

**LOCALIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS
SEMICONDUCTORES VIA
NANOLITOGRAFIA POR OXIDAÇÃO
ANÓDICA**

Carlos Gabriel Pankiewicz

Março de 2009

**LOCALIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS
SEMICONDUCTORES VIA NANOLITOGRAFIA POR
OXIDAÇÃO ANÓDICA**

Carlos Gabriel Pankiewicz

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães

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

Março de 2009

À todos que, entre Março de 2007
e Março de 2009, estiveram comigo
e contribuíram direta ou indiretamente
para que eu pudesse realizar esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Nina querida, por ter tornado meus dois anos de Mestrado os mais felizes da minha vida.
- Dom Guillermo e Dona Neuza, pelo apoio incondicional, compreensão e carinho durante todos esses anos.
- Leo, meu irmão, pela amizade e pela convivência, que faz com que um ensine para o outro muita coisa boa.
- Professor Paulo Sérgio, pela perfeita orientação, amizade, confiança, paciência e pela habilidade de ensinar física conversando.
- À CAPES pela bolsa concedida, ao CNPq e à FAPEMIG pela ajuda financeira aos laboratórios.
- Às avós Tetê e Fanny, aos tios, tias, primos e primas, pelo companherismo de sempre e por todas as animadas reuniões na Garagem do Frede.
- Meus padrinhos, Tio Hideraldo e Tia Bete, pela consideração e pelo carinho que sempre demonstraram por mim.
- Pablito pela parceria e pelos ensinamentos relativos ao trabalho e pela amizade do dia-a-dia.
- Jackitão, Tati e Leozim, grandes amigos antes e durante o tempo de Mestrado. Valeu demais!!
- Aos professores Maurício Pires e Bernardo Ruegger, por suas respectivas colaborações e ensinamentos, de fundamental importância na realização desse trabalho.
- À todos do Laboratório de Nanoscopia da UFMG, que me ajudaram com o Solver sempre que eu precisei.
- Ao pessoal do Laboratório de Semicondutores, por todos os momentos de descontração, de trabalho e de aprendizado.
- À galera da Pós que dividiu os momentos de estudo intenso que cada matéria exigiu.
- Ao pessoal de Viçosa que migrou pra BH. Sempre bom ter vocês por aqui!

- Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG, pela colaboração e conhecimentos transmitidos.
- Silvete, por ter tornado possível o item número 1 dessa seção de agradecimentos.
- Um agradecimento importante ao Véio, que me fez descobrir a “veia experimental”. Valeu demais pelo “Geile Zeit”em Geesthacht!
- A todo o pessoal da UFV, que apesar de longe, não foram esquecidos.
- Amigos de sempre, que não deixaram de ser amigos porque não estão em BH. Beth e Vitão em especial.
- Lío, por ser o melhor e por mais uma dourada.

RESUMO

Ultimamente tem havido um intenso interesse nas pesquisas sobre heteroestruturas semicondutoras nanoestruturadas. A faixa de emissão de comprimento de onda em torno de $1,55 \mu\text{m}$ recebe atenção especial por ser de fundamental importância na área de telecomunicações. Estudos recentes indicam que pontos quânticos (QDs) semicondutores de InAs ou de InGaAs crescidos sobre substrato de InP se mostram adequados para a construção de dispositivos ópticos para operar nessa faixa de comprimentos de onda. No entanto, a técnica mais conhecida de crescimento de pontos quânticos, a técnica de crescimento auto-organizado no modo de Stranski-Krastanov, não prevê nenhum controle sobre a posição onde cada ponto quântico é formado.

Tendo em vista os fatos citados, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma técnica para posicionar pontos quânticos semicondutores de InAs e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ sobre substratos de InP em posições pré-determinadas. A ferramenta usada para esse objetivo é a nanolitografia por oxidação anódica. Com a ajuda de um Microscópio de Força Atômica (AFM) são feitos pontos de óxidos de dimensões nanométricas na superfície do InP e após a remoção do óxido por uma solução ácida restam pequenas depressões nas regiões oxidadas. Essas depressões funcionariam como pontos de nucleação para os pontos quânticos de InAs e de InGaAs. Imagens de AFM mostram dificuldade de nucleação dos QDs de InAs, mas mostram resultados promissores para o InGaAs. O casamento de parâmetro de rede entre InP e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ permite o preenchimento parcial das depressões, favorecendo a formação dos QDs nas posições pré-determinadas. Futuras medidas de fotoluminescência serão feitas com o objetivo de confirmar a formação de tais estruturas.

ABSTRACT

Research on nanostructured semiconductor heterostructures has remarkably increased over the last decades. The 1,55 μm emission wavelength receives special attention due to its many applications for telecommunications. Recent studies have shown that InAs and InGaAs semiconductor quantum dots (QDs) grown on InP substrate are useful tools for the construction of optical devices working on that wavelength range. However, when using the most well known quantum dot growth technique, the Stranski-Krastanov self-assembled quantum dots technique, the dots grow at random with no control of their site of formation whatsoever.

In sight of those facts, this work was made with the objective of achieving site control of InAs and $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ semiconductor quantum dots grown on InP substrate. The Anodic Oxidation Nanolithography (AON) is used for surface patterning. Nano-sized oxide dots are made over the InP surface using an Atomic Force Microscope (AFM). Chemical removal of those oxide dots leads to the formation of pits at the site of oxidation and completes the patterning process. The pits work as nucleation sites for the semiconductor quantum dots. AFM images showed relative difficulty on InAs QD nucleation at the pre-determined sites but, on the other hand, satisfactory results for InGaAs. The perfect lattice match between InP and $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ allows partial filling of the pits, favouring QD positioning on pre-determined sites. Photoluminescence measurements are about to be carried out in order to verify the quantum dots properties of this structure.

CONTEÚDO

Resumo	iv
Abstract	v
1 Introdução	1
2 Pontos Quânticos Semicondutores	4
2.1 Heteroestruturas Semicondutoras: conceitos gerais	4
2.2 Pontos quânticos auto-organizados	8
2.2.1 Modo Frank-van der Merwe	9
2.2.2 Modo Volmer-Weber	9
2.2.3 Modo Stranski-Krastanov	9
2.2.4 Técnicas adicionais de formação de QDs	11
2.3 Confinamento Quântico Tridimensional	12
2.4 Propriedades Ópticas	14
2.5 Aplicações	18
2.5.1 Lasers de pontos quânticos	18
2.5.2 Fotodetectores de infra-vermelho	19
2.5.3 Fontes de fótons únicos	21
3 Localização de Pontos Quânticos via Nanolitografia por Oxidação Anódica	23

3.1	A Técnica de Nanolitografia por Oxidação Anódica	23
3.1.1	Microscopia de Força Atômica - AFM	24
3.1.2	Formação de Padrões	29
3.2	Metodologia	32
3.2.1	Crescimento do Substrato	32
3.2.2	Preparação das Amostras - Nanolitografia	34
3.2.3	Crescimento dos Pontos Quânticos Localizados	37
3.3	O <i>software</i> Nova 1011	41
3.3.1	Análise de Resultados	41
3.3.2	Desenho dos Padrões Litografados	43
4	Resultados Experimentais	45
4.1	Varreduras realizadas com o auxílio do AFM	45
4.1.1	O substrato de InP	45
4.1.2	Pontos de óxido formados via AON	47
4.1.3	Formação das depressões	50
4.1.4	Crescimento dos QDs sobre os padrões litografados	52
4.2	Restrições no processamento das amostras e as dificuldades na localização dos QDs de InAs	58
4.2.1	Limpeza	58
4.2.2	Umidade relativa do ar	60
4.2.3	QDs de InAs - Prováveis limitações	61
4.3	Projetos futuros	62
5	Conclusões	65
	Bibliografia	68

Introdução

Os materiais semicondutores são bastante versáteis para aplicações no ramo da microeletrônica. A necessidade de se fabricar componentes eletrônicos em escala cada vez menor impulsiona diversas pesquisas envolvendo dispositivos semicondutores. A miniaturização de microchips, circuitos integrados e transistores, a fabricação de lasers, o aperfeiçoamento da performance e a diminuição do custo de fabricação de tais componentes estão em constante evolução graças à novos conceitos em dispositivos eletrônicos formulados nas últimas décadas.

Dentre as heteroestruturas semicondutoras de estudo recorrente encontram-se os pontos quânticos (QDs - *Quantum Dots*). Pontos quânticos são estruturas semicondutoras de dimensões nanométricas e representam uma das áreas de maior interesse atualmente. O desenvolvimento dos métodos de fabricação e aplicação de pontos quânticos é um grande desafio nas pesquisas mais recentes sobre tecnologia de semicondutores [1]. A redução na dimensionalidade do movimento dos elétrons em nanoestruturas quânticas nas três dimensões do espaço, proporcionada pelos pontos quânticos, possibilitaram o surgimento de novos fenômenos na física dos semicondutores [2]. Em um QD, os elétrons são aprisionados devido ao confinamento quântico, levando a um conjunto discreto de estados eletrônicos, o que torna o espectro de emissão de um ponto quântico similar ao de um átomo.

A técnica de crescimento de pontos quânticos mais difundida e estudada até hoje é o crescimento auto-organizado no modo de Stranski-Krastanov [3], que consiste na formação de arranjos aleatórios de ilhas de material semicondutor (QDs) com tamanhos semelhantes. Esse modo de crescimento é baseado na tensão, provocada pela diferença de parâmetro de rede entre dois compostos semicondutores crescidos em camadas adjacentes, na interface entre esses compos-

tos. QDs crescidos dessa maneira são, em geral, adequados para a fabricação de dispositivos opticamente ativos como diodos emissores de luz (LED - *Light Emitting Diode*) e diodos lasers no espectro do infra-vermelho, usados em unidades leitoras e gravadoras de CDs e DVDs, além de consideráveis aplicações na área de telecomunicações [4].

O crescimento de pontos quânticos semicondutores devido ao descasamento (diferença de parâmetro de rede) de interfaces como InAs/GaAs, Ge/Si e InAs/InP tem sido investigado com o objetivo de compreender e controlar a formação das ilhas de material depositado (QDs). Essas ilhas se formam localmente e podem ser associadas à busca pela situação de equilíbrio, com a minimização da energia total entre o substrato e o material depositado. Em particular, a relação entre a nucleação de ilhas e a gravação de padrões sobre superfícies têm sido estudada extensivamente [5]. Nesse sentido, a combinação entre técnicas de litografia e processos de microscopia pode ser usada para a obtenção de nanoestruturas localizadas em pontos estratégicos de uma superfície semicondutora. Já foram reportadas a fabricação controlada de QDs de InAs sobre GaAs via ataque químico localizado [6] e litografia de feixe de elétrons [7]. Em todos esses casos, os padrões litografados fazem com que os QDs se formem, preferencialmente, dentro dos padrões litografados, posicionando os QDs em posições pré-determinadas.

Emissões no comprimento de onda de 1,55 μm foram demonstradas recentemente no sistema InAs/InP [8]. Essa faixa de comprimento de onda tem importância significativa em diversos dispositivos eletrônicos e nas telecomunicações. É necessário, no entanto, posicionar os QDs formados nesse sistema, pois, apesar do arranjo auto-organizado de pontos quânticos ser adequado para aplicações em óptica, é necessário saber sua posição de forma precisa para sua aplicação em eletrônica [9]. Usando um microscópio de força atômica (AFM) já foi obtida a localização de pontos quânticos semicondutores de InAs sobre substrato de InP, por meio de um processo litográfico que envolve a nanoindentação da sonda do AFM na superfície do InP, provocando sua deformação plástica [10].

Dentro desse contexto, o objetivo desse trabalho é posicionar pontos quânticos de InAs e de InGaAs sobre substrato de InP de uma maneira inovadora. Utilizou-se o processo de nanolitografia por oxidação anódica (AON - *Anodic Oxidation Nanolithography*), que consiste

na gravação de padrões sobre uma determinada superfície em escala nanométrica, por meio da oxidação dessa superfície e posterior remoção do óxido resultante via solução ácida. O uso de um AFM é indispensável para a execução da técnica, visto que a oxidação ocorre devido à aplicação de um campo elétrico entre a sonda do AFM e a superfície da amostra. Esse processo já foi usado no posicionamento de QDs em sistemas InGaAs/GaAs [11] e em sistemas Ge/Si [12]. Embora Tranvouez *et. al* tenham mostrado que a técnica de AON é adequada para os sistemas estudados neste trabalho [13], apenas Song *et al.* reportaram a localização de pontos quânticos semicondutores de InAs em posições pré-determinadas sobre um substrato de InP [14]. O que pretendemos aqui é implantar essa técnica em nossos laboratórios e também desenvolver um método para fabricação de pontos quânticos não-tensionados, com o mesmo parâmetro de rede do substrato.

Durante o curso desta dissertação, será feita uma revisão bibliográfica envolvendo os principais conceitos relativos às heteroestruturas semicondutoras formadas por pontos quânticos, no Capítulo 2.

O Capítulo 3 discorre sobre o processo de controle da posição de QDs de InAs em substrato de InP e, para isso, é necessária a apresentação dos componentes de um AFM e uma discussão sobre a técnica de litografia que foi utilizada, a AON. Neste capítulo, cada etapa do processamento das amostras fabricadas durante o trabalho são apresentadas com detalhes.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais. Imagens de AFM de cada etapa do processo e a interpretação dessas imagens são mostradas. Além disso, são feitos comentários sobre as partes mais trabalhosas do processamento das amostras e apontadas possíveis maneiras de otimizar esse processo. Ainda no Capítulo 4 são indicadas algumas perspectivas e projetos futuros que podem ser elaborados partindo dos resultados obtidos neste trabalho.

Por último, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas durante a pesquisa.

Pontos Quânticos Semicondutores

Este capítulo consiste em uma revisão de literatura sobre a teoria dos pontos quânticos semicondutores. Para isso, é feita uma discussão a respeito do desenvolvimento do uso dos materiais semicondutores ao longo dos anos, abordando os principais conceitos envolvendo heteroestruturas semicondutoras em geral, suas principais características e suas aplicações.

Em seguida, as principais propriedades dos pontos quânticos semicondutores são exploradas. São revisados o confinamento quântico tridimensional, característico dos pontos quânticos, os modos de crescimento para a obtenção de pontos quânticos auto-organizados, as propriedades ópticas, as aplicações dos QDs auto-organizados e as possíveis aplicações para o caso de QDs localizados.

2.1 Heteroestruturas Semicondutoras: conceitos gerais

Como o nome sugere, uma heteroestrutura semicondutora é uma estrutura formada por dois ou mais tipos diferentes de semicondutores. Os materiais semicondutores possuem uma condutividade intermediária entre um condutor e um isolante, como exemplificado na Figura 2.1.

O fato de que os materiais semicondutores possuem um gap de energia (energias proibidas entre a banda de valência e a banda de condução) que não é tão largo quanto o de um isolante, possibilita o controle da condução eletrônica nesses materiais, dependendo de fatores como dopagem e temperatura. Um semicondutor pode ser intrínseco, como o silício (Si) e o germânio (Ge), um composto binário dos tipos **II-VI**, como o sulfeto de zinco (ZnS) e o sulfeto de cádmio

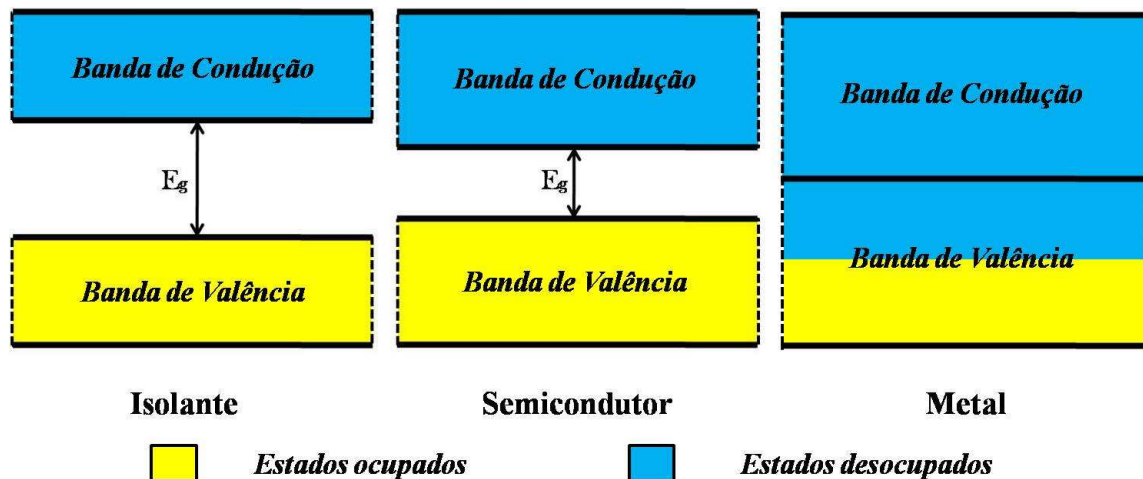


Figura 2.1: Esquema das bandas de valência e de condução de materiais condutores, semicondutores e isolantes. Os materiais semicondutores possuem um gap de energia (E_g) da ordem de 1 eV, ao contrário dos isolantes, que tipicamente têm E_g maior do que 5 eV.

(CdS), **III-V** como o arseneto de gálio (GaAs) e o fosfeto de índio (InP), **IV-VI** como o sulfeto de chumbo (PbS) ou ainda um composto ternário (como o InGaAs) ou quaternário.

Até os anos 60 os dispositivos semicondutores eram baseados em materiais do tipo *bulk*, ou seja, em porções de material de dimensões macroscópicas. Esses dispositivos eram funcionalizados por meio da dopagem. Mais tarde, percebeu-se que haveriam vantagens consideráveis caso fossem fabricadas heteroestruturas semicondutoras formadas por finas camadas de materiais semicondutores diferentes e intercalados, onde essas camadas seriam livres de defeitos e de espessura da ordem de dezenas de nanômetros, ou mesmo inferior [15]. Os pioneiros nesse tipo de trabalho foram Zhores I. Alferov e Herbert Krömer, agraciados com o Prêmio Nobel em 2000 pelo desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras usadas em dispositivos de alta-velocidade e em opto-eletrônica, seguindo o trabalho de Leo Esaki, também agraciado com o Nobel em 1973 [16].

A idéia de intercalar materiais semicondutores em camadas de espessura nanométrica tem como idéia fundamental explorar a quantização do movimento dos portadores de carga ao longo da estrutura. Quando uma das dimensões do *bulk* é reduzida a espessuras da ordem do comprimento de onda de um elétron e inserida como uma camada no meio de outro material

com maior gap de energia, ou seja, o elétron é confinado entre duas barreiras de potencial, forma-se um **poço quântico** (QW - *Quantum Well*). O espectro de energia contínuo passa a ser configurado por níveis discretos na direção do confinamento. Os portadores de carga continuam livres nas outras duas direções e o confinamento é, portanto, unidimensional [17].

Um **fio quântico** é formado pela redução de duas de suas dimensões à ordem do comprimento de onda do elétron. Dessa forma, o confinamento quântico é bidimensional, ou seja, um portador de carga tem liberdade para se mover apenas em uma dimensão em um fio quântico. Por último, temos o **ponto quântico** (QD - *Quantum Dot*), uma estrutura considerada zero-dimensional, pois tem suas três dimensões reduzidas à dimensões nanométricas e, sendo assim, é capaz de confinar um elétron nas três dimensões do espaço. Um esquema de todas essas estruturas pode ser visto na Figura 2.2.

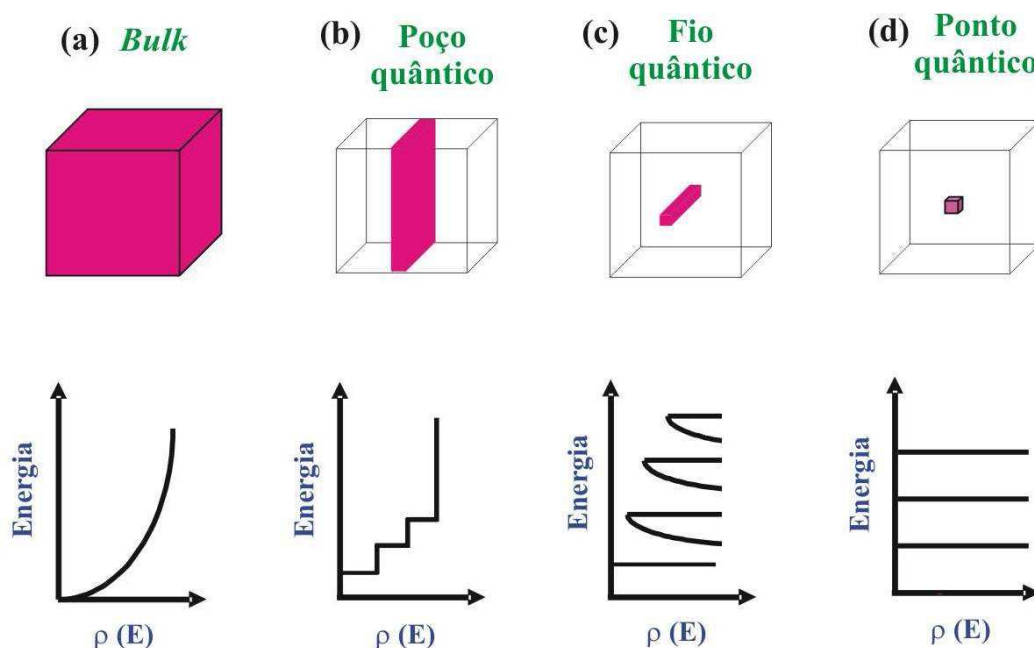


Figura 2.2: Representação esquemática das variações na função densidade de estados $\rho(E)$ de acordo com o tipo de confinamento quântico [18].

A **densidade de estados**, o número de estados por unidade de energia em uma determinada banda de energias, é radicalmente modificada em heteroestruturas semicondutoras, comparadas com materiais do tipo *bulk*. A Figura 2.2 também mostra as variações na função densidade de

estados $\rho(E)$ em função do confinamento quântico. No *bulk* a densidade de estados é uma função contínua dentro da banda de energia (Fig.2.2(a)). Em um poço quântico começam a ocorrer singularidades na função (Fig.2.2(b)). Já em um fio quântico a densidade de estados é caracterizada por faixas de energias permitidas (Fig.2.2(c)) e em um ponto quântico por níveis discretos de energia (Fig.2.2(d)).

Os poços quânticos, que são uma estrutura 2-D, pois o movimento dos elétrons ocorre em duas dimensões devido ao confinamento quântico na direção de crescimento, foram amplamente estudados ao longo dos anos e possuem aplicações práticas bastante conhecidas. Dentre elas podemos citar os transistores de efeito de campo e os lasers de poços quânticos (Figura 2.3) [19].

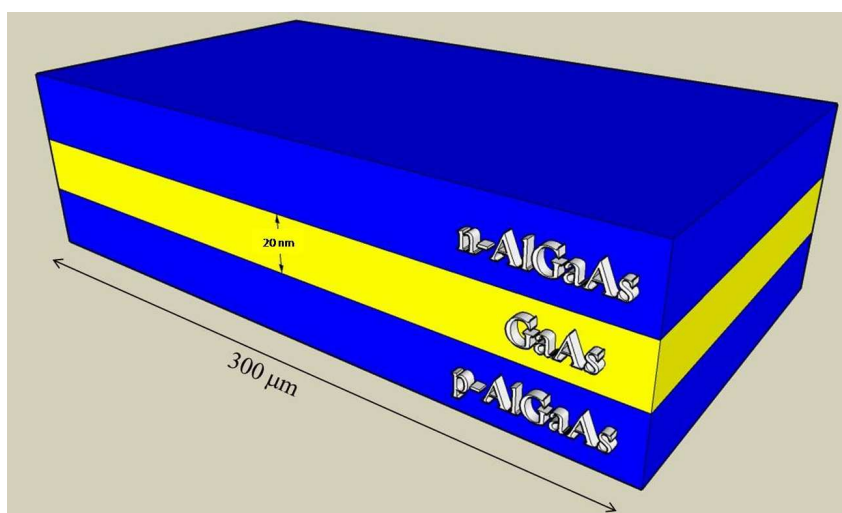


Figura 2.3: Esboço de um poço quântico de GaAs/AlGaAs empregado na construção de um laser. Uma estrutura desse tipo consegue confinar os portadores de carga em seu interior, dentro da camada de GaAs, aumentando a eficiência na emissão estimulada da luz, quando comparado a um laser comum [19].

O desenvolvimento das estruturas 0-D e 1-D, pontos quânticos e fios quânticos respectivamente são mais recentes. Existe um esforço intenso de pesquisa em fios quânticos semicondutores atualmente, porém, no nosso conhecimento, com exceção dos nanotubos de carbono, não existem ainda aplicações tecnológicas disponíveis no mercado para esse tipo de estrutura. Por outro lado, dispositivos tais como fotodetectores de infra-vermelho e lasers de estado sólido

baseados em pontos quânticos semicondutores estão muito próximos de se tornarem comercialmente viáveis. Em relação aos pontos quânticos, suas propriedades e utilidades serão apresentadas nas próximas seções.

2.2 Pontos quânticos auto-organizados

A partir de agora, depois de uma breve discussão sobre heteroestruturas semicondutoras em geral, será dada ênfase nos pontos quânticos semicondutores, estrutura de interesse neste trabalho. O processo de formação de pontos quânticos via auto-organização será o primeiro tema a ser abordado sobre esse tipo de estrutura.

Quando crescemos epitaxialmente um material A sobre um material B, sendo que estes podem possuir parâmetros de rede (distância entre os planos cristalinos) diferentes, o crescimento pode ocorrer, conforme identificado até hoje, seguindo três maneiras diferentes, mostradas na Figura 2.4.

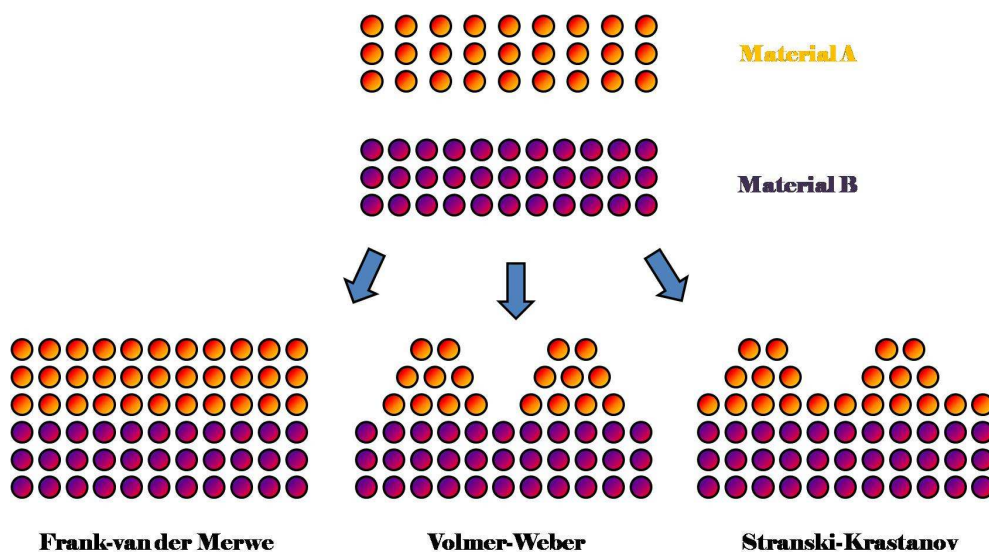


Figura 2.4: Os três tipos diferentes de crescimento auto-organizado que podem ser identificados quando crescemos um material semiconductor (Material A) por cima de um substrato, também semiconductor (Material B). O modo que será seguido em um determinado crescimento está diretamente relacionado com a diferença de parâmetro de rede entre os dois materiais.

2.2.1 Modo Frank-van der Merwe

Na Figura 2.4, à esquerda, temos o crescimento do tipo **Frank-van der Merwe**. Nesse tipo de crescimento, o material que é depositado possui estrutura cristalina e parâmetro de rede similares ao do substrato [20]. Dessa forma, a formação do filme acontece camada por camada, o material depositado adota o mesmo parâmetro de rede do substrato, sem ocorrer nenhum tipo de tensão entre a interface.

O sistema $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ é um exemplo de crescimento com parâmetro de rede “casado”. Como será visto mais a frente esse foi um dos sistemas estudados durante a realização deste trabalho.

2.2.2 Modo Volmer-Weber

No crescimento do tipo **Volmer-Weber**, representado na parte de baixo, ao centro, na Figura 2.4, acontece a formação de pequenos aglomerados de material depositado diretamente sobre o substrato. Por esse fato, esse modo de crescimento também é conhecido por *modo de crescimento de ilhas*. A aglomeração de material depositado ocorre porque as partículas depositadas têm maior energia de ligação entre si do que com o substrato, sendo assim, a formação de ilhas é energeticamente favorável [15, 18].

Esse tipo de crescimento é observado quando há grande diferença de parâmetro de rede entre o substrato e o material a ser depositado. As ilhas formadas podem ser consideradas pontos quânticos, embora suas dimensões são muito grandes quando comparadas às de um QD crescido no modo de Stranski-Krastanov, discutido a seguir.

2.2.3 Modo Stranski-Krastanov

O modo **Stranski-Krastanov** pode ser encarado como uma combinação dos dois mo-

dos citados anteriormente, pois no início da deposição, a camada em crescimento assume o parâmetro de rede do substrato, surgindo assim, uma tensão mecânica que aumenta à medida que o material é depositado. Quando a camada de crescimento atinge uma certa espessura crítica, a tensão não pode mais ser mantida e passam a ocorrer a formação de ilhas sobre a camada que havia sido depositada de forma coerente. Essa fina camada depositada sobre o substrato, e que conecta todos as ilhas (ou QDs) formados, é chamada de *Wetting Layer*.

A espessura da *wetting layer* depende dos materiais utilizados e das condições de crescimento. Após a relaxação, as ilhas de material depositado assumem o parâmetro de rede do material do qual elas são constituídas [18, 21], como mostrado esquematicamente na Figura 2.5.

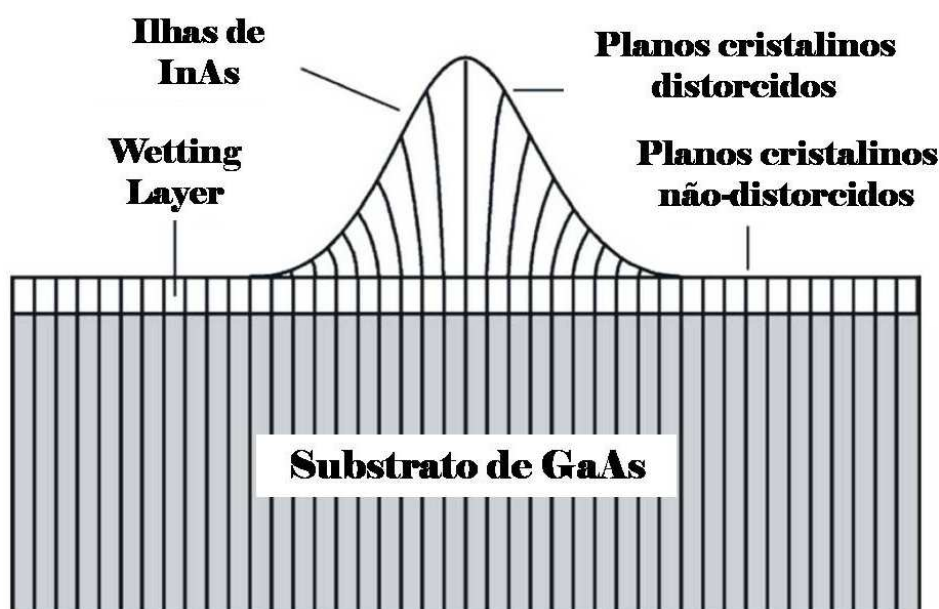


Figura 2.5: Esboço de um ponto quântico auto-organizado crescido no modo Stranski-Krastanov. No exemplo da figura, temos um QD de InAs crescido sobre substrato de GaAs. A tensão na interface entre os dois materiais, provocada pela diferença de parâmetro de rede, dá origem a ilhas de material depositado espalhadas sobre a *Wetting Layer* [22]

Pontos quânticos de InAs crescidos sobre substrato de InP são um importante sistema, que cresce seguindo o modo de Stranski-Krastanov. QDs dessa natureza, que também são objeto de estudo no presente trabalho, têm atraído grande interesse por emitirem na faixa de comprimento de onda de $1,55 \mu\text{m}$, com aplicações no ramo das telecomunicações [9].

Os pontos quânticos auto-organizados podem ser crescidos, principalmente, por técnicas de crescimento epitaxial como o MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e o MOVPE (*Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*). A densidade de pontos quânticos auto-organizados é, tipicamente, da ordem de 10^9cm^{-2} a 10^{11}cm^{-2} e a técnica tem boa reprodutibilidade.

A principal desvantagem dos modos de crescimento de pontos quânticos via auto-organização é o fato de que o posicionamento dos QDs é aleatório. Além disso, o formato e, principalmente, as dimensões dos QDs formados variam significativamente em uma mesma amostra.

Depois de crescidos, os pontos quânticos devem ser cobertos por um outro material semicondutor, normalmente o mesmo do substrato, o que determina o confinamento tridimensional dos elétrons, assunto da próxima seção.

2.2.4 Técnicas adicionais de formação de QDs

Além da auto-organização, que é o modo mais usado no crescimento de pontos quânticos semicondutores, técnicas de litografia, como a **litografia por feixe de elétrons** e a **litografia por feixe de íons**, e a técnica de **campo elétrico modulado** também são bastante utilizadas.

Podemos ver na Figura 2.6 as etapas do processo de produção de pontos quânticos por litografia.

A superfície de uma amostra contendo um ou mais poços quânticos é coberta por uma camada de polímero e parcialmente exposta, sendo que no fim do processo, o QD terá a mesma forma da parte exposta (1). A amostra é submetida, então, à um feixe de elétrons ou de íons (2) e depois coberta com uma fina camada de metal (3). A camada de polímero é removida através de uma solução química adequada, eliminando a camada metálica depositada sobre ela (4). Na sequência, a amostra sofre corrosão por íons reativos, que consome as partes desprotegidas pela máscara de metal (5), resultando em um pilar com um ponto quântico formado em seu centro. O GaAs é o material mais utilizado na fabricação de QDs usando litografia devido à sua facilidade em construir poços quânticos finos e homogêneos.

A técnica de campo elétrico modulado consiste na fabricação de eletrodos de dimensões

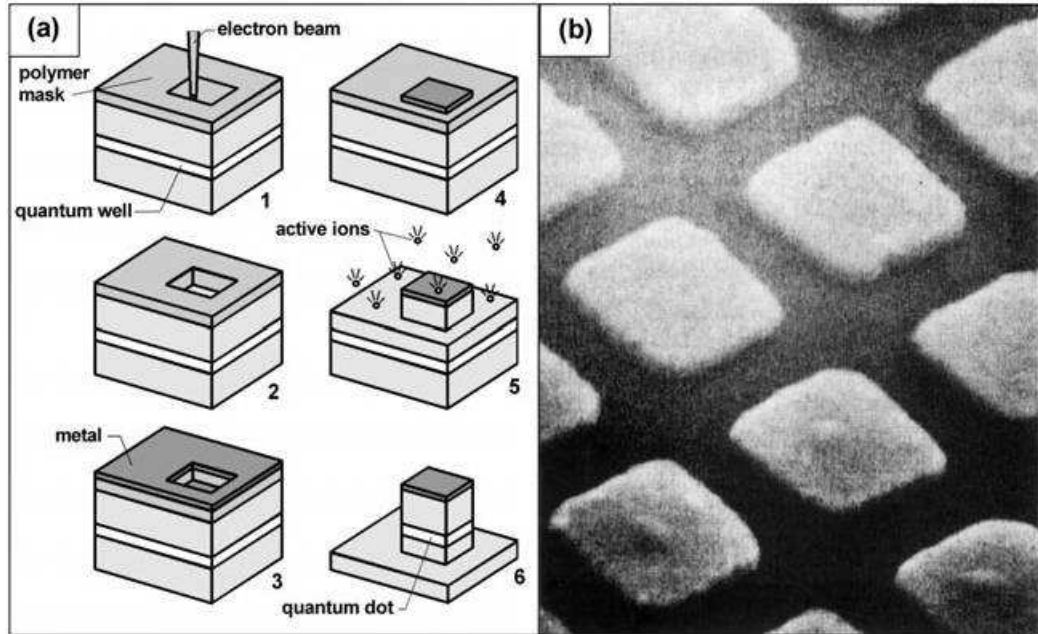


Figura 2.6: (a): Representação esquemática do processo de produção de pontos quânticos via litografia. (b): Imagem feita através de um microscópio eletrônico de varredura mostrando pontos quânticos quadrados (de lados iguais a 300 nm). Figura extraída da referência [23].

sub-micrométricas, por vezes nanométricas, sobre uma superfície contendo um poço quântico. Uma voltagem apropriada, aplicada entre os eletrodos, produz um campo elétrico espacialmente modulado, capaz de aprisionar os elétrons dentro de uma área muito pequena, criando um confinamento lateral, que não apresenta efeitos de bordas. Outra vantagem desse tipo de formação de pontos quânticos é o fato de que parâmetros como o tamanho do ponto e a quantidade de elétrons confinados podem ser controlados.

Além das técnicas já citadas, existem outros processos de formação de QDs menos comuns como microcristais semicondutores, crescimento seletivo e difusão entre barreira e poço quântico. Mais informações sobre essas técnicas podem ser encontradas na referência [23].

2.3 Confinamento Quântico Tridimensional

Os pontos quânticos semicondutores são comumente chamados de **átomos artificiais**, pois um sistema de elétrons no interior de um QD, confinado nas três dimensões, apresenta níveis

de energia discretos como os dos átomos e moléculas, com autofunções localizadas dentro do ponto quântico.

Os efeitos da quantização dos níveis de energia em um ponto quântico são bastante significativos. Em geral, a separação de energia entre os níveis eletrônicos de um QD é maior do que qualquer outro tipo de energia disponível para os elétrons, em particular a energia térmica. À baixas temperaturas um elétron tem uma probabilidade muito pequena de ser termicamente excitado para fora do potencial. Isso pode ser entendido através de uma breve observação da Figura 2.7.

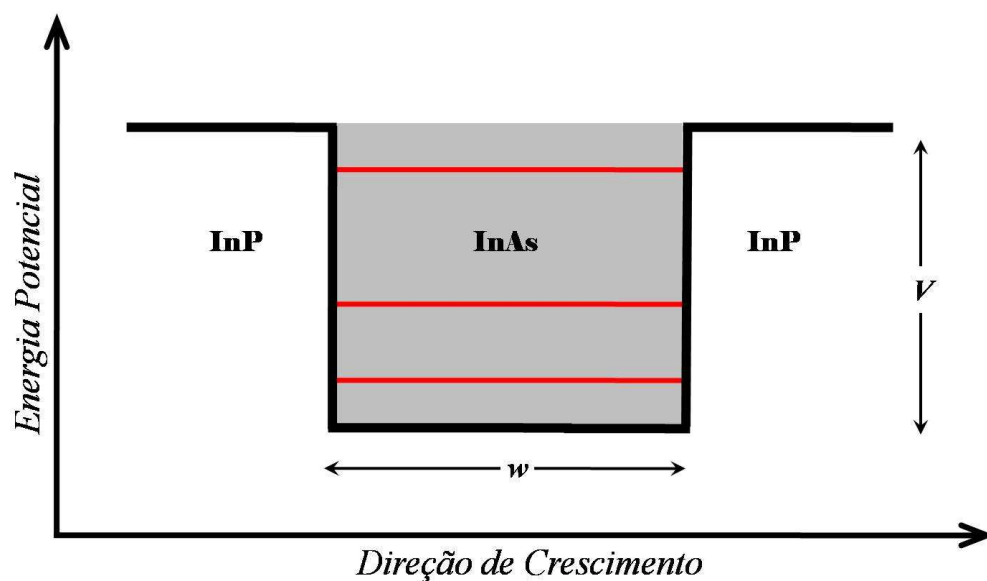


Figura 2.7: Esquema mostrando a variação da energia potencial em função da direção de crescimento para um ponto quântico de InAs auto-organizado crescido no modo Stranski-Krastanov sobre substrato de InP.

Parâmetros estruturais do ponto quântico, como sua largura, representada na figura por w , e a altura do potencial da camada de cobertura (V), determinam qual a energia necessária para fazer um elétron se desligar do QD no qual estava confinado e passar para o contínuo de energias, tornando-se um elétron livre. Essa energia de excitação necessária para desprender um elétron do QD pode ser da ordem de centenas de milieletronsvolts (meV), fazendo com que, durante o tempo de uma medida, seja muito improvável que um determinado elétron se desprenda do potencial de confinamento [15].

Vários modelos para o potencial de um ponto quântico foram desenvolvidos, na tentativa de elaborar um cálculo teórico dos níveis de energia de um QD. Novamente, esse potencial é extremamente dependente do formato dos QDs e, na maioria dos casos, a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi = E\psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

apresenta apenas solução numérica. É usual fazer aproximações para os sistemas InAs/GaAs e GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As por meio de um potencial parabólico (potencial do oscilador harmônico tridimensional)

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_i^2 \quad (2.2)$$

em razão de sua forma parecida com a de uma lente. Além da aproximação por um potencial de oscilador harmônico, já foram usadas, no cálculo teórico dos níveis de energia de um QD, a aproximação por um potencial esférico

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \leq R_0 \\ 0, & r > 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

que reproduz bem a maioria dos sistemas de pontos quânticos semicondutores, com exceção do sistema InAs/GaSb. Aproximações usando potenciais de uma partícula em um cone (ou em uma pirâmide) tiveram boa convergência apenas para o caso de QDs com pequeno diâmetro da base [1].

2.4 Propriedades Ópticas

O principal interesse envolvendo a física dos pontos quânticos é a quantização nas três direções do espaço, que dá origem a níveis de energia semelhantes aos de um átomo. Para um sistema de pontos quânticos auto-organizados é possível medir o tamanho do gap de energia (diferença entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução), a separação entre os níveis dos estados confinados, tanto para elétrons quanto para buracos, e a energia

necessária para desligar um elétron do QD. Tudo isso pode ser feito, para os vários tipos de transições que ocorrem entre as bandas, através de espectroscopia óptica [15].

O espectro de emissão de um ponto quântico pode ser obtido através de medidas de fotoluminescência. Isso consiste em excitar os QDs através de um laser, formando um par elétron-buraco (ou éxciton - um elétron transita entre o nível mais alto da banda de valência e o estado fundamental da banda de condução do QD), e detectar a luz que é re-emitada durante a recombinação. Na Figura 2.8 podemos ver o resultado de medidas de fotoluminescência realizadas em pontos quânticos de InAs crescidos sobre GaAs no Laboratório de Semicondutores da UFMG.

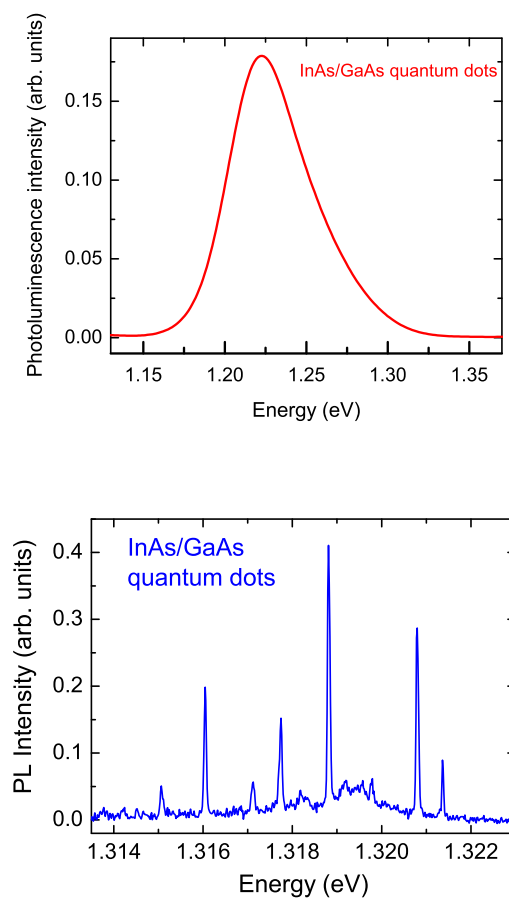


Figura 2.8: **Em cima:** Macro-fotoluminescência. Espectro de um conjunto (entre 10^6 e 10^8 unidades) de pontos quânticos auto-organizados de InAs sobre GaAs. **Em baixo:** Micro-fotoluminescência. Com um laser de menor *spot* pode-se excitar apenas algumas dezenas de pontos e obter um espectro mais detalhado.

Para uma medida de macro-fotoluminescência usa-se um laser com diâmetro do *spot* relativamente grande, da ordem de centenas de microns e o resultado é a superposição dos espectros de vários pontos quânticos de tamanhos diferentes, como mostrado na Figura 2.8 (em cima). Quando direcionamos um laser de *spot* menor, da ordem de poucos microns, podemos visualizar o espectro de emissão de apenas alguns pontos quânticos, como mostrado na parte de baixo da figura, que mostra que o estado fundamental dos QDs mostrados tem energia em torno de 1,32 eV. Flutuações ocorrem devido à pequenas diferenças de tamanho.

O tempo de relaxação de energia de elétrons e buracos para o fundo da banda de condução e de valência, respectivamente, é muito mais rápido do que o tempo de recombinação banda-banda. Portanto, o experimento de fotoluminescência mede apenas a energia do éxciton do estado fundamental. Contudo, se a energia de excitação for progressivamente aumentada os pares elétron-buraco são gerados mais rapidamente do que o tempo necessário para a recombinação. Dessa forma, estados excitados do ponto quântico também são ocupados e a recombinação pode ocorrer partindo desses estados excitados [15]. Um exemplo desse fato é mostrado na Figura 2.9. À baixas potências de excitação, podemos observar apenas o estado fundamental. À medida que aumentamos a potência de excitação podem ser percebidos o primeiro e, aumentando mais ainda a potência, o segundo e terceiro estados excitados.

Também através de medidas de fotoluminescência podemos identificar a dependência da energia do estado fundamental de um determinado tipo de ponto quântico com a sua morfologia. Um exemplo é mostrado na Figura 2.10.

Quando um ponto quântico tem uma de suas dimensões aumentada em alguns nanômetros, a energia do estado fundamental do QD diminui, ou seja, o confinamento de um elétron no interior do QD é menor. Isso pode ser entendido se resolvermos a equação de Schrödinger independente do tempo (Eq. 2.1) para uma partícula em uma caixa (de lados a , b e c nas direções x , y e z respectivamente), que tem, para as energias, o conhecido resultado [25]:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2.4)$$

Da mesma forma que a energia do estado fundamental ($E_{1,1,1}$) desse sistema diminui ao aumen-

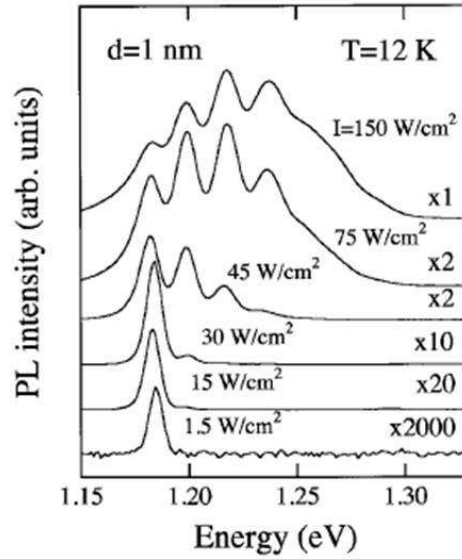


Figura 2.9: Fotoluminescência em um ensemble de pontos quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ para diferentes potências de excitação. Figura extraída da referência [15].

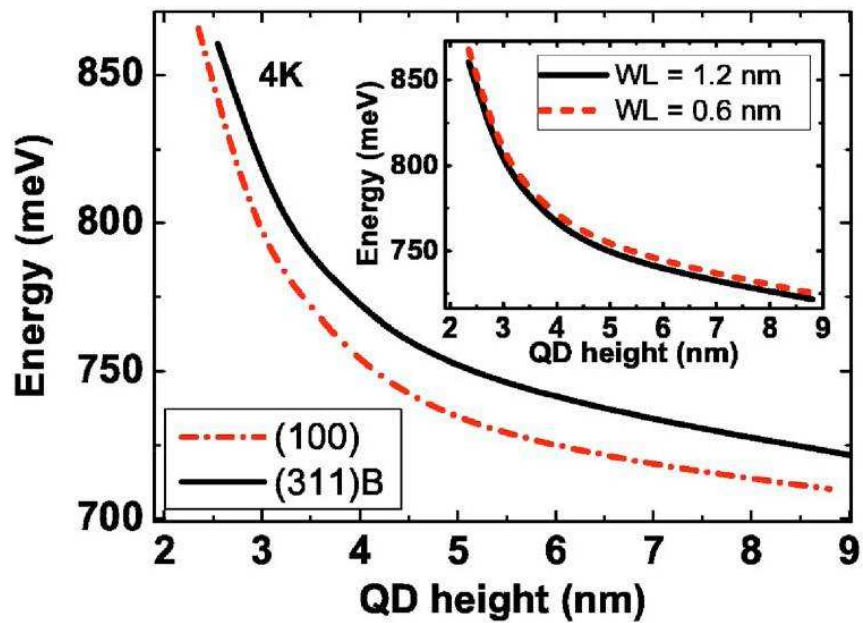


Figura 2.10: Comportamento da energia do estado fundamental em função da altura do ponto quântico em QDs de InAs, com o substrato de InP orientado nas direções (100) e (311)B. No inset podemos ver que a espessura da *wetting layer* exerce mínima influência sobre o resultado. Esse gráfico foi obtido via cálculo teórico por Cornet *et al.* e verificado experimentalmente pelo mesmo grupo [24].

tarmos uma das dimensões da caixa, a energia do estado fundamental de um ponto quântico diminuirá se aumentarmos sua altura ou seu diâmetro, diminuindo a energia necessária para a formação de um par elétron-buraco no estado fundamental. Assim, um gráfico de energia *versus* diâmetro do QD tem um comportamento parecido ao observado, na Figura 2.10, para a variação da altura.

2.5 Aplicações

Como os pontos quânticos possuem níveis de energias discretos, as transições entre os níveis eletrônicos de um QD possuem comprimento de onda bem definido. Isso permite que sistemas de pontos quânticos tenham larga utilidade na física aplicada, principalmente em lasers e fotodetectores. Ultimamente, o estudo da aplicação dos pontos quânticos como fontes de fótons únicos tem intensificado, com o objetivo de utilizar essa estrutura em computação quântica.

Todos esses exemplos de aplicações para as heteroestruturas de pontos quânticos semicondutores citados acima são discutidos nesta seção.

2.5.1 Lasers de pontos quânticos

As vantagens do uso de pontos quânticos semicondutores como camada ativa de um laser foram propostas no início dos anos 80 por Arakawa *et al.* [26]. A dimensionalidade da camada ativa dos laser semicondutores evoluiu ao longo dos anos do *bulk* (3-D), para o poço quântico (2-D) até chegar ao ponto quântico (0-D). Essa redução na dimensionalidade, juntamente com a natureza dos estados eletrônicos de um QD, contribui para que os lasers de pontos quânticos apresentem uma redução na corrente de *threshold* (limiar de operação do laser), quando comparados aos outros tipos de lasers. Isso é mostrado na Figura 2.11.

Outro aspecto que foi aprimorado com os lasers de pontos quânticos foi a sensibilidade do dispositivo com a temperatura. Os lasers feitos usando o *bulk* semicondutor ou um poço quântico como camada ativa tinham sua performance prejudicada pelo aumento significativo da

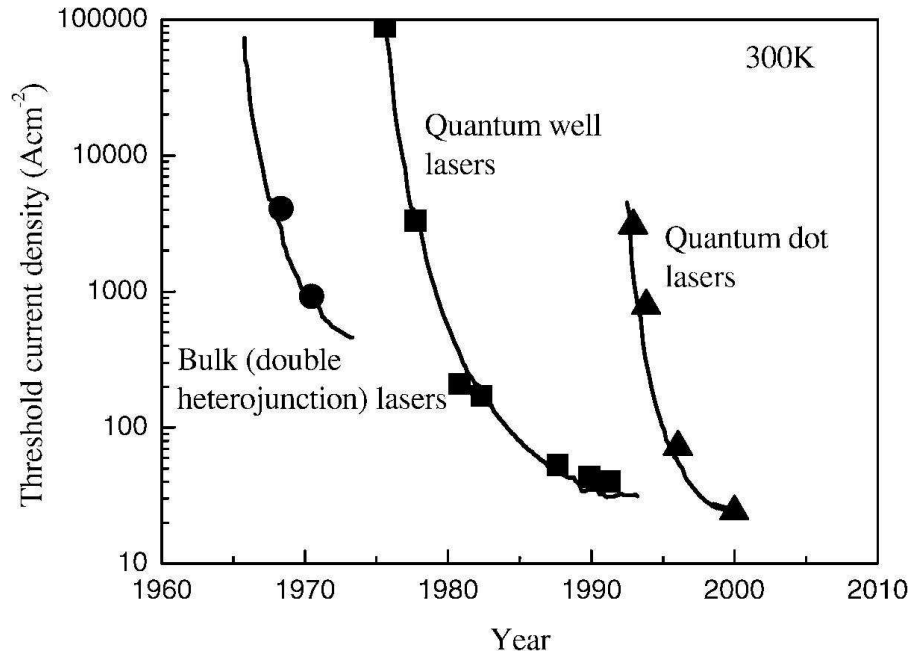


Figura 2.11: Evolução da corrente de *threshold* dos lasers de semicondutores ao longo dos anos. A redução da dimensionalidade da camada ativa foi fundamental na construção de dispositivos mais eficientes. Figura extraída da referência [4].

temperatura do sistema, que poderia acarretar uma rápida degradação do dispositivo. Enquanto isso, um laser de pontos quânticos não é afetado por problemas dessa natureza [1, 15].

Apesar de que a construção de um laser desse tipo já era estudada desde a década de 80, apenas com o desenvolvimento dos QDs auto-organizados tornou-se possível a fabricação de lasers de pontos quânticos e, por esse motivo, o primeiro laser desse tipo foi reportado no ano de 1994 [27].

2.5.2 Fotodetectores de infra-vermelho

Os fotodetectores de infra-vermelho baseados em **poços quânticos** (QWIPs - *Quantum Well Infrared Photodetectors*), propostos por Esaki *et al.* em 1977 [28], permitem, como qualquer bom detector de infra-vermelho, o imageamento dessa região do espectro, possibilitando a identificação de objetos quando estes não podem ser identificados através da luz visível. Os

QWIPs podem ser usados para detectar vazamentos de gases e têm várias aplicações de uso militar, além de, na medicina, auxiliar no diagnóstico de doenças. As principais vantagens desse tipo de detector em relação aos baseados em semicondutores do tipo *bulk* é o fato de que os QWIPs permitem ajustar o comprimento de onda de detecção. Além disso, são dispositivos de fabricação mais fácil, uma vez que é constituído de um material mais robusto, ao contrário dos fotodetectores convencionais, baseados em HgCdTe (ou MCT - telureto de mercúrio e cádmio), um material mais quebradiço.

Com o desenvolvimento dos pontos quânticos semicondutores auto-organizados, os fotodetectores de infra-vermelho baseados em **pontos quânticos** (QDIPs - *Quantum Dot Infrared Photodetector*) aparecem como um aperfeiçoamento dos QWIPs, pois permitem a transição intra-banda na incidência normal da radiação enquanto que em um QWIP as transições entre bandas são permitidas apenas para a luz se propagando no plano. Isso faz com que um QDIP tenha um processo de fabricação mais simples, pois não são necessárias técnicas adicionais, como a construção de uma rede de difração para direcionar a luz [29]. Os QDIPs possuem maior detectividade e uma corrente de escuro menor quando comparado aos QWIPs e por esse fato podem trabalhar à temperaturas mais elevadas [29, 30]. A Figura 2.12 mostra um esboço das heteroestruturas semicondutoras usadas em um QWIP e em um QDIP.

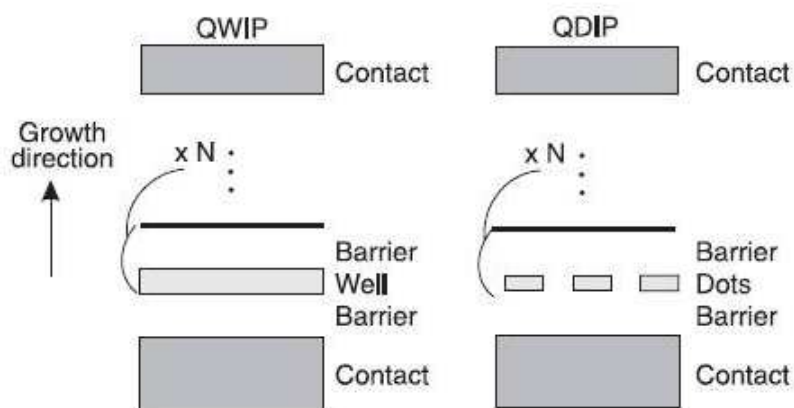


Figura 2.12: Esquema da da estrutura de camadas semicondutoras utilizadas em um QWIP (à esquerda) e em um QDIP (à direita). Figura extraída da referência [29].

A principal desvantagem dos fotodetectores de pontos quânticos é a dificuldade de se prever com precisão seu comprimento de onda de operação, devido ao fato de que um conjunto de pontos quânticos auto-organizados, usados na fabricação do dispositivo, possui QDs com pequenas diferenças em sua forma e tamanho. E é justamente a morfologia de um ponto quântico que determina o grau de confinamento, ou seja, a posição dos níveis de energia discretos. Uma proposta para solucionar essas dificuldades é inserir os pontos quânticos dentro de um poço quântico, os chamados D-WELL [31], que permitem o controle da separação entre os níveis de energia pela variação da espessura (ou da composição) do poço.

2.5.3 Fontes de fótons únicos

Uma fonte de fótons únicos é um dispositivo capaz de emitir pulsos de fótons individuais sob demanda, em intervalos de tempo determinados [18]. Vários estudos na última década indicaram que os pontos quânticos auto-organizados representam uma eficiente origem de fótons únicos [32, 33], principalmente quando crescidos sobre GaAs ou InP. Isso se deve às propriedades únicas desses sistemas e à sua relativa facilidade de fabricação e de integração com a imensa maioria dos dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos baseados em materiais semicondutores.

As fontes de fótons únicos encontram sua principal utilidade no campo da computação quântica. Praticamente todos os sistemas em uso e os propostos para criptografia quântica utilizam a fase ou a polarização de um fóton único para a transmissão dos bits de informação, o chamado **qubit**. Assim, para a implementação de um sistema de criptografia quântica realmente eficiente e seguro, uma fonte de fótons únicos é essencial [15].

Pontos quânticos emitem fótons em todas as direções possíveis, sendo assim, apenas uma fração dos fótons emitidos é detectada, o que limitaria a eficiência de uma fonte fótons únicos baseada em QDs. Por isso, a implementação de fontes de fótons únicos eficientes exige, normalmente, que os emissores de fótons sejam colocados no interior de uma microcavidade, que tem a função de mudar a densidade de estados do sistema de forma a amplificar/selecionar a emissão no comprimento de onda desejado (Efeito Purcell [35]). Os micropilares, bem como um

defeito colocado em um cristal fotônico são exemplos de microcavidades que podem ser usadas para esse fim. Para que o ponto quântico esteja em ressonância com a microcavidade, ele deve ser crescido em um local pré-determinado, pois sua posição em relação ao centro da cavidade é o principal fator que determina a intensidade do acoplamento [34].

Uma vez alcançado o objetivo principal deste trabalho, o controle da posição de pontos quânticos semicondutores de InAs sobre substrato de InP, a aplicação desse tipo de estrutura como fontes de fótons únicos passa a ser imediata.

Localização de Pontos Quânticos via Nanolitografia por Oxidação Anódica

A técnica de **Nanolitografia por Oxidação Anódica** (AON - *Anodic Oxidation Nanolithography*) foi executada através de um microscópio de força atômica. Dessa forma, antes de uma abordagem mais detalhada sobre o tema, é necessária uma breve revisão sobre a microscopia de força atômica. Além disso, toda a parte de análise, visualização e manipulação das amostras semicondutoras foram feitas com a ajuda dessa técnica de microscopia. Esses assuntos são discutidos na primeira seção deste capítulo.

A seguir, é apresentado, passo a passo, o procedimento experimental realizado nas amostras semicondutoras de InP para a realização do crescimento dos pontos quânticos de InAs e InGaAs. São mostradas em detalhes cada uma das etapas envolvidas na fabricação das amostras estudadas.

Na última seção, é feito um breve comentário sobre o *software* utilizado para tratamento e análise dos mapas topográficos obtidos.

3.1 A Técnica de Nanolitografia por Oxidação Anódica

Esta seção apresenta alguns detalhes sobre o funcionamento de um microscópio de força atômica, bem como os princípios da nanolitografia por oxidação anódica e como o AFM é utilizado na realização dessa técnica.

3.1.1 Microscopia de Força Atômica - AFM

A Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - Scanning Probe Microscopy) é uma técnica amplamente utilizada na visualização de superfícies e na manipulação de materiais em nível sub-molecular [36]. Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Força Magnética (MFM) e Microscopia de Força Elétrica (EFM), por exemplo, fazem parte de uma família de técnicas de microscopia que podem ser realizadas com um microscópio de varredura por sonda.

Um mesmo equipamento de SPM pode funcionar em cada uma das técnicas citadas acima, diferindo apenas no tipo de interação entre a sonda e a amostra que é monitorada. Se ocorre uma interação de forças de contato, o modo de operação é o AFM. Da mesma maneira, se a interação for a força elétrica, temos o modos de operação EFM. Um microscópio capaz de operar as técnicas de SPM possui elementos comuns à todas as configurações possíveis [37].

Um dos ramos da SPM é, como enumerado anteriormente, a Microscopia de Força Atômica (AFM - Atomic Force Microscopy). Essa foi a técnica utilizada para investigação e manipulação das amostras fabricadas durante o presente trabalho. Um esquema dos componentes de um AFM é indicado na Figura 3.1. Os componentes eletrônicos, o *scanner* piezoelétrico, a sonda e sua estrutura de sustentação são comuns à praticamente todas as técnicas de SPM. O laser e o detector formam a estrutura que monitora a interação (força atômica, no caso do AFM) entre sonda e amostra.

Através da Microscopia de Força Atômica é possível realizar análises topográficas tridimensionais de uma superfície com resolução (lateral e vertical) de poucos nanômetros. A sonda de um AFM é formada por uma ponta extremamente fina (normalmente de diamante, com cerca de 10 nm de diâmetro na extremidade da sonda) montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede entre 100 e 200 μm . Essa alavanca é presa ao microscópio por um cantilever, que como pode ser observado na Figura 3.1, tem um laser incidindo sobre ele. Esse laser tem sua deflexão monitorada por um detector foto-sensível com o objetivo de medir, via lei de Hooke

$$F = -k\Delta x \tag{3.1}$$

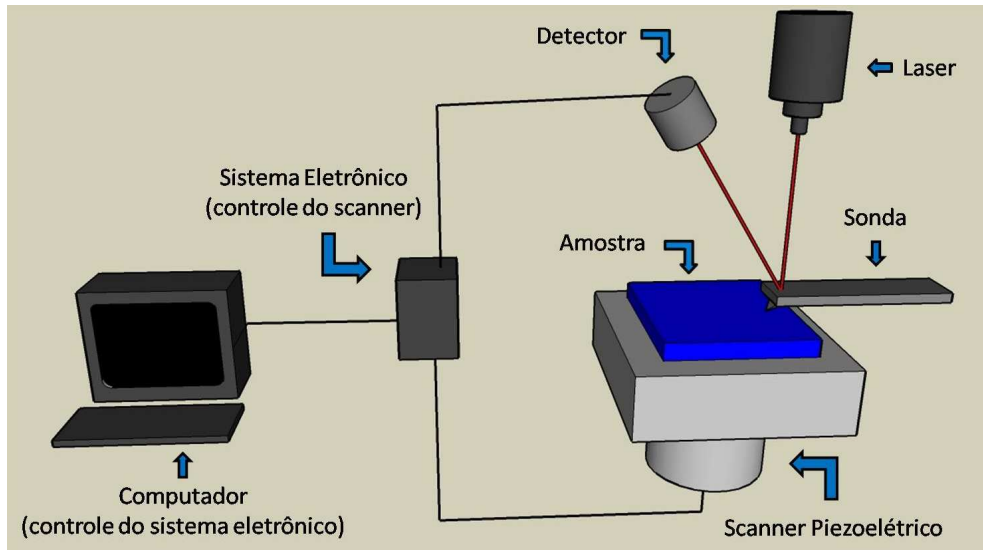


Figura 3.1: Componentes de um Microscópio de Força Atômica (AFM). O mecanismo de interação sonda-amostra é a atração (ou a repulsão) entre elas, medida através de um laser que incide sobre a sonda e tem sua deflexão captada por um fotodetector. Esses dados são coletados por um sistema eletrônico conectado a um computador, também responsável pela movimentação do scanner.

a força de interação entre sonda e amostra. Na equação acima, k (a constante de mola) e Δx (a deflexão observada) são valores relativos ao cantilever, quando este está próximo à amostra. As mudanças observadas pelo fotodetector são utilizadas pelo sistema eletrônico para a realimentação (ou *feedback*), ou seja, para ajustar o *scanner* piezoelétrico na direção vertical de forma que a intensidade do sinal recebido seja mantida constante.

A formação de um perfil topográfico é realizada com a sonda parada e a amostra se movendo relativamente à ponta de diamante. A posição relativa entre sonda e amostra é ajustada com a ajuda do *scanner* piezoelétrico, onde a amostra é fixada. A cerâmica piezoelétrica, da qual o *scanner* é constituído, tem a propriedade de deformar-se mecanicamente em resposta à uma diferença de potencial aplicada. Isso permite uma movimentação controlada e precisa da estrutura nas três dimensões do espaço, o que é de fundamental importância durante uma varredura [38].

Durante a formação de uma determinada imagem é fornecido ao *software* de controle do AFM um valor de referência da força entre sonda e amostra (*set point*). Com isso, o sinal que o detector recebe do laser incidente na sonda deve ser fixo durante a varredura. O *scanner*

piezoelétrico, então, move a amostra na direção vertical até que seja estabelecido o valor de referência escolhido. À medida que a amostra é varrida, a posição vertical do *scanner* varia de acordo com a rugosidade da superfície, de modo a manter constante as forças de interação sonda-amostra e o sinal no detector. Essa variação de posição do *scanner* corresponde justamente à variação de altura na superfície da amostra observada, gerando um perfil topográfico. Uma sucessão de perfis, arranjados lado a lado, formam uma imagem bidimensional da região estudada em escala micro e até nanométrica.

Os modos de operação de um AFM são definidos pela distância entre a ponta de diamante e a superfície da amostra, pois a interação pode ser atrativa ou repulsiva. Cada modo de operação se ajusta melhor a um determinado tipo de amostra. A Figura 3.2, extraída da referência [39], descreve a interação sonda-amostra em função da distância de separação entre as mesmas. Essa curva é resultado de um potencial do tipo Lennard-Jones,

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (3.2)$$

que descreve a interação entre dois átomos. Na equação, A e B são constantes, r é a distância de separação entre os átomos.

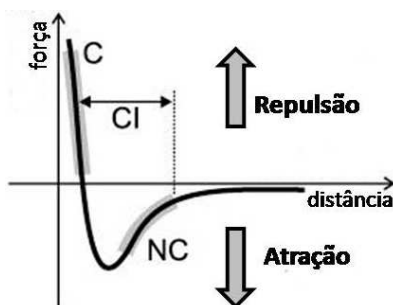


Figura 3.2: Conforme a distância de separação entre sonda e amostra são definidos os modos de operação de um AFM. O modo contato (C) é repulsivo, o modo não-contato (NC) é atrativo e o modo contato-intermitente (CI) oscila entre atrativo e repulsivo.

Quando a sonda do AFM é colocada em contato físico com a superfície da amostra, à uma distância inferior a 1,0 nm, o caráter da interação é repulsivo e o modo de operação é chamado de **Modo Contato**. Normalmente usa-se uma alavanca de constante de mola baixa, inferior a

1 N/m. Sua principal vantagem é que podem ser feitas imagens com resolução muito alta, da ordem da separação interatômica, mas o atrito contínuo entre sonda e amostra pode danificar a superfície e provocar distorção nas imagens.

No modo **Não-Contato**, a sonda é colocada à distâncias maiores do que 1,0 nmm, onde a interação tem caráter atrativo. Usa-se uma alavanca de constante de mola mais alta, até 100 vezes maior do que no Modo Contato. A ponta é colocada para oscilar sobre a camada de contaminação da superfície mas não a toca fisicamente como no modo contato. Durante a varredura no modo Não-Contato a ponta oscila e o sistema eletrônico usa como referência sua amplitude de oscilação ou sua frequência de ressonância. Como as forças de interação nesse modo são muito fracas, a intensidade do sinal captado pelo detector é baixa, resultando em uma baixa resolução na imagem formada. A vantagem do Modo Não-Contato é a ausência de atrito entre ponta e superfície, tornando o modo ideal para visualizar e manipular amostras mais frágeis.

O modo de operação usado neste trabalho foi o **Modo Contato Intermitente**, também conhecido como *Tapping* ou como Semi-Contato. Assim como no Modo Não-Contato a ponta oscila e a amplitude de vibração (ou frequência de ressonância) é usada como sinal de controle para o sistema de *feedback* e é mantida constante durante a aquisição da imagem.

No modo Contato Intermitente a sonda toca a superfície de estudo durante um tempo finito em cada ciclo de oscilação, de forma que o regime de operação é ora atrativo ora repulsivo. Quando a sonda passa por uma região rugosa da amostra sua amplitude de oscilação é alterada. Ela diminui se as forças de interação sonda-amostra aumentam e aumenta se as forças de interação diminuem. Essas modificações são percebidas pelo fotodetector e direcionadas ao sistema de *feedback* que, em resposta, ajusta o *scanner* piezoelétrico para que o sinal da amplitude seja retornado à seu valor de referência. Como dito anteriormente, a variação vertical do *scanner* corresponde à variação de altura na amostra, o que forma o perfil topográfico.

A principal vantagem do Modo Contato Intermitente é o fato de que há contato físico entre ponta e superfície o que possibilita a construção de imagens de alta resolução, da ordem de nanômetros, e como o contato não é constante as forças de atrito são fortemente reduzidas,

ocasionando menores riscos de danos à superfície investigada do que no Modo Contato.

O microscópio usado neste trabalho é o modelo SPM Solver PRO da empresa russa NT-MDT, instalado no Laboratório de Nanoscopia da UFMG. A Figura 3.3 mostra uma foto do sistema utilizado na manipulação e análise das amostras.

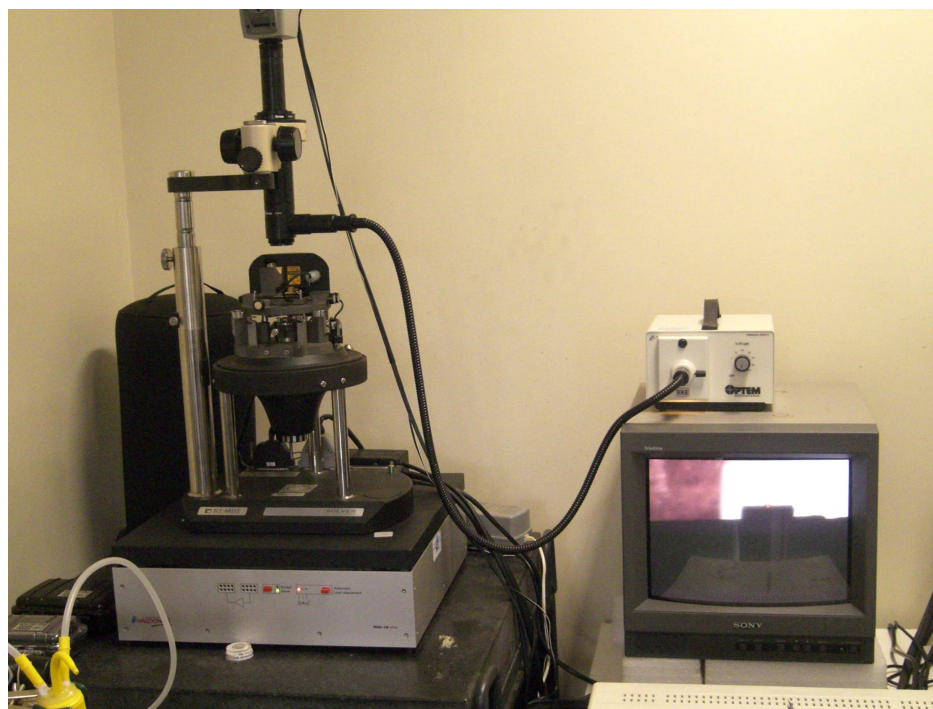


Figura 3.3: O SPM Solver Pro. Seu sistema óptico integrado é conectado a uma câmera CCD, o que facilita o posicionamento da ponta em relação à amostra e a localização da região da amostra a ser estudada.

Esse modelo de AFM possui um sistema óptico integrado, com resolução de $1 \mu\text{m}$, conectado à uma câmera CCD colorida capaz de ampliar a imagem da sonda em cerca de 500 vezes. Isso torna possível o posicionamento preciso da ponta na região a ser litografada, o que foi de fundamental importância quando era preciso localizar a região de interesse entre as etapas do processo de fabricação das amostras.

Os modelos de sonda utilizados também são fabricados pela NT-MDT. O modelo NSG10 foi usado quando eram necessárias apenas varreduras para simples formação de imagens. O modelo DCP20 foi usado sempre que era preciso litografar a superfície da amostra por meio

de oxidações. A sub-seção seguinte trata com detalhes como o AFM é usado para a realização da nanolitografia por oxidação anódica sobre as amostras estudadas. As referências [40, 41] contêm maiores informações sobre os modelos de sonda utilizados.

3.1.2 Formação de Padrões

A formação de padrões é feita por meio da nanolitografia por oxidação anódica (AON - *Anodic Oxidation Nanolithography*). Essa técnica de nanolitografia é realizada com a ajuda de um microscópio de força atômica [42].

A nanolitografia por oxidação anódica pode ser descrita simplesmente como o processo de formação de um padrão de óxido em uma determinada superfície. Através da aplicação de uma diferença de potencial entre a sonda e a superfície da amostra, é estabelecido um fluxo de elétrons entre as duas partes. Para isso, a sonda usada e o substrato da amostra a ser oxidada devem ser condutores. Normalmente a amostra é submetida a um potencial positivo em relação à sonda, fazendo com que o fluxo de elétrons ocorra da sonda para amostra. Isso favorece uma maior repetibilidade do equipamento do que o caso em que o fluxo ocorre no sentido oposto. Os padrões que podem ser formados via AON são variados. Dependendo da capacidade do *software* de controle podem ser oxidados padrões de formatos variados, podendo até serem feitos desenhos com riquezas de detalhes e em escala nanométrica [43]. A Figura 3.4 mostra linhas de óxido formadas em um substrato de titânio via AON.

Outro fator que pode ser observado através da Figura 3.4 é o fato de que a voltagem aplicada entre a sonda e a amostra é um fator determinante na morfologia dos padrões de óxido. A umidade relativa do ar e o tempo de contato da sonda com a superfície também são cruciais no processo e devem ser cuidadosamente controlados durante a aplicação da AON.

Em decorrência da pequena distância entre a sonda e a amostra, mesmo pequenas diferenças de potencial, da ordem de 10 V, geram um campo elétrico de alta intensidade. Esse campo elétrico é capaz de ionizar as moléculas de água do ambiente, presente na amostra como uma

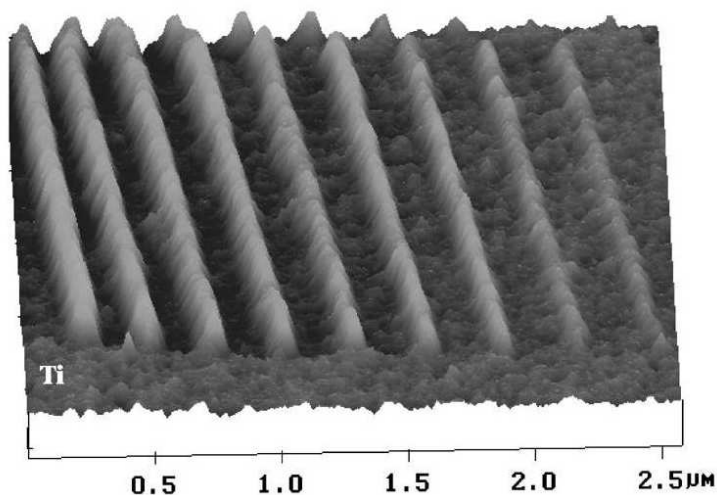
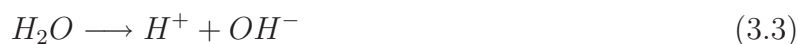


Figura 3.4: Imagem de AFM mostrando uma série de linhas de óxido gravadas em um substrato de Ti. Da esquerda para a direita a voltagem aplicada diminui de 9,5 V para 5,5 V em passos de 0,5 V. Nota-se que a altura e a largura das linhas diminui com a diminuição da diferença de potencial aplicada entre sonda e amostra. Figura extraída da referência [44]

camada de contaminação:



Na reação, a ponta atua como catodo e a superfície como anodo. Os íons OH^- produzidos funcionam como o agente oxidante da reação eletroquímica. Esses íons reagem com os átomos da superfície, formando um filme de óxido localizado sob a ponta. Isto é possível graças à presença de um menisco de água que envolve a sonda e funciona como um eletrólito. Segundo Nematudí *et al.* [44], depois que o filme de óxido é formado, a intensidade do campo elétrico começa a diminuir até atingir um valor crítico, da ordem de 10^9 V/m, em que a oxidação deixa de ocorrer.

A AON é classificada como **Litografia por Eliminação** [45], visto que na maioria dos casos os óxidos formados pelo processo de oxidação anódica são removidos por via úmida, como exemplificado na Figura 3.5, que mostra um filme de molibdênio antes e depois da remoção dos padrões de óxido por água de-ionizada.

Okada *et al.* [46] fizeram um estudo minucioso sobre a aplicação da técnica de AON em

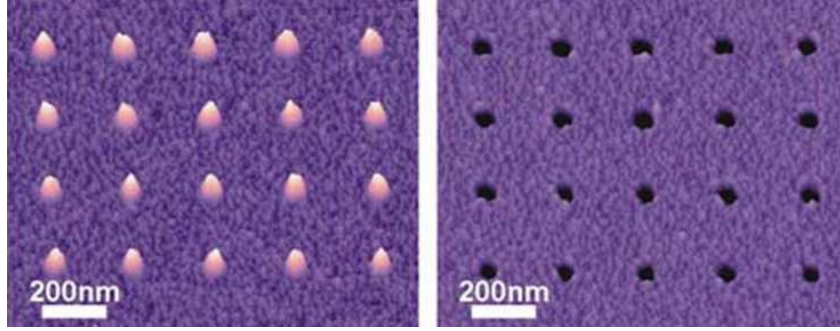
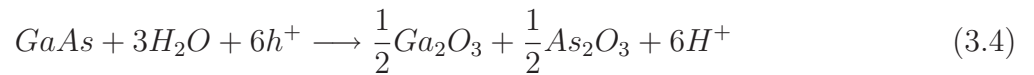


Figura 3.5: Imagens de AFM de um filme de molibdênio submetido à AON. **À esquerda:** as regiões mais claras indicam pontos de óxido formados. **À direita:** remoção dos pontos por via úmida. Depressões são formadas onde antes havia óxido. Figura extraída da referência [43]

amostras de arseneto de gálio (GaAs). A equação de oxidação anódica (ideal) para o GaAs é:



Nesse caso h^+ é um buraco fluindo da amostra para a ponta. Apesar da equação acima mostrar uma igualdade no número de mols para os óxidos Ga_2O_3 e As_2O_3 foi encontrado uma predominância de Ga_2O_3 , o que pode ser explicado pela volatilidade do As_2O_3 . Além disso, quando esse composto entra em contato com o GaAs, mais Ga_2O_3 é formado como resultado da reação. Algo similar pode ser esperado para o InP, pois InP e GaAs possuem propriedades físicas e químicas similares.

A principal vantagem do processo de AON através de um AFM é o fato de que a aplicação da diferença de potencial é independente do sistema de *feedback* do equipamento. Isso torna os processos de gravação de padrões e de formação de imagens também independentes. Dessa forma, podem ser formadas imagens de AFM imediatamente após a gravação dos padrões sobre uma região. Com um microscópio de varredura por corrente de tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*), por exemplo, isso não poderia ser feito, pois a diferença de potencial entre ponta e amostra é usada pelo sistema de *feedback* para monitorar a interação entre as duas. A formação de uma imagem após a oxidação poderia ocasionar um tempo maior de exposição à voltagem aplicada, alterando o padrão formado previamente [47].

3.2 Metodologia

Usando a técnica de crescimento epitaxial por MOVPE (*Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy*) foram realizados, nesse trabalho, crescimentos de pontos quânticos de InAs em substratos de InP. Foram gravados padrões em cima desse substrato com a ajuda de um AFM por meio da AON com o objetivo de que esses padrões favorecessem a nucleação de pontos quânticos em posições pré-determinadas.

Foi realizado, sobre os padrões formados pela AON, um tipo de crescimento alternativo. Uma camada de 2 nm de InGaAs, com parâmetro de rede igual ao do InP foi crescida com o objetivo de formar pontos quânticos pelo preenchimento total dos padrões.

Nesta seção cada um desses processos, bem como os equipamentos que foram necessários para sua realização, são descritos com detalhes.

3.2.1 Crescimento do Substrato

Todos os tipos de crescimento realizados nesse trabalho foram realizados no reator de MOVPE, modelo Aixtron AIX 200 [48] do LabSem (Laboratório de Semicondutores) na PUC - Rio de Janeiro, sob a liderança do professor Maurício Pamplona Pires (UFRJ). A primeira etapa da fabricação das amostras estudadas foi a deposição de uma camada conhecida como *Buffer Layer* sobre um *wafer* de InP. O crescimento dessa camada, representado na Figura 3.6, tem como objetivo aumentar a qualidade da superfície a ser litografada, reduzindo as imperfeições geradas durante os processos de corte e polimento do wafer de InP.

A *Buffer Layer* formada tinha 500 nm de espessura. Durante a sua formação, os gases fosfina (PH_3) e trimetil-índio (TMIn) eram inseridos no reator em uma câmara de quartzo (horizontal) e reagem com o substrato de InP aquecido a $630\text{ }^\circ C$ e submetido à uma pressão de 50 mbar, formando uma camada de InP de alta qualidade. A Figura 3.7 mostra o painel de controle do reator e a câmara de quartzo onde ocorrem as reações químicas que culminam nos crescimentos das heteroestruturas e nas deposições realizadas durante esse trabalho.

Como será mostrado em algumas das seções subsequentes foram realizados os crescimentos

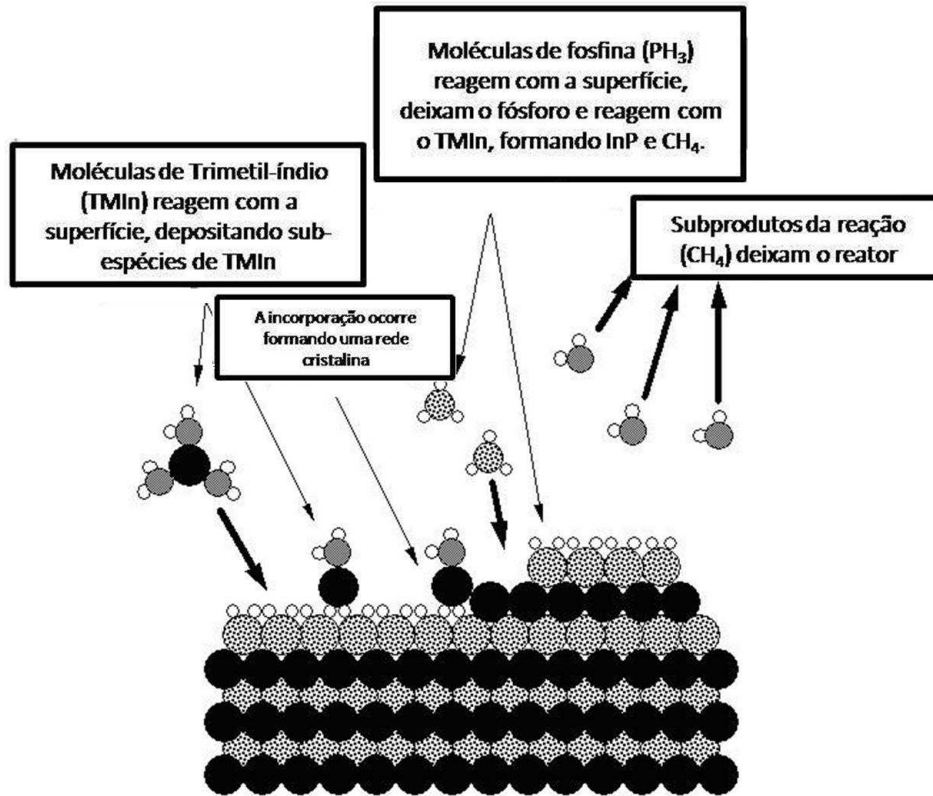


Figura 3.6: Crescimento epitaxial por MOVPE de uma camada de InP (*buffer layer*) sobre um substrato de InP. O objetivo dessa deposição é diminuir as imperfeições da superfície a ser estudada.

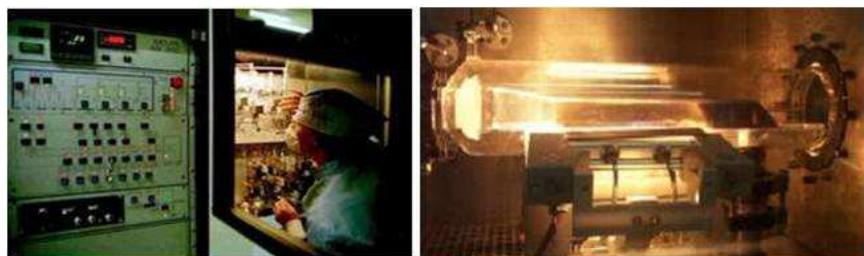


Figura 3.7: Esquerda: Painel de controle do reator Aixtron AIX 200. Direita: Tubo de quartzo onde ocorre o crescimento epitaxial por MOVPE.

de pontos quânticos de InAs e de camadas de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, que foram feitos seguindo receitas parecidas ao crescimento do InP, mudando apenas os tipos de gases que eram inseridos na câmara, como por exemplo a substituição da fosfina por arsina (AsH_3) para a formação do

InAs, e o tempo de exposição da amostra e a temperatura à que as amostras eram submetidas. As referências [49]-[52] entram em maiores detalhes sobre a técnica de crescimento epitaxial por MOVPE, bem como o funcionamento e os procedimentos que devem ser tomados para a utilização de um reator de MOVPE.

3.2.2 Preparação das Amostras - Nanolitografia

Após o crescimento da camada de InP por cima do substrato, o wafer era cortado em amostras menores e cada uma delas era marcada com uma ponta de diamante. Essas marcações serviram de guia para que fosse possível localizar a região da amostra onde seriam gravados os padrões. O processo seguinte consistia na gravação dos padrões por meio da oxidação anódica. A amostra era levada ao AFM e com a ajuda do *software* Nova 1011 eram formados pontos de óxido no substrato. Antes do início do processo eram feitas imagens de AFM na região a ser trabalhada.

Antes que a primeira amostra fosse fabricada, realizaram-se vários estudos sobre a influência dos parâmetros que podem ser variados em uma oxidação (tais como diferença de potencial aplicada entre ponta e substrato, umidade relativa do ar e tempo de contato da ponta com o substrato) na morfologia dos pontos de óxido resultantes. Com base nesses estudos e no estudo realizado por E. Silva-Pinto *et al.* [37] foi desenvolvida a tabela 3.1, que mostra os valores ajustados para os parâmetros utilizados durante as oxidações.

Tabela 3.1: **Parâmetros utilizados durante a aplicação da AON**

Tensão (no substrato, ponta aterrada)	+10 V
Tempo de contato	2,0 s
Umidade relativa do ar	40-50 %
Morfologia dos pontos de óxido formados	
Diâmetro médio	275 ± 10 nm
Altura média	$4,0 \pm 0,5$ nm

Na tabela, o valor indicado para a tensão é aquele a que o substrato foi submetido, sendo

que a ponta foi mantida sempre aterrada. A umidade relativa do ar não foi controlada e, portanto, as oxidações eram executadas apenas quando o valor da umidade estava dentro da faixa apresentada na Tabela 3.1, pois observou-se que boas condições para a oxidação eram atingidas nesse intervalo. Em relação ao tempo de contato, 2,0 s é o valor máximo permitido pelo equipamento. No entanto, para dias com umidade próxima a 50 % era necessária uma redução no tempo de contato para que a morfologia dos pontos de óxido não variasse muito em relação às amostras oxidadas anteriormente.

Foi constatado, além disso, que pequenas variações em torno desses parâmetros mudavam muito pouco a morfologia dos pontos de óxidos resultantes e os valores médios observados para o diâmetro e altura dessas estruturas (também mostrados na Tabela 3.1) foram considerados adequados para que fosse iniciado o processamento das amostras.

Os padrões eram formados por quatro matrizes de 9×9 pontos, onde cada ponto era espaçado igualmente, por $1 \mu\text{m}$. Cada matriz ocupava uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}$. No canto de cada conjunto de matrizes, largas setas eram oxidadas com o objetivo de facilitar a localização da área trabalhada quando fossem necessárias novas imagens da região, durante as partes subsequentes do processo. A Figura 3.8 mostra um esboço dos pontos de óxido (em verde) sendo formados em cima do substrato de InP (em azul).

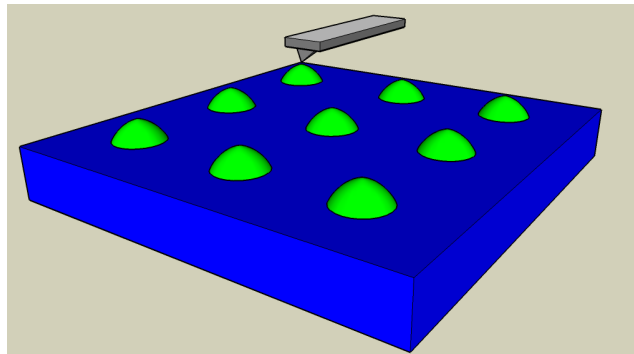


Figura 3.8: Início do processo de gravação dos padrões nas amostras de InP. Pontos de óxido (em verde) eram formadas em um substrato de InP (azul). Um potencial positivo aplicado na amostra, enquanto a ponta do AFM era mantida aterrada, possibilitava a formação dessa estrutura.

Um desenho mais realístico do padrão que é gravado em cada uma das amostras é mostrado na Figura 3.9.

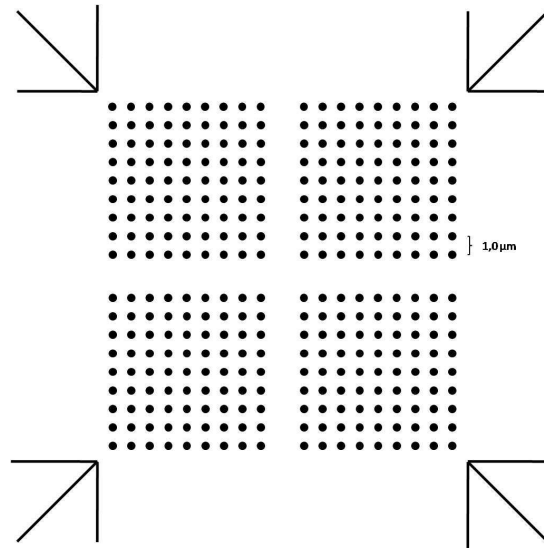


Figura 3.9: Esboço realístico dos padrões que eram gravados via AON nas amostras. Cada padrão consistia de quatro matrizes com 9x9 pontos de óxido e quatro setas que eram utilizadas para localizar a região quando fossem necessárias novas imagens da área. Cada ponto era separado por $1 \mu\text{m}$ de cada um de seus quatro vizinhos próximos.

Durante a formação dos pontos de óxido, a superfície do InP, nas regiões oxidadas, sofre alterações em sua estrutura, ou seja, a superfície do InP é consumida durante o processo. O consumo da região onde antes havia um ponto de óxido ocorre devido às reações químicas que acontecem durante a oxidação. Sendo assim, a remoção do óxido completa o processo de gravação dos padrões [42]. A Figura 3.10 mostra um esboço da seção transversal de uma das fileiras de pontos de óxido no substrato de InP.

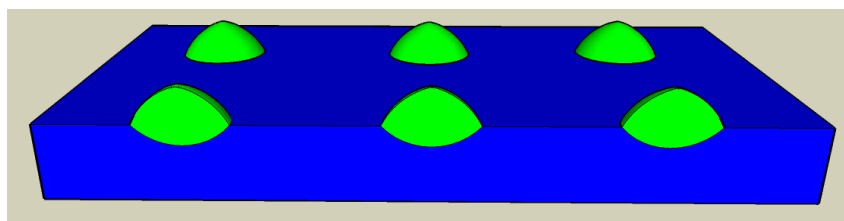


Figura 3.10: Seção transversal da região onde são formados os pontos de óxido. A superfície do InP logo abaixo dos pontos é consumida durante a oxidação. Devido à esse fato, a remoção do óxido por uma solução ácida completa o processo de gravação dos padrões

O processo de formação dos padrões era finalizado após a remoção dos pontos de óxido

por uma solução de 2,5% de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A amostra era submergida nessa solução durante 1 minuto. Como resultado da limpeza, eram formadas pequenas depressões, com média de 4,5 nm de profundidade e cerca de 200 nm de diâmetro, nos locais onde foram formados os pontos de óxido. A Figura 3.11 mostra um esboço da seção transversal de uma das linhas das matrizes após a remoção do óxido pela solução ácida. O passo seguinte na fabricação das amostras era o crescimento de pontos quânticos semicondutores de InAs sobre o substrato de InP e era esperado que as depressões formadas por AON atuassem como pontos de nucleação, ou seja, que os pontos quânticos de InAs crescessem dentro das depressões, formando uma matriz de pontos quânticos localizados.

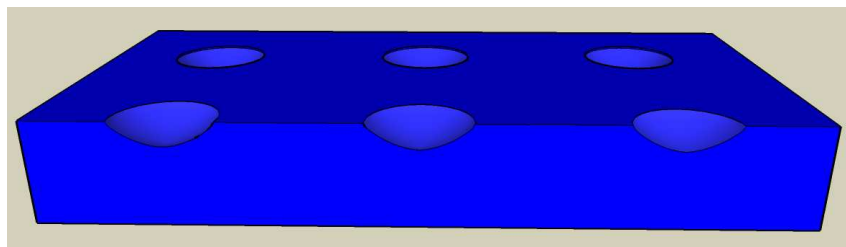


Figura 3.11: Esboço da seção transversal de uma das linhas das matrizes de depressões gravadas a partir da técnica de nanolitografia por oxidação anódica. A remoção do óxido formado anteriormente produz uma matriz de depressões na superfície do material semiconductor.

3.2.3 Crescimento dos Pontos Quânticos Localizados

Como dito anteriormente, o crescimento dos pontos quânticos em cima do substrato de InP modificado pelos padrões formados pelas matrizes de depressões também foi realizado no LabSem (PUC-Rio).

Utilizando as amostras resultantes do processo descrito na seção anterior, foram feitos dois tipos diferentes de crescimento, na tentativa de conseguir que os pontos quânticos semicondutores crescessem nas posições pré-determinadas pelas matrizes. Esses dois tipos de crescimento são tratados nas duas sub-seções seguintes.

Pontos Quânticos de InAs

Como já foi discutido no Capítulo 2, o crescimento de InAs sobre um substrato de InP favorece a formação de pontos quânticos auto-organizados devido à diferença de parâmetro de rede entre as duas estruturas cristalinas. Sabendo que pontos quânticos dessa natureza são um recorrente objeto de estudo [15], mas que, usando técnicas convencionais de crescimento de pontos quânticos, não existe nenhum controle sobre o local exato onde cada ponto será formado, um dos principais objetivos desse trabalho era fazer com que esses pontos quânticos crescessem dentro das depressões, ou seja, que os padrões gravados funcionassem como pontos de nucleação para os QDs.

Para que a amostra pudesse ser novamente inserida no reator de MOVPE para o crescimento do InAs era necessária uma nova limpeza, pois a gravação dos padrões era feita em contato com o ar. Para remoção de quaisquer impurezas orgânicas originadas nesse contato com o ar, a amostra passava por sucessivas limpezas químicas: acetona por 5 min, álcool isopropílico por 5 min e plasma de oxigênio (O_2) por 30 seg. Em seguida, era feito um ataque químico com uma solução 1% de H_2SO_4 por 6 seg e a amostra era mergulhada duas vezes em água de-ionizada durante 1 min. O processo de remoção das impurezas era completado quando a amostra passava por um banho de acetona quente e um banho de álcool isopropílico quente durante 5 minutos cada, permitindo que fosse feito o novo crescimento.

Durante o crescimento do InAs a amostra foi mantida a $520\text{ }^\circ C$ enquanto trimetil-índio e arsina eram inseridos no reator para a formação do InAs. A deposição foi feita de modo que a quantidade de material depositado fosse de cerca de 0,2 monocamadas, o que impossibilita a formação de uma *wetting layer*. A amostra era, então, resfriada sob uma atmosfera de arsina. É necessário esclarecer que parâmetros como o fluxo de arsina e o tempo de crescimento foram de 5 a 6 vezes menores do que os valores utilizados para a formação de um filme em uma superfície lisa. Isso evidencia a importância do padrão litografado no crescimento dos QDs, pois caso esses mesmos parâmetros fossem utilizados para deposição em uma superfície lisa não seria o suficiente para que houvesse deposição de material sobre o InP.

A Figura 3.12 apresenta um esboço que ilustra como era esperado que os pontos quânticos

de InAs (amarelo) crescidos se formassem sobre o substrato de InP litografado (azul), caso as depressões formadas por AON efetivamente funcionassem como pontos de nucleação para os QDs. O inset da figura, um corte da seção transversal de uma das linhas de pontos, evidencia o fato de que era esperado que os pontos quânticos de InAs se formassem apenas dentro das depressões litografadas, na região onde existiam as matrizes de pontos de nucleação.

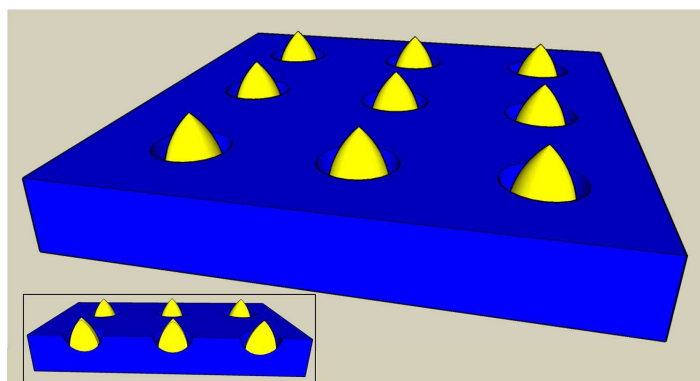


Figura 3.12: Caso as depressões gravadas por AON sobre o substrato de InP realmente funcionassem como pontos de nucleação para QDs de InAs, era esperado que os pontos fossem formados apenas dentro das depressões. Inset: corte transversal de uma das linhas de QDs de InAs

Esse resultado era esperado baseado em trabalhos anteriores, em que a localização de pontos quânticos de InAs em posições pré-determinadas sobre um substrato de InP foi obtida com sucesso. Tais trabalhos diferem em relação à esse no modo como foi feita a gravação dos padrões (matrizes de depressões) na superfície do InP. Podemos citar como exemplo Fonseca-Filho *et al.* [10], que usou a nanolitografia de força atômica para formar os pontos de nucleação.

Nessa técnica as depressões são formadas pela indentação da sonda de um AFM em uma determinada superfície. Uma força é aplicada na sonda, que é pressionada contra essa superfície produzindo defeitos com largura e profundidade controladas. A formação dos padrões ocorre, portanto, pela alteração física do material utilizado como substrato.

Como o referido trabalho cumpriu com o objetivo de controlar a posição dos pontos quânticos ele será usado nas seções seguintes para comparações com os resultados obtidos neste trabalho. Outro fato que torna esse trabalho adequado para futuras comparações é o fato de que os crescimentos epitaxiais dos compostos semicondutores foram realizados no mesmo reator de

MOVPE usado neste trabalho (Aixtron AIX 200 do LabSem, PUC-Rio).

Camada de InGaAs

Uma outra tentativa de se obter pontos quânticos localizados foi realizada através do crescimento de uma camada de cerca de 2 nm de espessura de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ por cima do substrato litografado. Aproveitando o fato de que InAs e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ possuem parâmetro de rede idênticos, era esperado que os pontos quânticos fossem formados pelo preenchimento das depressões pelo InGaAs. Uma camada de InP de 200 nm de espessura foi crescida por cima, de modo a confinar os portadores de carga dentro da região da InGaAs e possibilitar posteriores medidas de fotoluminescência para a verificação da formação dos QDs e avaliação das suas propriedades ópticas. Essa camada de InP cobrindo o InGaAs afasta a superfície da amostra da região de interesse, o que é fundamental para que os pontos quânticos formados sejam ativos opticamente, pois a superfície de uma amostra semicondutora constitui um defeito na estrutura cristalina, levando à formação de níveis de energia no interior do gap do material. Esses níveis, os chamados **estados de superfície**, podem atuar como armadilhas para elétrons e ou buracos, dificultando ou mesmo impedindo a recombinação desses portadores de carga dentro dos pontos quânticos. A Figura 3.13 mostra um esboço de uma amostra desenvolvida com base nesse tipo de crescimento.

InP e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ possuem parâmetros de rede idênticos iguais a 5,8687 Å. Sendo assim é esperado que a interface entre os dois compostos não seja tensionada, possibilitando o preenchimento das depressões e, portanto, a formação de pontos quânticos semicondutores localizados dentro dos padrões gravados. A diferença entre QDs formados por esse processo e formados por processos convencionais de crescimento epitaxial auto-organizado é que pode ser interpretado que a *wetting layer* fica localizada acima dos pontos e não abaixo, como no método de crescimento de Stranski-Krastanov.

Foi escolhida uma espessura de 2nm para a camada de InGaAs pois as depressões tem média de 4,5 nm de profundidade. Sendo assim, essa camada preencheria parcialmente a região dos padrões litografados de um modo que fosse possível monitorar, através de imagens de

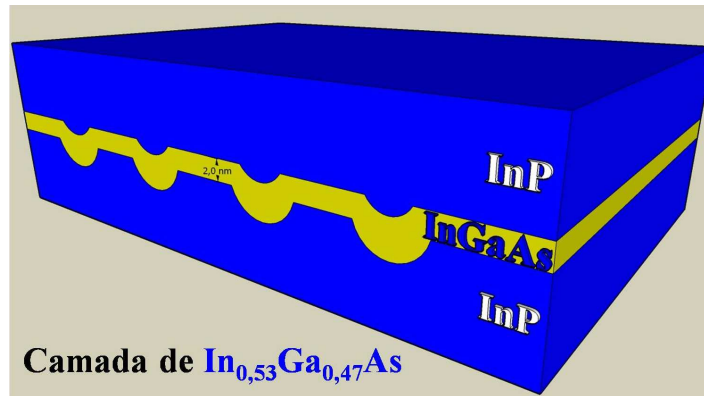


Figura 3.13: Modo alternativo de localização de pontos quânticos. Crescendo uma camada suficientemente espessa de InGaAs, de modo que seu parâmetro de rede se iguale ao do InP, era esperado que as depressões fossem preenchidas. Uma camada de 200 nm de InP é crescida na sequência para confinar os portadores de carga na região do InGaAs.

AFM, as modificações ocorridas na amostra após a nova deposição. Caso ficasse comprovado o preenchimento parcial das matrizes de pontos de nucleação a etapa seguinte seria o crescimento da camada de 200 nm de InP e posteriores medidas de fotoluminescência.

3.3 O *software* Nova 1011

A manipulação e a análise de resultados das amostras estudadas foram feitas através do *software* NT-MDT Nova 1011. Nesta seção é mostrado como esse *software*, o mesmo que é usado no controle do AFM e na formação de imagens, é essencial para a análise de resultados e como sua interface de litografia permite escolher, sobre uma determinada região da superfície a ser oxidada, qual o formato do padrão de óxido e o local preciso onde ele seria posicionado.

3.3.1 Análise de Resultados

A maior parte da análise dos resultados experimentais consiste na interpretação das imagens de AFM, obtidas com a ajuda do *software* Nova 1011. Além de controlar o funcionamento do AFM, esse *software* permite o tratamento das imagens obtidas durante a varredura sobre uma

determinada superfície. Correções são feitas, com a ajuda do *software*, aos dados coletados para que seja extraída qualquer inclinação entre a ponta e o plano da amostra a ser observada. A interface de tratamento de imagens do Nova 1011 pode ser observada na Figura 3.14.

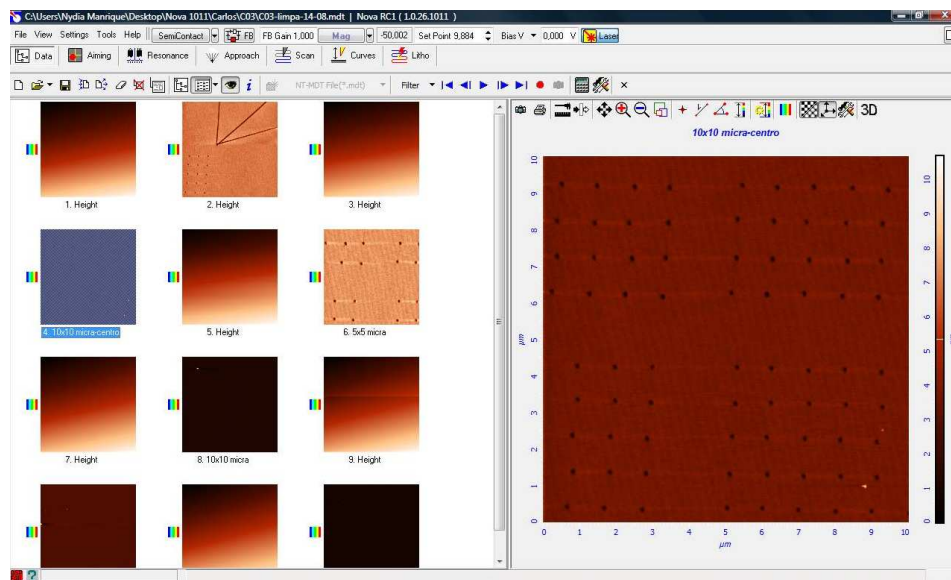


Figura 3.14: Interface de tratamento de imagens do *software* Nova1011. Correções nos dados coletados durante uma varredura possibilitam a visualização das regiões escaneadas pelo AFM.

Assim que uma imagem é obtida são feitos ajustes na escala de cores que possibilitem a diferenciação das regiões da amostra (superfície e depressões ou pontos quânticos), seguido de uma análise de diâmetro e altura (profundidade) dos pontos quânticos (depressões) formados. Novamente, a interface de tratamento e análise de imagens do *software* é indispensável. A Figura 3.15 mostra como é possível medir a profundidade de uma determinada depressão. É possível reproduzir o perfil de cada uma das 256 linhas que formam uma determinada imagem. Com o gráfico formado por cada um dos perfis, podemos extrair o valor da profundidade e do diâmetro de cada depressão ou ponto quântico que precisa ser monitorado.

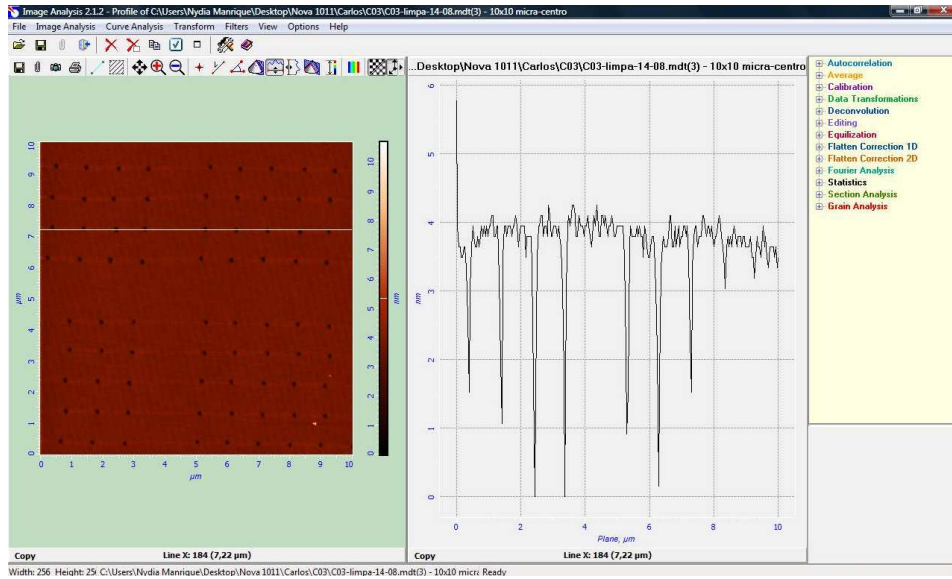


Figura 3.15: Medida da profundidade de uma determinada depressão. O *software* Nova1011 reproduz cada um dos perfis coletados pelo AFM. A escala do gráfico e as ferramentas da interface possibilitam a obtenção de um valor muito próximo ao valor real desse parâmetro.

3.3.2 Desenho dos Padrões Litografados

Esse mesmo *software* é usado para selecionar as regiões da amostra que seriam litografadas via AON. A Figura 3.16 mostra a janela da interface de litografia do Nova 1011.

Para a execução do processo de AON era necessária a formação de uma imagem de AFM da região a ser oxidada. Essa imagem era transferida para a interface de litografia do *software* e suas ferramentas permitiam que fossem desenhadas formas geométricas (ou carregadas figuras em formato “.cad”) por cima da imagem. Uma vez que o desenho do padrão a ser gravado estivesse pronto, o AFM executava as oxidações formando um padrão idêntico ao desenhado e na mesma escala da imagem de AFM feita anteriormente.

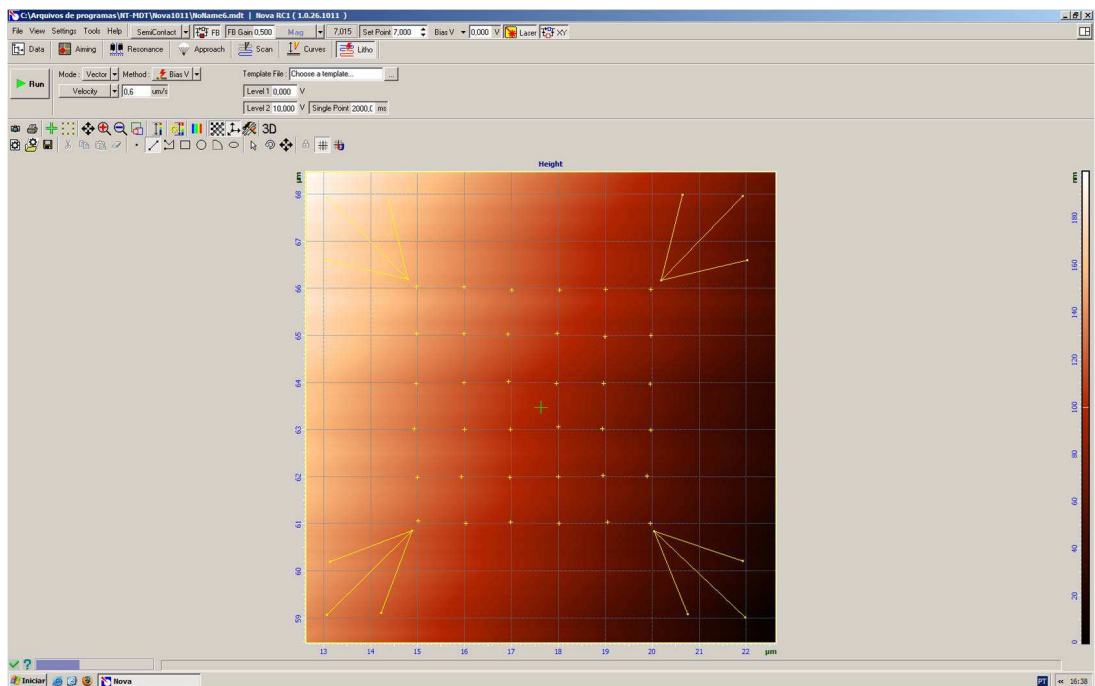


Figura 3.16: Interface de litografia do *software* Nova 1011. É possível oxidar uma superfície seguindo vários tipos de formas geométricas. No caso deste trabalho foram usados pontos (para os pontos de óxido) e linhas retas (para as setas), na formação do padrão mostrado na Figura 3.9.

Resultados Experimentais

Os resultados experimentais deste trabalho são apresentados neste capítulo. São feitas análises e discussões sobre cada uma das imagens de AFM obtidas, com o objetivo de evidenciar se houve sucesso na tentativa de localizar pontos quânticos semicondutores de InAs ou InGaAs sobre substrato de InP. Em seguida, são apontados os principais defeitos relativos ao processamento das amostras e as possíveis soluções. O capítulo é encerrado com uma breve discussão sobre o que pode ser feito futuramente, tanto a respeito deste trabalho, inspirado nos resultados obtidos, quanto em relação à novas idéias que tenham o uso da técnica de AON como base.

4.1 Varreduras realizadas com o auxílio do AFM

As imagens obtidas com o auxílio do AFM e tratadas com a ajuda da interface tratamento de imagens do *software* Nova 1011 são a base dos resultados experimentais. Elas são apresentadas na mesma ordem de preparação das amostras. A imagem relativa ao substrato de InP é a primeira a ser mostrada, seguida pelas imagens da amostra oxidada, da formação das depressões e da amostra final, com os pontos quânticos semicondutores já crescidos.

4.1.1 O substrato de InP

Como já foi dito anteriormente, após o crescimento da camada tampão (*buffer layer*) sobre o substrato de InP, porções menores eram extraídas desse *wafers* por clivagem, formando as

amostras a serem estudadas. Depois que as amostras eram marcadas com riscos que pudessem facilitar a identificação da região a ser analisada apenas por uma breve inspeção, eram feitas imagens de AFM de $30 \times 30 \mu\text{m}$ da região escolhida para ser estudada, no caso a região central de cada amostra. O objetivo dessas imagens foi a verificação de que a região escolhida não possuía nenhum defeito e que a oxidação poderia ser realizada. A Figura 4.1 mostra o substrato de InP antes da litografia.

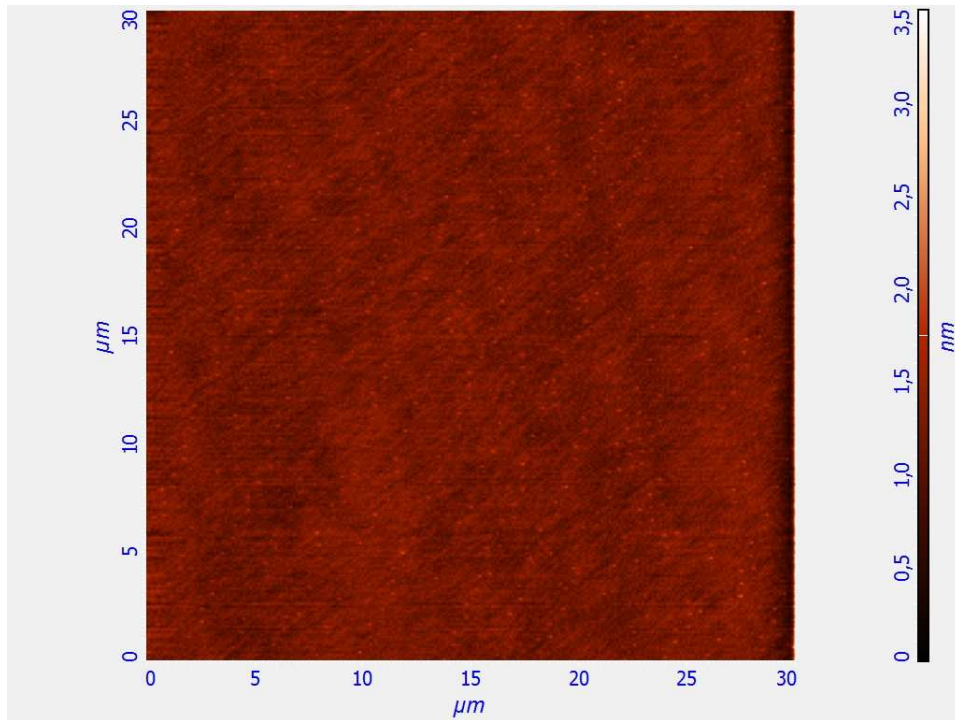


Figura 4.1: Imagem de AFM de uma área de dimensão $30 \times 30 \mu\text{m}$ do substrato de InP antes do início das oxidações. O objetivo dessa imagem era apenas constatar que não haviam defeitos na amostra que impossibilitassem o processo de nanolitografia.

Depois de confirmada a ausência de defeitos na superfície, foi feita uma imagem de $10 \times 10 \mu\text{m}$, com maior resolução, dentro da região de $30 \times 30 \mu\text{m}$ previamente analisada, pois a oxidação ocorria em uma área de mesmo tamanho (seção 3.3.2). Além disso, como se trata de uma imagem com maior resolução, cada um dos planos atômicos do InP na região escolhida pode ser observado com mais nitidez. Isso foi usado para certificar se o AFM estava funcionando corretamente e se a sonda usada estava em boas condições. Quando uma imagem como a mostrada

na Figura 4.2 (à esquerda) era obtida, significava que o AFM estava operando corretamente e que a superfície estava pronta para ser oxidada. Na Figura 4.2 (à direita) é mostrada uma imagem em 3D da superfície do InP.

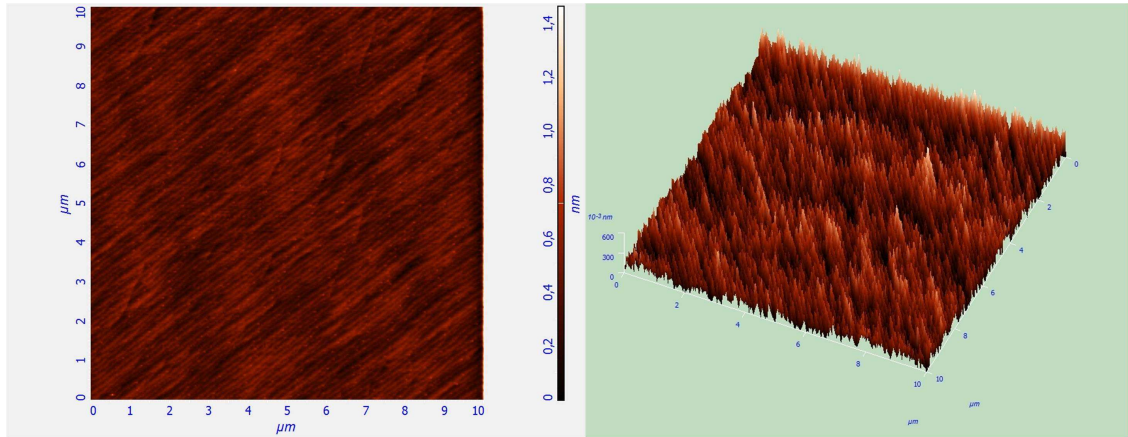


Figura 4.2: Imagem de AFM de uma área de dimensão $10 \times 10 \mu\text{m}$ em duas dimensões (à esquerda) e em três dimensões (à direita). A nitidez observada nos planos atômicos, evidenciada na imagem 3D, era usada como referência para o início do processo de oxidação.

4.1.2 Pontos de óxido formados via AON

Os pontos de óxido foram gravados em cima do substrato de InP com a ajuda do *software* Nova 1011 e sua interface de litografia. A imagem $10 \times 10 \mu\text{m}$ descrita na seção anterior era tomada como base pela interface do *software* para desenhar o padrão a ser gravado, como explicado na última seção do Capítulo 3.

Para cada uma das quatro matrizes gravadas em cada amostra, eram necessárias: uma imagem $10 \times 10 \mu\text{m}$ da região onde ela seria formada, desenhar a matriz na interface de litografia do Nova 1011 e executar o processo de AON e, por último, uma outra imagem de AFM da região, mostrada na Figura 4.3, para verificar que a oxidação e a formação dos padrões foram bem sucedidas. Esses três processos foram feitos em sequência para cada uma das matrizes.

Como discutido anteriormente, era necessária a formação de setas, utilizadas para a localização da região estudada no momento em que fossem feitas novas imagens, depois do crescimento

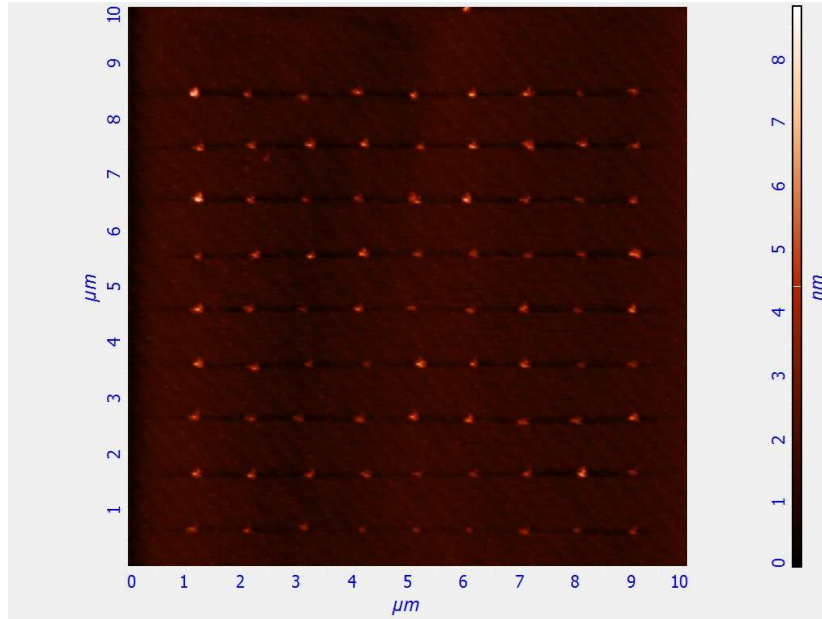


Figura 4.3: Matriz de pontos de óxido sobre o substrato de InP. As regiões mais claras indicam um relevo mais alto e representam, portanto, os pontos de óxido.

dos pontos quânticos semicondutores. Essas setas eram desenhadas depois de completada a oxidação das quatro matrizes de pontos de óxido, nos cantos da região composta por elas (Figura 3.9). A Figura 4.4 mostra uma imagem de AFM da região oxidada de uma das amostras, depois de concluída a gravação dos pontos de óxido e das setas.

Os pontos de óxido formados tinham, em média, (275 ± 10) nm de diâmetro e $(4,0 \pm 0,5)$ nm de altura e foram considerados adequados para a sequência do processo. Esses pontos podem ser vistos com maiores detalhes na Figura 4.5, que mostra uma parte de uma das matrizes do padrão com uma resolução de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$.

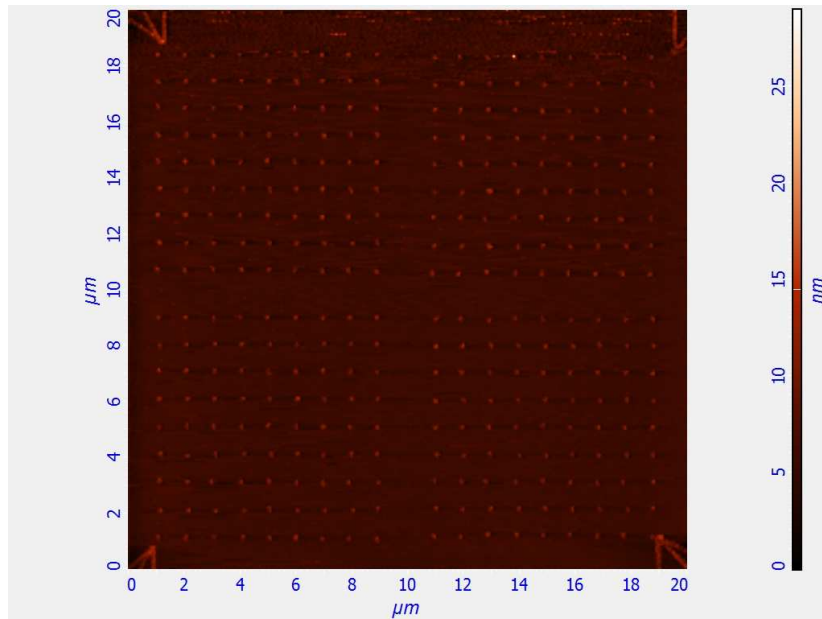


Figura 4.4: Imagem de AFM do padrão formado sobre o substrato de InP depois de concluído o processo de oxidação anódica. Podemos notar nos cantos da região das matrizes as setas oxidadas, também por AON, usadas para encontrar essa mesma região em momentos posteriores do processo.

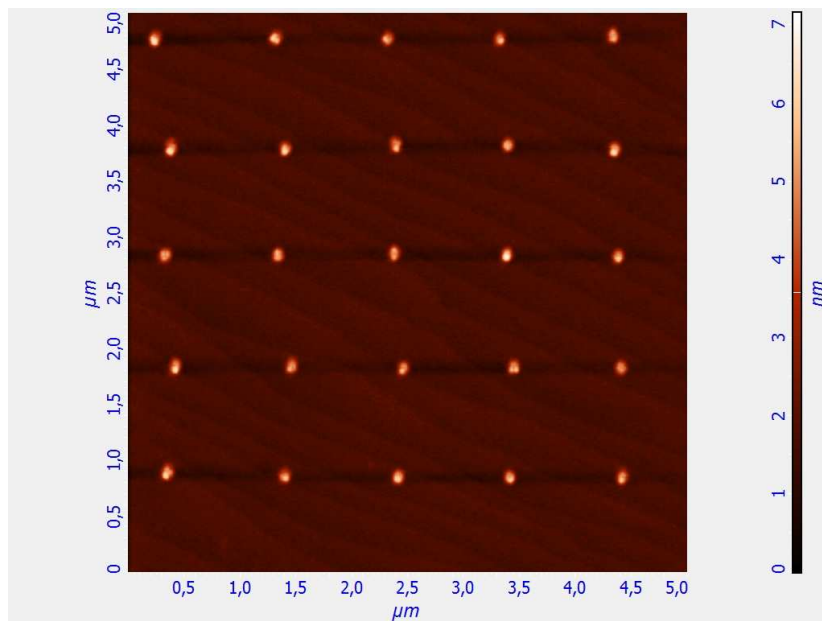


Figura 4.5: *Zoom* dos pontos de óxido. Imagem de AFM de uma área de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ de uma das matrizes oxidadas.

4.1.3 Formação das depressões

Uma vez que as imagens de AFM mostravam pontos de óxido adequados para a sequência do processo, esse óxido era removido por uma solução 2,5 % de H_2SO_4 formando, sobre o substrato de InP, as depressões que seriam utilizadas na nucleação dos pontos quânticos semicondutores.

A obtenção das imagens da região estudada após a remoção do óxido era um pouco mais trabalhosa de ser realizada, pois as depressões têm dimensões nanométricas e são, portanto, invisíveis mesmo ao microscópio óptico. Como a amostra deve deixar a base do AFM para que a remoção do óxido fosse feita, perde-se a posição da ponta em relação à superfície de estudo.

Dessa forma, a ponta era colocada de volta, com a ajuda do microscópio óptico, próxima à região onde foram feitas as oxidações e assim sucessivas imagens de uma região de área $30 \times 30 \mu\text{m}$ (ou maior), de baixa resolução, eram executadas até que fosse observada a área que continha as matrizes. As setas, oxidadas nos cantos das matrizes, desempenhavam papel fundamental nessa localização, pois, mesmo à baixas resoluções, são perfeitamente visíveis nas imagens de AFM.

Caso o óxido tivesse sido removido com sucesso, obtinham-se imagens de AFM como a que é exibida na Figura 4.6. As depressões tinham em média $(4,5 \pm 0,5)$ nm de profundidade e (200 ± 10) de diâmetro e foram consideradas adequadas para a continuidade do processo.

Uma imagem mais detalhada das depressões, com resolução de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$, é mostrada na Figura 4.7.

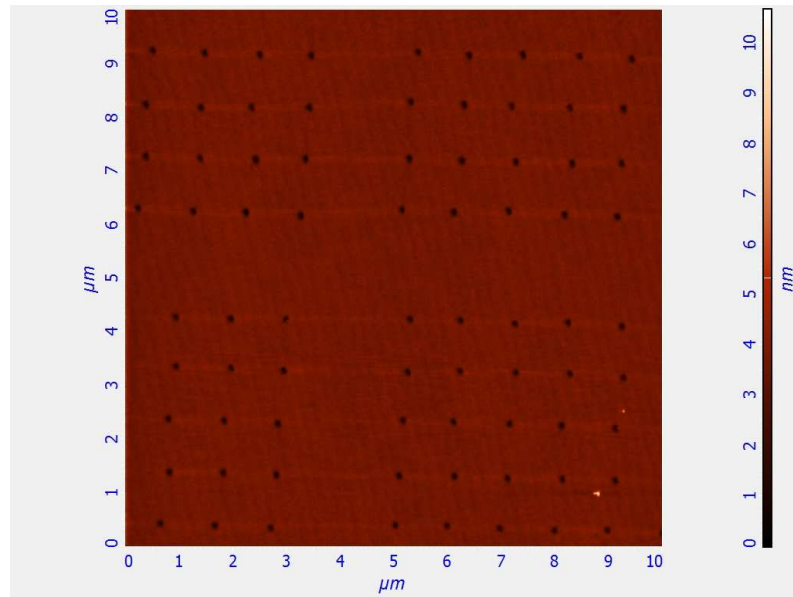


Figura 4.6: Imagens de AFM das depressões, uma vez que o óxido era removido com sucesso. Essa imagem corresponde ao centro do padrão da mesma amostra em que foi gravado o padrão mostrado na Figura 4.4, onde pode-se observar uma parte de cada uma das quatro matrizes de depressões.

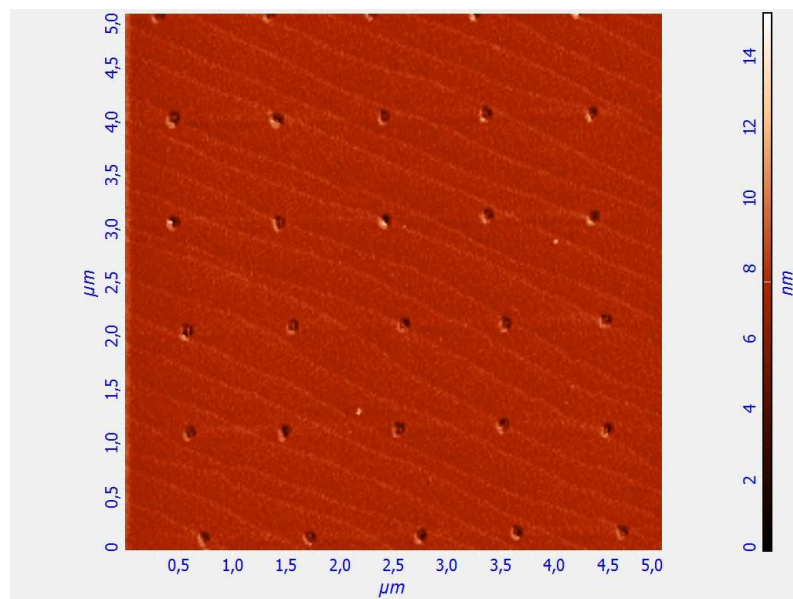


Figura 4.7: Imagem de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ de uma das matrizes mostradas na Figura 4.4 mostrando as depressões, que são pontos mais fundos e, portanto, mais escuros na escala de cores, com maiores detalhes.

4.1.4 Crescimento dos QDs sobre os padrões litografados

Durante este trabalho, sete amostras foram processadas com sucesso ao final da penúltima etapa da fabricação, a remoção do óxido. São apresentados nesta seção os resultados das tentativas de crescimento com localização prévia de pontos quânticos semicondutores de InAs e de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ sobre substrato de InP via AON. As imagens de AFM são seguidas de uma discussão detalhada a respeito da caracterização das amostras após os crescimentos dos QDs e da interpretação dos resultados, indicando se foi obtido sucesso na localização dos QDs.

Crescimento dos Pontos Quânticos de InAs - Resultados e discussão

Em cinco das sete amostras foram feitas tentativas de localização de QDs de InAs sobre os padrões gravados via AON. O único parâmetro variável durante o crescimento dos QDs era o tempo em que o substrato de InP permanecia em contato com a atmosfera de gases arsina e trimetil-índio dentro do reator de MOVPE.

A imagem de AFM da primeira tentativa (Amostra 01), realizada com tempo de crescimento igual a 2,0 s, é exibido na Figura 4.8.

Esse resultado mostrou-se bastante promissor, visto que grande parte das depressões foi, como esperado, preenchida pelo InAs. No entanto, podem ser observados pontos quânticos semicondutores espalhados pela amostra, que cresceram fora do padrão gravado por AON.

De acordo com os resultados dos trabalhos de Fonseca-Filho *et al.* [10] e Song *et al.* [14] o crescimento dos pontos quânticos semicondutores de InAs deveria ocorrer **apenas** dentro das depressões. Por isso foi determinado que esses resultados preliminares não estavam em completo acordo com o esperado e seriam necessárias novas tentativas com diferentes tempos de crescimento. A suposição inicial foi de que 2,0 segundos era um tempo maior do que o necessário o que possibilitaria a formação de QDs em regiões fora dos padrões gravados. Na Figura 4.8(c), os círculos amarelos representam QDs nucleados dentro dos padrões e os círculos azuis representam depressões que não foram nucleadas durante o crescimento dos QDs de InAs.

Foi realizado, então, um segundo crescimento de QDs de InAs sobre o substrato litografado,

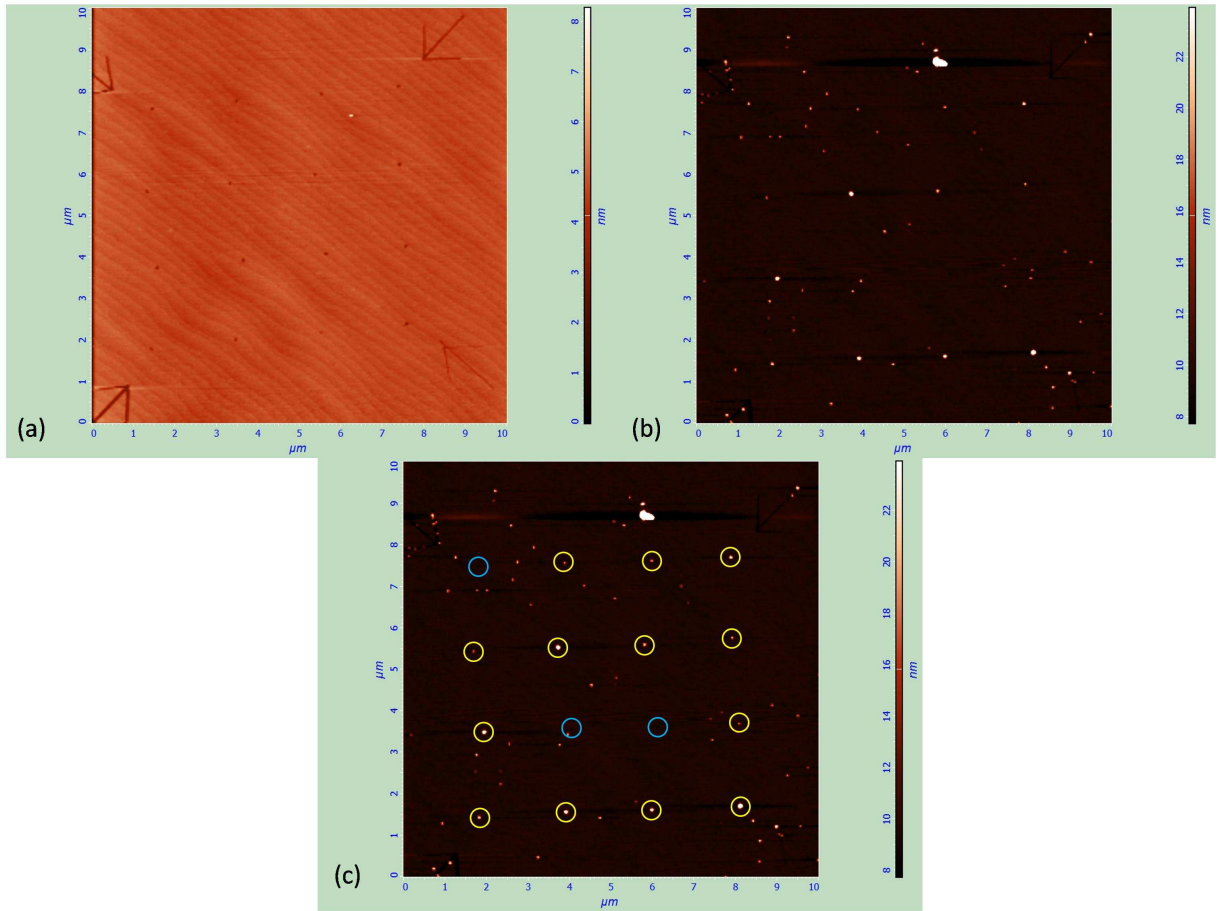


Figura 4.8: Primeira tentativa de obtenção de QDs de InAs localizados sobre substrato de InP. **(a)**: Matriz de depressões antes do crescimento dos QDs. **(b)**: Mesma matriz após o crescimento. **(c)**: Círculos indicando as depressões preenchidas após o crescimento (amarelo) e as depressões que não foram preenchidas (azul). Essa matriz, feita em parceria com o estudante de doutorado Pablo Valentim, também da UFMG, tinha um padrão ligeiramente diferente do padrão gravado nas outras seis (Figura 3.9).

dessa vez com um tempo de crescimento de 1,0 segundo (Amostra 02). As imagens de AFM realizadas sobre a região das matrizes litografadas eram parecidas às imagens mostradas na Figura 4.6 e não indicavam formação de nenhum ponto quântico em nenhum lugar da amostra, ou seja, 1,0 segundo não foi tempo suficiente para que houvesse formação de QDs de InAs sobre o substrato.

Tendo em vista os resultados das amostras 01 e 02, na Amostra 03 foi feito um novo crescimento, com tempo igual a 1,5 s. A Figura 4.9 mostra o resultado desse crescimento.

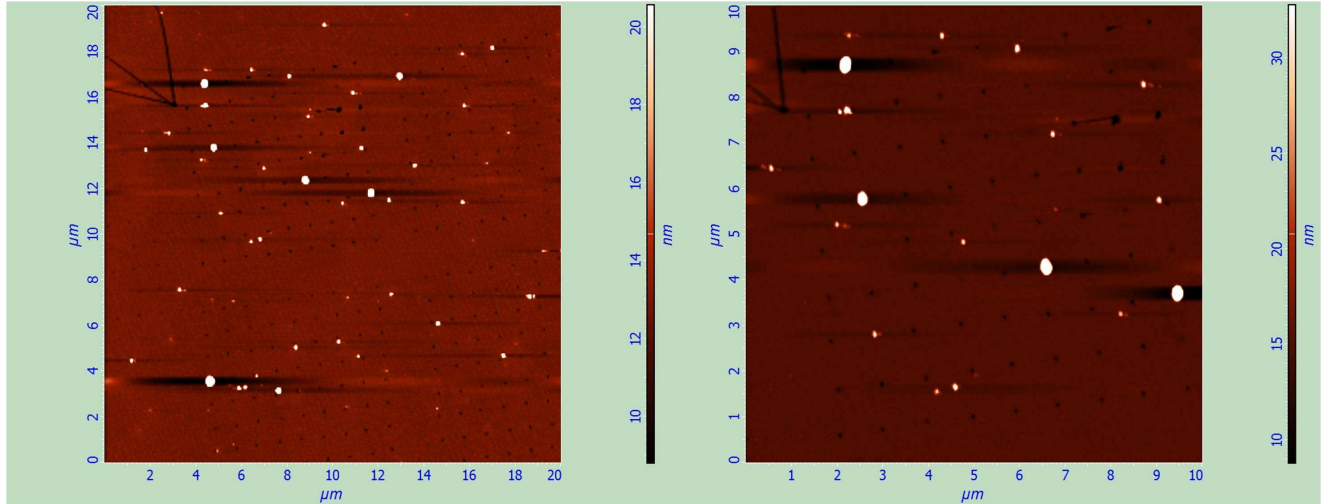


Figura 4.9: Tempo de crescimento igual a 1,5 s. É observada uma densidade de depressões preenchidas muito baixa e, novamente, formam-se pontos fora do padrão litografado. À esquerda mostra-se uma imagem geral da amostra e à direita a região superior esquerda é vista em maior resolução.

Com o tempo de crescimento do InAs igual a 1,5 s, ainda não havia sido alcançado o objetivo principal, a localização dos QDs de InAs nas posições pré-determinadas pela AON. Ocorreu nucleação apenas em algumas poucas depressões. Além disso, parece ter havido nessas depressões uma deposição excessiva de material. Na maioria das depressões a nucleação não ocorreu e, novamente, foram formados pontos quânticos fora das matrizes gravadas por AON.

Esses resultados são contraditórios e não correspondem ao resultado esperado, ou seja, que a nucleação ocorresse exclusivamente dentro das depressões e que todas elas fossem preenchidas. Dessa forma, decidiu-se repetir os crescimentos realizados com 1,5 s e 2,0 s para testar a repetibilidade do experimento e confirmar os resultados obtidos até aqui.

As amostras 04 (tempo de crescimento de InAs $t = 1,5$ s) e 05 ($t = 2,0$ s) apresentaram resultados distintos das amostras 02 e 03, nominalmente equivalentes respectivamente. Isso indica que algum parâmetro do processo ainda não é controlado. A Figura 4.10 mostra como a Amostra 05 está coberta por diversas impurezas (manchas brancas maiores). As amostras podem ter sujado durante o manuseio, no momento em que elas foram colocadas no reator ou durante alguma das etapas de limpeza, que ocorrem imediatamente antes do crescimento.

Os resultados obtidos para os pontos quânticos auto-organizados de InAs não foram satis-

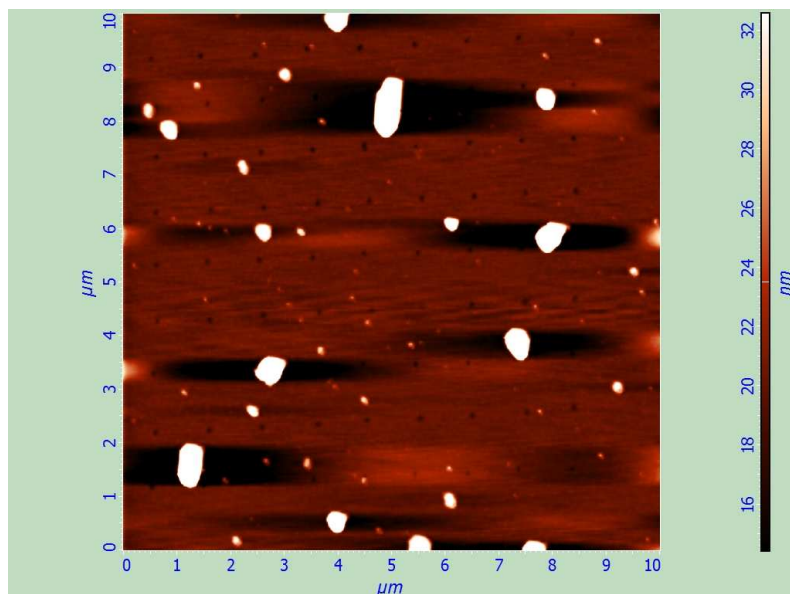


Figura 4.10: Uma das principais dificuldades durante o processo de crescimento de QDs de InAs sobre os padrões litografados por AON. Impurezas podem aderir ao substrato, prejudicando o crescimento, pois elas atraem o InAs depositado, se tornam pontos de nucleação e anulam o efeito do padrão gravado sobre o substrato.

fatórios. Foi observada uma grande dificuldade de fazer com que os QDs crescessem dentro das depressões gravadas por AON sobre o substrato de InP. Além disso a dificuldade na repetibilidade do experimento indica que podem haver falhas relativas ao processamento das amostras. Possíveis falhas foram identificadas e são apresentadas na na seção 4.2.1 juntamente com algumas propostas para solucioná-las.

Crescimento dos Pontos Quânticos de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ - Resultados e Discussão

Apesar de que as amostras em que foram crescidos pontos quânticos semicondutores de InAs demonstrarem que ainda é necessário otimizar o processamento do substrato antes do crescimento dos QDs, os resultados para a Amostra 06, em que foi crescida uma camada de 2,0 nm de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ sobre o padrão gravado por AON, foram bastante satisfatórios.

A Figura 4.11 mostra duas imagens de AFM de uma mesma matriz de depressões da Amostra 06. A primeira, acima, mostra a matriz de depressões antes do crescimento da camada de InGaAs e a segunda, abaixo, ilustra essa mesma região, após o crescimento da camada de

InGaAs.

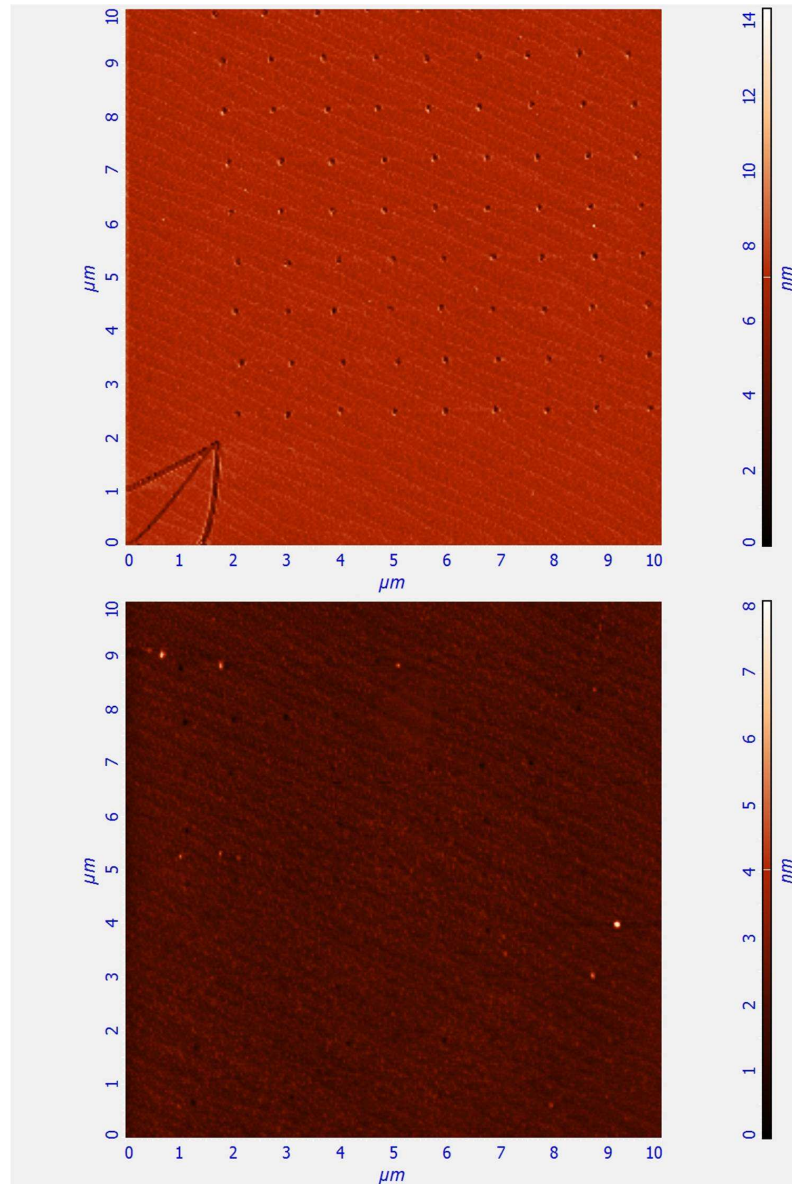


Figura 4.11: **Em cima:** Uma das matrizes de depressões da Amostra 06 logo após a remoção do óxido. **Em baixo:** A mesma matriz de depressões, depois do crescimento da camada de 2,0 nm de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$.

Podemos notar, através da figura, que ocorre o preenchimento total das depressões em alguns pontos da matriz. Em outros o preenchimento é apenas parcial, visto que as depressões que não foram preenchidas tiveram sua profundidade reduzida de 4,0 nm para cerca de 2,0 nm

em média. A Figura 4.12 mostra o perfil de uma linha de depressões da Amostra 06, antes e depois da deposição do InGaAs, evidenciando a redução da profundidade das depressões. Esse resultado, apesar da não-uniformidade do crescimento do $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ observada, se mostra de acordo com o esperado, discutido no capítulo anterior.

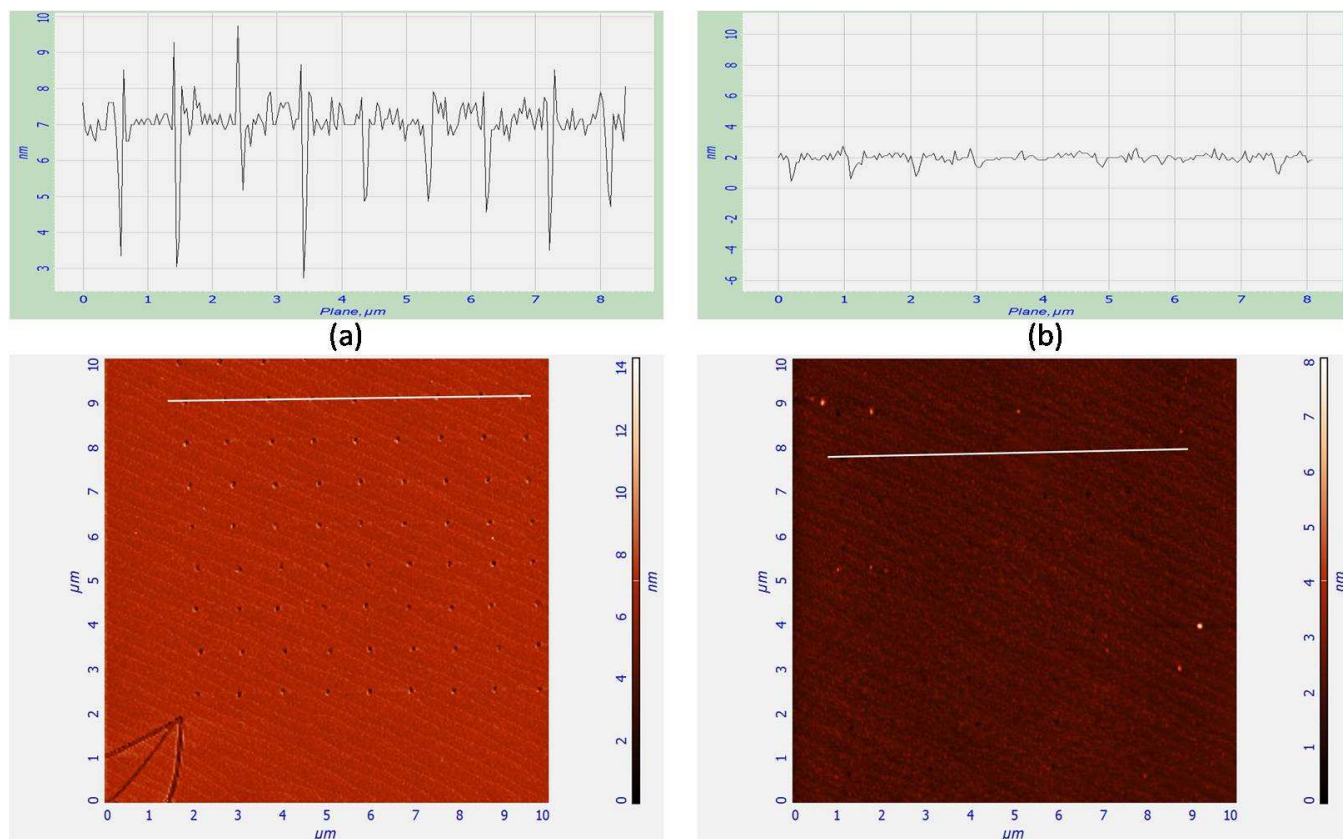


Figura 4.12: **(a)**: Perfil de uma das linhas de depressões de uma das matrizes da amostra 06 **antes** do crescimento do InGaAs. **(b)**: A mesma linha de depressões, **depois** do crescimento da camada de 2,0 nm de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ teve sua profundidade média, das linhas que não foram totalmente preenchidas, reduzida para cerca de 1,3 nm.

O casamento de parâmetro de rede entre InP e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ faz com que as depressões sejam preenchidas sem que ocorra nenhum tipo de tensão na interface. Isso pode ser comprovado ao observarmos na Figura 4.11 o fato de que os planos atômicos permanecem visíveis e contínuos mesmo nas regiões onde o crescimento do InGaAs foi mais acentuado (depressões totalmente preenchidas), evidenciando o perfeito casamento entre os dois compostos.

Podemos observar que o crescimento do InGaAs não foi uniforme sobre toda a amostra, caso contrário deveríamos ter todas as depressões totalmente preenchidas (ou todas as depressões parcialmente preenchidas). Isso pode ser explicado pelo fato de que durante o crescimento da *buffer layer*, a camada de InP se forma com uma certa inclinação em relação à horizontal, o que poderia explicar a diferença na adesão do InGaAs ao substrato em diferentes pontos. Como podemos ver na Figura 4.11 (em baixo) mais depressões são totalmente preenchidas na parte inferior (em relação à parte superior) e do lado esquerdo (em relação ao lado direito). Isso poderia indicar que o canto inferior esquerdo da figura é a parte mais alta do substrato e, portanto, mais favorável à adesão do InGaAs.

Diante desses resultados, a última amostra (Amostra 07) foi crescida seguindo a mesma receita da Amostra 06, dessa vez com a adição da camada 200 nm de InP, para que possam ser feitas medidas de fotoluminescência futuramente, o que poderia comprovar definitivamente a localização de pontos quânticos semicondutores de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ sobre substrato de InP via AON. Resultados de microfotoluminescência sobre diferentes QDs podem determinar, além disso, o grau de relevância da não-uniformidade apresentada no crescimento do InGaAs.

4.2 Restrições no processamento das amostras e as dificuldades na localização dos QDs de InAs

4.2.1 Limpeza

As amostras estudadas no presente trabalho passaram por dois processos diferentes de limpeza. Primeiramente, era necessária a remoção dos pontos de óxido por uma solução de 2,5 % de H_2SO_4 . Algumas amostras foram contaminadas por impurezas durante o processo e conseqüentemente descartadas. Obteve-se relativo sucesso na remoção do óxido depois que passou a ser feita uma rigorosa limpeza de vidraria por uma solução de 10% de ácido nítrico (HNO_3) antes da remoção do óxido em cada amostra. Essa limpeza foi feita em uma sala limpa e de modo minucioso, pois mesmo a limpeza de vidraria pela solução de ácido nítrico

não garantia que a amostra não fosse contaminada por impurezas. Um outro cuidado que foi tomado era minimizar o tempo de contato da amostra com o ar. Como a aplicação da técnica de AON ocorre em contato com o ar, a limpeza era feita imediatamente após o processo de formação dos pontos de óxido no AFM. Amostras que passaram por esse primeiro processo de limpeza alguns dias após a oxidação se mostraram mais susceptíveis à contaminação, o que, provavelmente, está relacionado à camada de óxido natural que se forma sobre o substrato em contato com o ar.

O segundo processo de limpeza era feito imediatamente antes da amostra ser colocada no reator de MOVPE para o crescimento dos pontos quânticos semicondutores. Seu objetivo era remover impurezas orgânicas que pudessem ter aderido ao substrato, pois este estava em contato com o ar. No entanto, apenas os três últimos passos da receita apresentada na seção 3.2.3 são necessários para esse fim. A primeira parte desse segundo processo de limpeza foi realizada para remover uma cola, proveniente da fita de carbono usada para prender a amostra no porta-amostras do AFM, como mostrado na Figura 4.13.

Para simplificar esse segundo processo de limpeza pode ser desenvolvido algum dispositivo que fixe a amostra no porta-amostras e ao mesmo tempo estabeleça contato elétrico com o AFM, evitando o uso da fita de carbono e, por consequência, maiores preocupações relacionadas aos resíduos da cola. A idéia inicial é de que pode ser confeccionado um outro porta-amostras que prenda o substrato na placa de cobre por meio de grampos. Espera-se que a pressão exercida no substrato pelos grampos sobre a placa de cobre seja suficiente para estabelecer um contato elétrico entre o substrato e o AFM.

Uma das prováveis causas da formação de QDs de InAs fora dos padrões gravados poderia ser a presença de nano-impurezas, que poderiam funcionar com pontos de nucleação. Essas impurezas seriam provenientes das várias etapas dos processos de limpeza química à que a amostra é submetida. Dessa forma, uma otimização desses processos poderia facilitar a repetibilidade do experimento e trazer uma resposta definitiva sobre a possibilidade da localização dos QDs de InAs.

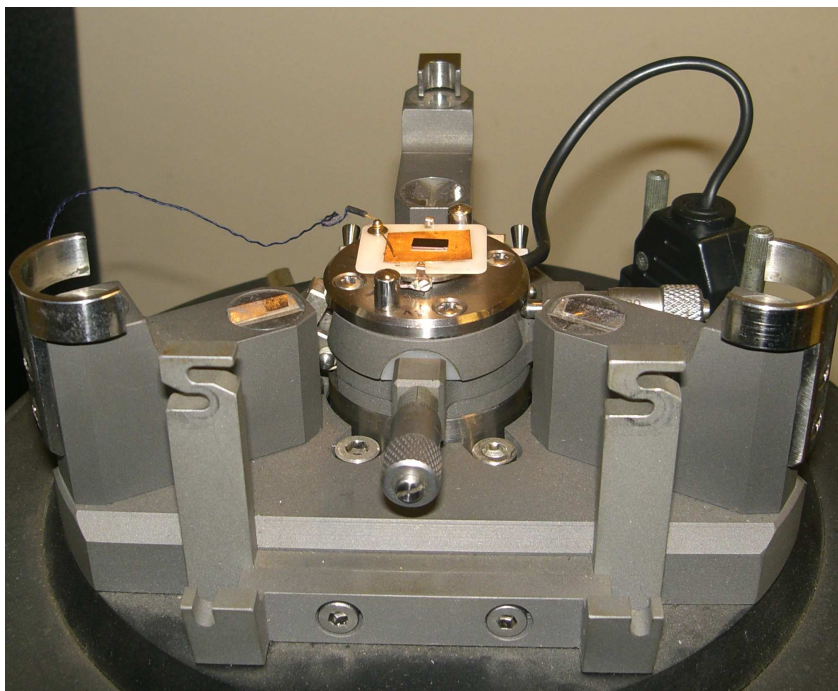


Figura 4.13: Porta-amostras do AFM usado neste trabalho. Podemos ver no centro da figura uma amostra de InP em formato retangular colada em uma placa de cobre, por uma fita de carbono. A placa de cobre, por sua vez, é colada no porta-amostras do AFM (placa branca). A fita de carbono, além de fixar o substrato e impedir que ele se mova durante a formação de uma imagem, promove o contato elétrico entre o substrato e a fonte de tensão do AFM, responsável pela aplicação da diferença de potencial entre sonda e amostra.

4.2.2 Umidade relativa do ar

A umidade relativa do ar não foi controlada durante a gravação dos padrões nas amostras de InP. Esse parâmetro variava de acordo com as condições do ambiente no dia em que eram feitas as oxidações. Os padrões óxidos foram gravados em uma época do ano relativamente seca, onde a umidade relativa do ar atingia valores máximos de 50%.

O Laboratório de Nanoscopia da UFMG possui, agora, uma câmara de controle de umidade, em que pode ser controlada a inserção de vapor de água dentro dessa câmara e, com a ajuda de um higrômetro, controlar a umidade relativa do ar. Isso poderia possibilitar um estudo mais detalhado sobre a morfologia dos pontos de óxido (diâmetro e altura), uma vez que a presença

de um maior número de moléculas de H_2O poderia formar pontos mais largos e mais altos. Além disso poderíamos obter maior uniformidade na gravação dos padrões.

4.2.3 QDs de InAs - Prováveis limitações

Além das dificuldades relacionadas ao processo de limpeza, a nucleação dos QDs de InAs pode ter sido dificultada por questões intrínsecas ao processo de AON, como por exemplo a morfologia das depressões resultantes do processo de nanolitografia. A Figura 4.14 mostra um esboço comparativo do perfil das depressões produzidas pela litografia pela indentação da ponta do AFM no substrato e por AON.

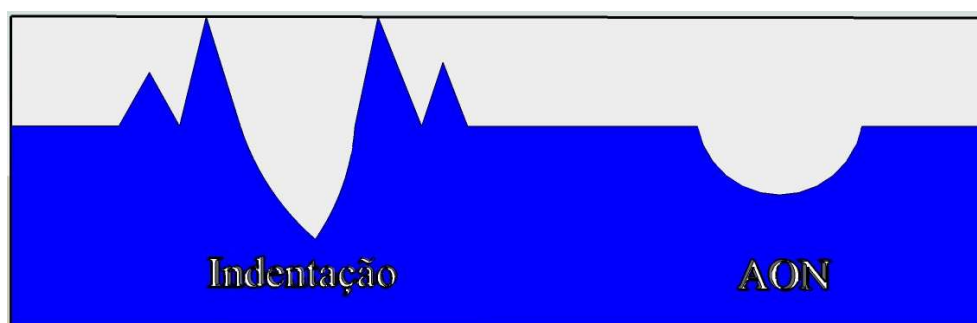


Figura 4.14: Esboço comparativo dos perfis de dois tipos de nanolitografia. À esquerda uma depressão formada pela indentação da ponta de um AFM sobre um substrato de InP [38] e à direita o perfil da depressão formada por AON. Especula-se que a adesão do material depositado ocorre de forma diferente em cada um dos dois casos.

As depressões formadas pela indentação da ponta no substrato se mostraram adequadas para nucleação de QDs de InAs em substrato de InP, como já foi discutido em seções anteriores. Uma possível explicação para esse fato é a intensa rugosidade desse tipo de defeito, incluindo a formação de pontas, que poderiam contribuir para uma maior eficiência desses defeitos como pontos de nucleação de material, favorecendo o preenchimento das depressões e formando os QDs exclusivamente em seu interior.

As depressões formadas por AON, por apresentarem um perfil mais suave em escala atômica, seriam menos eficientes como pontos de nucleação. Dessa maneira, a formação de QDs de InAs

seria aleatória, o que explicaria a formação de pontos quânticos semicondutores fora do padrão gravado por AON.

Caso a repetibilidade dos experimentos que mostraram a ineficiência da localização de QDs de InAs pudesse ser comprovada, seria necessário um estudo detalhado da superfície do InP e de suas propriedades quando submetida à nanolitografia física (indentação) e química (AON) para a constatação dessa suposição à respeito da divergência entre os resultados das duas técnicas.

4.3 Projetos futuros

Futuramente, tendo em vista o fechamento deste trabalho, podem ser alcançadas algumas melhorias na aplicação da técnica de AON, bem como a obtenção de resultados conclusivos sobre a possibilidade de nucleação de pontos quânticos semicondutores de InAs sobre substrato de InP.

Caso a otimização proposta para o segundo processo de limpeza, discutida na seção 4.2.1, e o controle da umidade relativa do ar realmente contribuam para que a repetibilidade do processo seja alcançada, teríamos uma resposta definitiva sobre a possibilidade de nucleação dos QDs de InAs.

Na sequência, podem ser feitos estudos mais aprofundados sobre as propriedades dos diferentes tipos de nanolitografia sobre substrato de InP. Isso poderia indicar se, como evidenciado pelos resultados deste trabalho, a técnica de AON não é apropriada para a nucleação de pontos quânticos semicondutores de InAs sobre esse tipo de superfície.

Atualmente, o processamento das amostras é feito em duas cidades diferentes, Belo Horizonte e Rio de Janeiro. Na UFMG são feitas as imagens de AFM e toda a parte de processamento das amostras. Na PUC-Rio são feitos todos os crescimentos epitaxiais por MOVPE necessários. O ideal seria que todo o processo fosse feito em uma das duas cidades, o que aceleraria o processo e evitaria o transporte das amostras de um lugar ao outro. Assim, um outro projeto já em pauta é a implantação de um microscópio de força atômica na UFRJ, para que todo o processo seja feito no Rio.

Em relação aos QDs de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ crescidos com o casamento de parâmetro de rede

com o InP, o passo seguinte é a realização de medidas de microfotoluminescência, para avaliar a qualidade óptica dos QDs semicondutores localizados no interior da camada de InGaAs, de acordo com os padrões gravados via AON. Essas medidas poderiam, além disso, indicar se seriam necessárias otimizações no crescimento da camada de InGaAs, pois os resultados preliminares mostram uma não uniformidade do preenchimento das depressões, como discutido na seção anterior.

Tendo como base o intenso estudo sobre a aplicação da técnica de AON em substrato de InP necessário para a realização deste trabalho, pode ser estudada a aplicação dessa técnica na fabricação de cristais fotônicos, nanoestruturas de índice de refração periódico (Figura 4.15) que controlam a propagação de ondas eletromagnéticas.

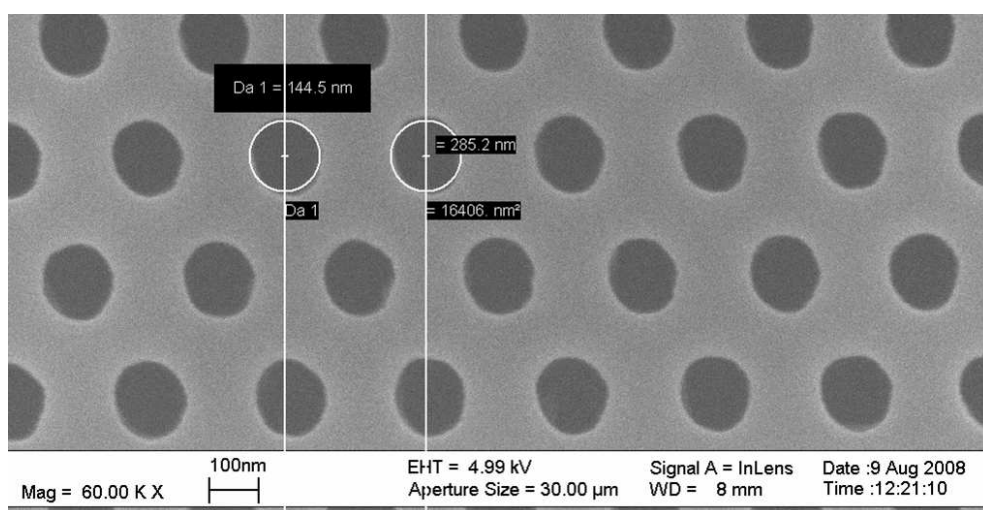


Figura 4.15: Um cristal fotônico bidimensional. Heteroestrutura de dimensões nanométricas com periodicidade no índice de refração (ar-semicondutor, no caso da figura). O comportamento da luz dentro de um cristal fotônico é análogo ao comportamento de um elétron em uma rede cristalina.

A técnica de AON poderia ser usada para a construção de um cristal fotônico tridimensional, em que a periodicidade do índice de refração ocorreria entre o óxido e o semicondutor usado em sua fabricação. Esse cristal fotônico seria constituído de matrizes de pontos de óxido crescidas uma sobre as outras, intercaladas com material semicondutor, como esquematizado na Figura 4.16. Estudos nessa área têm sido feitos com frequência pelo Laboratório de Semicondutores da UFMG, em parceria com a Universidade de Antioquia, Colômbia.

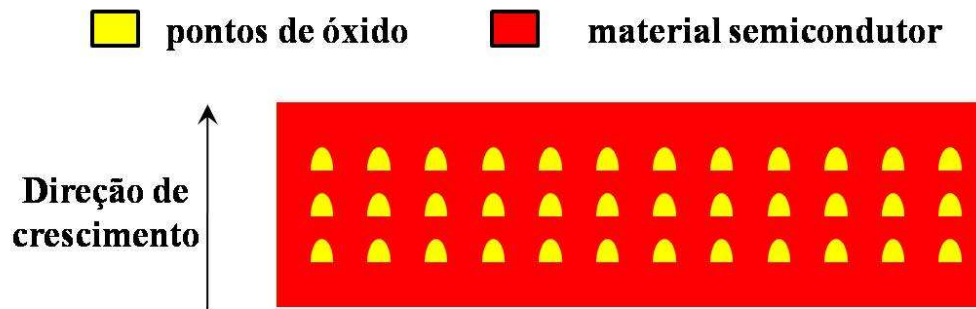


Figura 4.16: Projeto de um cristal fotônico tridimensional construído através do processo de nanolitografia por oxidação anódica (AON).

É importante ressaltar que os pontos de óxido **não** são pontos quânticos. Eles apenas determinam a periodicidade do índice de refração do meio, conceito no qual se baseiam os cristais fotônicos.

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver técnicas para determinar previamente as posições de crescimento de pontos quânticos semicondutores de InAs e de InGaAs sobre substrato de InP. A seguir, são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais apresentados previamente.

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) se mostra adequada à formação de padrões (litografia) em semicondutores. Através da aplicação de uma diferença de potencial entre a sonda do AFM e a superfície semicondutora estudada é possível executar a técnica de nanolitografia por oxidação anódica (AON). Essa técnica foi aplicada com sucesso em amostras semicondutoras de InP. Esse fato foi comprovado através de imagens de AFM que mostram a formação de padrões óxidos em posições previamente escolhidas. Imagens realizadas após a remoção por solução ácida dos pontos de óxidos formados via AON mostram a formação de depressões (com média de 4,5 nm de profundidade e 200 nm de diâmetro) nas regiões onde haviam sido formados os pontos de óxido, completando o processo de litografia. A técnica de AON é classificada como uma *Litografia por Eliminação*, pois parte do substrato é consumida durante o processo.

Durante a remoção dos pontos de óxido, gravados no substrato de InP via AON, por meio de uma solução 2,5 % de H_2SO_4 , algumas amostras foram contaminadas por impurezas e posteriormente descartadas. Isso indica que essa limpeza deve ser feita de modo extremamente minucioso, pois mesmo a rigorosa limpeza da vidraria utilizada, feita antes da limpeza de cada uma das amostras, não garante que a superfície do InP fique livre de impurezas após a remoção do óxido. Quando partículas estranhas aderem ao substrato, a localização de QDs dentro das

depressões fica comprometida, pois essas partículas podem funcionar como atratores para o material depositado e, portanto, como pontos de nucleação.

Durante um crescimento epitaxial por MOVPE é crucial que não haja nenhum tipo de partículas estranhas na superfície, ou mesmo no fundo do substrato, como por exemplo resíduos da cola da fita de carbono utilizada para fixar as amostras no AFM e estabelecer contato elétrico. Como o substrato é aquecido durante o crescimento epitaxial, qualquer impureza que estiver presente dentro do reator poderá se misturar aos gases usados para formar o composto que estiver sendo crescido, o que pode contaminar o composto formado e inutilizar o crescimento. Dessa forma, é necessária uma segunda limpeza na amostra estudada, realizada imediatamente antes de sua inserção no reator de MOVPE.

No crescimento de pontos quânticos semicondutores de InAs foram encontradas dificuldades de repetibilidade do experimento, que podem, eventualmente, ser solucionadas pela otimização dos processos de limpeza citados nos dois parágrafos anteriores. Em um primeiro momento foi observada nas imagens de AFM a nucleação dos QDs de InAs dentro das depressões formadas via AON, mas não foi possível evitar a formação de QDs fora dos padrões gravados. Reduzindo-se o tempo de crescimento, poucas depressões foram preenchidas e novamente ocorreu a formação de QDs fora dos padrões gravados. A falta de repetibilidade do experimento impede uma conclusão definitiva sobre a tentativa de nuclear os QDs de InAs dentro das depressões.

O padrão de depressões formados via AON tem um perfil muito suave, que pode ser ineficiente na atração do material a ser depositado dentro das depressões. Isso contrasta com os trabalhos utilizados como base de comparação, em que as depressões foram originadas pela modificação física da superfície do InP através da nano-indentação da sonda do AFM no substrato. O perfil desse tipo de depressão tem alta rugosidade, o que pode ser efetivo na atração de material.

Já os pontos quânticos de InGaAs, crescidos com casamento de parâmetro de rede sobre o InP, apresentaram resultados satisfatórios. Foi possível observar nas imagens de AFM o perfeito casamento de parâmetro de rede cristalino entre o InP e o $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, o que faz que o crescimento do InGaAs por sobre o InP ocorra sem tensão na interface. A confirmação

do preenchimento das depressões, total em alguns casos, parcial em outros, leva a crer que foi obtido sucesso na formação desse tipo de QD localizado, dependendo apenas da confirmação desse resultado através de medidas de fotoluminescência.

Projetos futuros usando a técnica de AON já estão em pauta. O passo seguinte é realizar as medidas de microfotoluminescência na Amostra 07, crescida com uma camada de 2 nm de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ e coberta com mais 200 nm de InP, para avaliar a qualidade ótica dos pontos quânticos assim formados. Serão fabricadas mais amostras semelhantes à Amostra 07, onde serão feitas tentativas de variar os tamanhos dos QDs de InGaAs resultantes e, usando o AFM e as medidas de microfotoluminescência, realizar um estudo da reprodutibilidade/uniformidade dos QDs formados dessa maneira, característica importante para futuras aplicações em cristais fotônicos.

No âmbito dos cristais fotônicos, uma vez dominada a técnica de pré-localização dos pontos quânticos semicondutores, serão fabricados cristais fotônicos bidimensionais, com emissores de fótons (pontos quânticos) idealmente localizados nos pontos máximos dos modos fotônicos de interesse, conceito que já foi brevemente abordado na seção 2.5.3. Além disso, pretende-se usar a técnica de AON para a fabricação de cristais fotônicos tridimensionais, fabricando matrizes de pontos de óxido inseridas no semicondutor.

Outro importante projeto futuro é desenvolver um processo mais cuidadoso de limpeza em todas as etapas, principalmente envolvendo os pontos quânticos de InAs crescidos sobre substrato de InP. Serão desenvolvidas maneiras de simplificar o processo de limpeza, como por exemplo, encontrar uma maneira diferente de prender o substrato na base do AFM, evitando a contaminação da amostra pela cola da fita de carbono, usada durante o curso do trabalho para esse fim. É sabido que os processos de limpeza à que cada amostra deve ser submetida representam uma grande dificuldade no processamento das amostras caso não sejam executados de maneira precisa e cautelosa. Mesmo Song et al., que obtiveram sucesso na localização de pontos quânticos dessa natureza reportaram dificuldades no processo de limpeza [14].

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Bimberg, M. Grundman, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley & Sons (1999).
- [2] Y. Toda, S. Shinomori, K. Suzuki, Y. Arakawa, *Near-field magneto-optical spectroscopy of single self-assembled InAs quantum dots*, Applied Physics Letters, **73**(4), 518 (1998).
- [3] I.N. Stranski, L. Krastanov, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Abteilung IIb*, **146**, 797 (1937).
- [4] M. S. Skolnick, D. J. Mowbray, *Self-assembled semiconductor quantum dots: Fundamental Physics and Device Applications*, Annual Review of Materials Research, **34**, 181-218 (2004).
- [5] H. Lee, J. A. Johnson, J. S. Speck e P. M. Petroff, *Controlled ordering and positioning of InAs self-assembled quantum dots* Journal of Vacuum Science and Technology B, **18**(4), 2193-2196 (2000).
- [6] R. Songmuang, S. Kiravittaya, O. G. Schmidt, *Formation of lateral quantum dot molecules around self-assembled nanoholes* Applied Physics Letters, **82**, 2892 (2003).
- [7] T. Ishikawa, T. Nishimura, S. Kohmoto, K. Asakawa, *Site-controlled InAs single quantum-dot structures on GaAs surfaces patterned by in situ electron-beam lithography* Applied Physics Letters, **76**, 167 (2000).
- [8] A. Michon, I. Sagnes, G. Patriarche, G. Beaudoin, M. N. Mérat-Combres e G. Saint-Girons, *Effect of cap-layer growth rate on morphology and luminescence of InAs/InP(001) quantum dots grown by metal-organic vapor phase epitaxy* Journal of Applied Physics, **100**, 033508 (2006).

- [9] J. M. Benoit, L. Le Gratiet, G. Beaudoin, A. Michon, G. Saint-Girons, R. Kuszelewicz, I. Sagnes, *Nanoepitaxy of InAs/InP quantum dots by metalorganic vapor phase epitaxy for 1.55 μm emitters* Applied Physics Letters, **84**, 041113 (2006).
- [10] H. D. Fonseca-Filho, R. Prioli, M. P. Pires, A. S. Lopes, P. L. Souza, F. A. Ponce, *Atomic force nanolithography of InP for site control growth of InAs nanostructures*, Applied Physics Letters **90**, 013117 (2007).
- [11] H. Z. Song, Y. Nakata, Y. Okada, T. Miyazawa, T. Ohshima, M. Takatsu, M. Kawabe, N. Yokoyama, *Growth process of quantum dots precisely controlled by an AFM-assisted technique*, Physica E **21**, 625 (2004).
- [12] A. Hirai, K. M. Itoh, *Site selective growth of Ge quantumdots on AFM-patterned Si substrates*, Physica E **23**, 248 (2004).
- [13] E. Tranvouez, M. Gendry, P. Regery, G. Bremond *InP patterning using contact mode and non-contact AFM lithography for quantum dot localization*, Superlattices and Microstructures **36**, 325 (2004).
- [14] H. Z. Song, T. Usuki, T. Ohshima, Y. Sakuma, M. Kawabe, Y. Okada, K. Takemoto, T. Miyazawa, S. Hirose, Y. Nakata, M. Takatsu, N. Yokoyama, *Site-controlled quantum dots fabricated using an atomic-force microscope assisted technique*, Nanoscale Research Letters, **1**, 160 (2006).
- [15] R. J. Warburton, *Self-assembled semiconductor quantum dots*, Contemporary Physics **43(5)**, 351-364 (2002).
- [16] Nobel Prize Website: <http://www.nobel.se>
- [17] C. Kittel, *Física do Estado Sólido* 8va Ed., LTC (2006).
- [18] A. G. da Silva, *Propriedades Ópticas e Elétricas de Pontos Qânticos Semicondutores de InAs*, Tese de Doutorado apresentada à UFMG (2008).

- [19] C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures - Fundamental and Applications*, Academic Press (1991).
- [20] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*, Proceedings of the Royal Society, **198**, 205 (1949).
- [21] K. Barnham, D. Vvednisky, *Low-Dimensional semiconductor structures: Fundamentals and device applications*, Cambridge University Press (2001).
- [22] S. Franchi, G. Trevisi, L. Seravalli, P. Frigeri, *Quantum dot nanostructures and molecular beam epitaxy*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **47**, 166 (2003).
- [23] L. Jacak, *Semiconductor quantum dots: towards a new generation of semiconductor devices*, European Journal of Physics, **21**, 487 (2000).
- [24] C. Cornet, A. Schliwa, J. Even, F. Doré, C. Celebi, A. Létoublon, E. Macé, C. Paranthoën, A. Simon, P. M. Koenraad, N. Bertru, D. Bimberg, S. Loualiche, *Electronic and optical properties of InAs/InP quantum dots on InP(100) and InP(311)B substrates: Theory and experiment*, Physical Review B, **74**, 035312 (2006).
- [25] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, 2nd Edition, Prentice Hall (2005).
- [26] Y. Arakawa, H. Sakaki, *Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current*, Applied Physics Letters, **40**, 939 (1982).
- [27] N. Kirstaedter, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V.M. Ustinov, S.S. Ruvimov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, U. Richter, P. Werner, U. Gösele, and J. Heydenreich, *Low threshold, large T_0 injection laser emission from (InGa)As quantum dots*, Electronic Letters, **30**, 1416 (1994).
- [28] L. Esaki, H. Sakaki, *New photoconductor*, IBM Technical Disclosure Bulletin, **20**, 2456 (1977).

- [29] H. C. Liu, *Quantum Dot Infrared Photodetector*, Opto-electronics Review, **11(1)**, 1-5 (2003).
- [30] E. Towe, D. Pan, *Semiconductor Quantum-Dot Nanostructures: Their Application in a New Class of Infrared Photodetectors*, Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **6**, 3 (2000).
- [31] S. Krishna, S. Raghavan, G. von Winkel, P. Rotella, A. Stintz, C. P. Morath, D. Le, S. W. Kennerly, *Two color InAs/InGaAs dots-in-a-well detector with background-limited performance at 91 K*, Applied Physics Letters, **82**, 2574 (2003).
- [32] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, A. Imamogulu, *A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device*, Science, **290**, 2282 (2000).
- [33] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, Y. Yamamoto, *Triggered Single Photons from a Quantum Dot*, Physics Review Letters, **86**, 1502 (2000).
- [34] K. J. Vahala, *Optical Microcavities*, Nature, **424**, 839 (2003).
- [35] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, V. Thierry-Mieg, *Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity*, Physical Review Letters, **81**, 5 (1998).
- [36] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [37] E. Silva-Pinto, *Nanolitografia por Microscopia de Varredura por Sonda*, Dissertação de Mestrado apresentada à UFMG (2005).
- [38] H. D. Fonseca-Filho, *Fabricação de Nanoestruturas Semicondutoras em Defeitos Produzidos por Microscopia de Força Atômica*, Tese de Doutorado apresentada à PUC-Rio (2008).
- [39] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela e M. S. Andrade, *Microscopia de varredura por sonda, uma introdução*, Cerâmica, **44**,290 (1998)

- [40] NT-MDT Website: http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden/non/products/NSG10_50.html
- [41] NT-MDT Website: http://www.ntmdt-tips.com/catalog/diamond_cond/products/DCP20_15.html
- [42] A. A. Tseng, A. Notargiacomo e T. P. Chen, *Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: a review*, The Journal of Vacuum Science and Technology B, **23(3)**, 877 (2005).
- [43] E. Silva-Pinto, A. P. M. Barboza and B. R. A. Neves, *Anodic Oxidation Nanolithography on Semiconductors and Metallic Films: Possibilities and Limitations*, Microscopy e Microanalysis **11**, 26-30 (2005).
- [44] R. Nemetudi, N. J. Curson, N. J. Appleyard, D. A. Ritchie e G. A. C. Jones, *Modification of a shallow 2DEG by AFM lithography*, Microelectronic Engineering, **57-58**, 967 (2001).
- [45] S. Krmer, R. R. Fuieler e C. B. Gorman, *Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers*, Chemical Reviews, **103(11)**, 4367-4418 (2003).
- [46] Y. Okada, Y. Iuchi, M. Kawabe e J. S. Harris Jr., *Basic properties of GaAs oxide generated by scanning probe microscope tip-induced nano-oxidation process*, Journal of Applied Physics, **88**, 1136 (2000).
- [47] P.M. Campbell, E.S. Snow e P.J. McMarr, *Nanofabrication with proximal probes*, Surface Science, **361/362**, 870-873 (1996).
- [48] Website: aixtron.de
- [49] R. D. Dupuis, *III-V Semiconductor Heterojunction Device Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, IEE Journal on Selected Topics in Quantum Eletronics, **6(6)**, 1040-1050 (2000).
- [50] J. J. Coleman, *Metalorganic Chemical Vapor Deposition for Optoeletronic Devices*, Proceedings of the IEE, **85(11)**, 1715-1729 (1997).

- [51] M. R. Leys, *Fundamental growth kinetics in MOMBE/CBE, MBE and MOVPE*, Journal of Crystal Growth **209**, 255-231 (2000).
- [52] G. B. Stringfellow, Fundamental aspects of organometallic vapor phase epitaxy ,Materials Science & Engineering **B87**, 97-116 (2001).