

# CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS Ga-3D DEPOSITADAS POR MOCVD SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS

*Pillis, M.F. (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Brasil)\*, Chiaramonte, Th. (Unicamp - Brasil e Université de Bourgogne – França), Josse-Courty, C. (Université de Bourgogne – França), Lacroute, Y. (Université de Bourgogne – França), Cardoso, L.P. (Unicamp – Brasil), Patriarche, G. (CNRS – França), Sacilotti, M. (Université de Bourgogne – França)*

## Resumo

Este trabalho apresenta a caracterização de estruturas tridimensionais de Ga para aplicações em materiais utilizados em óptica. A obtenção dessas estruturas 3D deu-se em um equipamento MOCVD vertical convencional, utilizando-se o composto organometálico  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  como nutriente da fase gasosa. O tempo de deposição foi de 15 minutos e a temperatura de 650°C. Foram utilizados três substratos distintos: grades de cobre e de Pt, e fio metálico da liga FeAlCr. Após o crescimento a superfície das amostras foi examinada em microscópio eletrônico de varredura, acoplado a análise química por energia dispersiva, bem como em microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.

## Abstract

This paper presents the characterization of three-dimensional Ga structures for application in optical devices. These 3D structures were obtained in a conventional vertical MOCVD equipment, and the metal-organic compound  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  was used as nutrient of the gaseous phase. The deposition time was 15 minutes and the temperature was 650°C. Three different substrates were used: copper and platinum grids and a wire of FeAlCr alloy. Morphology and chemical composition of the deposit were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and high resolution transmission microscopy.

## 1. Introdução

Nos últimos anos a nanociência vem recebendo atenção especial e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados tem se mostrado um passo importante para aplicações em diversas áreas tecnológicas. Novos mecanismos de crescimento e novos métodos de obtenção de estruturas 3D de tamanho micro/nanométrico podem ajudar a melhorar o desempenho de materiais fotônicos [1]. Materiais da família GaN, em particular, representam uma classe importante de compostos para aplicação em sistemas optoeletrônicos [1] e constituem-se num dos materiais mais promissores para aplicações tecnológicas em óptica e emissão em comprimentos de onda desde o espectro visível da luz até o ultra-violeta [2]. Este trabalho avalia a morfologia e as características de estruturas micro/nanométricas tridimensionais à base de Ga obtidas por meio da técnica MOCVD, no mais simples de seus conceitos: a interação de moléculas de um composto organometálico com diversos tipos de substratos metálicos.

## 2. Procedimento Experimental

O crescimento das estruturas 3D foi conduzido em um equipamento LP-MOCVD vertical, mostrado esquematicamente na figura 1. O crescimento ocorreu durante 15 minutos a 650°C. A pressão dentro do reator foi mantida a 760 torr. O precursor organometálico utilizado como fonte de Ga foi Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, trimetil-gálio (TMGa), com fluxo de 1 sccm, e nitrogênio foi utilizado como gás de arraste numa vazão de 5 slm. Os substratos utilizados foram grades de cobre e de Pt, e fio metálico da liga FeAlCr. Todos os substratos foram desengraxados na solução 6:1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O e enxaguados com água deionizada em abundância antes do crescimento.

A caracterização das amostras foi feita por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) e análises químicas por energia dispersiva (EDS).

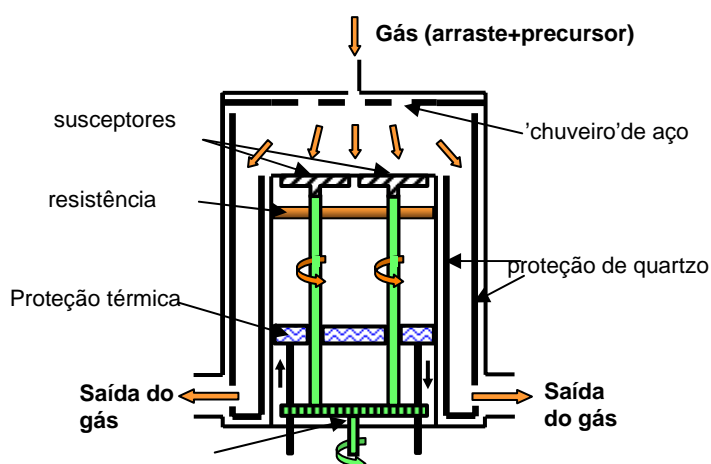


Figura 1: Esquema ilustrativo do equipamento MOCVD utilizado.

## 3. Resultados e Discussão

A figura 2 mostra esquematicamente a interação entre o precursor organometálico e a superfície do substrato metálico originando estruturas 3D que consistem de nanofios, e apresentam um balão em sua extremidade superior.

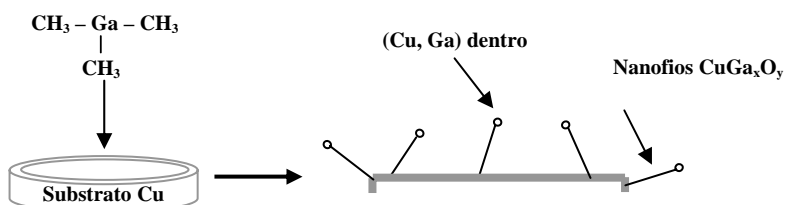


Figura 2: Crescimento de nanofios sobre um substrato de cobre, mostrado esquematicamente.

A figura 3a mostra estruturas 3D crescidas sobre a grade de cobre. Análises por MET revelaram que as nanoestruturas são compostas de um fio de aproximadamente 100 nm de comprimento e 10nm de diâmetro, apresentando um balão metálico em sua extremidade superior de 10 a 20 nm de diâmetro. A morfologia dessas estruturas assemelha-se a “cetros”. Os nanofios são constituídos de Ga, Cu e O, como mostra a análise via EDS, figura 3b. A razão Ga/Cu ficou entre 2 e 3. A precisão da medida ficou comprometida devido aos efeitos de fluorescência da grade de cobre. Os nanofios constituem-se em um monocristal, como mostra o padrão de difração da figura 3c. A estrutura corresponde à fase cúbica  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$ , já que os principais pontos podem ser indexados na fase cúbica  $\text{Fd}3\text{m}$ , com parâmetro de rede igual a 8,30 Å. Ainda na figura 3c pode-se verificar que o eixo do nanofio cresce na direção  $\langle 111 \rangle$ . A camada mais fina e clara observada na imagem em campo claro, figura 3a, ao redor dos balões, indica que estes estão recobertos por uma camada de óxido. Apenas anéis grandes e difusos podem ser observados no padrão de difração dos balões, sugerindo que estes sejam amorfos, figura 3d. Análises via EDS detectaram os elementos Ga e Cu.

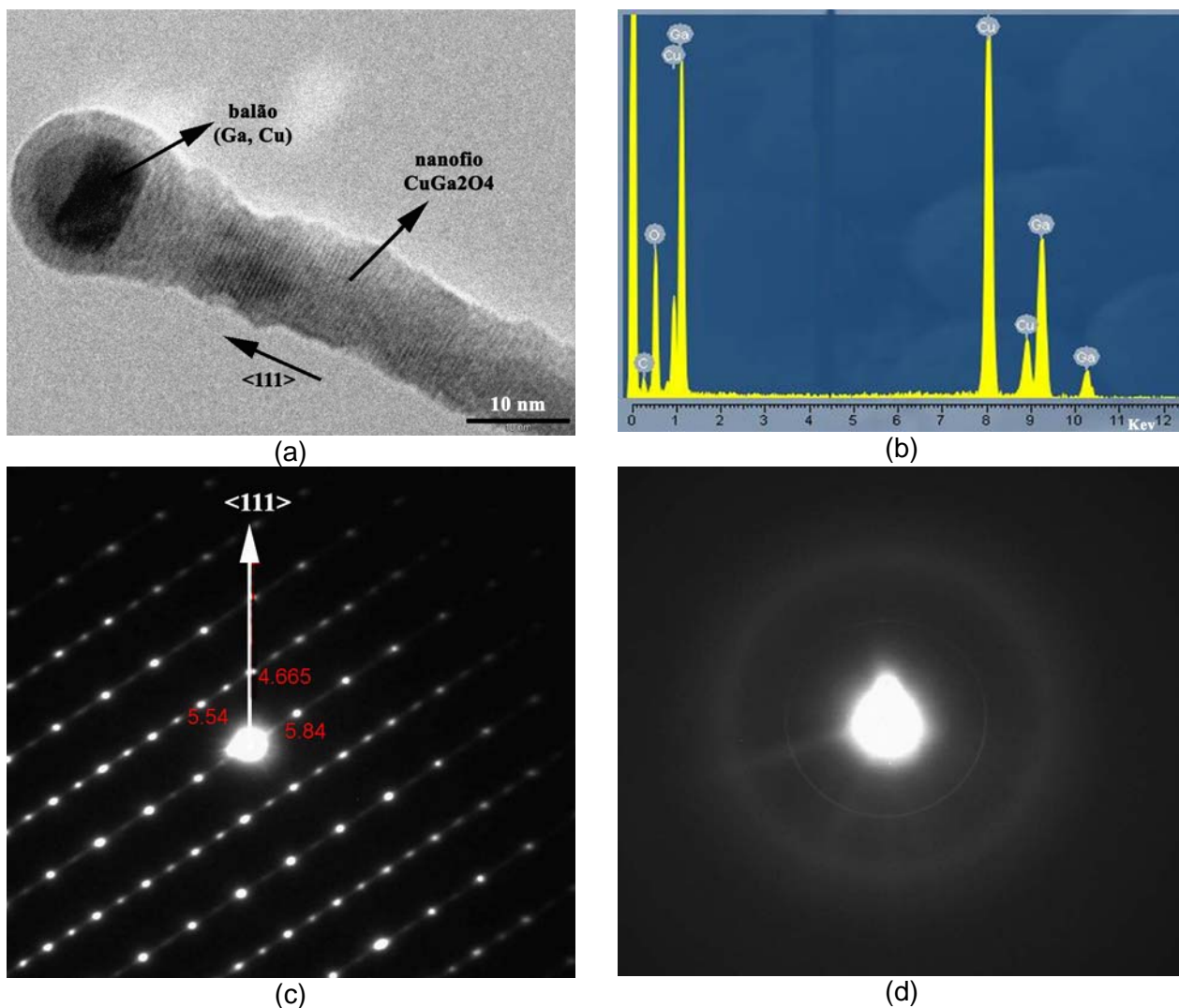
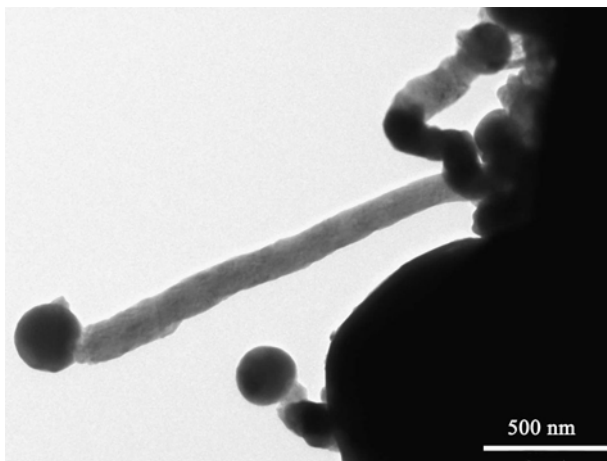
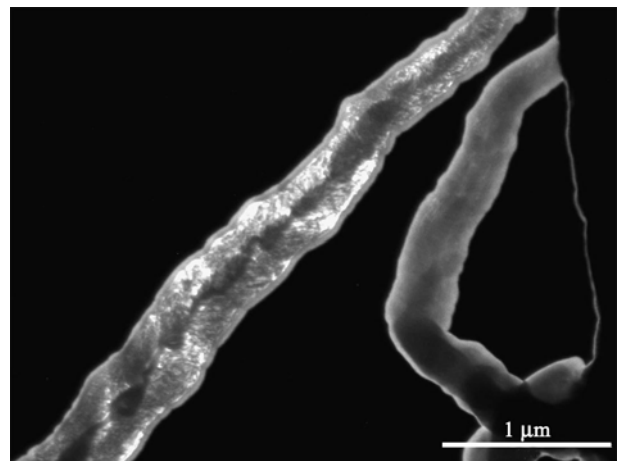


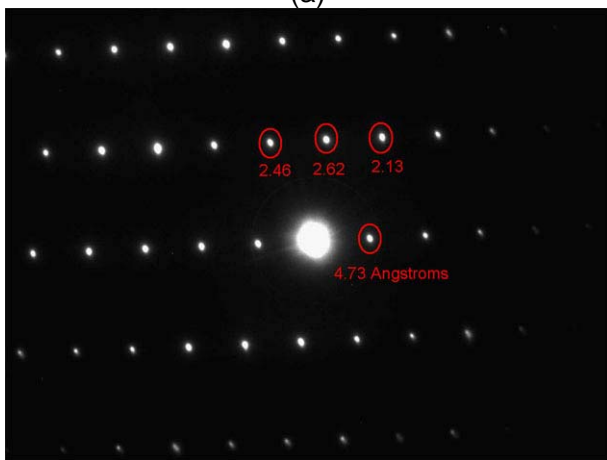
Figura 3: a) Imagem em campo claro obtida por MET de alta resolução; b) Espectro de EDS do nanofio; c) padrão de difração do nanofio; d) Padrão de difração do balão.



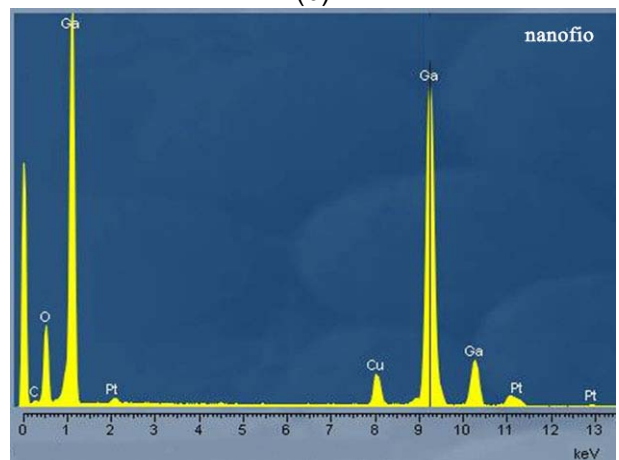
(a)



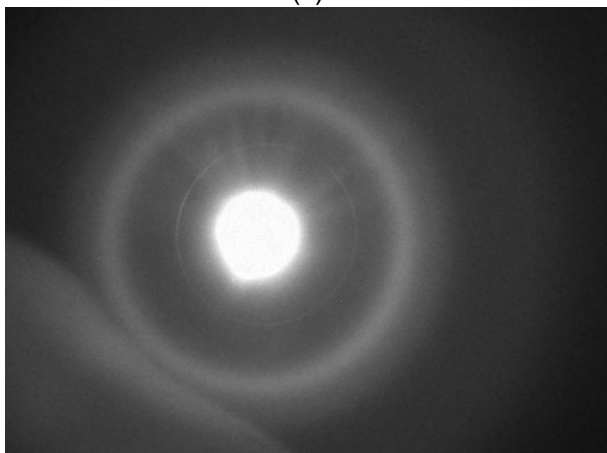
(b)



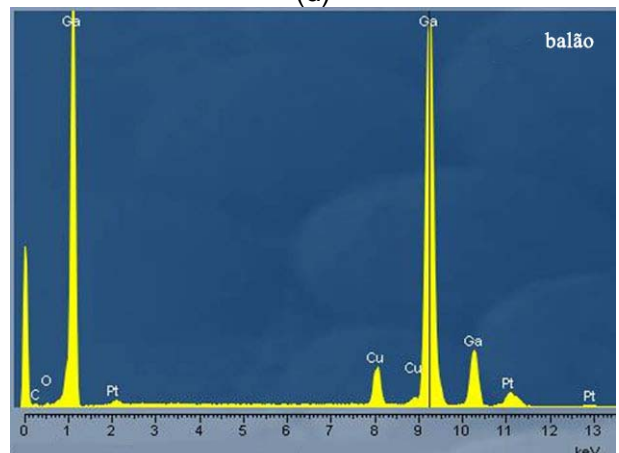
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4: Ga crescido sobre grade de Pt. (a) Imagem da superfície obtida por MET; (b) Detalhe do nanofio; (c) Padrão de difração do nanofio; (d) Espectro de EDS no nanofio; (e) Padrão de difração do balão; (f) Espectro de EDS no balão.

Na figura 4a está apresentada a superfície do substrato Pt após o crescimento do Ga. A figura 4b é a imagem em alta resolução de monocristais de tamanho nanométrico presentes no fio. O padrão de difração correspondente aos nanocristais do fio está apresentado na figura 4c. As medidas via EDS, figura 4d, indicam que o nanofio é formado por óxido de gálio. O Cu detectado refere-se à grade utilizada como porta-amostras no MET. Na figura 4e observam-se anéis difusos, correspondentes ao padrão de difração dos balões e sugerem que estes sejam amorfos. No espectro de EDS desses balões, figura 4f, foram identificados os elementos Ga e Pt.

O método de crescimento de estruturas 3D apresentado neste trabalho representa um novo método desenvolvido para obtenção de materiais nanoestruturados que provêm da reação entre um composto organometálico (TMGa) e o substrato metálico. Uma aproximação para descrever a reação e o mecanismo de crescimento pode ser obtida por uma comparação com o método VLS (vapor-liquid-solid) já proposto [3-6]. Após a decomposição do precursor TMGa, ocorre uma interação do Ga com o substrato metálico formando 'clusters' de diferentes ligas metálicas na forma de estruturas 3D, como descrito no mecanismo VLS [6]. A principal diferença no presente método (MOCVD) reside no fato de que o 'cluster' metálico e o nutriente provêm da mesma molécula.

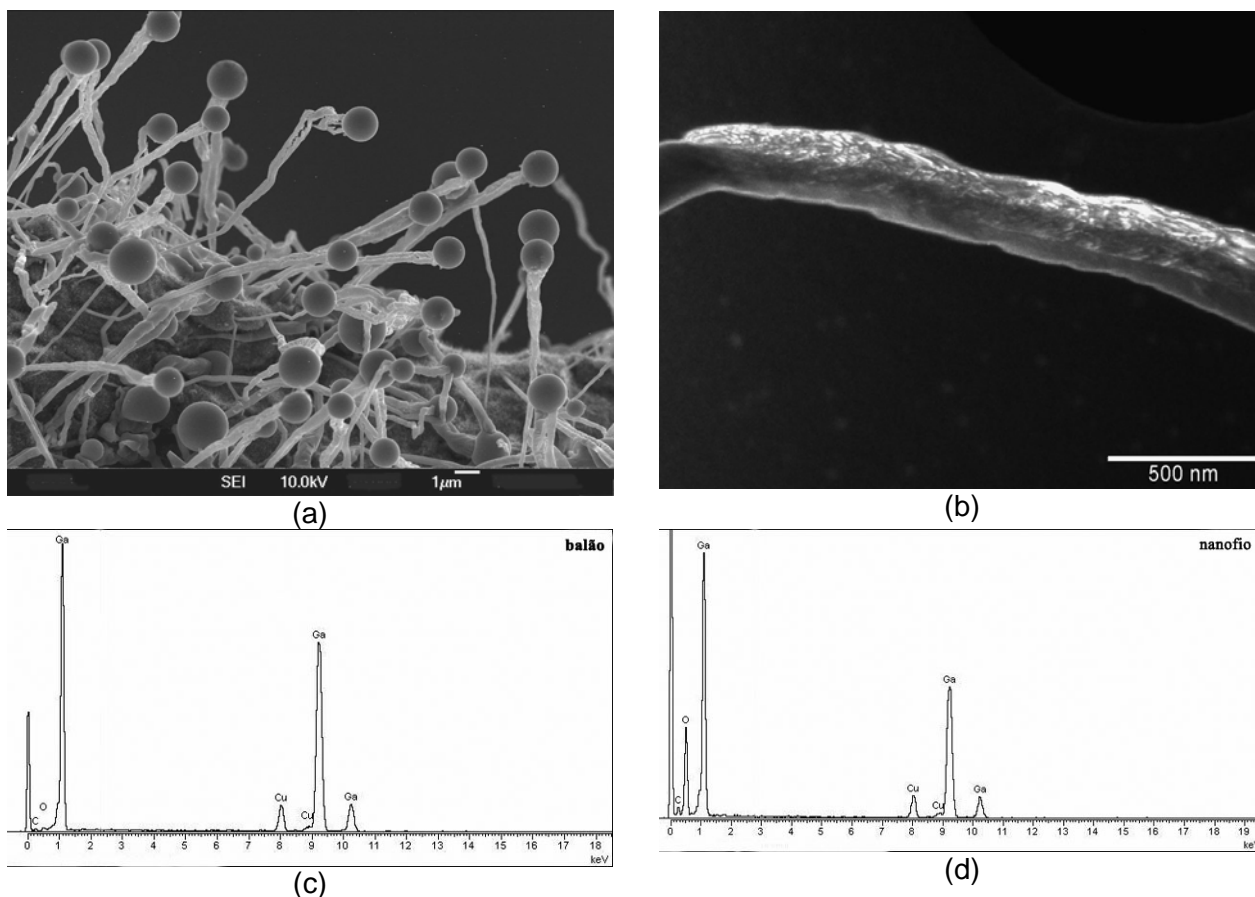


Figura 5: a) Superfície da liga FeAlCr após crescimento de Ga, obtida por MEV; b) Imagem em campo claro de um nanofio, feita por MET; c) Espectro de EDS do balão; (d) Espectro de EDS do nanofio.

A figura 5a mostra estruturas 3D crescidas sobre a liga FeAlCr durante 15min a 650°C. Também neste caso a morfologia do depósito é na forma de 'cetros'. Os balões são compostos de Ga e os fios de óxido de gálio, como mostram as análises via EDS, figuras 5c e 5d, respectivamente. O Cu detectado refere-se à grade utilizada como porta-amostras no MET. Os padrões de difração obtidos indicam que os fios são formados por nanocristais de óxido de gálio identificados como Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fase monoclinica, grupo espacial C2/m, onde a=12,23 Å, b=3,04 Å, c=5,80Å e β=103,7°. Neste caso não foram identificados nos balões ou nos nanofios nenhum dos constituintes presentes no metal-base: Fe, Al ou Cr. Provavelmente, houve a formação de um filme protetor de óxido de alumínio na superfície da amostra, que age como uma barreira, separando fisicamente os reagentes. O óxido de alumínio é muito estável termodinamicamente, e a velocidade de difusão de oxigênio ou íons metálicos através de seu reticulado é lenta [7]. O uso de ligas que contêm em sua composição metais que formam camadas protetoras de óxidos pode ser uma limitação do processo. Entretanto, para algumas aplicações, pode ser desejável que a interação entre o precursor e o substrato não ocorra, obtendo-se nanofios e balões constituídos apenas do metal presente no precursor, neste caso, gálio.

O precursor organometálico TMGa pode ser responsável pelo efeito catalítico observado em outros compostos 3D [6, 8-11]. O início do crescimento das estruturas é, provavelmente, a formação de 'clusters' de Ga, seguido da interação deste mesmo precursor com o substrato, resultando no crescimento dos fios. O mecanismo de nucleação e crescimento destas estruturas contendo Ga, por MOCVD, ainda não é conhecido, e mais pesquisas são necessárias para esclarecê-lo. Apesar de o mecanismo não ter sido ainda compreendido, foram utilizados compostos organometálicos contendo Al e In, em outras pesquisas [12]. O mecanismo de crescimento observado utilizando-se estes outros precursores parece ser o mesmo, indicando que esta técnica pode ser mais abrangente e aplicada para vários sistemas substrato metálico/precursores [8-12].

#### 4. Conclusões

O crescimento de estruturas 3D é possível a partir da interação entre a fase gasosa e o substrato metálico sem a utilização de sementes, por meio da técnica MOCVD. O 'cluster' metálico e o nutriente provêm da mesma molécula. As estruturas obtidas consistem de um nanofio de óxido que contém em sua extremidade superior um balão. Análises via EDS indicaram que os nanofios são formados por M, Ga e O, onde M=Cu, Pt e os balões são estruturas amorfas envoltas por uma camada fina de óxido. Na liga FeAlCr não foram observadas interações entre o precursor (TMGa) e o substrato. Aparentemente, o substrato não participa do processo, permitindo o crescimento de estruturas formadas somente a partir dos elementos presentes no precursor.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP o suporte financeiro concedido através do processo nº04/04756-3.

#### Referências Bibliográficas

- [1]. S.Haffouz et al. *Mat.Sci.Eng.B* 97, 9(2003).
- [2]. Akasaki and H.Amano *Jpn.J.Appl.Phys. Part 1* 36, 5393(1997).
- [3] S. Iijima. *Nature* 354, 56 (1991).
- [4] X. Duan, Ch. Lieber. *Advanced Materials* 12, 298 (2000).

- [5] M. Bjork et al. *Nano Letters* 2, 87(2002).
- [6] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964).
- [7] H.J.Grabke *Mat.Sci.Forum* 294-296, 135(1999)
- [8] M. Sacilotti et al. *J. Crys. Growth* 261, 253 (2004).
- [9]. M. Sacilotti et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L698 (2004).
- [10]. M. Sacilotti et al. *J. Crys. Growth* 272, 198 (2004).
- [11]. M. Sacilotti et al. *J. Crys. Growth* 272, 466 (2004)
- [12] Th.Chiamonte et al. *Anais do 9ème Colloque sur les lasers et l'optique quantique.* Dijon, 7-9 Set. 2005