

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Trabalho de diplomação em Engenharia Física II

Augusto dos Santos Kochenborger

Investigação das propriedades de adsorção de espumas
nanométricas de InSb

Porto Alegre

2019

Augusto dos Santos Kochenborger

Investigação das propriedades de adsorção de espumas nanométricas de InSb

Trabalho de conclusão apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física, pelo Curso de Bacharelado em Engenharia Física da Universidade Federal do Rio Grande Do Sul - UFRGS

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Giulian

Porto Alegre

2019

Sumário

Resumo.....	2
Abstract	3
Introdução.....	4
Revisão de aplicações.....	8
Técnicas experimentais.....	10
Fabricação das amostras.....	10
Análise das amostras.....	12
XPS.....	12
GIXRD	14
RBS.....	16
Metodologia.....	18
Resultados.....	21
Conclusão e próximos passos.....	28
Referências.....	29

Resumo

Este trabalho tem por objetivo a investigação das propriedades de adsorção de espumas nanométricas de InSb, através da caracterização química de superfície e estrutural das espumas para futuramente serem expostas a diferentes tipos de gases. Neste trabalho são apresentados os métodos de fabricação de espumas nanométricas de InSb e a caracterização química de superfície e estrutural das espumas para o desenvolvimento de sensores. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi utilizado para investigar as componentes químicas presentes na superfície do material. Análises de XPS foram feitas em padrões de In, Sb, InSb e seus óxidos para identificar quais componentes estão presentes na superfície das espumas de InSb produzidas por irradiação iônica. Diferentes filmes de InSb foram levados ao forno para simular condições de detecção a altas temperaturas. Análises de difração de raios X com ângulo rasante (GIXRD) e espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) foram feitas para averiguar a integridade cristalina e porosa, respectivamente, das amostras. Amostras de espumas nanométricas de InSb foram preparadas seguindo protocolo previamente determinado. Essas amostras serão posteriormente utilizadas para análise do poder de adsorção de diferentes tipos de gases pelas espumas nanométricas de InSb.

Abstract

The aim of this work is to investigate the adsorption properties of InSb nanofoams, through the surface chemical composition and structural characterization of the foams to be exposed to different types of gases in the future. This work presents the methods of manufacturing InSb nanofoams and the surface chemical composition and structural characterization for the development of sensors. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to investigate the chemical components present on the surface of the material. XPS analyzes were performed on In, Sb, InSb standards and their oxides to identify which components are present on the surface of the InSb foams produced by ion irradiation. Different InSb films were annealed to simulate detection conditions at high temperatures. Analysis of Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) were performed to ascertain the crystalline and porous integrity, respectively, of the samples after annealing. Samples of InSb nanofoams were prepared following a protocol previously established. These samples will then be used to analyze the adsorption capacity of different types of gases by the InSb nanofoams.

Introdução

InSb é um semicondutor com bandgap pequeno (0,17eV em temperatura ambiente) e alta mobilidade ($78\ 000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$), com isso esse material pode ser usado para fabricação de dispositivos que operam em voltagem baixa [1]. Nanofios de InSb, em particular, são bastante utilizados para construir dispositivos de nanoeletrônica, nanofotônica, termoeletrônica e bioeletrônica, graças às suas propriedades únicas [2]. Uma das características únicas do InSb é ser um dos poucos materiais que se tornam porosos quando irradiados com íons pesados [3]. A irradiação iônica é uma técnica amplamente usada para a modificação de materiais semicondutores. A formação de danos na amostra e a amorfização podem ser causadas tanto pela perda de energia eletrônica quanto nuclear, que ocorrem simultaneamente com diferentes intensidades, dependendo da massa e da energia do íon implantado no material [4]. Para alguns materiais esses danos ocorrem criando pequenos *voids* que se aglomeram, criando cavidades que vão aumentando de tamanho conforme o aumento da fluência, fazendo com que o material adquira uma aparência de esponja. Esse comportamento foi encontrado tanto no regime de perda de energia nuclear quanto eletrônico para InSb [5], GaSb [6] e Ge amorfo [7], porém os mecanismos responsáveis por tal fenômeno ainda não são bem conhecidos.

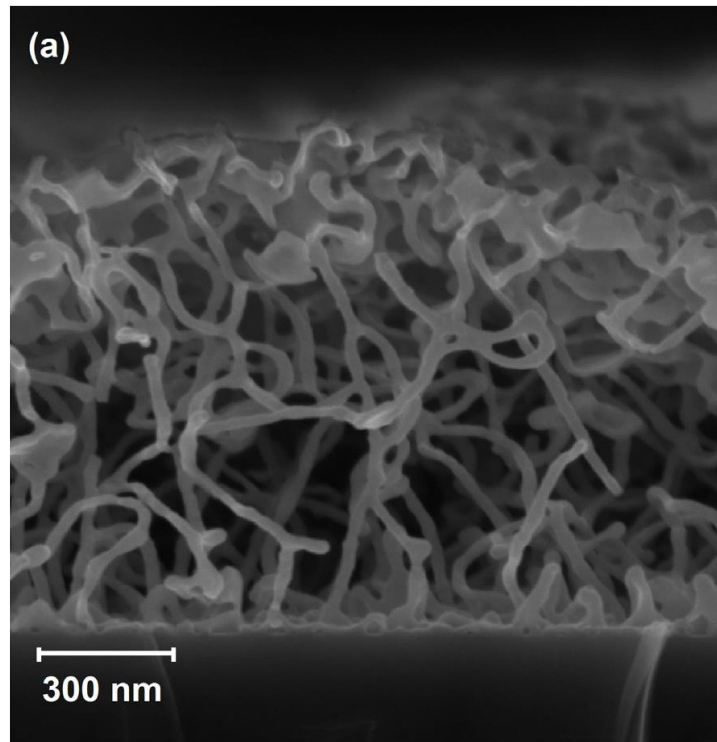


Figura 1: Vista lateral de um filme de InSb com espessura inicial de 75 nm irradiado com íons de Au^{+7} a 17 MeV com uma fluência total de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura [8].

O InSb poroso (Figura 1) exibe propriedades muito interessantes como uma superfície super hidrofóbica e antirreflexiva (no espectro de 200-800 nm) [9]. Por possuírem uma razão superfície/volume muito alta, os semicondutores porosos podem ser utilizados como sensores. Com a *Internet of Things* sendo cada vez mais presente no dia-a-dia, a utilização de sensores de alta precisão para monitoramento se torna extremamente necessária. Já existem pesquisas que mostram a detecção de 1ppm de NO_2 utilizando nanofios de InSb [10].

Semicondutores porosos podem ser fabricados de diversas maneiras. Uma dessas maneiras que é muito utilizada é por reações eletroquímicas, outra, que é menos utilizada e se sabe pouco a respeito do mecanismo de formação dos poros é a implantação iônica. Na primeira é realizada uma dissolução preferencial na estrutura do material resultando em tubos regularmente espaçados com diâmetros micrométricos que podem variar de acordo com o processo de fabricação [11]. Já o método de implantação iônica gera cavidades no material que aumentam com a fluência. Essas cavidades começam aproximadamente esféricas e vão evoluindo de tamanho até atingirem um formato peculiar que deixa o material com uma estrutura de uma rede de fios ou uma estrutura parecida de uma esponja. A espessura das

paredes dos materiais porosos são comparáveis com o comprimento de onda de De Broglie de elétrons dentro do material, em torno de 20 nm, por isso podem apresentar efeitos devido ao confinamento quântico. A estrutura do material poroso pode ser interpretada como a imagem inversa de nanopartículas, como mostrado esquematicamente na figura 2. Assim como nanopartículas possuem um aumento de *bandgap* com a diminuição do seu tamanho, os materiais porosos aumentam a banda proibida com a diminuição das paredes que separam os poros.

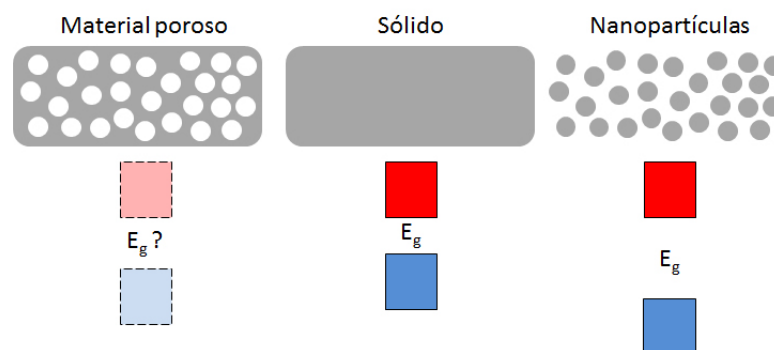


Figura 2: Representação esquemática da relação entre um material poroso e nanopartículas, onde E_g é a banda proibida. [12]

Em se tratando de implantação iônica, quando os íons penetram no material eles interagem com os núcleos do material através de colisões elásticas e com os elétrons por colisões inelásticas, perdendo assim, energia cinética. As colisões inelásticas, que apesar de serem mais numerosas, não alteram a trajetória dos íons, devido à massa dos elétrons, resultam na excitação e ionização dos átomos do material-alvo, e excitação da rede por acoplamento elétron-fônon, resultando num rápido aumento de energia na trajetória dos íons. Esse aumento de energia pode causar uma fusão localizada no material, descrito pelo modelo de *thermal spike* [33], e a rápida ressolidificação causa desordens atômicas conhecidas como *ion-tracks*.

Essas perdas de energia por colisões inelásticas são conhecidas como perda de energia eletrônica, Se . Já as colisões elásticas são conhecidas como perda de energia nuclear, Sn , e deslocam átomos na rede causando fônons, vacâncias e defeitos intersticiais. Muitos desses átomos deslocados podem deslocar outros átomos num efeito cascata, podendo levar a uma mudança de estrutura do material, indo de cristalina para amorfa. A figura 3 mostra as perdas de energia nuclear e eletrônica em função da energia para o caso de um feixe de Au em uma matriz de

InSb. O gráfico de perdas de energia foi obtido utilizando o programa de simulação SRIM [26].

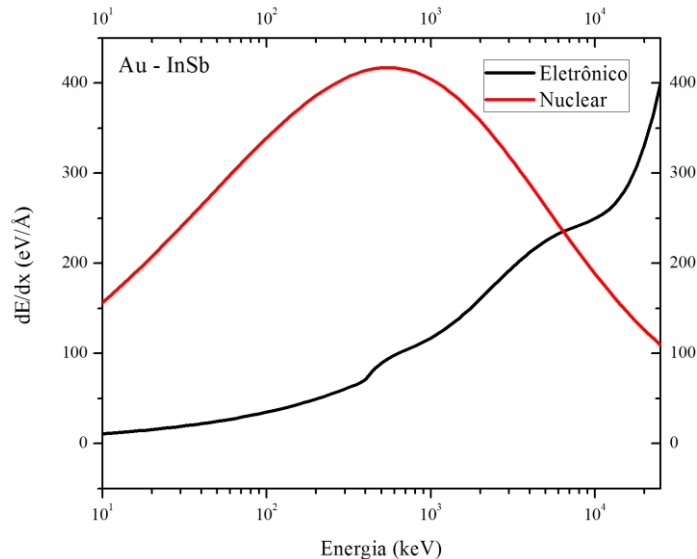


Figura 3: Perdas de energia nuclear (Sn) e eletrônica (Se) em função da energia dos íons incidentes. Este gráfico se refere a íons de Au incidentes em InSb [12].

De acordo com Kluth et al [3] a formação de poros em InSb por irradiação iônica no regime Sn se dá devido a recombinação ineficiente de defeitos pontuais em formato de defeitos estendidos, eles se aglomeram e se sobrepõem, aumentando o tamanho dos poros. O aumento da fluência cria novas vacâncias que migram para os poros já existentes aumentando o diâmetro até formarem as regiões porosas. O InSb mesmo quando irradiado continua apresentando estrutura policristalina, como já foi visto por técnicas de difração de raio-X (XRD) [8].

O objetivo desse trabalho é estudar propriedades do InSb poroso para possível aplicação como detector de gás. Foram reunidos artigos que mostram a utilização de nanoestruturas de InSb e In_2O_3 para detecção de gases para identificar os possíveis gases a ser estudados e saber como essas detecções foram feitas. Estudou-se o processo de formação desse material e as técnicas utilizadas para a caracterização. Foram realizadas medidas preliminares para conhecer a superfície do material e investigados também os efeitos de aquecimento térmico na estrutura porosa e cristalina das espumas nanométricas de InSb.

Revisão de aplicações

A primeira publicação de um artigo se referindo as propriedades de sensor de gás de nanofios de InSb foi em 2011. Rajat Kanti Paul et al. [13] comenta no artigo como os nanofios de semicondutores do grupo III-V são bons para a fabricação de dispositivos nanoeletrônicos por suas características de alta transferência eletrônica com baixa corrente de fuga, uma camada superficial de acumulação de elétrons. O InSb é escolhido por ser menos agressivo ao meio ambiente em comparação aos compostos com fósforo e/ou arsênio, além de possuir um *bandgap* muito pequeno com uma alta mobilidade de elétrons. O sensor foi construído com nanofios monocristalinos de InSb tipo-n alinhados perpendicularmente entre dois contatos de ouro, formando uma espécie de ponte. Mediu-se uma variação linear da resistência com o aumento de concentração de NO₂ na atmosfera do sensor. Isso é devido ao NO₂ ser um forte receptor de elétrons, o que reduz a densidade eletrônica na superfície quando adsorvido pelos nanofios do tipo-n.

No artigo "*Fabrication of aggregated In₂O₃ nanospheres for highly sensitive acetaldehyde gas sensors*" de R.K. Chava et al. [14] os autores falam que dos sensores de gás existentes, os sensores resistivos são os mais atraentes por serem de fácil fabricação e baixo custo. Materiais nanoestruturados são os mais escolhidos para fabricar esses sensores por conta da razão superfície/volume. Esses sensores funcionam medindo a resistência do material em contato com o gás, que em contato com a superfície forma uma ligação redox servindo como um doador ou receptor de elétrons, mudando assim a resistência do material. Para esse experimento foram criadas nanoesferas de In₂O₃ utilizando um processo químico hidrotérmico, elas foram caracterizadas com *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS), XRD e microscopia eletrônica e em seguida transformada em uma pasta que foi colocada em um substrato de Pt. O fluxo de gás acetaldéido foi controlado por um controlador de fluxo mássico e a resistência medida com um módulo de aquisição de dados. Os resultados mostraram uma relação linear para a concentração de gás e a relação com a temperatura aumentado até certo ponto e diminuindo em seguida.

O artigo "*Highly selective n-butanol gas sensor based on porous In₂O₃ nanoparticles prepared by solvothermal treatment*" [15] apresenta um sensor resistivo de gás feito de nanopartículas de In₂O₃ porosas. Amostras com nanopartículas de

diferentes diâmetros foram feitas quimicamente, transformadas em pasta e adicionadas a um tubo cerâmico para a detecção de n-butanol. Os resultados mostraram que a amostra com as menores nanopartículas teve a maior variação de resistência na presença do gás. Variando a temperatura obteve-se um pico em 140°C com a melhor resposta. Mediu-se o tempo de resposta e recuperação nesse cenário e foi feito um teste com diferentes gases na mesma concentração de 5 ppm e o n-butanol apresentou respostas 4,4 vezes melhor que o segundo gás, apresentando boa seletividade.

É descrito em “*Room temperature photoelectric NO₂ gas sensor based on direct growth of walnutlike In₂O₃ nanostructures*” [16] sensores de gás resistivos feitos de nanopartículas de In₂O₃ com um estímulo fotoelétrico combinado. Isso foi escolhido pois muitos dos sensores de gás feitos de In₂O₃ trabalham em altas temperaturas e isso diminui a vida útil do material. Durante a caracterização das partículas foi feito um teste de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para determinar a superfície total. No experimento incide-se raios UV monocromáticos para formar pares elétron-lacuna, que ativa o oxigênio adsorvido aumentando a reatividade com o gás. Foram testadas várias intensidades da radiação incidente e observou-se um aumento na variação da resistência com o aumento da intensidade. Para a concentração em ppm obteve-se uma relação linear com a variação da resistência.

Técnicas experimentais

Fabricação das amostras

As amostras de InSb utilizadas nesse trabalho foram fabricadas por desbastamento iônico e depois implantadas com diferentes fluências de íons de Au para tornar o material poroso e aumentar a área superficial efetiva do mesmo.

Desbastamento iônico (*sputtering*, em inglês) é uma técnica de deposição física para a fabricação de filmes finos. As amostras foram fabricadas no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do IF-UFRGS, em um equipamento modelo Orion-8 UHV da empresa AJA. A técnica consiste em acelerar íons de Ar (com um potencial geralmente entre 5 e 10 keV) em uma câmara de vácuo contra o material a ser depositado, os íons colidem no material ejetando os átomos da superfície através da transmissão de momentum, os átomos assim se agrupam no substrato no lado oposto ao alvo formando o filme, conforme representado na figura 4. Esse processo tem que ser feito em uma câmara de vácuo, que é levada a uma baixa pressão chamada de pressão base, de $3,7 \times 10^{-8}$ Torr. Quando esse nível é atingido a câmara é preenchida com gás de argônio, que na presença de um campo magnético formado pelo alvo, que atua como cátodo, e o substrato, como ânodo, tem seus elétrons arrancados, é ionizado e transforma-se em um plasma. Os íons positivos do argônio são atraídos para o alvo, gerando colisões elásticas, que através da transferência de energia cinética ejeta os átomos do elemento alvo, que são depositados no substrato formando um filme fino. O alvo utilizado foi uma concentração de 1:1 de In e Sb.

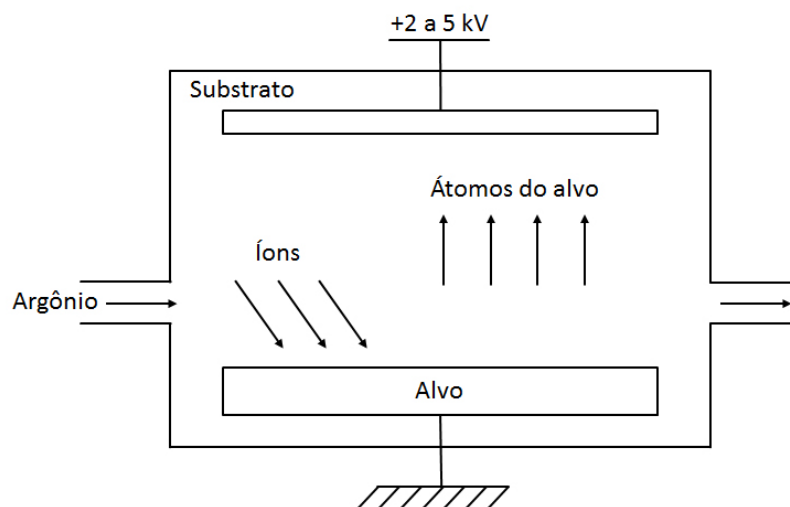


Figura 4: Representação esquemática da câmara de *sputtering*.

Para criar a porosidade das amostras, elas foram irradiadas com Au^{+7} e energia 17 MeV no acelerador linear TANDETRON de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica (LLI) do IF-UFRGS. Para criar diferentes tipos de porosidades, foram utilizadas diferentes fluências, a quantidade de íons incidentes por unidade de área. No acelerador (figura 5) um *sputtering* de plasma de césio cria íons Au^{-1} que são acelerados por um potencial de 30 kV. Os íons então são levados para o implantador que possui um potencial de 2,12 MV, em seguida passam por um eletroímã que deflete o feixe e junto de um seletor de massas obtém-se um feixe com uma razão carga/massa específica. O feixe selecionado é acelerado através de um *stripper* gasoso de N_2 onde perde alguns elétrons, tornando-se íons de Au^{+7} . Esse feixe é repellido pelo terminal positivo e acelerado, chegando a uma energia de 17 MeV segundo a equação:

$$E = (1 + q)V_t$$

onde q é o estado de carga (nesse caso, $q=7$) e V_t é a voltagem do terminal. Finalmente o feixe segue para a câmara de implantação, onde varre a amostra nos eixos x e y , resultando numa área de 2×2 cm de implantação com fluência uniforme.

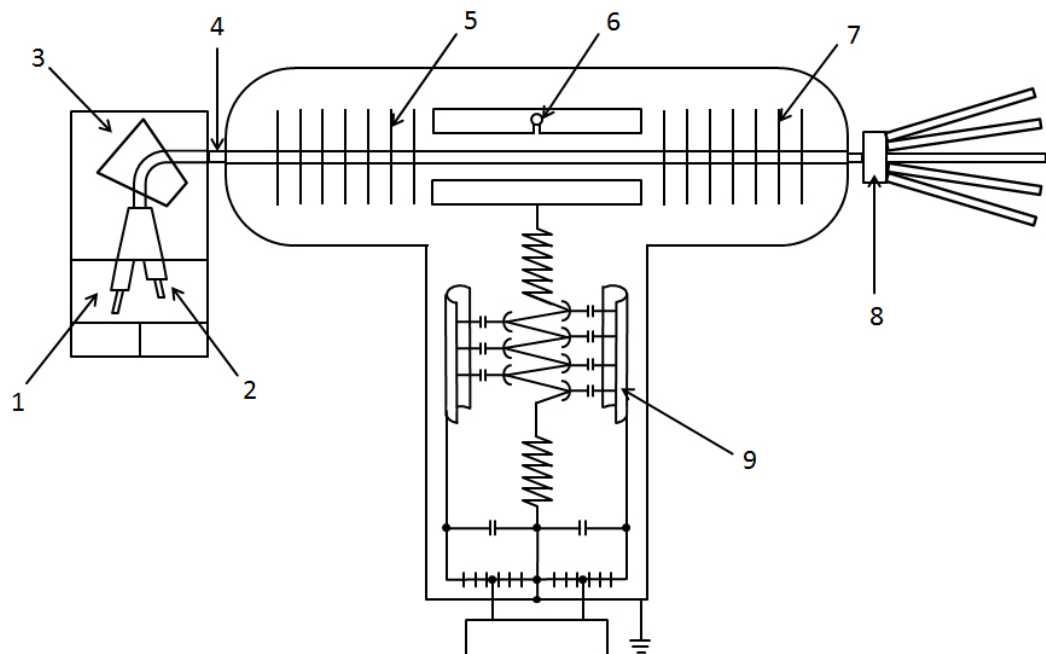


Figura 5: Esquema do acelerador de íons TANDETRON: 1 = fonte de íons pesados, 2 = fonte de íons leves, 3 = campo magnético seletor, 4 = lente Q-snout, 5 = tubo acelerador de baixa energia, 6 = terminal gas stripper, 7 = tubo acelerador de alta energia, 8 = quadropolo eletrostático, 9 = fonte de alta voltagem.

Análise das amostras

XPS

As amostras foram analisadas usando XPS para obter informações sobre a composição química da superfície.

XPS é uma técnica de análise de materiais utilizada para analisar os elementos químicos presentes na superfície e com quem eles estão ligados. A técnica consiste em incidir raios-X em uma amostra e analisar os elétrons que saem da amostra devido ao efeito fotoelétrico, descoberto experimentalmente por Heinrich Hertz em 1887 e teorizado por Albert Einstein em 1905, que ganhou o prêmio Nobel de 1921 [17]. Analisa-se a energia cinética e a quantidade desses fotoelétrons emitidos pelo material para criar uma distribuição de contagem por energia. Cada elemento possui uma energia de ligação específica que varia conforme as ligações com outros elementos, essas energias características que possibilitam conhecer a composição química da superfície da amostra. O processo de fotoemissão (figura 6) ocorre quando um átomo absorve um fóton e um elétron é ejetado. A energia do fóton incidente deve ser maior que a energia de ligação do material. O fotoelétron escapa com uma energia cinética (E_k) dada pela função do Efeito Fotoelétrico de Einstein:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_a$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_b é a energia de ligação do elétron em relação ao nível de Fermi, e ϕ_a é a função trabalho do material.

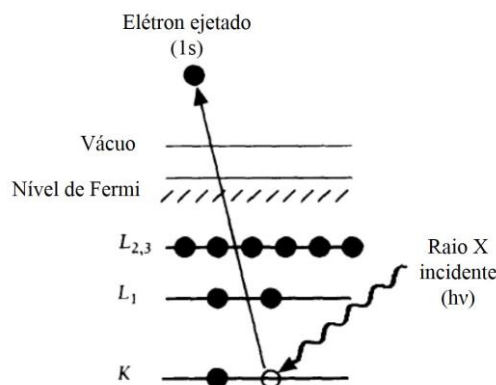


Figura 6: Diagrama esquemático do processo do XPS, mostrando a fotoionização de um átomo por ejeção do elétron 1s [18].

Para os fotoelétrons chegarem ao detector o experimento deve ser medido em ultra-alto vácuo (UHV - *ultra-high vacuum*) por conta do livre caminho médio dos elétrons, que precisam sair da amostra e ir até o detector. Outro fator importante para o experimento necessitar de UHV para o funcionamento é a presença de impurezas que poderiam estar na superfície da amostra.

As análises foram feitas usando o equipamento de XPS do Laboratório de Superfícies e interfaces sólidas do IF-UFRGS mostrado na figura 7:

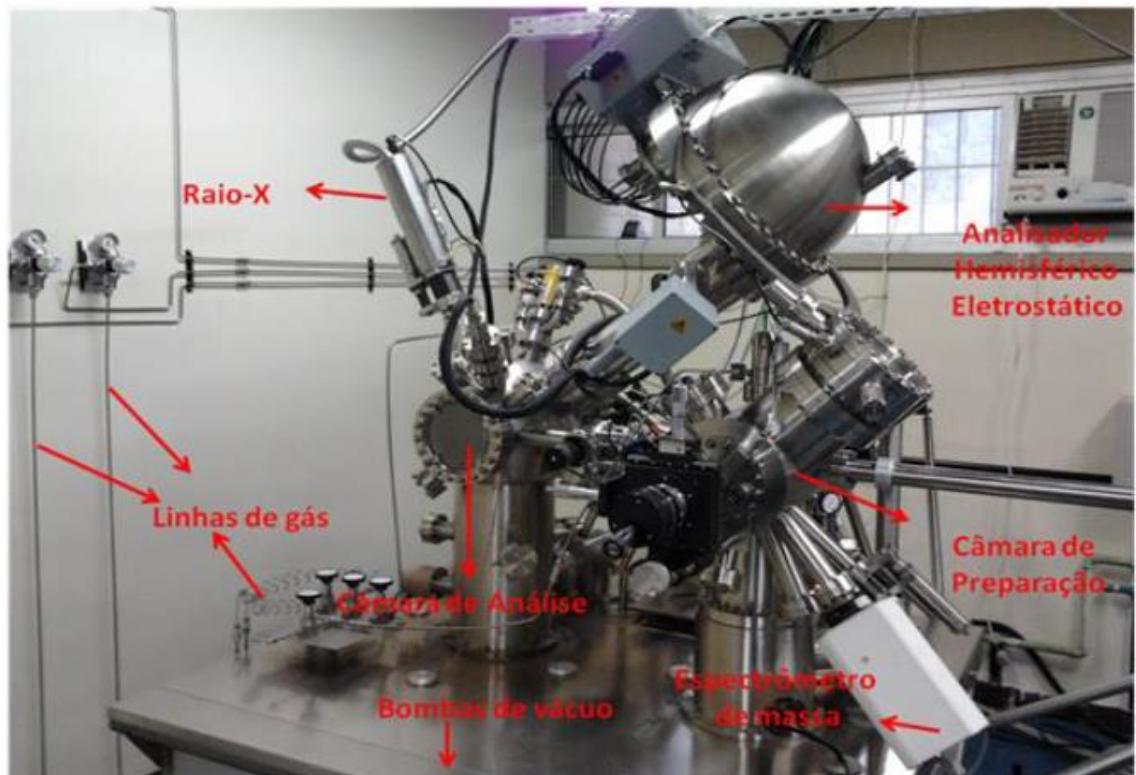


Figura 7: Fotografia do aparelho de XPS utilizado. Em vermelho estão mostradas as principais partes do mesmo [19].

GIXRD

Difração de raios-X em ângulo rasante (sigla, do inglês, GIXRD) é uma técnica para medir picos de difração de materiais. É parecida com a técnica de Difração de raios-X (XRD) porém feita em ângulos baixos ($\alpha < 1^\circ$, geralmente). XRD consiste em incidir o material alvo com um feixe de raios-X e variar o ângulo de incidência e detecção juntos para medir os picos de difração. Esses picos são originários da interação dos raios-X com o material. Essa interação ocorre porque o comprimento de onda de raios-X no espectro eletromagnético, com fótons de energia entre 3 e 8 KeV, corresponde ao intervalo de distâncias interatômicas em cristais, 0,15-0,4 nm [27].

A difração nos cristais pode ser descrita através da Lei de Bragg. Ela mostra quando um feixe de comprimento de onda λ terá uma reflexão com interferência construtiva, interagindo com planos separados por uma distância d , incidindo por um ângulo θ . Pode-se ver na figura 8 que a equação é deduzida facilmente de geometria.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

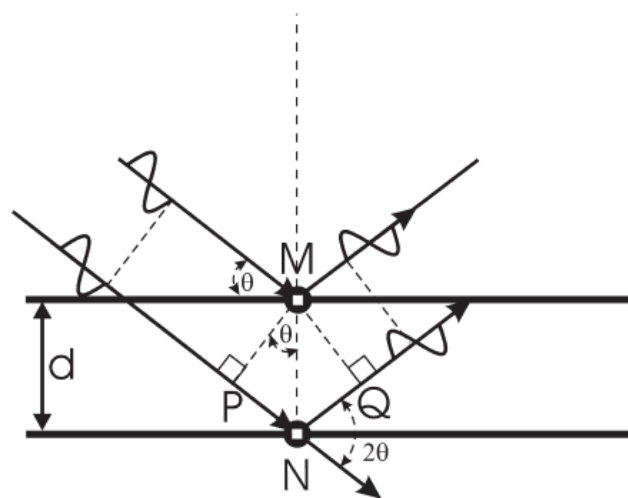


Figura 8: Ilustração da geometria utilizada na derivação simplificada da equação de Bragg. [28]

O n na equação de Bragg se dá ao fato de que comprimentos de onda que são harmônicos (múltiplos inteiros entre si) terão interferência construtiva no mesmo ângulo para um dado plano. Essa versão de Lei de Bragg, apesar de apresentar soluções corretas, possui alguns conceitos equivocados. Em realidade, os raios-X não são refletidos por planos, mas são espalhados por elétrons ligados aos átomos.

Planos cristalinos não são como espelhos ópticos, mas contêm átomos discretos, separados por regiões como uma quantidade de elétrons muito menor. [28, 29]

Os planos de uma rede cristalina são descritos por índices de Miller, representados por três letras: h, k, l.

Na configuração mais comum de detecção de XRD, chamada de Bragg-Brentano, o emissor do feixe e o detector se movem juntos de forma espelhada, formando o ângulo 2θ entre eles. Nos ângulos onde a interferência é construtiva aparece um pico de difração no detector. Esse pico não é um delta perfeito, pois o cristal é finito e apresenta defeitos.

O princípio físico do GIXRD é o mesmo, porém a geometria de operação é diferente. O feixe fica parado em um ângulo baixo e o detector é que se move em 2θ . O ângulo sendo rasante é importante para o feixe incidir somente no filme fino e não no substrato, isso para amostras que são mais espessas que o comprimento de absorção de raio-X ($\sim 10\mu m$). A figura 9 apresenta uma comparação entre a incidência de um ângulo alto e um baixo em uma amostra fina.

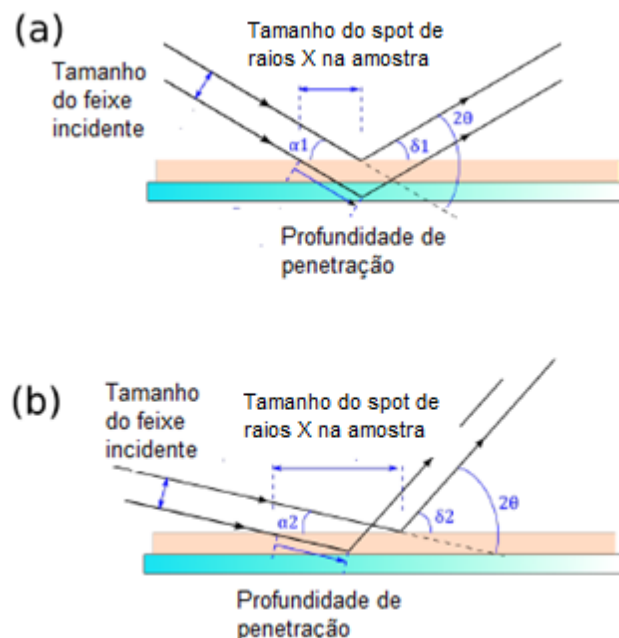


Figura 9 - a) Ilustração de XRD para um alto ângulo de incidência, mostrando a alta penetração do feixe de raios-X na amostra (em azul o substrato e rosa o filme); b) Quando o ângulo de incidência é baixo, ilustrando a baixa penetração do feixe de raios-X na amostra [29].

RBS

A técnica de RBS (do inglês Rutherford Backscattering Spectrometry) é um método usado para a análise de sólidos que permite a determinação quantitativa da composição do material e do perfil de profundidade dos elementos. O alvo a ser analisado é bombardeado com íons leves (geralmente He) com energia entre 0,5 e 4 MeV. É medido a energia dos poucos íons que são retroespalhados devido à colisão com os núcleos do alvo. Os íons incidentes perdem energia por colisões e a perda de energia da partícula retroespalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Assim é possível identificar qual a massa dos átomos do alvo e o elemento químico correspondente.

A figura 10 apresenta um feixe de íons incidente (em vermelho) sendo retroespalhado (em azul) em dois pontos diferentes. Pode-se calcular a profundidade Δx de acordo com a energia de saída E_1 .

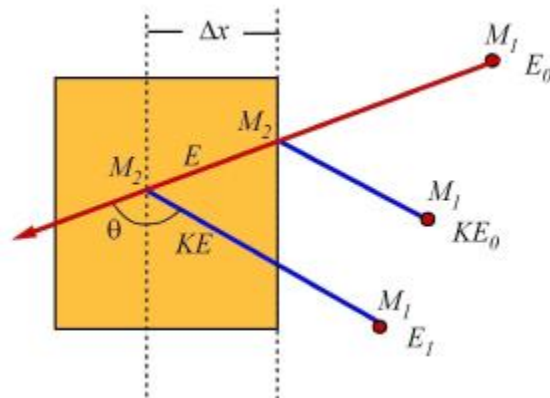


Figura 10: Esquemático da colisão elástica entre um íon de massa M_1 e energia E_0 e um alvo de massa M_2 . KE_0 e E_1 são as energias dos íons retroespalhados, o primeiro na superfície e o segundo após colidir numa profundidade Δx , ambos refletidos com um ângulo θ [30].

A energia do íon retroespalhado E_1 e o íon incidente E_0 são relacionadas por um fator cinemático K segundo a equação:

$$E_1 = K \cdot E_0$$

Onde K é dado pela massa do íon M_1 , massa do alvo M_2 e do ângulo de colisão θ :

$$K = \frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta}}{M_2 + M_1}$$

As medidas de RBS foram feitas no LII do IF-UFRGS, em um acelerador do tipo TANDETRON utilizando um feixe de He⁺ com energia E₀ de 1,5 MeV. Os íons retroespalhados atingem o detector criando um par elétron-lacuna que são varridos da zona de depleção por um campo elétrico aplicado. O pulso de corrente resultante é amplificado e separado em analisador multicanal em função da voltagem, que é proporcional a energia dos íons retroespalhados.

Metodologia

Os procedimentos experimentais para a investigação das propriedades de adsorção do InSb começaram com as análises de XPS. Essas análises permitiram conhecer as ligações químicas presentes no InSb poroso, que serão comparadas com o material após ser colocado na presença de gás. Foram analisadas 5 amostras padrão diferente: In metálico, In_2O_3 , Sb metálico, Sb_2O_3 e um filme de InSb poroso, que possuía 75 nm iniciais e foi irradiado com 3×10^{14} íons/cm². Os resultados experimentais foram comparados com simulações através do programa XPSPeak utilizando background do tipo Shirley [20] e distribuição Gaussiana-Lorentziana com 30% de contribuição Lorentziana, e alinhados usando como referência o pico de carbono das amostras, no valor de 284,6 eV [21]. Os valores utilizados para referência da energia de ligação foram consultados no banco de dados do NIST [22]. Os gráficos se encontram no capítulo seguinte e tiveram as curvas normalizadas e transladadas na vertical para melhor visualização.

O segundo passo foi fabricar uma série de amostras que serão postas na presença de gás e terão suas propriedades elétricas analisadas. Foram fabricadas 24 amostras porosas, algumas delas podem ser vistas na figura 11. Para isso foram utilizadas 12 amostras policristalinas de InSb com 300nm de espessura e 12 amostras amorfas de InSb com 75 nm de espessura. Essas amostras foram depositadas por *sputtering* e irradiadas com um feixe de íons de Au de acordo com os métodos descritos anteriormente. 8 amostras de cada espessura receberam uma fluência de 2×10^{14} íons/cm², e as outras 4 amostras de cada espessura receberam 3×10^{14} íons/cm².

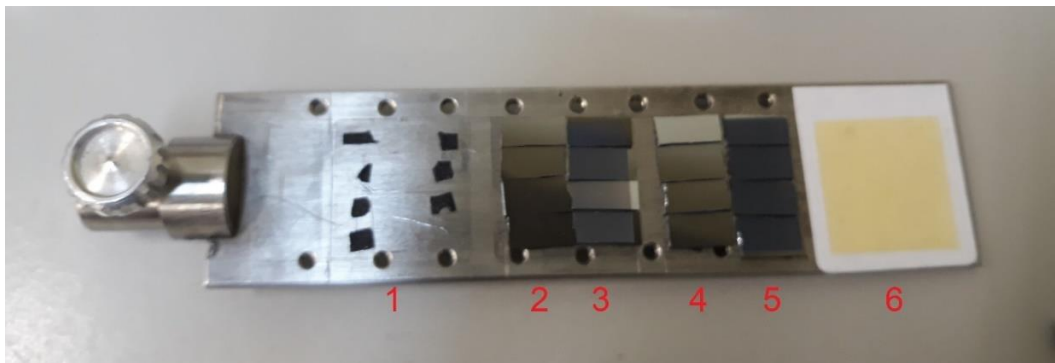


Figura 11: Porta-amostras durante a retirada das amostras após terem sido irradiadas. 1) as fitas carbono para fixar as amostras; 2) amostras de 75 nm iniciais de espessura irradiadas com 2×10^{14} íons/cm²; 3) amostras de 300 nm iniciais de espessura irradiadas com 2×10^{14} íons/cm²; 4)

amostras de 75 nm iniciais de espessura irradiadas com 3×10^{14} íons/cm²; 5) amostras de 300 nm iniciais de espessura irradiadas com 3×10^{14} íons/cm²; 6) fita de papel utilizada para verificar a homogeneidade do feixe.

Foi escolhido trabalhar com amostras de duas espessuras diferentes pois cada uma apresenta características distintas. As amostras de 75 nm são inicialmente amorfas, mas depois de irradiados os filmes se tornam porosos e policristalinos, o que é diferente do esperado, pois os materiais tendem a ficar amorfos quando irradiados. Já as amostras de 300 nm são policristalinas, com um crescimento preferencial (220), mas após serem irradiadas os cristalitos apresentam orientação aleatória, como apresentado por R Giulian et al.[8] e visto na vista na figura 12. Outra diferença entre as amostras é a razão superfície/volume que é maior na amostra de 75 nm, enquanto a amostra de 300 nm apresenta uma superfície absoluta maior, isso possibilitará uma comparação de resultados entre elas.

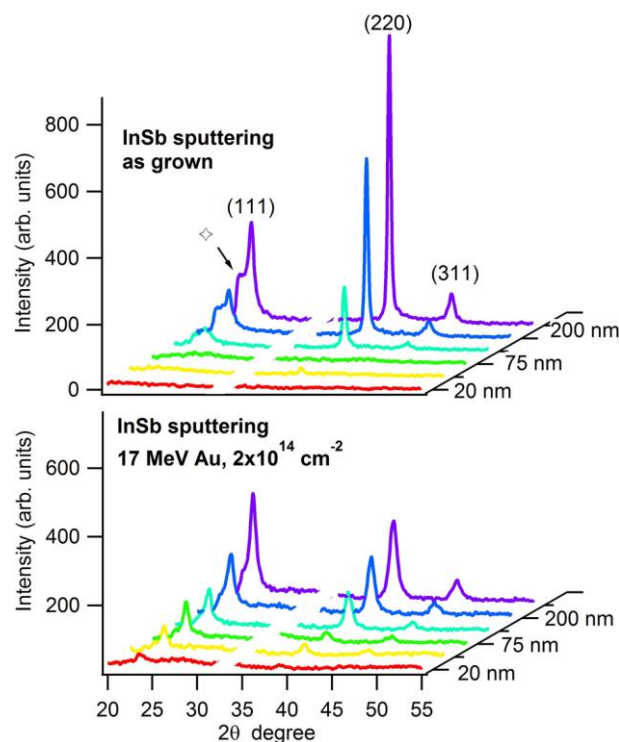


Figura 12: XRD de filmes de InSb de diferentes espessuras, conforme crescidos (em cima) e após serem irradiados (em baixo) [8].

Como visto na seção de Revisão de Aplicações, alguns detectores operam em altas temperaturas [14] o que lançou a dúvida sobre a estabilidade da estrutura porosa dos filmes quando aquecidos, considerando que muitos detectores de gás operam de forma mais eficiente sob altas temperaturas. Então as amostras foram levadas ao

forno à 300 °C por 1 hora à uma pressão de 1×10^{-6} mbar. Foi feito annealing de 4 amostras diferentes:

- 75 nm não irradiada
- 75 nm irradiada com fluência de 2×10^{14} íons/cm²
- 300 nm não irradiada
- 300 nm irradiada com fluência de 2×10^{14} íons/cm²

Após o annealing as amostras foram caracterizadas para identificar possíveis mudanças na estrutura e composição química dos filmes. Foram realizadas medidas de GIXRD para verificar possíveis mudanças na estrutura cristalina e RBS para determinar possíveis mudanças na composição e porosidade dos filmes.

Foram analisados resultados de GIXRD para 8 amostras, 4 que foram submetidas a annealing e suas 4 equivalentes sem annealing. Os dados foram então organizados em 2 gráficos separados de acordo com a espessura inicial, transladados na vertical para uma melhor comparação.

Para checar a porosidade das amostras foi feito RBS das 8 amostras utilizadas anteriormente, mais as amostras de cada espessura irradiadas com 3×10^{14} íons/cm².

Para a simulação das curvas de RBS, foi utilizado o programa SIMNRA [32]. A escolha desse programa foi feita pois ele permite adicionar porosidade aos filmes da simulação. Antes da simulação ajustou-se os valores do experimento. O primeiro passo para a simulação foi adicionar um filme de 50% In e 50% Sb e colocar uma espessura razoável. Depois foi colocado um filme de SiO₂ e um bulk de Si. Em seguida foi ajustada a carga do feixe com a altura do Si.

Resultados

A figura 13 mostra os resultados de XPS para a energia de ligação correspondente ao In e seus óxidos, onde estão representados os picos In $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, e na figura 14 os picos Sb $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, juntamente com o os picos de O $1s$.

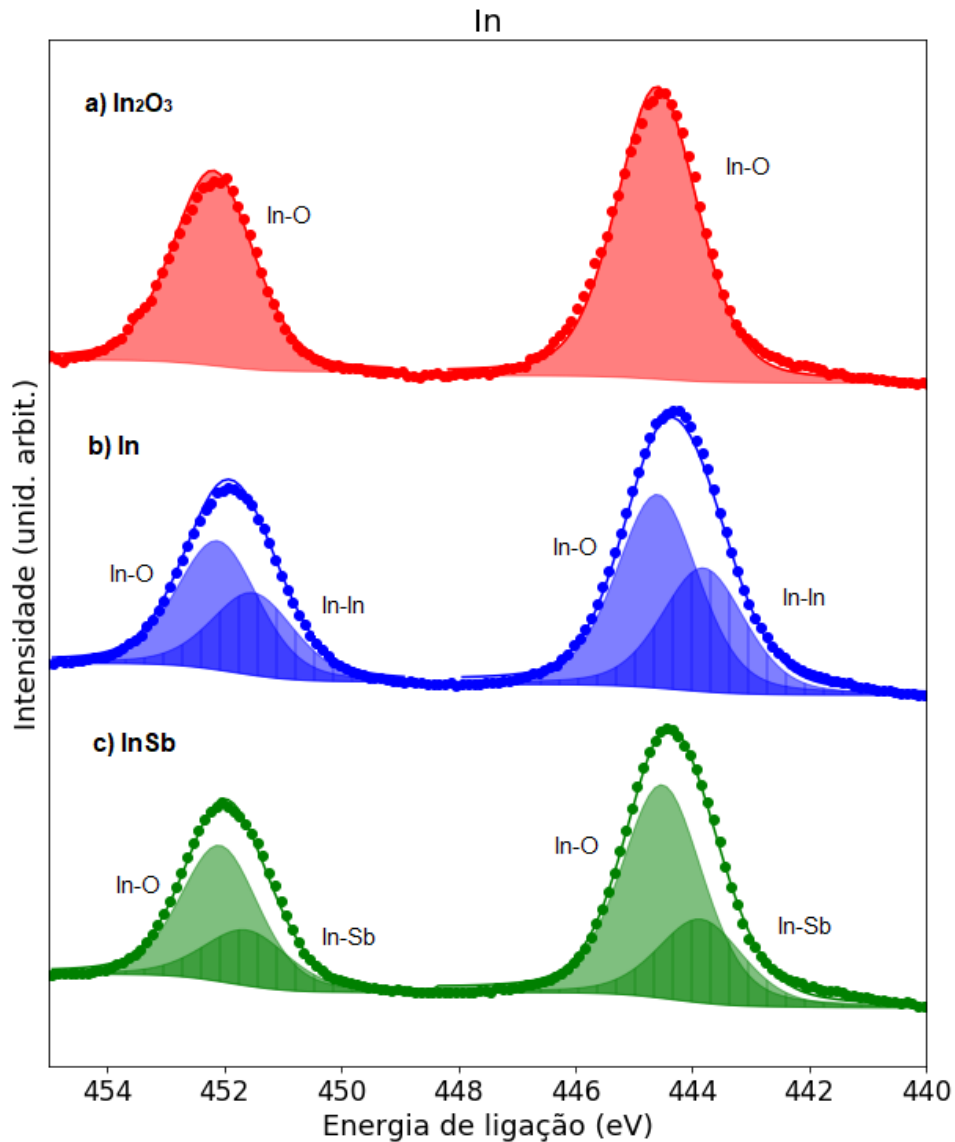


Figura 13: Espectros de XPS dos orbitais In $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$. Os pontos representam os dados experimentais e as áreas demarcadas as simulações das ligações feitas no programa XPSPeak.

Na figura 13 pode ser visto que na amostra a) o In_2O_3 é o único pico presente e pode ser identificado por sua energia de ligação: 444,8 eV [22]. Na amostra b), de índio metálico, existem dois picos, o da esquerda é o In_2O_3 , e o da direita é a ligação de In metálico, com valor de 443,8 eV [22]. Há ligações de In-O devido ao XPS ser uma técnica de análise de superfície, onde ocorre oxidação do material em contato

com o ar [23]. E na amostra c), de InSb, também é visto dois picos, o da esquerda é o pico da ligação In-O. O pico da direita deve ser ligação de In-Sb, pois outros autores já encontraram essa ligação [24] e a ligação Sb-In está presente na região de energia do antimônio.

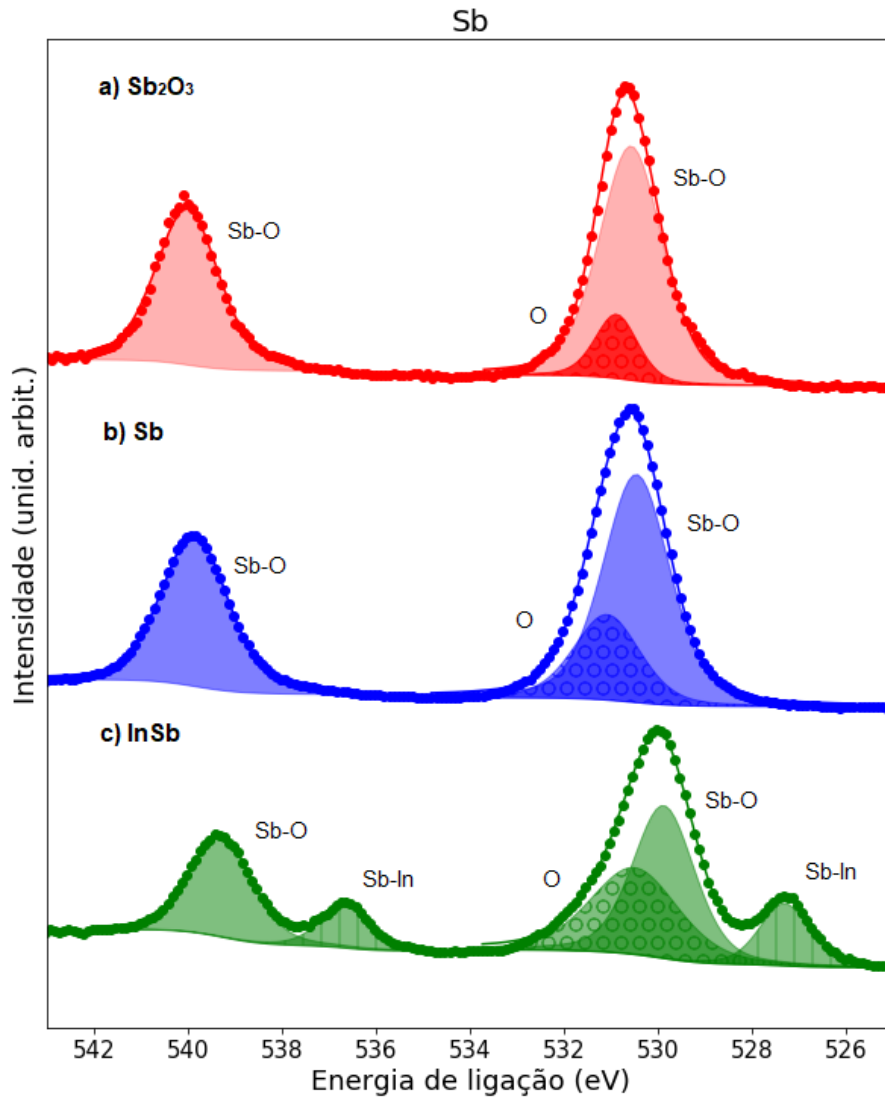


Figura 14: Espectros de XPS dos orbitais Sb 3d_{3/2} e 3d_{5/2} e O 1s. Os pontos representam os dados experimentais e as áreas demarcadas as simulações das ligações feitas no programa XPSPeak.

A figura 14 apresenta os espectros de XPS no intervalo de energia correspondente às ligações do Sb. Na amostra a), de Sb₂O₃, há os dois picos do antimônio e o pico 1s do oxigênio. O pico da esquerda representa o orbital 3d_{3/2} da ligação Sb-O. Na amostra b), de antimônio metálico, é possível ver a repetição dos mesmos picos, o pico do oxigênio pode ser maior devido ao antimônio ter oxidado de

maneiras diferentes além do Sb_2O_3 , como o Sb_2O_5 , que apresenta energia de ligação próxima [25]. A amostra c), de InSb , apresenta também os picos de Sb-O e O , mas aparece um novo par de picos devido a ligação de Sb-In , como visto em outros trabalhos [8,12].

A seguir temos os gráficos de GIXRD. A figura 15 apresenta o gráfico com as amostras de inicialmente 75 nm de espessura e o segundo, 300nm. 2×10^{14} significa as amostras que foram irradiadas com essa fluência de íons, NI são as amostras não irradiadas, A são as amostras que sofreram annealing, e NA as que não passaram por esse processo.

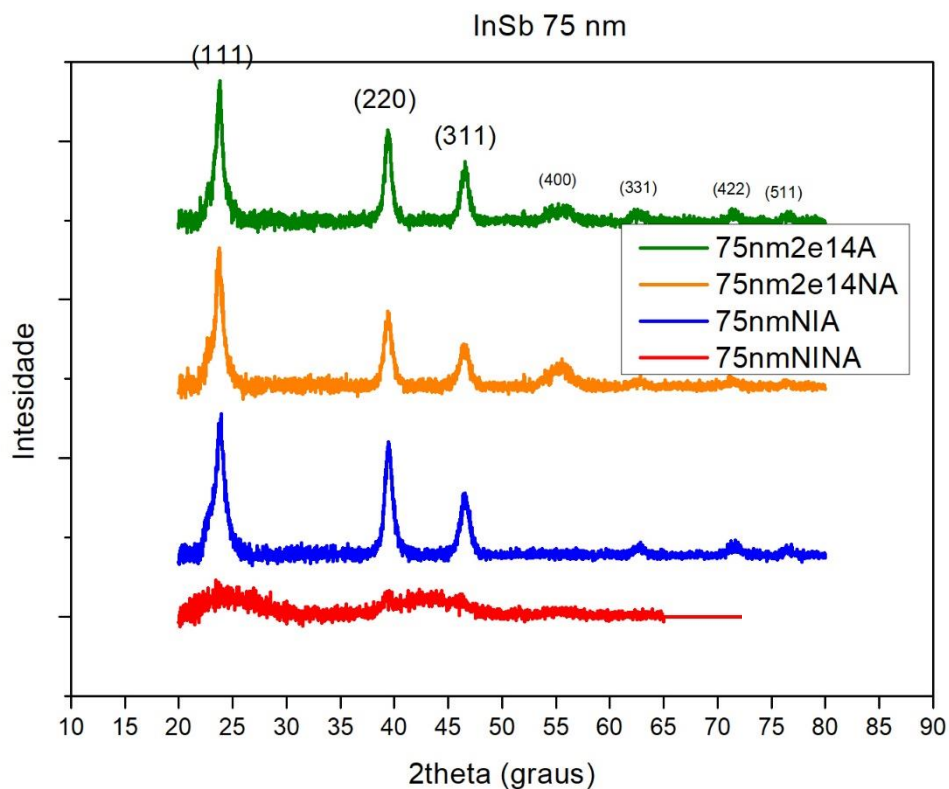


Figura 15: gráfico de GIXRD com as amostras de inicialmente 75 nm de espessura, 2×10^{14} é a fluência da implantação (em íons/cm²), NI são as amostras não irradiadas e A e NA significa as amostras que sofreram ou não annealing, respectivamente.

Na figura 15 pode-se observar que o filme de InSb de 75nm inicialmente é amorfo e torna-se policristalino quando irradiado, mas também é visto que o aquecimento também tornou a amostra policristalina. Isso porque nos dois casos seja por irradiação iônica ou aquecimento (annealing), há um aumento na mobilidade dos átomos devidos à deposição/aumento de energia e o InSb adquire a estrutura

zincblende, que é a mais estável para esse material. Também pode ser visto que o filme mantém a porosidade quando aquecido, isso mostra que as espumas de InSb formadas por irradiação iônica são bastante estáveis e resistentes a altas temperaturas, o que representa grande vantagem do ponto de vista tecnológico, e permite desenvolver dispositivos que operem em altas temperaturas.

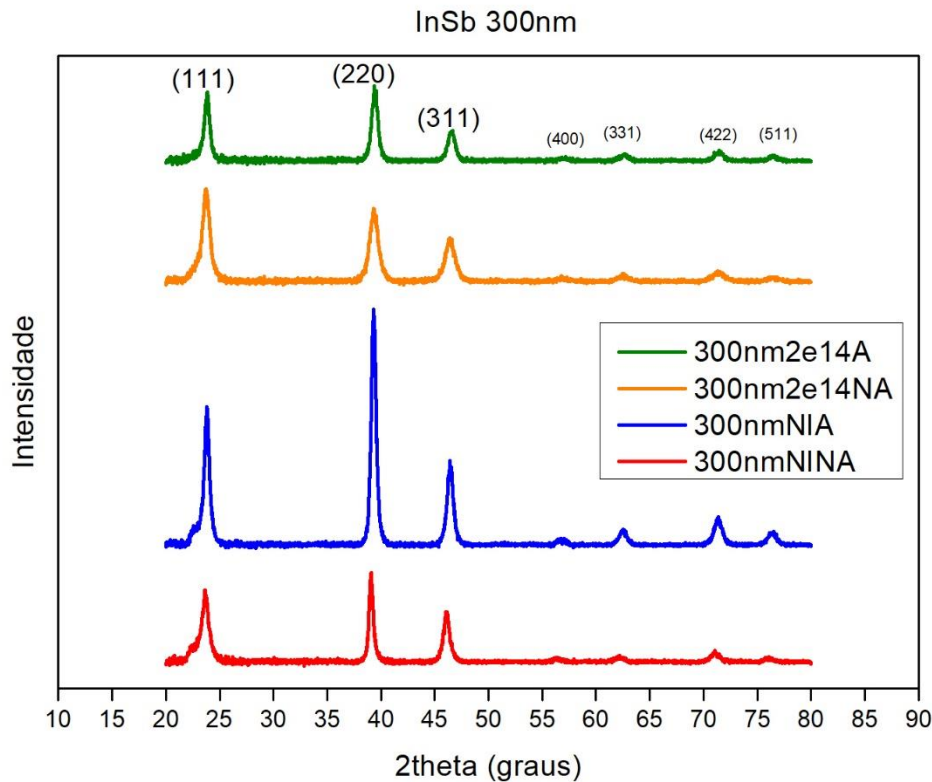


Figura 16: gráfico de GIXRD com as amostras de inicialmente 300 nm de espessura, $2e14$ é a fluência da implantação (em íons/cm²), NI são as amostras não irradiadas e A e NA significa as amostras que sofreram ou não annealing, respectivamente.

As amostras de inicialmente 300 nm, como podem ser vistas na figura 16, apresentam-se policristalinas após passarem pelo processo de annealing. Nota-se também o crescimento de uma direção preferencial (220) quando o filme de 300 nm é aquecido.

Na tabela 1 são apresentados os resultados da simulação de RBS. Pode-se ver que as amostras irradiadas possuem porosidade e as não irradiadas não. É visto que há uma presença grande de oxigênio nas amostras irradiadas. Os melhores ajustes dos dados experimentais foram obtidos quando átomos de C e O foram incluídos na simulação. Pelos filmes serem porosos não é uma surpresa que átomos leves como

C e O foram incorporados ao filme, devido ao aumento da área superficial originária da implantação iônica. A presença desses elementos já foi observada em outros trabalhos [8].

Espessura (nm)	Fluência (íons/cm ²)	Annealing	Densidade Areal (10 ¹⁵ at/cm ²)	Porosidade (%)	C (fração)	O (fração)	In (fração)	Sb (fração)
75	NI	N	240	0	0	0,1	0,45	0,45
75	NI	S	230	0	0	0	0,5	0,5
75	2,00E+14	N	400	50	0,25	0,25	0,25	0,25
75	2,00E+14	S	451	50	0,25	0,25	0,25	0,25
75	3,00E+14	N	389	50	0,3	0,2	0,25	0,25
300	NI	N	1080	0	0	0,2	0,4	0,4
300	NI	S	1070	0	0	0,2	0,4	0,4
300	2,00E+14	N	1600	15	0,2	0,28	0,26	0,26
300	2,00E+14	S	1530	40	0,2	0,24	0,28	0,28
300	3,00E+14	N	1700	30	0,2	0,3	0,25	0,25

Tabela 1 – Resultados da análise de RBS de filmes de InSb. Todos os valores têm uma incerteza de aproximadamente 10%.

Nas figuras 17 e 18 é possível ver que não há muita diferença entre as amostras que foram recozidas e as que não foram. A porosidade do filme pode ser vista no gráfico como a inclinação de uma das bordas do pico de InSb. Já foi visto que essa inclinação que representa a porosidade não aparece para fluências menores que 1e14 íons/cm² [31]. O programa SIMNRA [32] apresenta em seu código uma equação especial para o *stopping power* na presença de porosidade no alvo. O programa

assume que os poros são vazios, esféricos, pequenos (a mudança de *stopping power* dentro do poro é pequena), randomicamente distribuídos e podem se sobrepor.

A figura 17 apresenta os espectros de RBS das amostras de 75 nm. Pode-se ver a mudança dos espectros quando irradiados, eles se tornam mais baixos e a descida esquerda do pico se torna mais inclinada, devido à presença de poros.

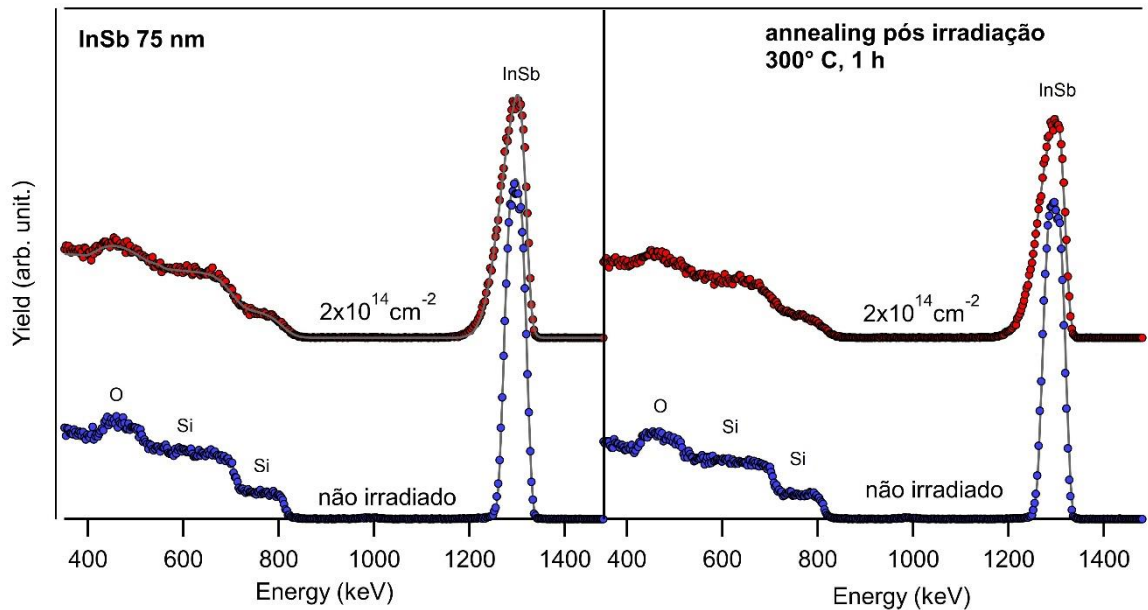


Figura 17: Análise de RBS das amostras de 75 nm. Na esquerda as amostras não recozidas e na direita as que passaram pelo annealing. Embaixo, em azul, as amostras não irradiadas e em cima, em vermelho, as irradiadas.

A figura 18 apresenta os espectros de RBS das amostras de 300 nm. Nota-se também a inclinação devido à porosidade. O pico fica mais largo e cria uma espécie de platô devido aos filmes serem mais espessos que os de 75 nm.

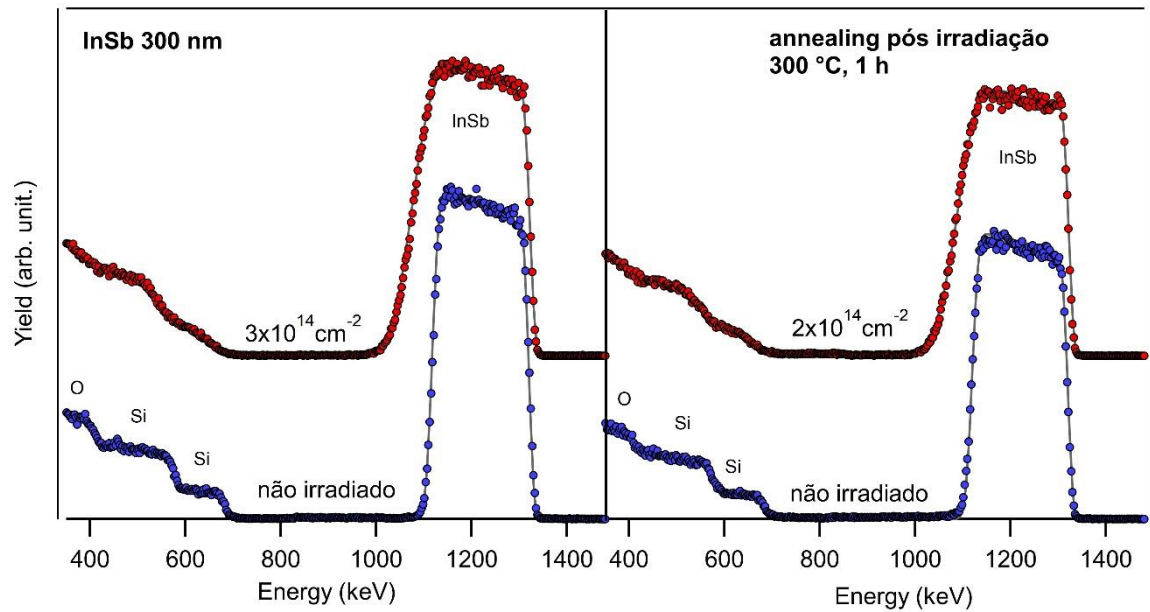


Figura 18: Análise de RBS das amostras de 300 nm. Na esquerda as amostras não recozidas e na direita as que passaram pelo annealing. Embaixo, em azul, as amostras não irradiadas e em cima, em vermelho, as irradiadas.

Conclusão e próximos passos

Foram reunidos artigos científicos na intenção de conhecer o histórico de uso do antimoneto de índio como detector de gás, foi visto que para detectores de gás baseados em InSb um dos principais componentes é o óxido de índio, as medidas são feitas por diferença de resistividade e algumas delas foram realizadas em altas temperaturas. Os detectores estudados se apresentam em várias geometrias de escala nanométrica, o que torna o InSb poroso um candidato a entrar nesse grupo.

Medidas de XPS foram feitas, comparando padrões de cada um dos componentes que se esperava que estivessem presentes nos filmes, com uma amostra de InSb porosa. Foi visto que as nanoespumas possuem In_2O_3 em suas superfícies.

Em seguida, amostras de diferentes espessuras e irradiadas com diferentes fluências foram levadas ao forno para recozimento. Análises de GIXRD e RBS foram feitas comparando as amostras que sofreram annealing com as que não sofreram.

GIXRD mostrou que as amostras não perderam sua estrutura policristalina por ainda apresentarem os vários picos de difração. Também foi visto que a amostra de 75 nm não irradiada, que era amorfa, apresentou uma estrutura policristalina após o annealing. Também se percebeu um crescimento preferencial na amostra de 300 nm não irradiada na direção (200).

Por RBS viu-se a porosidade nas amostras por meio da inclinação no pico referente ao filme de InSb. Foi visto que o recozimento não alterou essa característica dos filmes, o que indica que eles ainda se apresentam em forma de nanoespumas.

Essas duas técnicas mostram que o InSb poroso retém sua estrutura cristalina e porosa quando exposto a alta temperatura, sendo assim um possível candidato a ser detector de gás.

Para os próximos passos serão feitas caracterizações elétricas dos filmes porosos de InSb. As medidas de resistividade no ar e na presença do gás mostrarão como o material responde para aplicação como detector.

Referências

- [1] Bennett, B. R., Magno, R., Boos, J. B., Kruppa, W., & Ancona, M. G. (2005). Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review. *Solid-State Electronics*, 49(12), 1875–1895. doi:10.1016/j.sse.2005.09.008
- [2] Das, S. R., Akatay, C., Mohammad, A., Khan, M. R., Maeda, K., Deacon, R. S., ... Janes, D. B. (2014). Electrodeposition of InSb branched nanowires: Controlled growth with structurally tailored properties. *Journal of Applied Physics*, 116(8), 083506. doi:10.1063/1.4893704
- [3] Kluth, S. M., Llewellyn, D., & Ridgway, M. C. (2006). Irradiation fluence dependent microstructural evolution of porous InSb. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 242(1-2), 640–642. doi:10.1016/j.nimb.2005.08.182
- [4] Wesch, W., Wendler, E., & Schnohr, C. S. (2012). Damage evolution and amorphization in semiconductors under ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277, 58–69. doi:10.1016/j.nimb.2011.12.049
- [5] Nitta N et al 2013 Beam flux dependence of ion-irradiation-induced porous structures in III–V compound semiconductors *Radiat. Eff. Defects Solids* 168 247–52
- [6] Kluth P et al 2014 Nano-porosity in GaSb induced by swift heavy ion irradiation *Appl. Phys. Lett.* 104
- [7] Ridgway M C et al 2013 Tracks and voids in amorphous Ge induced by swift heavy-ion irradiation *Phys. Rev. Lett.* 110 245502
- [8] Giulian, R., Salazar, J. B., Just, W., Manzo, D. J., de Andrade, A. M. H., Schoffen, J. R., ... Fichtner, P. F. P. (2017). Ion irradiation-induced polycrystalline InSb foam. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(48), 485104. doi:10.1088/1361-6463/aa920f
- [9] Datta D P and Som T 2016 Nanoporosity-induced superhydrophobicity and large antireflection in InSb *Appl. Phys. Lett.* 108 5
- [10] Paul, R. K., Badhulika, S., & Mulchandani, A. (2011). Room temperature detection of NO₂ using InSb nanowire. *Applied Physics Letters*, 99(3), 033103. doi:10.1063/1.3614544
- [11] Korotcenkov, G., & Cho, B. K. (2010). Porous Semiconductors: Advanced Material for Gas Sensor Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 1–37. doi:10.1080/10408430903245369
- [12] Salazar, J. B. Efeitos da irradiação iônica em filmes de InSb (Tese de Doutorado) – UFRGS 2017
- [13] Paul, R. K., Badhulika, S., & Mulchandani, A. (2011). Room temperature detection of NO₂ using InSb nanowire. *Applied Physics Letters*, 99(3), 033103. doi:10.1063/1.3614544
- [14] R.K. Chava, H.-Y. Cho, J.-M. Yoon, Y.-T. Yu, Fabrication of aggregated In₂O₃ nanospheres for highly sensitive acetaldehyde gas sensors, *Journal of Alloys and Compounds* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.183>.
- [15] Wang, J., Zheng, Z., An, D., Tong, X., & Zhou, Q. (2018). Highly selective n-butanol gas sensor based on porous In₂O₃ nanoparticles prepared by solvothermal treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 83, 139–143. doi:10.1016/j.mssp.2018.04.014
- [16] H. Ma, L. Yu, X. Yuan, Y. Li, C. Li, M. Yin, X. Fan, Room temperature photoelectric NO₂ gas sensor based on direct growth of walnut-like In₂O₃ nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds* (2019), doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.180>.

- [17] The Nobel Prize in Physics 1921. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2019. Tue. 29 Jan 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1921/summary/>
- [18] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.: John Wiley and Sons, 2003.
- [19] Kaufmann, R. I. Estabilização de filmes finos de óxido de germânio por incorporação de nitrogênio visando aplicações em nanoeletronica (Dissertação de Mestrado) – UFRGS 2013
- [20] Shirley, D. A. (1972). High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5(12), 4709–4714. doi:10.1103/physrevb.5.4709
- [21] Wagner, C. D. et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1ed. Minnessota, EUA: *Perkin-Elmer Corporation*, 1979.
- [22] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003.
- [23] SCHOELLER, H. E. Thermodynamics and Kinetics of Oxidation and Temperature Dependent Mechanical Characterization of Pure Indium Solder (Tese de Mestrado) - BSME, State University of New York at Binghamton, 2005
- [24] Iwasaki H., Mizokawa Y., Nishitani R., Nakamura S. *Journal Surf. Sci.* 86, 811 (1979)
- [25] Izquierdo R., Sacher E., Yelon A. *Journal: Appl. Surf. Sci.* 40, 175 (1989)
- [26] SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter Thu. 28 Feb 2019 <http://www.srim.org/>
- [27] BIRKHOLZ, M. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. [S.I.]: WILEY-VCH, 2006.
- [28] DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. Powder Diffraction Theory and Practice. Cambridge: RSC Publishing, 2008.
- [29] WIDJONARKO, N. E. Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. *Coatings*, v. 9, n. 4, 2016.
- [30] GIULIAN, R. Pt nanocrystals formed by ion implantation and modified by swift heavy ion irradiation. Tese (Doutorado) | Australian National University, Canberra, Austrália, 2009.
- [31] BOLZAN, C. A. Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Filmes de In_(0.5-X)Al_XSb_{0.5} Depositados por Magnetron Sputtering e Irradiados por Feixes de Íons (Tese de Mestrado) – UFRGS 2018.
- [32] SIMNRA - Software for simulation of RBS, ERDA, NRA, MEIS and PIGE Wed. 29 Jun 2019 <https://home.mpcdf.mpg.de/~mam/>
- [33] TOULEMONDE, M.; DUFOUR, C.; PAUMER, E. The ion-matter interaction with swift heavy ions in the light of inelastic thermal spike model. *Acta Physica Polonica A*, v. 109, n. 3, p. 311{322, 2006.