

# Microscopia de força atômica e dinâmica molecular aplicadas ao estudo de nanofios semicondutores

Aluno: Lucas Matheus dos Santos Nascimento (Unicamp)  
Orientadora: Mônica Alonso Cotta (Unicamp)  
Coorientador: Douglas Soares de Oliveira (UFPR)

## 1 Introdução

O controle e a compreensão plena da síntese de materiais é uma necessidade na área de física de materiais, inclusive quando nos referimos a nanomateriais, visto que pequenas variações em relação a alguns parâmetros, como temperatura, pressão e tempo de crescimento, podem ser responsáveis por mudanças significativas, como a fase cristalográfica e o surgimento de vacâncias atômicas [1, 2]. Um dos sistemas nanométricos de interesse nos últimos anos são nanofios semicondutores, visto que já são conhecidas as diversas aplicações em células fotovoltaicas, dispositivos eletrônicos, biossensores e para a optoeletrônica em geral [3, 4, 5].

Nanofios são interessantes porque apresentam alta razão de aspecto, ou seja, a razão entre a área superficial e o volume é alta. Ademais, a fase cristalográfica em que os nanomateriais se apresentam pode ser diferenciada em relação ao estado *bulk*. Este é o caso do GaP, material do grupo III-V, cuja fase cristalográfica no estado *bulk* é blenda de zinco (BZ) enquanto os nanofios de GaP apresentam-se na fase wurtzita (WZ).

Uma das técnicas de síntese de nanofios semicondutores é o método vapor-líquido-sólido (VLS) [6], em que é possível “crescer” material a partir de uma nanopartícula metálica, depositada em um substrato cristalino, e da adição de precursores químicos em fase vapor, como fosfina ( $\text{PH}_3$ ) e trietil-gálio (TEG). Parâmetros a serem controlados durante o crescimento neste método são: temperatura, pressão e a concentração dos precursores, entre outros, sendo estes parâmetros essenciais na definição das propriedades encontradas no material.

Apesar do sucesso e da facilidade de crescimento de nanofios semicondutores em geral, pesquisadores buscam novas nanopartículas catalisadoras, buscando novas propriedades de interesse na área de optoeletrônica, por exemplo. Utilizando nanopartículas de níquel (Ni), foi possível crescer nanoestruturas bidimensionais em estrutura WZ, até então encontrada com facilidade apenas em nanofios [7].

Alguns processos e fenômenos ainda não são completamente compreendidos no processo de crescimento. Foi desenvolvido um potencial interatômico para o crescimento de nanofios de GaAs (arseneto de gálio) crescidas a partir de nanopartículas de ouro, sendo possível observar que a formação de uma camada estável e fina de gálio ao redor do catalisador é primordial para o crescimento do nanofio [8]. Dessa forma, a utilização de simulações computacionais elucidou detalhes que eram desconhecidos em relação ao processo de crescimento.

O modelo utilizado na técnica de crescimento VLS para o crescimento de nanofios de silício a partir de nanopartículas de ouro está detalhado na Figura 1. Analisando a Figura 1, temos a nanopartícula sólida de Au (0) e a temperatura da amostra aumenta para um valor acima da temperatura eutética (1). Após isso, ela é exposta ao precursor Si em fase gasosa, quando é formada uma liga eutética e a nanopartícula se funde (2). Depois de incorporar Si suficiente no metal, a nanopartícula alcança uma condição de supersaturação e ocorre a deposição de silício cristalino na interface com o substrato (3). Pode ocorrer alta saturação na nanopartícula e o crescimento da camada ocorre mais rápido (4). Para a próxima monocamada, o processo retorna em (3), expulsando material do seu volume, absorvendo mais Si em fase vapor e atingindo alta saturação novamente, assim sendo a formação sucessiva das monocamadas (5). Ademais, como há uma exposição das paredes laterais, vapor-sólido, há um alargamento da base (formato cônico) à medida que as monocamadas são depositadas [7].

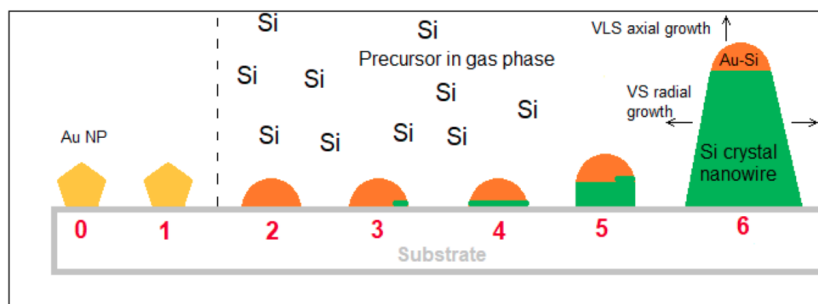


Figura 1: Passos do crescimento de nanofios semicondutores segundo o método VLS [7].

Os objetivos deste trabalho estão divididos em duas partes: inicialmente, estudar nanofios e nanofolhas de GaP (fosfeto de gálio) sintetizados a partir de nanopartículas de Ni utilizando microscopia de força atômica (AFM); depois, simular computacionalmente, utilizando dinâmica molecular (MD), o crescimento de nanofios pela técnica VLS.

## 2 Metodologia

### 2.1 Microscopia de Força Atômica

O AFM é um equipamento da família dos microscópios de varredura por sonda (SPM) em que é possível obter resolução atômica de uma amostra varrida com uma ponta nanométrica e que faz medidas de forças de interação entre a ponta e a amostra. As forças de interação, que podem ser de atração ou repulsão, são dependentes da distância entre a ponta e a amostra. À medida que a alavanca varre a amostra, há uma deflexão na alavanca que contém a ponta de prova, que está associada a uma constante de mola  $k$  (0.01-10 N/m). Assim, é possível estabelecer dois regimes de atuação do AFM: um quando as forças de interação entre a ponta e a amostra são repulsivas (2-3 Å), causadas pela interação entre as nuvens eletrônicas dos átomos dos dois componentes, como consequência do princípio de exclusão de Pauli [9]; o outro regime é quando a distância entre a ponta e a amostra é de 1-10 nm, no qual as forças de atração são devidas às forças de London e de Van der Waals [9]. A Figura 2(a) representa as regiões das forças de interação entre a ponta e a amostra em relação a distância entre elas.

Quando a distância entre a ponta e a amostra é de 1-10 nm, ou seja, quando atuam Forças de London e Van der Waals, o modo de funcionamento é chamado de modo Não-Contato (NC-AFM). Neste modo, o AFM atua no regime dinâmico de varredura, ou seja, a alavanca faz a varredura em um regime de oscilação ponto a ponto (topografia, amplitude e fase) da amostra. Além disso, em regime estático não há oscilação da alavanca e a varredura é realizada no modo contato. Já em regime dinâmico, há outra forma de varredura: o modo de contato intermitente, em que a alavanca tem um regime de oscilação durante a varredura e toca a amostra com determinada frequência. Os modos podem ser visualizados observando a Figura 2(b).

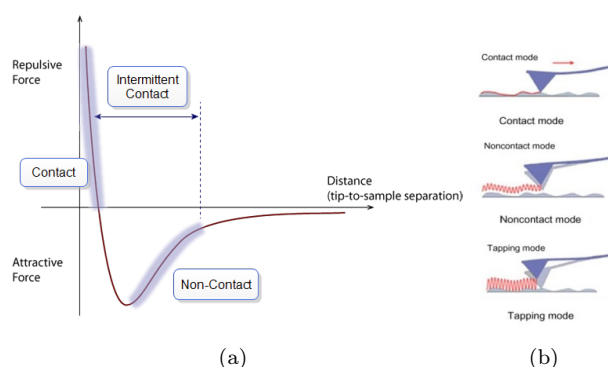


Figura 2: (a) Zonas de diferentes forças de interação entre a ponta e amostra [10] e (b) modos de operação do AFM [11].

### 2.2 Dinâmica Molecular

A simulação computacional é um recurso de extrema importância quando estamos estudando sistemas nanométricos, em que não temos acesso a todas as informações do sistema físico. Além de corroborar informações acerca de resultados experimentais conhecidos, ela passa a atuar como um microscópio computacional em que é possível obter informações que não estavam disponíveis anteriormente. A dinâmica molecular é uma dessas técnicas de simulação e consiste na resolução das equações clássicas de movimento de Newton, equação 1. Ela necessita apenas de posições e momentos iniciais para resolver a dinâmica temporal de um determinado sistema físico sob um potencial interatômico específico.

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i \sum_{j=1}^N U(r_{ij}) \quad (1)$$

Além disso, a MD é capaz de fazer previsões em consonância com resultados experimentais medidos, visto que suas previsões têm como limitação a distância entre as partículas (átomos ou moléculas), que devem ser inferiores ao comprimento de onda de de Broglie.

Na MD, os potenciais interatômicos que descrevem a evolução temporal de um sistema de partículas podem ser construídos como uma descrição matemática que leva em consideração variáveis como distância entre as partículas e atração/repulsão eletrostática, por exemplo. Com o passar dos anos, modelos que englobam mais variáveis vem sendo desenvolvidos e um modelo de potencial interatômico interessante é o Angular Dependent Potential (ADP) [12], equação 2, que leva em consideração a repulsão eletrostática núcleo-núcleo, a densidade

eletrônica local e dependências angulares do potencial.

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \phi_{ij} + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (\mu_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} (\lambda_i^{\alpha\beta})^2 - \frac{1}{6} \sum_i \nu_i^2 \quad (2)$$

Onde  $\mu_i^\alpha = \sum_{i \neq j} u_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha$ ;  $\lambda_i^{\alpha\beta} = \sum_{i \neq j} w_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta$ ;  $\nu_i = \sum_\alpha \lambda_i^{\alpha\alpha}$ . Os índices  $i$  e  $j$  correspondem aos átomos,  $\alpha, \beta$  correspondem às direções cartesianas. Já  $\phi_{ij}(r_{ij})$  corresponde à repulsão eletrostática núcleo-núcleo,  $F_i(\bar{\rho}_i)$  corresponde ao termo que representa a energia atômica em função da densidade eletrônica local ( $\bar{\rho}_i$ ). Por último,  $\mu_i^\alpha$  e  $\lambda_i^{\alpha\beta}$  representam os termos não centrais dependentes do ângulo e  $\nu_i$  é o traço (Tr) do tensor  $\lambda$ .

### 3 Resultados

Os resultados obtidos referentes aos nanofios e às nanofolhas de GaP catalisados por Ni foram obtidos em um dos períodos de abertura da universidade e não tiveram continuidade devido às mudanças na política de abertura dos laboratórios. Os resultados obtidos utilizando MD fazem parte de uma reestruturação do projeto devido a pandemia e o acesso limitado aos laboratórios da universidade.

#### 3.1 Microscopia de Força Atômica

Os resultados obtidos nesta seção se referem a amostras com nanofios e nanofolhas de GaP catalisadas por Ni, crescidas em Si (100) e GaAs (100), e transferidas para uma amostra de Si(111) com um filme fino de Au depositado. A transferência dos nanofios e nanofolhas para a amostra Si(111) foi realizada por abrasão mecânica. A ponta utilizada foi a mesma para todo o trabalho, OSCM-PT, com  $f_r = 45 - 95$  kHz e  $k = 0.5 - 4.4$  N/m, da marca Bruker. A análise de imagens foi realizada utilizando o software livre Gwyddion [13], em que foram realizados nivelamentos e filtragem do tipo transformada de Fourier, além das medições associadas às nanoestruturas encontradas.

Os nanofios e nanofolhas foram encontrados em maior abundância na amostra crescida em 590°C e é possível observar suas respectivas dimensões e distribuição ao longo na amostra observando a Figura 3. Nesta imagem, obtida por um microscópio eletrônico de varredura, é possível observar algumas nanofolhas juntamente com nanofios.

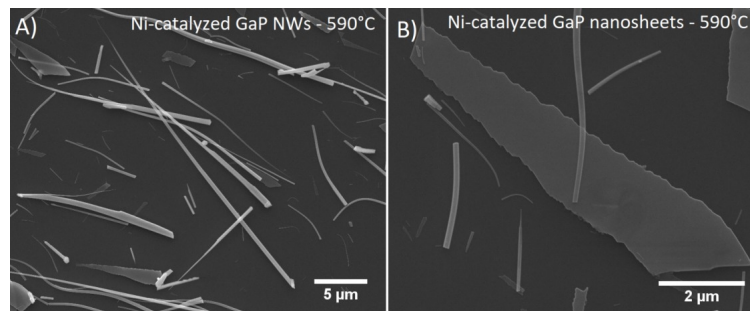


Figura 3: Imagem SEM vista de cima de nanofios e nanofolhas catalisadas por nanopartículas de Ni crescidas a 590°C e transferidas para um substrato de Si [7].

Utilizando o AFM, foi possível encontrar nanofios e nanofolhas na amostra transferida e medir dimensões destas nanoestruturas. Na Figura 4(a) é possível observar um nanofio individual e em sua extremidade, Figura 4(b), o que acreditamos ser a nanopartícula catalisadora (com aproximadamente 200 nm de diâmetro). Já nas Figuras 4(c) e 4(d), temos duas nanofolhas encontradas na amostra. As espessuras calculadas utilizando o Gwyddion, nos mostram que os valores ficam entre 185 a 236 nm.

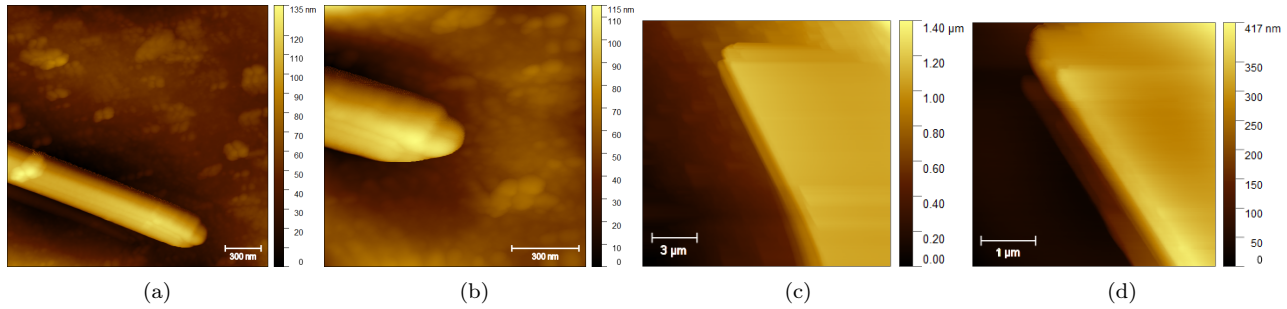


Figura 4: Imagens de Topografia no modo NC-AFM: (a) nanofio encontrado na amostra; (b) aproximação na extremidade do nanofio; (c) nanofolha encontrada na amostra e (d) aproximação da lateral da nanofolha.

### 3.2 Dinâmica Molecular aplicada a nanofios de GaP

As configurações atômicas da Figura 5 representam, dentro do nosso modelo computacional, todas as configurações que envolvem o gálio (Ga) e o fósforo (P) durante o processo de crescimento de nanofios de GaP autocatalisados, ou seja, catalisados a partir de um dos elementos que constituem o nanofio. Nesta figura, estão representados o conjunto de dados que foram gerados a partir de *scripts* escritos no LAMMPS.

Em (a), está esquematizado um nanofio, com as regiões de interesse para simulação enumeradas de 1 a 6, sendo elas: 1 - região sólida do GaP; 2 - interface do nanofio com o ambiente de crescimento; 3 - catalisador sólido; 4 - região de interface entre o nanofio e a nanopartícula catalisadora; 5 - região da nanopartícula em que há interação entre o gálio líquido e o fósforo; 6 - região de interface entre a nanopartícula catalisadora e o ambiente de crescimento (vácuo).

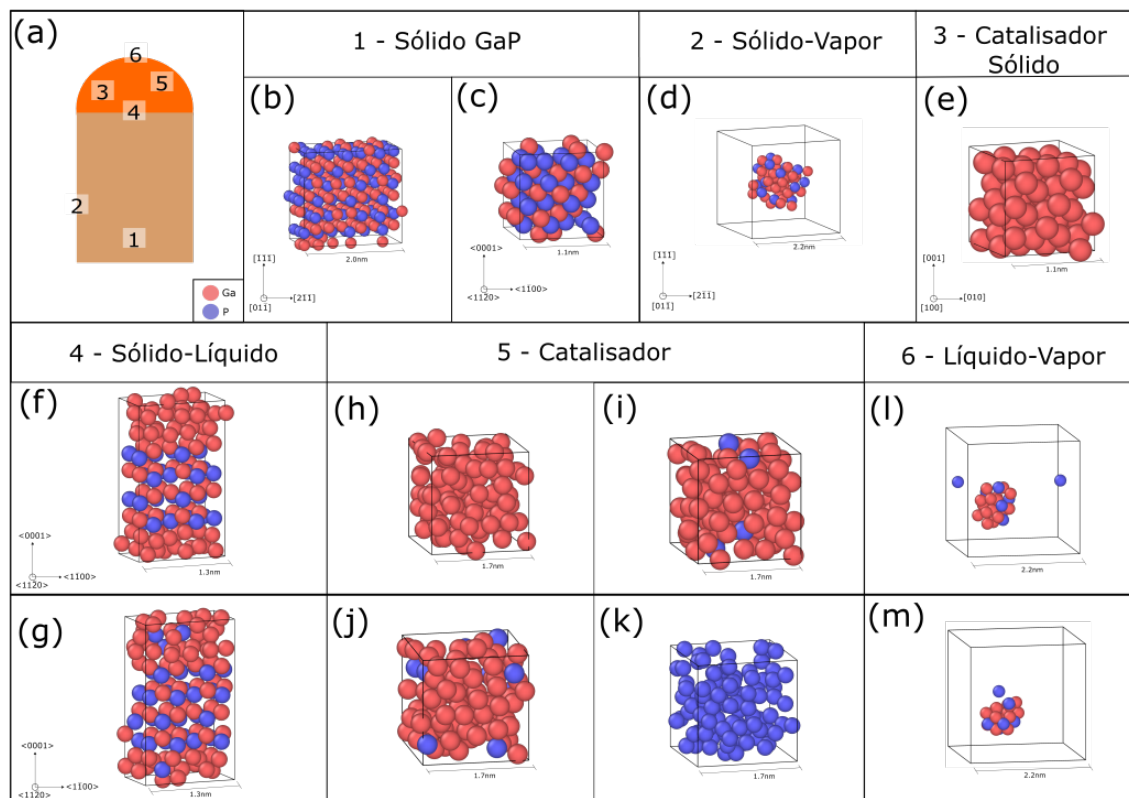


Figura 5: Desenho esquemático de todas as configurações simuladas durante o processo de crescimento VLS de nanofios de GaP autocatalisados.

Em (b) e (c), temos as simulações das duas configurações em que o GaP se apresenta, WZ e BZ, respectivamente. Em (d), temos a interface entre o vácuo e o GaP, na configuração BZ. Na primeira simulação do catalisador, apresentado em (e), é possível observá-lo no estado sólido, a partir do resfriamento de Ga líquido. A interface sólido-líquido é representada tanto em (f), como em (g), com GaP WZ em interface, respectivamente,

com Ga líquido e com Ga + P líquidos. Em (h) e em (k), temos Ga e P líquidos, respectivamente, enquanto em (i) e em (j), temos concentrações diferentes de P dissolvido em Ga líquido. Por fim, em (l) e (m), temos a interface entre Ga líquido e P com o vácuo, mas (m) representa o comportamento dos átomos a pequenas distâncias ( $< 1.8 \text{ \AA}$ ).

Utilizando o software Quantum Espresso, foi possível obter as forças entre os átomos e as energias totais dos sistemas físicos, realizando cálculos de DFT (utilizando a teoria quântica) para o GaP. Por fim, os resultados do DFT são dados de *input* para o PotFit, que constrói a partir deles o potencial interatômico iterativamente, para a construção do melhor potencial para MD. Esta etapa está em andamento e espera-se que, após os cálculos de DFT e a construção do potencial no PotFit, seja possível a obtenção de um primeiro potencial interatômico.

## 4 Considerações Finais

Dessa forma, este trabalho, que tinha por objetivo inicial a obtenção de medidas, como de topografia e potencial de superfície, utilizando um AFM, obteve algumas medidas de topografia de nanofios e nanofolhas de GaP catalisados com nanopartículas de Ni. Foram possíveis determinar a espessura dessas estruturas bidimensionais e encontrar a nanopartícula catalisadora na extremidade do nanofio.

Além disso, com a mudança de escopo de pesquisa, começaram os estudos sobre dinâmica molecular e o crescimento VLS. Assim sendo, espera-se que seja possível simular computacionalmente o crescimento de nanofios semicondutores de GaP autocatalisados, utilizando dinâmica molecular clássica, e construir um potencial interatômico que seja capaz de descrever este processo. Após isso, começam os estudos para compreender quais são as limitações do potencial interatômico e como aperfeiçoá-lo para a representação plena do sistema físico de interesse.

## Referências

- [1] *Strain Problems in InGaAs(P)-Based Heterostructures*, ch. 11, pp. 263–286. John Wiley Sons, Ltd, 1992.
- [2] S.-F. Xie, S.-D. Chen, and A. Soh, “The effect of atomic vacancies and grain boundaries on mechanical properties of gan nanowires,” *Chinese Physics Letters - CHIN PHYS LETT*, vol. 28, 06 2011.
- [3] N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, and P. Yang, “25th anniversary article: Semiconductor nanowires - synthesis, characterization, and applications,” *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 2137–2184, Mar. 2014.
- [4] A. I. Hochbaum and P. Yang, “Semiconductor nanowires for energy conversion,” *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 527–546, Oct. 2009.
- [5] T. J. Kempa, R. W. Day, S.-K. Kim, H.-G. Park, and C. M. Lieber, “Semiconductor nanowires: a platform for exploring limits and concepts for nano-enabled solar cells,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 3, p. 719, 2013.
- [6] R. S. Wagner and W. C. Ellis, “Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth,” *Applied Physics Letters*, vol. 4, pp. 89–90, Mar. 1964.
- [7] B. C. da Silva, *Ga-based III-V semiconductor nanowires : growth, new catalysts and optical properties*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Repositório Unicamp, Mar. 2020.
- [8] D. S. Oliveira and M. A. Cotta, “Role of group v atoms during gaas nanowire growth revealed by molecular dynamics simulations: Implications in the formation of sharp interfaces,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 2903–2909, 2021.
- [9] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*. Springer International Publishing, 2019.
- [10] H. Zhu, “Semiconductor nanowire MOSFETs and applications,” in *Nanowires - New Insights*, InTech, July 2017.
- [11] R. Asmatulu and W. S. Khan, “Chapter 13 - characterization of electrospun nanofibers,” in *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers* (R. Asmatulu and W. S. Khan, eds.), Micro and Nano Technologies, pp. 257–281, Elsevier, 2019.
- [12] Y. Mishin, M. Mehl, and D. Papaconstantopoulos, “Phase stability in the fe-ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations,” *Acta Materialia*, vol. 53, no. 15, pp. 4029–4041, 2005.
- [13] “Gwyddion.” <http://gwyddion.net/>. acessado em 15/03/2021.