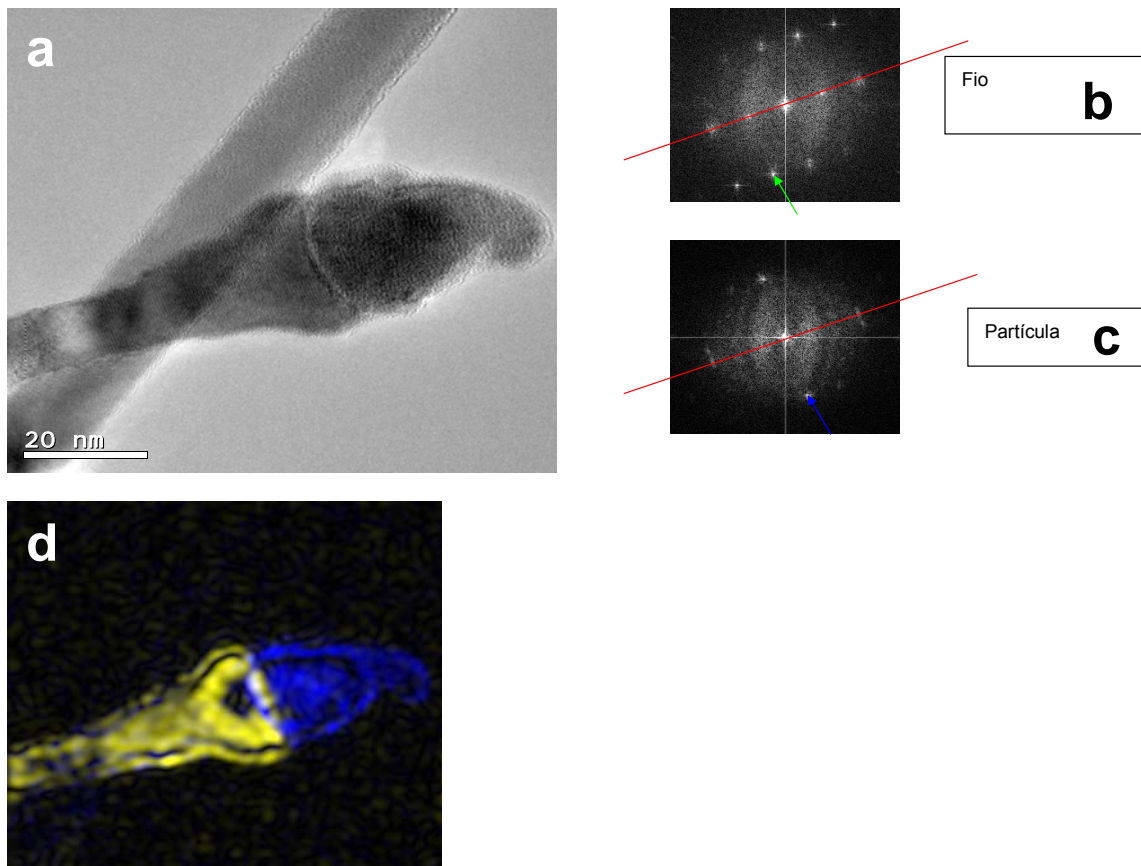


Figura 4. 11 Análise estrutural e transformada de Fourier entre nanofio e partícula catalítica. Através da imagem de transmissão de elétrons (a), realizamos transformadas de Fourier sobre a partícula catalisadora (b) e o nanofio(c). Essas transformadas podem indicar um alinhamento inter-planar entre as duas estruturas. A figura (d) é uma coloração em escala RGB em que a cor é associada à separação espacial dos planos atômicos.

A Figura 4.14(d) inferior foi adquirida para evidenciar a distribuição das duas periodicidades. A cor verde foi aplicada às regiões que continham a periodicidade apontada pela seta verde e analogamente a parte azul identificando a periodicidade apontada pela seta azul. Exemplificando o fato das estruturas cristalinas do fio e da partícula se manterem inalteradas até a interface entre elas.

A direção de crescimento dos nanofios de ZnO foi estudada fazendo-se difração de elétrons ao longo dos nanofios (Figura 4.15). Nessa medida verificamos que a figura de difração dos planos cristalinos que estão na direção de

crescimento dos nanofios são provenientes dos planos da direção $[002]_{\text{ZnO}}$, e que os planos ortogonais a ele são provenientes do $(110)_{\text{ZnO}}$.

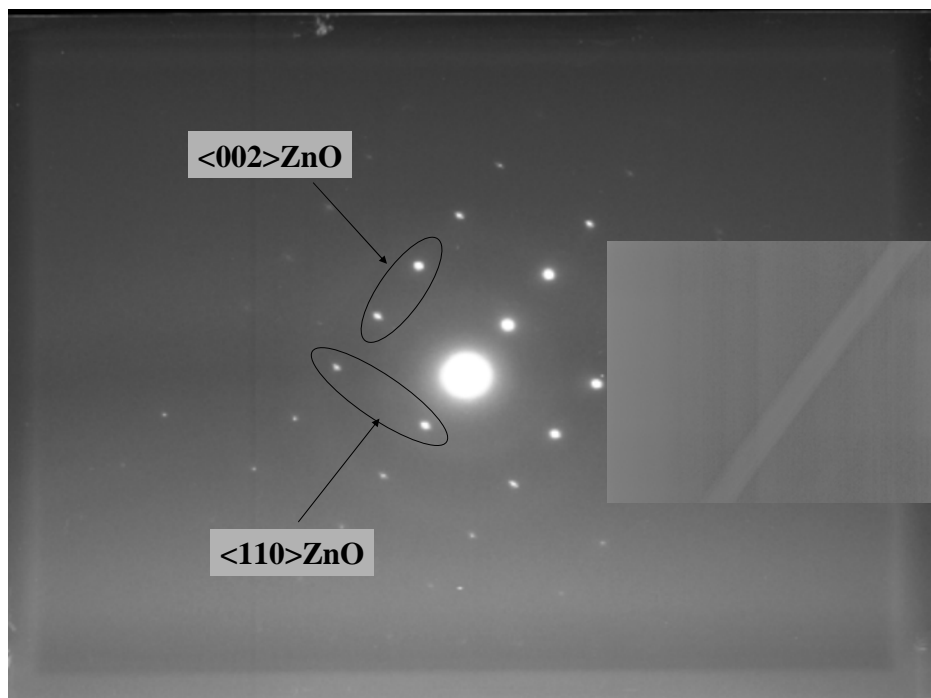


Figura 4.12 Difração de elétrons feita ao longo do nanofios de ZnO. A difração mostra que o fio cresce na direção $[001]_{\text{ZnO}}$.

É importante notar que a direção de crescimento dos nanofios é a mesma na qual foram obtidas as difrações correspondentes aos planos $(002)_{\text{ZnO}}$. Isso implica que realmente o crescimento ocorre nesta direção.

C Discussão

Está claro então que a partícula catalisadora é formada por uma liga de Au-Zn. Além disso os resultados de microscopia eletrônica de transmissão indicam que pode haver epitaxia entre essas ligas e os nanofios de ZnO. Baseado nesses resultados iremos propor um modelo geral de crescimento de nanofios ZnO a baixa temperatura que possa explicar algumas perguntas que não estão bem esclarecidas na literatura como qual é o papel do ouro nas sínteses? As partículas catalisadoras são sólidas ou líquidas durante as sínteses?

C.1 Regime do transporte de zinco na fase vapor

Antes de entrarmos em maiores detalhes sobre o modelo de crescimento, iremos descrever o regime de transporte de vapor de zinco dentro do tubo. Para isso é necessário determinar o número de Reynolds[11]

$$N_R = \frac{\rho D \bar{v}}{\eta}$$

onde ρ é a densidade do fluido

D o diâmetro do tubo

\bar{v} o módulo da velocidade média do fluido ao longo do tubo

η o coeficiente de viscosidade do meio

Se este número for inferior a 2000 o escoamento é laminar. Nesse regime a velocidade do fluido é maior no seu centro e nula em suas bordas devido ao atrito como mostrado esquematicamente na Figura 4. 16. A variação de velocidades ao se afastar das bordas do tubo pode ser abrupta ou não dependendo da viscosidade do meio.

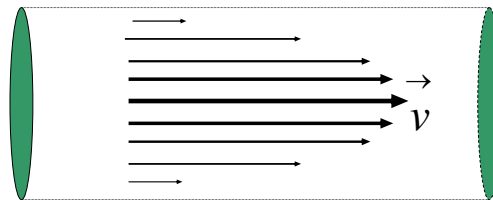


Figura 4. 13 Escoamento laminar

Por outro lado, se o número de Reynolds ultrapassar 3000 o escoamento é dito turbulento(figura 4.17). Nessas condições formam se vórtices e correntes contrárias ao escoamento. Esse regime é fonte de estudos na área de hidrodinâmica e seu comportamento é de difícil descrição. Quando $2000 < N_R < 3000$ temos um comportamento intermediário onde as duas situações podem ocorrer no sistema.

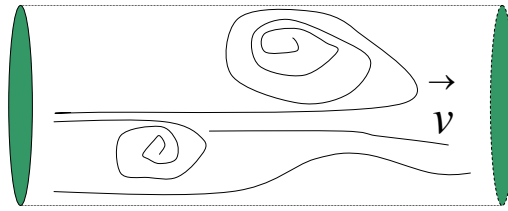


Figura 4.17 Escoamento turbulento

A densidade do ar à pressão atmosférica é de aproximadamente $1\text{kg}/\text{m}^3$ [12], seu coeficiente de viscosidade é da ordem de $1,7 \cdot 10^{-5} \text{N} \cdot \frac{\text{s}}{\text{m}^2}$, o diâmetro interno do tubo é de $21,1 \cdot 10^{-3} \text{m}$ e estimamos que a velocidade média seja de $0,02 \text{m}/\text{s}$.

Dessa forma o número de Reynolds aproximado é de :

$$N_R = 25$$

Portanto o escoamento do gás dentro do tubo de quartzo ocorre de forma laminar. Mas para simplificar o tratamento da dinâmica envolvida no transporte de Zn, iremos considerar o vapor de Zinco como se fosse ideal, desprezando todas as formas de atrito entre ele e o tubo. Dessa forma, o Zn sai da fonte sendo transportado pelo argônio no sentido do escoamento. Assumindo que a partir de poucos centímetros da fonte o $\text{Zn}_{(v)}$ está aleatoriamente distribuído por toda seção reta do tubo, consideraremos a distribuição deste vapor como sendo homogênea, deslocando-se com a velocidade média do fluido a partir deste ponto (figura 4.18).

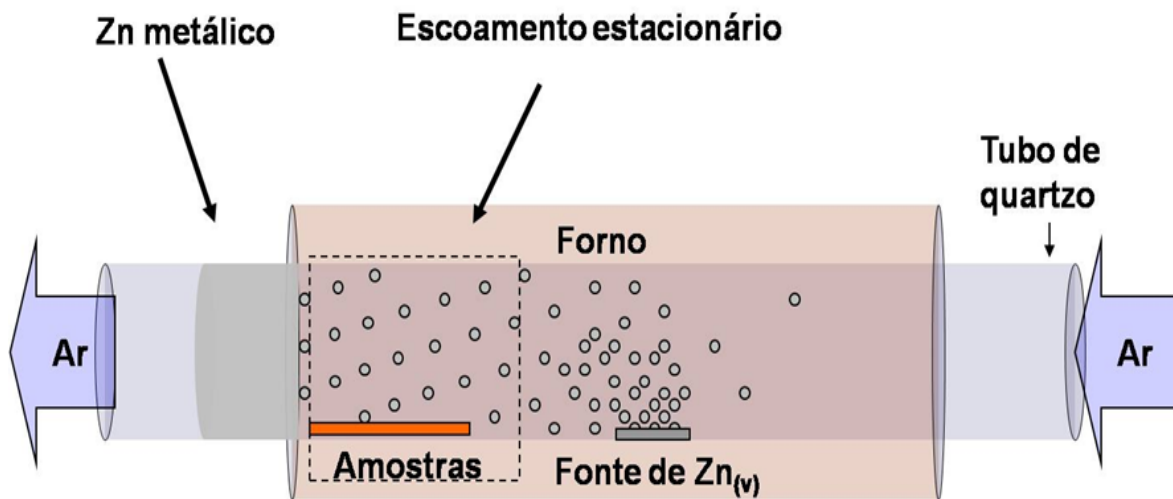


Figura 4. 18 Distribuição do vapor de Zn ao longo do tubo de quartzo. Próximo à fonte é de se esperar que a concentração de Zn seja maior. A medida que afasta-se dela a concentração do vapor de Zn deve variar até atingir um estado em que permaneça constante. Porém em regimes de baixas temperaturas a condensação torna-se mais abrupta e estas aproximações não são mais válidas. De acordo com a figura 4.4 existe Zn metálico logo após a saída do forno. Acreditamos assim que o regime de concentração quase homogênea se matem até as proximidades da borda do forno.

Essas aproximações são importantes porque, a partir delas, consideraremos que o gás de Zn escoar como em um processo estacionário, não havendo variações de pressões ou densidades ao longo do tubo causadas pelo próprio deslocamento de gases. Esta aproximação será necessária quando usarmos a lei de Fick para descrever a difusão de zinco na fase vapor na região próxima aos substratos.

C.2 Natureza das partículas catalisadoras

Como já mencionado anteriormente é necessário saber se a partícula catalisadora (liga metálica Au-Zn) encontra-se na fase líquida (VLS) ou sólida (modelo VS). Para responder a essa pergunta iremos analisar o diagrama de fases binárias Au-Zn (Figura 4.19).

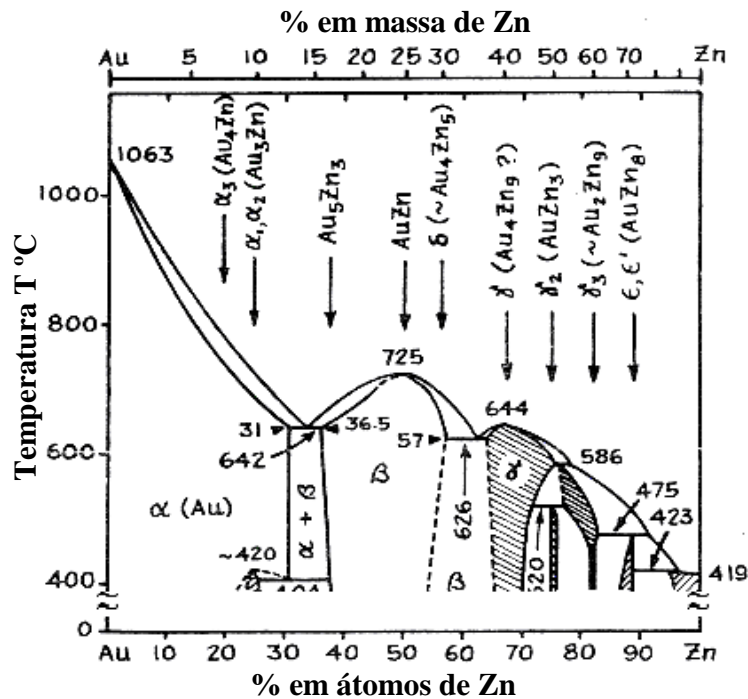


Figura 4. 19 Diagrama de fases binário Au-Zn. [13]

A formação de ligas metálicas de Au-Zn em pressão atmosférica é descrita empiricamente pelo diagrama de fase da figura acima. Esse diagrama mostra que as temperaturas de fusão das ligas metálicas em discussão (γ 1AuZn₃ e γ AuZn₂) excedem os 500°C. Estudos recentes mostram que a fusão de nanosólidos é diferente de materiais “bulk”. Mais que isso afirmam que o ponto de fusão diminui com o aumento da superfície em cristais nanométricos[14],[15],[16]. A teoria[17] e contas necessárias para avaliar o estado físico das ligas acima estão discutidos no apêndice 1. Nossos cálculos mostram que a variação das temperaturas de fusão para as ligas γ 1AuZn₃ e γ AuZn₂ não é significativa para os tamanhos de nanopartículas dos nossos experimentos ($d > 15\text{nm}$). Portanto podemos afirmar que a liga encontra-se sólida durante o crescimento dos fios.

C.3 Modelo de crescimento

A seguir, em vista de todos os resultados experimentais apresentados neste capítulo iremos propor um mecanismo de crescimento de nanofios de óxido de zinco crescidos à temperatura abaixo de 500°C. Um primeiro ponto a ser ressaltado é a necessidade da existência do catalisador ouro para ativar o crescimento de nanofios. Entretanto, observamos que, quando o ouro é colocado apenas em algumas regiões do substrato, nanofios aparecem em maior densidade nestas regiões, mas também aparecem em regiões onde o catalisador não estava presente inicialmente (Figura 4. 10). Um segundo ponto a ser lembrado é o fato de que dos nanofios possuírem as partículas catalisadoras em suas extremidades. Além disto, nanofios com partículas de ligas metálicas nas pontas também foram obtidos a partir do uso de uma pepita de ouro ao invés de filmes finos (Figura 4. 11).

As figuras 4.20 (a), (b) e (c) descrevem qualitativamente as principais etapas do processo de crescimento de nanofios de ZnO. Primeiramente ocorre a formação de uma liga metálica *sólida* de Au-Zn sobre o substrato. Esta liga pode ser formada de duas maneiras. Ou através da interação do vapor de zinco com o filme nanométrico de ouro (Figura 4.20), ou através da formação de “clusters” de Zn, que nuclearam sobre o silício, e através da interação com o ouro (transportado a partir da fase vapor) formaram a liga sólida de Au-Zn (Figura 4.20 b).

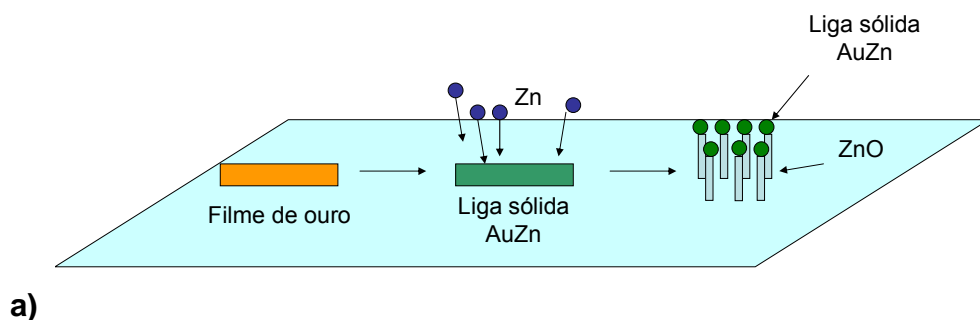


Figura 4. 20 a. Esquema do crescimento de nanofios de ZnO a partir de filmes finos de ouro.

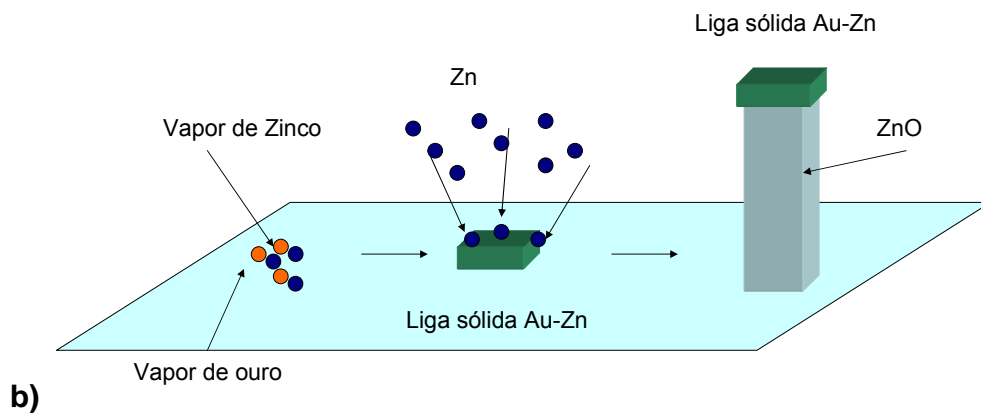


Figura 4. 20 b. Esquema do crescimento de nanofios de ZnO a partir de migração do vapor de ouro.

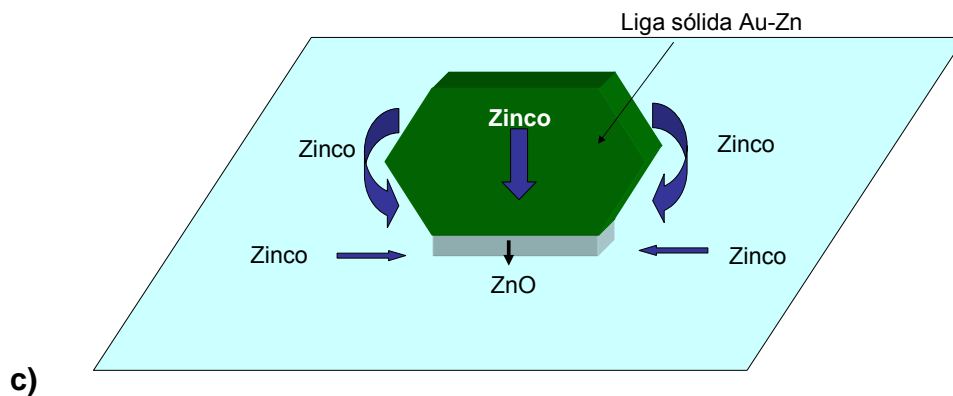


Figura 4.20 c. Esquema do mecanismo de difusão de zinco na nanopartícula da liga sólida para a formação do nanofio de ZnO.

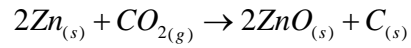
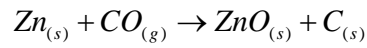
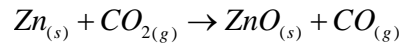
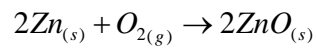
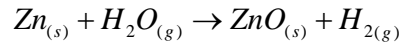
Um fenômeno interessante que observamos é a mudança na taxa de nucleação de zinco com a presença ou não de ouro. Por exemplo, a Figura 4.6 mostra filmes policristalinos de ZnO formados sem a presença do ouro. Isto ocorre porque sem o ouro não há centros de nucleação preferenciais e o zinco metálico cobre toda a extensão do substrato, sendo em seguida oxidado. Na situação onde há a presença de ouro (seja na forma de filmes finos ou na forma de pequenos “clusters” de liga Au-Zn) houve a formação de nanofios de ZnO e não houve a criação de filmes policristalinos pelo substrato (ver Figura 4.10 e 4.11). Isto é um

forte indício de que a liga metálica age como um centro preferencial de nucleação de vapor de zinco (ver Figura 4.20a e 4.20b). A não formação do filme policristalino de ZnO pode ser entendido através da lei de Fick, assumindo que o escoamento do vapor de zinco é quase estático.

A lei de Fick $\vec{J} = -D\vec{\nabla}C$, onde J é o deslocamento de massas, e C é a concentração do gás, afirma que a difusão acontece na direção oposta ao gradiente da função concentração. Em outras palavras, uma vez que ocorre a condensação de zinco na superfície da liga, a concentração de vapor diminui naquela região e o deslocamento preferencial de vapor de zinco aponta para aquela região. Este fato garante a chegada contínua de vapor de zinco na liga e a subsequente formação do nanofio de ZnO.

Uma vez que existe a liga sólida Au-Zn e a presença de vapor de zinco, o processo de crescimento dos nanofios de ZnO se inicia. Os átomos de zinco ao chegarem na partícula sólida podem se locomover por difusão pelo interior da liga sólida, e pela superfície da liga (Figura 4.20b). Inicialmente, o nosso sistema é composto de uma partícula sólida com uma superfície em contato com o substrato. Esta superfície (também inicialmente) não entra em contato com o vapor de zinco mantendo uma baixa concentração do mesmo. Por esta razão, podemos novamente aplicar a lei de Fick e supor que o fluxo de zinco é direcionado (pelos processos de difusão descritos acima) para a interface com o substrato. Uma vez que o zinco chega nesta face, este se oxida e mantém a redução da concentração de zinco metálico na interface garantindo a continuidade do processo pela lei de Fick. Isto caracteriza a formação dos nanofios a partir de um mecanismo vapor-sólido (VS). Um modelo semelhante foi proposto para o crescimento de nanofios de GaAs com catalisador como ouro [18].

A oxidação do zinco e formação do nanofio pode acontecer pelos seguintes processos:



Dessas equações descartamos as duas últimas uma vez que não detectamos carbono nas medidas de EDX. Os resultados de transmissão da Figura 4.14 indicam a possibilidade de haver epitaxia entre as partículas sólidas da liga Au-Zn e os nanofios de ZnO, uma vez que não se percebe “strain” na interface e que as transformadas de Fourier mostram não haver inclinações distintas entre planos cristalinos do corpos dos nanofios e das partículas. Se isto ocorrer, possivelmente a face da partícula sólida envolvida na epitaxia deveria ser aquela de difusão superficial mais lenta.

Referencias

-
- ¹ Jun Wang, *Materials Letters*, **59**, 2710 (2005)
- ² Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Letters*, **78**, 407 (2001)
- ³ J.Y. Li, X.L. Chen, H.Li, M. He, Z.Y. Qiao, *J. Crys. Growth*, **233**, 5 (2001)
- ⁴ H. Ham, G. Shen, J. H. Cho, T. J. Lee, S. H. Seo, C.J. Lee, *Chem. Phys Letters*, **404**, 69 (2005)
- ⁵ Y. K. Tseng, *J. Mater. Res*, **18**, 714 (2003)
- ⁶ D. Zhao, C. Andreazza, P. Andreazza, J. Ma, Y. Liu, D. Shen, *Chem. Phys. Letters*, **408**, 335 (2005)
- ⁷ D. Zhao, C. Andreazza, P. Andreazza, J. Ma, Y. Liu, D. Shen, *Chem. Phys. Letters*, **399**, 522 (2004)
- ⁸ P. Yang, H. Yan, S. Mão, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. Choi, *Adv. Funct. Materials*, **12**, 5 (2002)
- ⁹ CRC PRESS, *Handbook of Chemistry and Physics*
- ¹⁰ A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography* (1995)
- ¹¹ <http://www.ufsm.br/gef/NumRey.htm>
- ¹² Horowitz, L.Irving, *Contemporary Earth Science*, New York, 13 (1976)
- ¹³ General Electric Company, *The Handbook of Binary Phase Diagrams*
- ¹⁴ M.J. Takagi, *Phys. Soc. Japan*, **9**, 359 (1954)
- ¹⁵ M.Hasegawa, K. Hoshino, M. Watabe, *J. Phys. F*, **10**, 619 (1980)
- ¹⁶ S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, *Phys. Rev. Letters*, **77**, 99 (1996)
- ¹⁷ W.H. Qi, *Physica B*, **368**, 50 (2005)
- ¹⁸ A. Persson, M. W. Larson, S. Stenstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, L. R. Wallenberg, *Nat. Mat*, **3**, 677 (2004)

CAPÍTULO 5

Estudo sobre crescimento alinhado de nanofios de ZnO sobre substratos de safira.

Neste capítulo verificaremos diretamente a epitaxia entre os nanofios de ZnO e o substrato de safira (11-20)Al₂O₃. Essa verificação foi realizada através de medidas de difração de raios x em baixo ângulo(GID) e através de difração convencional.

A Resultados em substratos de safira

Como discutido no capítulo 3, o crescimento de nanofios ainda é uma área em aberto, apesar da maior parte da literatura atribuir o crescimento ao modelo VLS. Isso torna necessário o desenvolvimento de teorias que descrevam detalhadamente o mecanismo e que apontem em primeiras aproximações as variáveis mais relevantes ao processo de crescimento. Existem muitos trabalhos a respeito de filmes finos que relatam direções preferenciais de crescimento obtidas através da escolha do substrato a ser usado[1]. O crescimento epitaxial de filmes finos de ZnO é bem conhecido em sistemas com atmosferas bem controladas como é o caso de MBE[2]. Os principais artigos do assunto mostram que a epitaxia de filmes finos de ZnO sobre substratos de safira ocorre principalmente com o casamento das seguintes direções[3]:

$$(1000)ZnO \parallel (1120)Al_2O_3$$

$$(1120)ZnO \parallel (0001)Al_2O_3$$

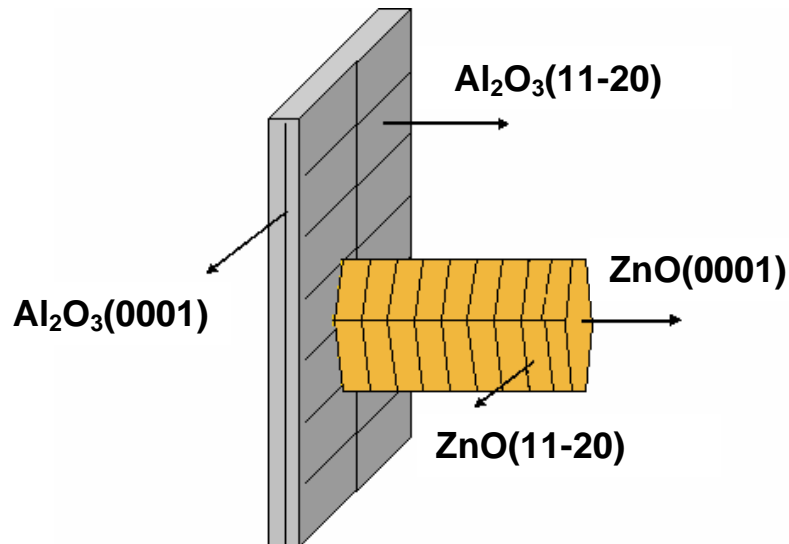


Figura 5. 1 Desenho esquemático dos planos paralelos entre o ZnO e a safira. O plano ZnO(0001) é paralelo ao Al₂O₃(11-20), e o plano ZnO(11-20) é paralelo ao Al₂O₃(0001) .

Essas direções se casam devido a uma relação estrutural entre o ZnO e a safira, que é associado com o fato de que o eixo $a(3.25 \text{ \AA})$ do ZnO ser quatro vezes menor que o eixo $c(12.99 \text{ \AA})$ da safira[4].

Relatos mostram que eles podem apresentar mais de uma direção preferencial de crescimento, dependendo das condições de pressão e temperatura envolvidas[3]. Porém é importante notar que os nanofios de ZnO crescidos neste trabalho apresentam-se alinhados, embora as condições de crescimento sejam pouco controladas se comparadas com crescimentos por MBE por exemplo. Esse fenômeno é que levou a comunidade a investigar a epitaxia entre o substrato e os nanofios. Como as condições dentro da CVD, a priori, não poderiam levar ao alinhamento dos fios, o grande responsável pela ordenação deveria ser a estrutura cristalina do substrato. Assim apesar de muitos artigos ressaltarem a existência da epitaxia entre a safira e o ZnO, uma evidência direta da mesma ainda não foi realizada. Apenas em um trabalho[5], o autor mostra uma indicação da epitaxia. Com o intuito de estudar detalhadamente o assunto realizamos medidas de difração de raios x no LNLS(Laboratório Nacional de luz Síncrotron) localizado na cidade de Campinas.

As amostras de nanofios de ZnO alinhados sobre substrato de Al_2O_3 foram crescidas na Universidade de Cambridge em colaboração com o Departamento de Engenharia Elétrica. O processo de crescimento dos fios foi quase o mesmo relatado no trabalho em substratos de Si que compõe esta dissertação, com as diferenças de que foi realizado vácuo de 300mbar e a temperatura de crescimento foi da ordem de 850°C . Porém não se sabe o papel do ouro neste crescimento. Na Figura 5.2 vemos que não existem partículas catalisadoras nas pontas dos nanofios, o que provavelmente pode indicar que as partículas catalisadoras estão nas bases dos mesmos.

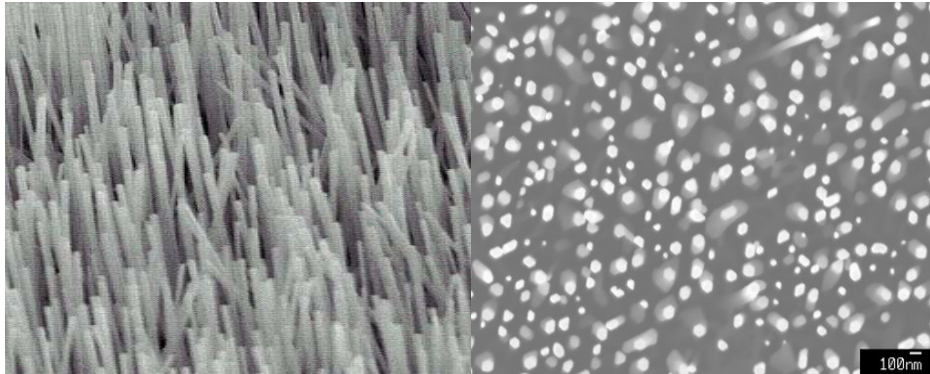


Figura 5. 2 Nanofios de ZnO alinhados sobre substrato safira (1120), feitos em Cambridge. Não existem nanopartículas catalisadoras nas pontas dos nanofios.

Os nanofios foram identificados por difração de raios x e o estudo da epitaxia com o substrato foi realizado através de medidas de GID (“Grazing Incidence Diffraction”) em colaboração com o professor Rogério Paniago. Esta é uma técnica onde incide-se raios x a baixo ângulo (Figura 5.3), sendo muito parecida com a difração de raios x convencional. A montagem apresenta duas partes móveis controladas por motores de passo de alta precisão que giram ao longo da direção normal à superfície do substrato. A mobilidade dessas partes permite que sejam feitas medidas de θ - 2θ convencionais, em planos ortogonais à normal da superfície, além de possibilitar que o detector fique parado e apenas a amostra seja girada (rotações de ω), ou que a amostra fique parada e o detector movimente (rotações de 2θ).

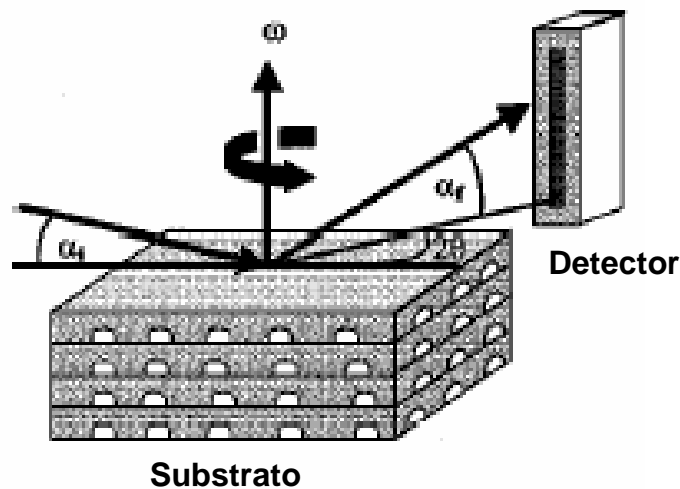


Figura 5. 3 Esquema ilustrativo de uma medida de GID[6]. O feixe de raios x incide sobre a superfície da amostra fazendo um ângulo α_i menor que 1° . A amostra e o detector são girados de ângulos ω e 2θ respectivamente ao longo da direção normal à sua superfície. Os raios x captados pelo detector são decorrentes de condições de Bragg satisfeitas por planos ortogonais à superfície da amostra.

Usando a linha XRD1 do LNL5 fizemos medidas de difração de raios x convencional (Figura 5. 4) trabalhando com um comprimento de onda de 1.5426 \AA próximo do $k\alpha_1$ do Cu. Essa medida foi realizada posicionando-se a priori o detector na posição do pico (11-20) do substrato. Isso implica que todos os planos que aparecem nesta medida estavam posicionados paralelamente ao plano (11-20) Al_2O_3 . Como o substrato usado é um monocristal, surgem apenas dois picos provenientes da Safira, os referentes aos planos (11-20) ($2\theta=37.76^\circ$) e (22-40) ($2\theta=80.66^\circ$) (Figura 5. 4). Existem vários picos referentes ao ZnO. Isso ocorre porque a orientação alcançada na síntese não é perfeita, surgindo alguns nanofios direcionados aleatoriamente. Mesmo esses nanofios estando em minoria, a técnica os percebe originando um espectro com diversos picos de ZnO. No entanto a direção (11-20)ZnO, cujo pico é esperado como o mais intenso num espectro de pó devido ao alto fator de estrutura, surge com intensidade baixa, uma vez que se refere a uma direção ortogonal à de crescimento dos nanofios (ver figura 5.1). Um ponto interessante a se notar é que existe um pico que não

pertence nem ao ZnO nem à safira, que pode ser proveniente do Au ou de uma liga Au-Zn. Determinar, definitivamente, a origem deste pico é uma tarefa complicada porque este é proveniente da base dos fios, na interface entre eles e o substrato. Estimamos que este pico ($2\theta=44.29$ Graus) seja proveniente de uma liga Au-Zn, ou $\gamma\text{AuZn}_2(521)$, ou $\gamma_1\text{AuZn}_3(520)$ ou (421) sujeitas a tensões que gerem uma pequena variação das posições atômicas. Talvez pertença ao Au(200) também sujeito a tensões. Não há na literatura nenhum estudo que verifique qual a relação entre o ouro e o crescimento de nanofios alinhados sobre a safira. Por esta razão pretendemos realizar um projeto futuro para fazer essa análise e entender definitivamente a relação entre o ouro e o crescimento alinhado dos nanofios.

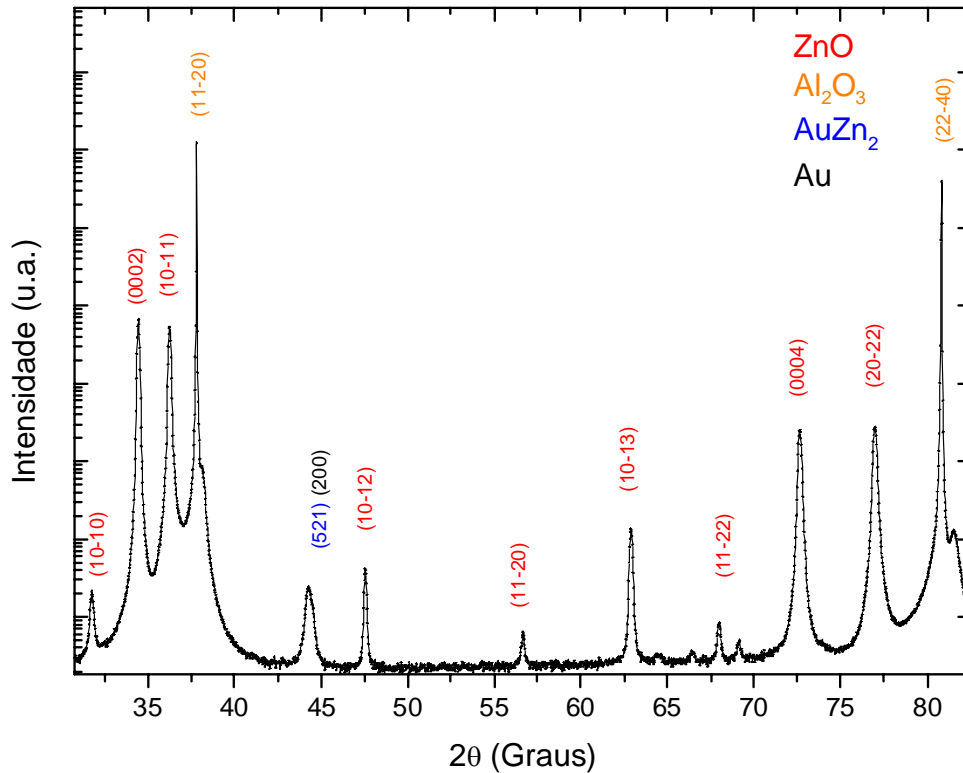


Figura 5. 4 Difração convencional de raios x. Em vermelho estão os picos referentes aos planos cristalinos do ZnO. Um pico não identificado nem para o ZnO, nem para a safira pode pertencer à liga AuZn₂ (azul) ou ao ouro(preto).

Quando existe epitaxia entre o substrato e o fio é esperado que não só os fios cresçam alinhados, mas também possuam todas as suas facetas paralelas (Figura 5. 5). Isso ocorre porque a superfície do cristal é a mesma para todos. Uma vez que os planos laterais do ZnO possuem simetria de rotação C₆ seus picos de difração devem se repetir a cada 60° na medida em que rodamos a amostra deixando o detector parado na condição de Bragg (Figura5.6).

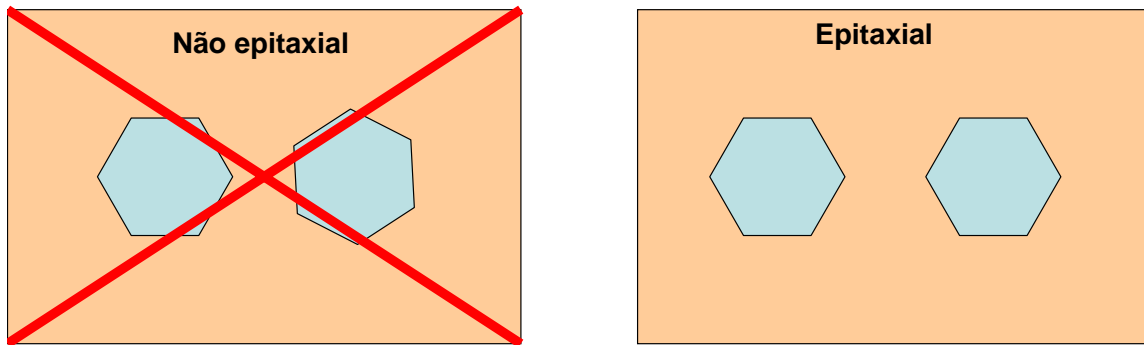


Figura 5. 5 Orientação espacial dos nanofios

Essa medida foi realizada colocando-se o detector na posição correspondente ao pico (11-20)ZnO e girando o substrato de 360°.

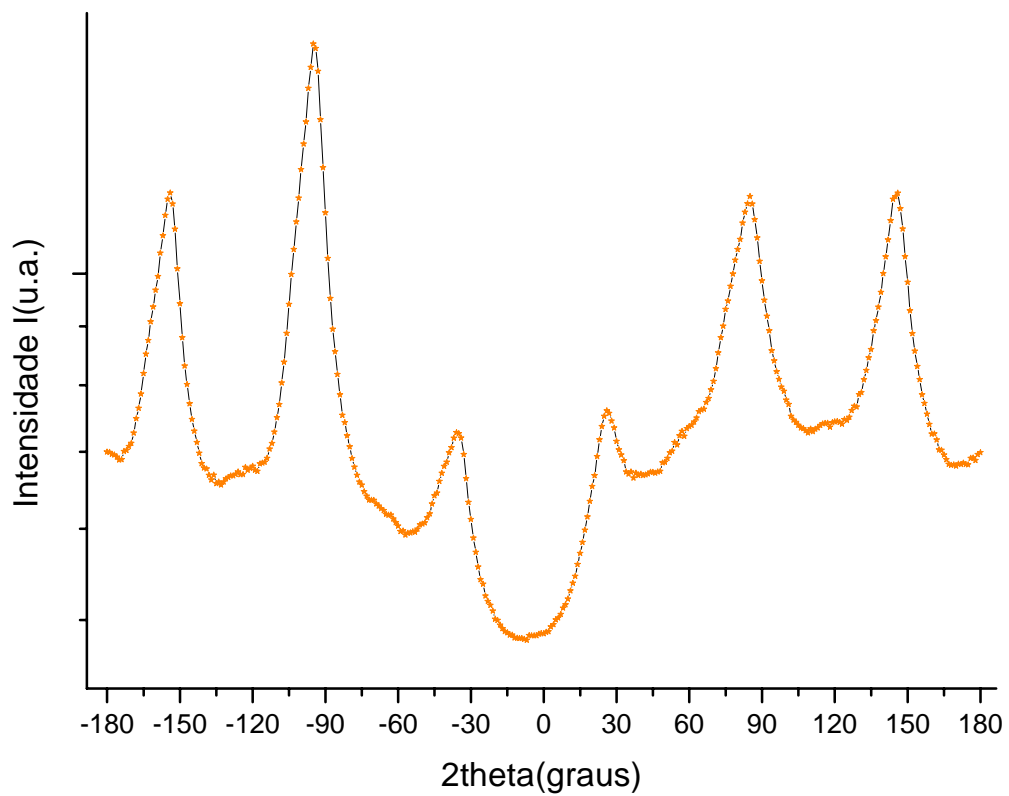


Figura 5. 6 Difração de raios x dos planos (11-20)ZnO rodando-se a amostra de 360°

Os picos mostrados na Figura 5.6 possuem separações de 60° o que confirma o paralelismo entre as direções laterais das faces dos nanofios e a simetria discutida anteriormente. As variações entre as amplitudes dos picos ocorrem porque há uma pequena precessão do porta amostras, não possuindo nenhum significado físico relevante.

Mas o intuito deste trabalho não foi somente de provar a epitaxia entre esses materiais, mas também de determinar diretamente quais planos cristalinos estão envolvidos nela. Para tanto decidimos verificar se existia alguma relação de simetria entre o plano $(11-20)\text{ZnO}$ e o $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ (ver figura 5.1). O plano $(11-20)\text{ZnO}$ é perpendicular a direção de crescimento do nanofio $\text{ZnO}[0001]$ e o $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ é ortogonal à direção do corte do substrato, mas esse pico possui baixo fator de estrutura. Portanto decidimos avaliar a mesma relação com o plano $(0006)\text{Al}_2\text{O}_3$ que possui intensidade significativa e é paralelo ao $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$. Este plano deve apresentar simetria de rotação C_2 . A Figura 5.7 mostra que além de haver essa simetria o plano do substrato é paralelo ao correspondente às faces laterais dos nanofios de ZnO em duas direções espaciais separadas de 180° . Esta medida foi realizada em duas etapas. Primeiramente colocamos o detector de raios x na posição correspondente ao pico (0006) da safira e giramos o substrato de 360° obtendo o espectro que mostra a simetria C_2 . Em seguida colocamos o detector na posição do pico $(11-20)\text{ZnO}$ e giramos a amostra da mesma quantidade obtendo o espectro que apresenta 6 picos.

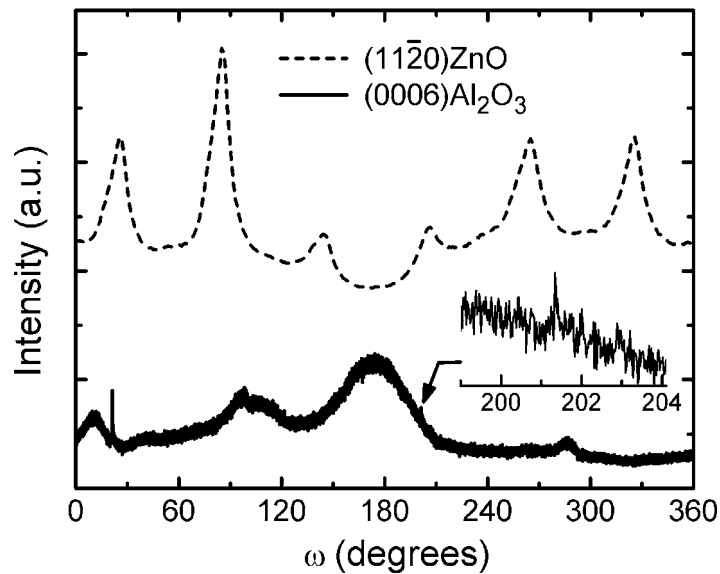


Figura 5. 7 Simetrias entre os planos $(0006)\text{Al}_2\text{O}_3// (11\bar{2}0)\text{ZnO}$.

A Figura 5.7 mostra que para cada pico da safira existe um correspondente ao mesmo valor de ω para o ZnO. Os picos da safira são separados de 180° mostrando a simetria de rotação C2 do plano $(0006)\text{Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado os picos correspondentes aos planos $(11\bar{2}0)\text{ZnO}$ separam-se por 60° exibindo suas simetria C6 de rotação. O paralelismo entre os planos $(11\bar{2}0)\text{ZnO}$ e $(0006)\text{Al}_2\text{O}_3$ foi confirmado em outra medida GID em que colocamos o detector na posição correspondente ao pico $(0006)\text{Al}_2\text{O}_3$, que é muito mais estreito que o do ZnO em consequência se tratar de um monocristal, e fizemos uma medida para verificar todos os planos co-planares à ele.

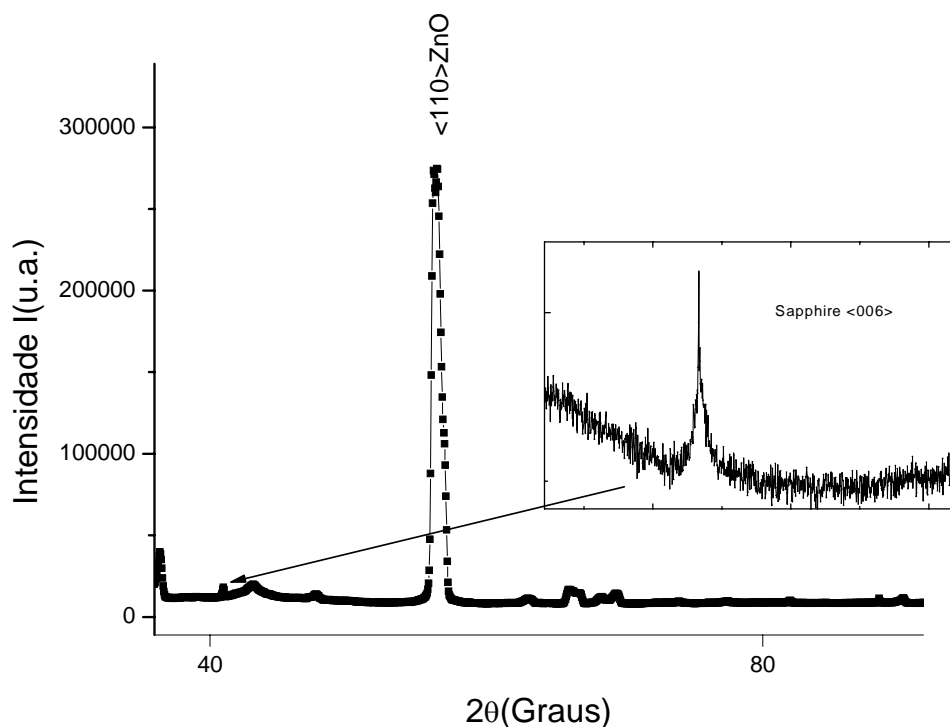


Figura 5. 8 Medida θ - 2θ centrada na direção do plano (0006) da Safira.

Essa medida mostra que realmente as expectativas anteriores de alinhamento entre os planos da safira e do ZnO ocorrem. Esse espectro se repete se girarmos a amostra de 180° . Refizemos a medida, confirmando o alinhamento e simetrias discutidas a respeito desses planos.

Portanto, este trabalho mostra, de forma direta, que ocorre epitaxia entre o substrato de Safira (11-20) e nanofios de ZnO. O casamento entre as estruturas dos dois materiais acontece mantendo o plano (11-20)_{ZnO} alinhado ao (11-20)_{Al₂O₃} em uma direção espacial. O fato de existir epitaxia entre o substrato e os nanofios pode explicar o fato de existirem condições de crescimento de filmes finos e nanofios em que o uso de catalisadores é desnecessário [4]. Basta adquirir condições em que o mínimo de energia para o crescimento das camadas cristalinas, que compõem o corpo do nanofios, case de alguma forma com a estrutura cristalina apresentada pela superfície do substrato. Já existem relatos de

crescimento dessa forma[4] e agora os presentes dados servem de base para a criação de novas teorias de crescimento, uma vez que mostra haver as compatibilidades acima discutidas entre esses materiais. Existem outras relações interessantes entre os planos discutidos nesse trabalho e que não são muito comentados na literatura. Os planos $(0001)Al_2O_3$ são separados por $13,0\text{\AA}$, um valor 8 vezes maior que do $(11-20)ZnO$ que é de $1,63\text{\AA}$. Seria interessante verificar se os diâmetros dos nanofios crescidos possuem relações com as distâncias inter-planares discutidas. É importante notar que mostramos quais são as origens do efeito epitaxial, mas muito ainda é preciso fazer para conhecer e controlar definitivamente este crescimento. Não é sabido o papel do ouro neste processo. Realizaremos futuros trabalhos para determinar se o pico apresentado na Figura 5.4 é proveniente de uma liga metálica Au-Zn e qual o seu papel no crescimento. Esta análise, juntamente com o estudo sistemático da distribuição de diâmetros de nanofios sobre a safira, podem revelar novas características do crescimento epitaxial dos nanofios.

Referências

-
- ¹ Sang Sub Kim, J.H. Moon, B.Lee, Jour. of Appl. Phys, **95**, 454 (2004)
 - ² P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, Appl. Phys. Letters, **77**, 1801 (2000)
 - ³ J. B. Baxter, E. S. Aydil, Journal of Crystal Growth, **274**, 407 (2005)
 - ⁴ P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, Appl. Phys. Letters, **77**, 1801 (2000)
 - ⁵ Y. R. Lin, Y. Tseng, S. Yang, S. Wu, Crys. Grow.& Design, **5**, 579 ,(2005)
 - ⁶ J. C. González et. al, appl. Phys. Lett., **78**, 1056 ,(2001)

CAPÍTULO 6

Conclusões

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de descobrir qual o mecanismo de crescimento que governa a produção de nanofios de ZnO em baixas temperaturas e estudar a epitaxia desses nanofios com o substrato de safira (11-20). Através deste estudo sistemático concluímos que, contrariamente ao que previa a literatura, o crescimento de nanofios de ZnO em baixas temperaturas não é descrito pelo modelo VLS e sim por uma dinâmica de crescimento VS(vapor-sólido). Além disso temos evidência de que pode haver epitaxia entre a partícula catalisadora sólida e o óxido de zinco na direção ZnO(0001) quando estão sobre substratos de Si. Também verificamos experimentalmente que os nanofios de ZnO crescidos sobre substratos de safira tem uma relação de epitaxia com o substrato. Esta epitaxia molda o crescimento desses nanofios alinhados verticalmente e com facetas laterais perfeitamente orientadas.

Apêndice 1 Relação entre o tamanho nanométrico das nanopartículas catalisadoras suas temperaturas de fusão

A Teoria

Seja uma nanopartícula constituída por n átomos e sua superfície contendo N . Dessa forma tem-se um número de $n-N$ pertencentes ao interior. Desprezando os efeitos de relaxação da estrutura, o cristal do interior equivale à mesma formação do “bulk”. Seja E_o a energia de formação por átomo do “bulk”, a contribuição desses do interior da partícula é dada por $E_o(n-N)$. Como na superfície há uma quebra abrupta da estrutura do cristal faz-se a aproximação de que estes átomos são circundados por metade dos átomos comparados aos do interior separados pela mesma distância, o que é uma aproximação de primeira ordem. Dessa forma a energia por partícula da superfície é $E_o/2$, portanto contribuindo os átomos totais da superfície com $NE_o/2$. A energia coesiva da partícula fica dada pela expressão:

$$E_{tot} = E_o(n - N) + \frac{1}{2}NE_o$$

Então a energia coesiva por mol (E_{mp}) do nanosólido AE_{tot}/n , onde A é o número de Avogrado. A equação acima fica então escrita na forma:

$$E_{mp} = E_b(1 - \frac{N}{2n}) \quad \text{onde } E_b \text{ equivale a } E_o$$

É provado na literatura que existe uma relação linear entre a energia coesiva e a temperatura de fusão de um material[1,2]. Por essa razão pode-se escrever a equação acima em função das temperaturas de fusão do “Bulk” (T_{mb}) e da partícula (T_{mp}) obtendo:

$$T_{mp} = T_{mb}(1 - \frac{N}{2n})$$

Portanto para se obter a temperatura de fusão da partícula basta encontrar a relação entre o número de átomos na superfície e no interior (N/n), que depende

da forma e tamanho da nanoestrutura. Os cálculos aproximados dessas razões para algumas estruturas foram realizadas por W.K. Qi[3] e apresentadas na tabela 1. Essas estimativas foram realizadas através de cálculos geométricos onde obteve-se o número total de partículas dividindo-se o volume da estrutura pelo volume estimado para cada átomo. Similarmente um volume aproximado para a primeira monocamada atômica foi estimado e o número de átomos superficiais determinado.

Nanosólidos		N/n
Esféricos		$4d/D$
Em forma de discos		$(4/3)d[1/h+2/l]$
Cilíndricos		$(8/3)d/l$
Nanofilmes		$(4/3)d/h$

Tabela 1 – N/n calculado para diferentes nanosólidos.

Nessas contas “D” representa o diâmetro da nanoestrutura, “d” o diâmetro estimado do átomo, “l” o diâmetro do nanodisco e “h” altura da estrutura.

A partir deste modelo fizemos gráficos das temperaturas de fusão das partículas catalisadoras em função de seus diâmetros. O volume ocupado por cada átomo foi estimado através do seguinte método:

A estimativa do volume médio ocupado por cada átomo foi feita a partir da densidade de cada liga. Com este valor calculamos quantos moles do material são necessários para ocupar o volume de 1cm^3 , usamos os fatores estequiométricos de cada elemento e obtivemos o número total de átomos de cada espécie que preenchem o volume citado acima. Dessa forma o número total de átomos neste volume fica dado por:

$$N_t = N_{\text{Au}} + N_{\text{Zn}}$$

e o volume médio dado por:

$$V = \frac{1\text{cm}^3}{N_t}$$

O diâmetro estimado dos átomos (“d”) foi obtido através da raiz cúbica deste valor. O leitor deve notar que, o tratamento dado através dessas aproximações, leva a um valor $T_{mp_i} \geq T_{mp_r}$ (T_{mp_i} temperatura de fusão teórica, T_{mp_r} temperatura de fusão real), pois não consideramos os efeitos de reorganização da superfície para minimizar a energia. Essa reorganização ocorre pois, ao quebrar a simetria do cristal abruptamente, torna-se menos energética outra forma de organização dos átomos da primeira monocamada do material. Em média esses átomos se aproximam da penúltima monocamada devido à inexistência de ligações fora do material. Isso implica que a energia de coesistência desses átomos é maior do que $E_o/2$.

B Simulações

Considerando a partícula catalisadora como uma esfera e determinando o diâmetro atômico a partir da densidade da liga, fizemos as seguintes simulações.

A Figura 4. 17 mostra que as variações de temperatura de fusão para a fase $\gamma_1 - AuZn_3$ são significantes apenas para partículas menores que 15nm, alcançando temperaturas da ordem de 480°C com diâmetros da ordem de 6nm.

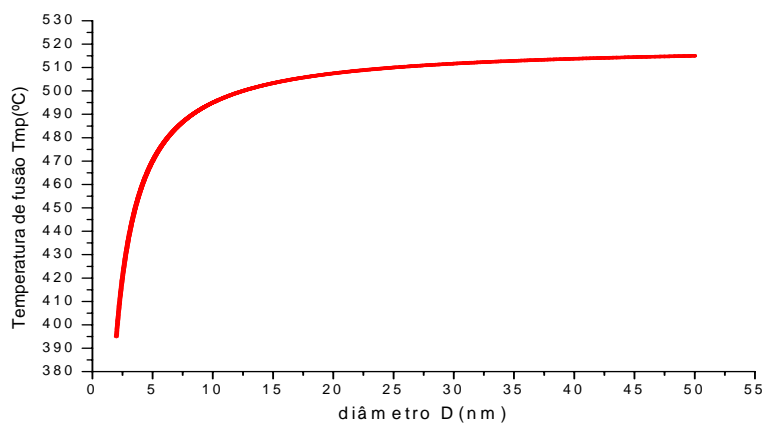


Figura 4.1 Relação entre a temperatura de fusão da liga $\gamma_1 AuZn_3$ e o diâmetro da partícula catalisadora.

Já para o fase $\gamma AuZn_2$ cuja temperatura de fusão do “bulk” é de 644°C, a fusão ocorre em temperaturas da ordem de 480°C para partículas de 3nm de tamanhos, como está mostrado na Figura 4. 18.

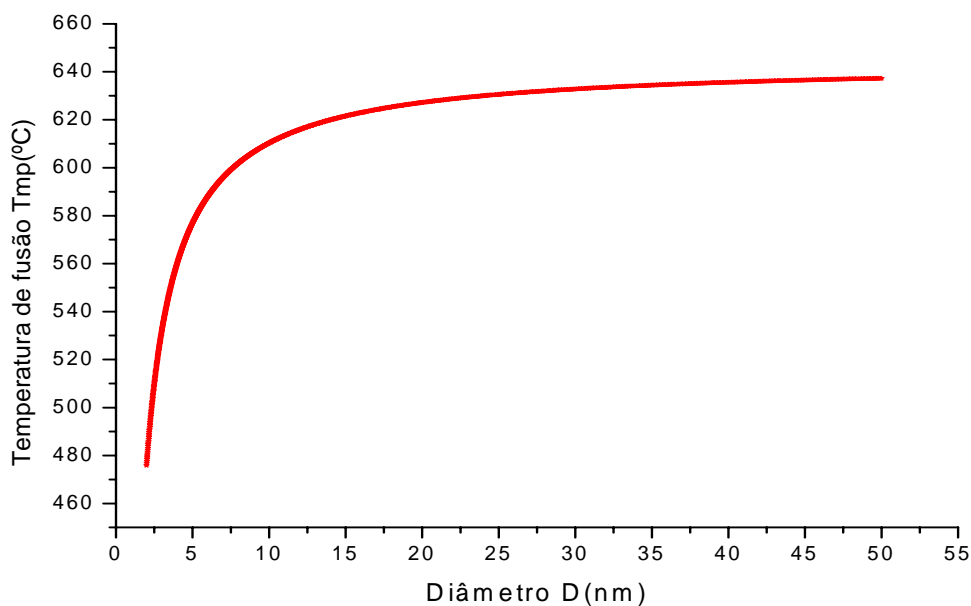


Figura 4.2 Relação entre a temperatura de fusão da liga $\gamma AuZn_2$ e o diâmetro da partícula catalisadora.

Essas simulações mostram que as partículas catalisadoras permanecem sólidas durante o crescimento, uma vez que os diâmetros por elas apresentados são maiores dos que elas deveriam ter para estarem em fases líquidas. Embora não tenhamos dados experimentais para comparar com as previsões teóricas, acreditamos que as estimativas tenham validade uma vez em várias comparações experimentais tenham sido realizadas com sucesso pelo autor da teoria em seu trabalho[3].

Referências

-
- ¹ J. ferrante, J.H. Rose, J.R. Smith, Appl. Phys. Lett. **44** 53 (1984).
² J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, Phys. Rev. Lett. **47** 675 (1981).
³ W. H. Qi, Physica B, **368**, 46 (2005).

ZnO - Hexagonal

a= 3,2539e-10 c=5,2098e-10 comprimento de onda 1.5426e-10

h	h	l	2theta (graus)	d (m)
1	0	0	31,77	2,82E-10
0	0	2	34,45	2,60E-10
1	0	1	36,26	2,48E-10
1	0	2	47,56	1,91E-10
1	1	0	56,60	1,63E-10
1	0	3	62,89	1,48E-10
2	0	0	66,38	1,41E-10
1	1	2	67,97	1,38E-10
2	0	1	69,09	1,36E-10
0	0	4	72,63	1,30E-10
2	0	2	76,98	1,24E-10
1	0	4	81,44	1,18E-10
2	0	3	89,65	1,09E-10
1	2	0	92,80	1,07E-10
0	1	4	81,44	1,18E-10
1	1	4	98,68	1,02E-10
1	2	2	102,95	9,86E-11
2	0	4	107,50	9,56E-11
2	1	2	102,95	9,86E-11

γ AuZn₂ - Cúbico

a= 11,17e-10 comprimento de onda 1.5426e-10

h	k	l	2theta(graus)	d(m)
1	0	0	7,92	1,12E-09
1	1	0	11,21	7,90E-10
1	1	1	13,74	6,45E-10
2	0	0	15,88	5,59E-10
2	1	0	17,76	5,00E-10
2	1	1	19,48	4,56E-10
2	2	0	22,53	3,95E-10
2	2	1	23,91	3,72E-10
3	0	0	23,91	3,72E-10
3	1	0	25,23	3,53E-10
3	1	1	26,48	3,37E-10
2	2	2	27,68	3,22E-10
3	2	0	28,83	3,10E-10
3	2	1	29,95	2,99E-10
4	0	0	32,07	2,79E-10
4	1	0	33,08	2,71E-10
3	2	2	33,08	2,71E-10
4	1	1	34,07	2,63E-10
3	3	0	34,07	2,63E-10
3	3	1	35,03	2,56E-10
4	2	0	35,97	2,50E-10
4	2	1	36,89	2,44E-10
3	3	2	37,80	2,38E-10
4	2	2	39,54	2,28E-10
5	0	0	40,39	2,23E-10
4	3	0	40,39	2,23E-10
5	1	0	41,23	2,19E-10
4	3	1	41,23	2,19E-10
5	1	1	42,05	2,15E-10
3	3	3	42,05	2,15E-10
5	2	0	43,66	2,07E-10

4	3	2	43,66	2,07E-10
5	2	1	44,45	2,04E-10
4	4	0	45,99	1,97E-10
5	2	2	46,74	1,94E-10
4	4	1	46,74	1,94E-10
5	3	0	47,49	1,92E-10
4	3	3	47,49	1,92E-10
5	3	1	48,22	1,89E-10
6	0	0	48,95	1,86E-10
4	4	2	48,95	1,86E-10
6	1	0	49,67	1,84E-10
6	1	1	50,38	1,81E-10
5	3	2	50,38	1,81E-10
6	2	0	51,79	1,77E-10
4	4	3	52,48	1,74E-10
6	2	1	52,48	1,74E-10
5	4	0	52,48	1,74E-10
5	4	1	53,17	1,72E-10
5	3	3	53,85	1,70E-10
6	2	2	54,52	1,68E-10
6	3	0	55,19	1,67E-10
5	4	2	55,19	1,67E-10
6	3	1	55,85	1,65E-10
4	4	4	57,16	1,61E-10
6	3	2	57,81	1,60E-10
5	5	0	58,45	1,58E-10
5	4	3	58,45	1,58E-10
5	5	1	59,09	1,56E-10
6	4	0	59,73	1,55E-10
6	4	1	60,36	1,53E-10
6	3	3	60,98	1,52E-10
5	5	2	60,98	1,52E-10
6	4	2	62,23	1,49E-10
5	4	4	62,84	1,48E-10
5	5	3	64,06	1,45E-10
6	5	0	65,27	1,43E-10

6	4	3	65,27	1,43E-10
6	5	1	65,87	1,42E-10
6	5	2	67,66	1,39E-10
5	5	4	68,25	1,37E-10
6	4	4	69,42	1,35E-10
6	5	3	70,58	1,34E-10
6	6	0	71,74	1,32E-10
6	6	1	72,31	1,31E-10
5	5	5	73,45	1,29E-10
6	6	2	74,02	1,28E-10
6	5	4	74,59	1,27E-10
6	6	3	76,85	1,24E-10
6	5	5	79,64	1,20E-10
6	6	4	80,75	1,19E-10
6	6	5	85,70	1,13E-10



Cúbico

a= 9,223e-10 comprimento de onda 1.5426e-10

h	k	l	2theta(graus)	d(m)
1	0	0	9,59	9,22E-10
1	1	0	13,58	6,52E-10
1	1	1	16,66	5,32E-10
2	0	0	19,26	4,61E-10
2	1	0	21,56	4,12E-10
2	1	1	23,64	3,77E-10
2	2	0	27,36	3,26E-10
3	0	0	29,06	3,07E-10
3	1	0	30,67	2,92E-10
3	1	1	32,21	2,78E-10
2	2	2	33,68	2,66E-10
3	2	0	35,10	2,56E-10
3	2	1	36,47	2,47E-10
4	0	0	39,09	2,31E-10
4	1	0	40,34	2,24E-10
3	2	2	40,34	2,24E-10
4	1	1	41,56	2,17E-10
3	3	0	41,56	2,17E-10
3	3	1	42,76	2,12E-10
4	2	0	43,92	2,06E-10
4	2	1	45,07	2,01E-10
3	3	2	46,19	1,97E-10
4	2	2	48,37	1,88E-10
5	0	0	49,43	1,84E-10
4	3	0	49,43	1,84E-10
5	1	0	50,48	1,81E-10
4	3	1	50,48	1,81E-10
5	1	1	51,51	1,78E-10
3	3	3	51,51	1,78E-10
5	2	0	53,53	1,71E-10

4	3	2	53,53	1,71E-10
5	2	1	54,52	1,68E-10
4	4	0	56,47	1,63E-10
5	2	2	57,42	1,61E-10
4	4	1	57,42	1,61E-10
5	3	0	58,37	1,58E-10
4	3	3	58,37	1,58E-10
5	3	1	59,31	1,56E-10
6	0	0	60,23	1,54E-10
4	4	2	60,23	1,54E-10
6	1	0	61,15	1,52E-10
6	1	1	62,06	1,50E-10
5	3	2	62,06	1,50E-10
6	2	0	63,86	1,46E-10
4	4	3	64,75	1,44E-10
6	2	1	64,75	1,44E-10
5	4	0	64,75	1,44E-10
5	4	1	65,64	1,42E-10
5	3	3	66,51	1,41E-10
6	2	2	67,38	1,39E-10
6	3	0	68,25	1,37E-10
5	4	2	68,25	1,37E-10
6	3	1	69,11	1,36E-10
4	4	4	70,82	1,33E-10
6	3	2	71,66	1,32E-10
5	5	0	72,50	1,30E-10
5	4	3	72,50	1,30E-10
5	5	1	73,34	1,29E-10
6	4	0	74,18	1,28E-10
6	4	1	75,01	1,27E-10
6	3	3	75,84	1,26E-10
5	5	2	75,84	1,26E-10
6	4	2	77,48	1,23E-10
5	4	4	78,30	1,22E-10
5	5	3	79,94	1,20E-10

6	5	0	81,56	1,18E-10
6	4	3	81,56	1,18E-10
6	5	1	82,37	1,17E-10
6	5	2	84,79	1,14E-10
5	5	4	85,59	1,14E-10
6	4	4	87,20	1,12E-10
6	5	3	88,80	1,10E-10
6	6	0	90,41	1,09E-10
6	6	1	91,21	1,08E-10
5	5	5	92,81	1,07E-10
6	6	2	93,61	1,06E-10
6	5	4	94,42	1,05E-10
6	6	3	97,64	1,02E-10
6	5	5	101,71	9,95E-11
6	6	4	103,35	9,83E-11
6	6	5	110,90	9,36E-11

γ 2AuZn3 - Cúbico

a= 7.88e-10 comprimento de onda 1.5426e-10

h	k	l	2theta(Graus)	d(m)
1	0	0	11,23	7,88E-10
1	1	0	15,91	5,57E-10
1	1	1	19,52	4,55E-10
2	0	0	22,58	3,94E-10
2	1	0	25,29	3,52E-10
2	1	1	27,74	3,22E-10
2	2	0	32,14	2,79E-10
3	0	0	34,15	2,63E-10
3	1	0	36,06	2,49E-10
3	1	1	37,89	2,38E-10
2	2	2	39,64	2,27E-10
3	2	0	41,33	2,19E-10
3	2	1	42,97	2,11E-10
4	0	0	46,10	1,97E-10
4	1	0	47,60	1,91E-10
3	2	2	47,60	1,91E-10
4	1	1	49,07	1,86E-10
3	3	0	49,07	1,86E-10
3	3	1	50,51	1,81E-10
4	2	0	51,92	1,76E-10
4	2	1	53,30	1,72E-10
3	3	2	54,66	1,68E-10
4	2	2	57,31	1,61E-10
5	0	0	58,60	1,58E-10
4	3	0	58,60	1,58E-10
5	1	0	59,88	1,55E-10
4	3	1	59,88	1,55E-10
5	1	1	61,14	1,52E-10
3	3	3	61,14	1,52E-10
5	2	0	63,62	1,46E-10

4	3	2	63,62	1,46E-10
5	2	1	64,84	1,44E-10
4	4	0	67,24	1,39E-10
5	2	2	68,43	1,37E-10
4	4	1	68,43	1,37E-10
5	3	0	69,60	1,35E-10
4	3	3	69,60	1,35E-10
5	3	1	70,77	1,33E-10
6	0	0	71,93	1,31E-10
4	4	2	71,93	1,31E-10
6	1	0	73,08	1,30E-10
6	1	1	74,22	1,28E-10
5	3	2	74,22	1,28E-10
6	2	0	76,49	1,25E-10
4	4	3	77,62	1,23E-10
6	2	1	77,62	1,23E-10
5	4	0	77,62	1,23E-10
5	4	1	78,74	1,22E-10
5	3	3	79,86	1,20E-10
6	2	2	80,97	1,19E-10
6	3	0	82,08	1,17E-10
5	4	2	82,08	1,17E-10
6	3	1	83,19	1,16E-10
4	4	4	85,40	1,14E-10
6	3	2	86,50	1,13E-10
5	5	0	87,60	1,11E-10
5	4	3	87,60	1,11E-10
5	5	1	88,70	1,10E-10
6	4	0	89,79	1,09E-10
6	4	1	90,89	1,08E-10
6	3	3	91,99	1,07E-10
5	5	2	91,99	1,07E-10
6	4	2	94,19	1,05E-10
5	4	4	95,29	1,04E-10
5	5	3	97,50	1,03E-10

6	5	0	99,72	1,01E-10
6	4	3	99,72	1,01E-10
6	5	1	100,84	1,00E-10
6	5	2	104,21	9,77E-11
5	5	4	105,35	9,70E-11
6	4	4	107,64	9,56E-11
6	5	3	109,96	9,42E-11
6	6	0	112,31	9,29E-11
6	6	1	113,50	9,22E-11
5	5	5	115,92	9,10E-11
6	6	2	117,15	9,04E-11
6	5	4	118,39	8,98E-11
6	6	3	123,51	8,76E-11
6	5	5	130,38	8,50E-11
6	6	4	133,33	8,40E-11
6	6	5	149,16	8,00E-11

Au - Cúbico

$a = 4,07 \times 10^{-10}$ comprimento de onda 1.5426×10^{-10}

h	k	l	2theta(Graus)	d(m)
1	0	0	21,85	4,07E-10
1	1	0	31,09	2,88E-10
1	1	1	38,32	2,35E-10
2	0	0	44,55	2,04E-10
2	1	0	50,14	1,82E-10
2	1	1	55,32	1,66E-10
2	2	0	64,83	1,44E-10
3	0	0	69,30	1,36E-10
3	1	0	73,64	1,29E-10
3	1	1	77,88	1,23E-10
2	2	2	82,06	1,17E-10
3	2	0	86,20	1,13E-10
3	2	1	90,32	1,09E-10
4	0	0	98,58	1,02E-10
4	1	0	102,77	9,87E-11
3	2	2	102,77	9,87E-11
4	1	1	107,03	9,59E-11
3	3	0	107,03	9,59E-11
3	3	1	111,39	9,34E-11
4	2	0	115,88	9,10E-11
4	2	1	120,56	8,88E-11
3	3	2	125,46	8,68E-11
4	2	2	136,37	8,31E-11
5	0	0	142,72	8,14E-11
4	3	0	142,72	8,14E-11
5	1	0	150,17	7,98E-11
4	3	1	150,17	7,98E-11
5	1	1	159,94	7,83E-11
3	3	3	159,94	7,83E-11

Anexo 2

