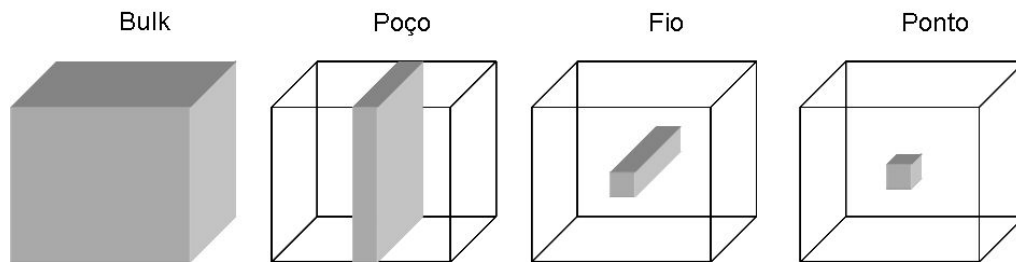


# 1 Introdução

A progressiva tendência de miniaturização de componentes eletrônicos semicondutores, que têm ocorrido nas últimas décadas, tem levado os cientistas a estudar objetos com dimensões nanométricas. Ao se diminuir o tamanho ou as dimensões de um material a tamanhos muito pequenos, suas propriedades permanecem as mesmas até que se chegue a dimensões da ordem dos 100 nm. Se uma das três dimensões é reduzida a nanoescala, é obtida uma estrutura conhecida como poço quântico. No caso de duas dimensões temos um fio quântico e no caso mais extremo, onde há a redução das três dimensões, temos um ponto quântico (*quantum dots*, QDs). Uma progressão esquemática é apresentada na figura 1.



**Figura 1 – Descrição esquemática da redução de dimensões de materiais: volume (3D), poço quântico (2D), um nanofio (1D) e um ponto quântico (0D).**

Dessa forma, a física de semicondutores apresenta-se como uma das áreas mais ativas e estimulantes da Física da Matéria Condensada. Em particular, podemos citar o estudo de sistemas de pontos quânticos que apresentam dimensões nanométricas, permitindo estudar e observar fenômenos físicos. Estes podem estar associados à emissão e absorção de luz em certas faixas de comprimento de onda ou o confinamento de portadores de carga em pontos quânticos. Tecnicamente falando, os pontos quânticos são sistemas bastante atraentes na área de telecomunicações e na fabricação de lasers.

Como QDs são objetos nanométricos que são criados na superfície de outros materiais, as propriedades destas superfícies têm se tornado cada vez

mais importante. Com o objetivo de caracterizá-las em escalas nanométricas, uma grande quantidade de técnicas de análise de superfícies tem sido desenvolvida. Em particular, técnicas de microscopia como, por exemplo, microscopia por tunelamento, de força atômica e microscopia eletrônica, como também técnicas de espectroscopia como a de fotoelétrons entre outras, tem um papel importantíssimo no entendimento das superfícies.

Materiais semicondutores, como compostos do grupo II-VI e do grupo III-V da tabela periódica, têm sido usados atualmente na fabricação de dispositivos opticamente ativos como diodos emissores de luz (em inglês LEDs) e diodos lasers no espectro do infravermelho<sup>1</sup>. Estes são usados em unidades leitoras e gravadoras de CD e DVD, além de serem a base para indústria de telecomunicações.

Para essas aplicações, arranjos aleatórios de pontos quânticos com tamanhos uniformes são em geral adequados<sup>2, 3</sup>. Nesse tipo de estrutura, os elétrons são aprisionados devido ao confinamento quântico, levando a um conjunto discreto de estados eletrônicos. Dispositivos baseados no sistema InAs/GaAs crescidos epitaxialmente tem sido bastante estudados<sup>4, 5</sup>. E recentemente, emissões no comprimento de onda de 1,55  $\mu\text{m}$ , utilizadas em telecomunicações, foram demonstradas no sistema InAs/InP<sup>6, 7</sup>.

Uma das formas de se obter pontos quânticos auto-organizados (*self-assembled quantum dots*, QDs) é através de um processo pelo qual eles se auto-constroem. Um simples crescimento epitaxial de um material que seja diferente do substrato como, por exemplo, InAs/GaAs ou Ge/Si, gera uma tensão na interface entre os dois materiais. Essa tensão da origem a uma força que age no sentido de casar localmente os diferentes parâmetros de rede. Isto leva a formação de pontos quânticos de InAs ou de Ge, respectivamente. Do ponto de vista da energia total do sistema, a formação destas ilhas pode ser associada à busca pela situação de equilíbrio, com a minimização da energia total entre o substrato e o material que é crescido epitaxialmente. Dessa maneira, pontos quânticos auto-organizados resultam das forças originadas pela tentativa de crescimento epitaxial de materiais com parâmetros de rede diferentes.

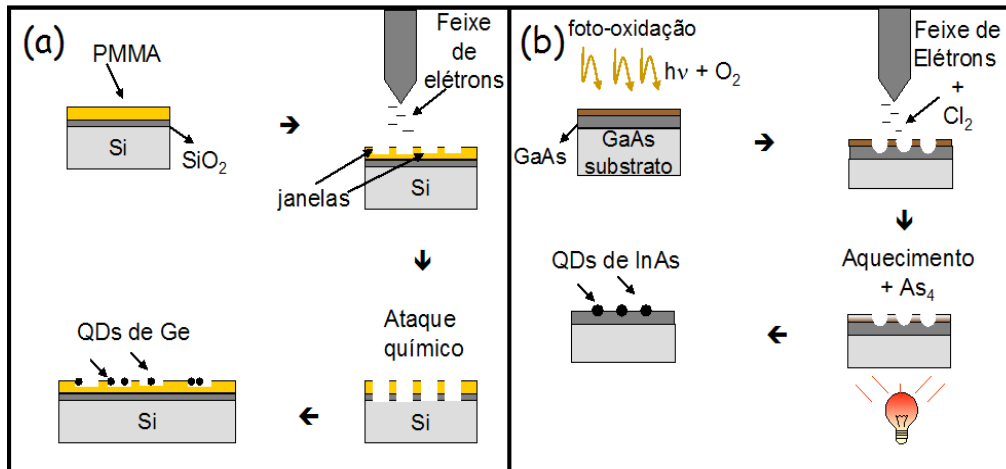
O crescimento auto-organizado de InAs na superfície do InP pode levar a formação ou de pontos ou de fios quânticos usando diferentes técnicas de crescimento epitaxial<sup>8</sup>. Por exemplo, a epitaxia de metais orgânicos em fase de vapor (MOVPE) leva exclusivamente a formação de QDs, enquanto a epitaxia de feixes químicos (CBE) resulta geralmente em QDs, mas um crescimento misto de pontos e fios quânticos também é aparentemente possível<sup>8</sup>. Além disso, foi

mostrado que neste sistema os QDs auto-organizados também podem ser gerados exclusivamente pela reação de troca entre os átomos de fósforo e arsênio<sup>9</sup>. Para aplicações em óptica, ilhas de tamanho uniforme arranjadas aleatoriamente na superfície são, em geral, adequadas. Entretanto, para aplicações em eletrônica, os QDs devem estar posicionados em locais pré determinados.

Um modo alternativo de crescimento diz respeito ao uso de um padrão litografado para posicionar ilhas, ou mesmo fios semicondutores, em ao menos uma direção de tal forma que o seu tamanho também seja controlado. A combinação de processos de nanolitografia, envolvendo técnicas de crescimento epitaxial de materiais semicondutores e técnicas de microscopia, pode ser usada para obter nanoestruturas localizadas em pontos estratégicos de uma superfície semicondutora. Assim, muitos grupos de pesquisa têm se dedicado a fabricação controlada de QDs usando técnicas de recrescimento e de criação de padrões em uma superfície, baseada ou em um desgaste químico<sup>10</sup> ou na escrita através de feixe de elétrons ou de íons<sup>11, 12, 13</sup>.

Em alguns destes casos, um processo de fotolitografia através de uma camada de sacrifício (*resist*) pode ser usado<sup>7</sup> possibilitando a fabricação de nanoestruturas com alta resolução *in situ* em posições controladas na superfície da amostra. Dependendo de como o processo de litografia é feito, o crescimento pode ser realizado através de uma simples etapa de deposição de materiais, governado por outros fatores. Além disso, a necessidade de átomos ficarem em uma posição em que minimiza suas energias na superfície, um dos quais é objeto de estudo desta tese.

Um dos primeiros trabalhos que surgiram envolvendo a combinação de nanolitografia e crescimento epitaxial, diz respeito ao crescimento de QDs de germânio sobre substratos de silício<sup>14</sup>, como mostra a figura 2(a). Uma camada de  $SiO_2$  de 50 nm de espessura recobre o substrato de silício e em seguida, esta é coberta com *PMMA*. Através da litografia por feixes de elétrons, pequenas janelas são desenhadas na superfície do polímero e o padrão é transferido para o filme de  $SiO_2$  por meio de uma corrosão química. Foi encontrado que a quantidade e o diâmetro dos QDs depende fortemente do tamanho das janelas. De forma semelhante, Benoit e colaboradores<sup>7</sup> nuclearam pontos quânticos de InAs em substratos de InP, substituindo a camada de  $SiO_2$  por uma camada de *SiN*.



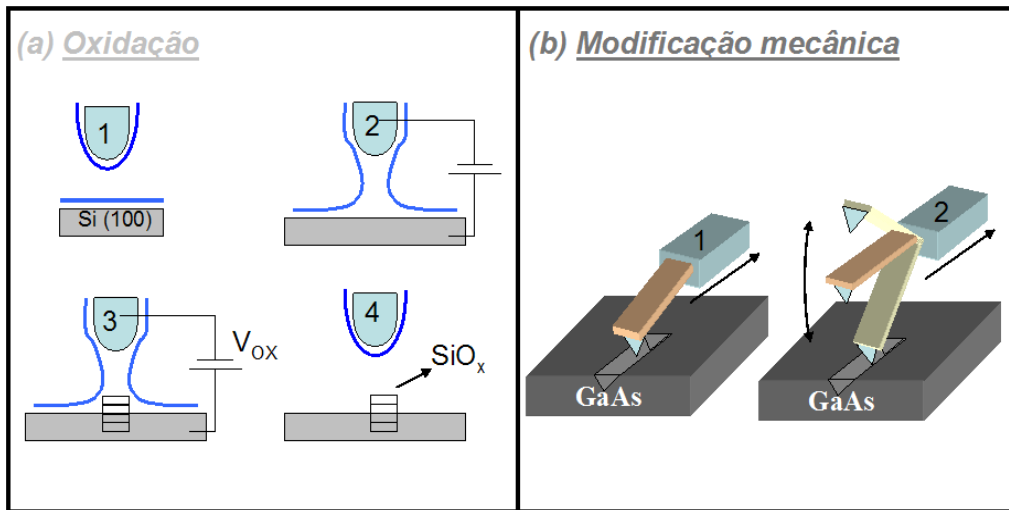
**Figura 2 –Nucleação de pontos quânticos através da técnica de litografia com feixe de elétrons.**

Ainda usando a litografia por feixe de elétrons, Ishikawa e colaboradores<sup>15</sup>, em 1998, controlaram a nucleação de QDs de InAs em GaAs usando a técnica de epitaxia de feixe molecular (MBE), como mostrado na figura 2(b). Após o crescimento de uma camada de 500 nm de GaAs sobre o substrato, uma fina camada de óxido foi formada por foto-oxidação. Este óxido foi usado como *resist* para transferência do padrão com feixe de elétrons, seguido de *etching* com  $Cl_2$  gasoso. O óxido é retirado através do aquecimento da câmara até  $570^{\circ}C$  em ambiente de  $As_4$  e então, são depositados os QDs de InAs. Estes pontos nuclearam preferencialmente ao redor dos buracos devido à presença de uma alta densidade de degraus atômicos.

Embora seja possível criar pontos quânticos nos padrões fabricados nestas superfícies, essa técnica é cara e complexa, além de requerer muitas etapas. Porém, o uso da microscopia de ponta de prova (tradução do inglês de **Scanning probe microscope, SPM**), tem sido aplicada em diversos materiais abrindo um novo caminho para fabricar dispositivos opto-eletrônicos baseados em nanoestruturas<sup>16</sup>.

Um dos integrantes da família SPM é o microscópio de força atômica (AFM) que surgiu em 1986<sup>17</sup>. Seu princípio de funcionamento é regido através da medida da força de contato entre uma ponta muito pequena, localizada na extremidade de uma haste chamada de *cantilever*, e a superfície da amostra. As vantagens do AFM vêm do fato que é possível fazer imagens de quase qualquer superfície independente de ser condutora ou não, podendo trabalhar em diversos ambientes, tais como líquidos. Uma de suas desvantagens é o fato de não se poder varrer grandes áreas.

Uma forma de transferir um padrão para uma superfície usando um SPM é pela anodização e oxidação local, que foi sugerido originalmente por Dagata e colaboradores em 1990<sup>18</sup>. Neste caso, é induzido o crescimento de uma camada de óxido através da aplicação de uma corrente elétrica entre a ponta e a superfície, conforme ilustra a figura 3(a). Isto é possível graças ao menisco de água sempre presente em condições ambiente que funciona como um eletrólito<sup>19</sup>. O AFM tem sido usado para oxidar localmente a superfície de substratos de GaAs<sup>20</sup> e de silício<sup>21</sup> ordenando assim a nucleação de nanoestruturas de InGaAs e Ge, respectivamente. Ele também tem sido usado para oxidar o InP com o objetivo de crescer de pontos quânticos de InAs<sup>22</sup>. Entretanto, este último ainda não foi obtido.



**Figura 3 – Preparação da superfície através da litografia usando um AFM. Em (a), a oxidação de uma superfície de silício é representada e em (b) a modificação mecânica através do contato da ponta com a superfície.**

Um dos métodos mais simples e ao mesmo tempo poderoso é citado por inúmeros trabalhos<sup>23 - 27</sup> e consiste de modificar a amostra mecanicamente. Isto é realizado indentando a ponta do microscópio em uma superfície aplicando uma pressão além do limite de deformação plástica do material. Isto pode ser feito de usando os dois modos de operação do microscópio: contato<sup>28, 29</sup> e contato intermitente<sup>27, 30, 31</sup>, apresentados na figura 3(b). No primeiro caso, uma pressão constante acima do limite plástico do material é aplicada enquanto a amostra é movimentada perpendicularmente em relação à força aplicada pela ponta. Este método também é conhecido como *nanoscratching*, representado por 1 na figura 3(b). No entanto, durante a execução do risco podem ocorrer alguns

inconvenientes como torções no *cantilever* que causam irregularidades nas bordas do risco<sup>32, 33</sup> e ao se fazer imagens antes ou depois da litografia, modificações adicionais podem ser introduzidas<sup>27</sup>.

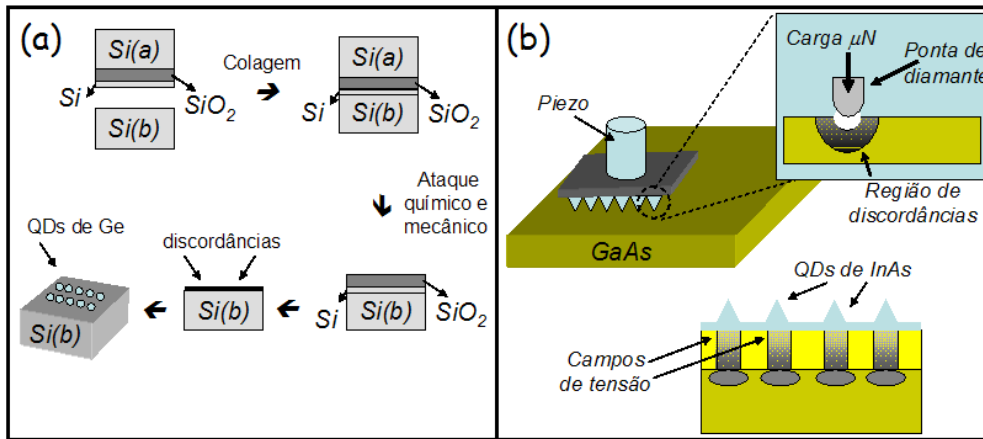
No segundo caso da figura 3(b), indicado por 2, a amostra é litografada através do processo de indentação com a ponta do AFM vibrando na sua frequência de ressonância no modo de contato intermitente que também é conhecido como “*tapping mode*”. Para isto, o sinal de amplitude de oscilação do *cantilever* é aumentado até que a indentação provocada pela ponta na amostra cause deformações plásticas. Imagens da área em análise podem ser feitas antes e depois da litografia sem o risco de provocar danos à superfície.

Essas modificações mecânicas com a ponta do AFM têm sido feitas em diversos tipos de materiais como metais<sup>34</sup>, semicondutores<sup>21, 23</sup> e polímeros<sup>30</sup>.

Com o mesmo objetivo de nuclear pontos quânticos de InAs sobre GaAs, Hyon *et al*<sup>35</sup> usaram a ponta do AFM para transferir diretamente um padrão através da modificação mecânica da superfície de acordo com o modelo da figura 3(b). A ponta oscilante quebra a superfície do GaAs criando buracos com diversas profundidades e larguras. Dependendo da geometria do buraco criado degraus atômicos são gerados nas bordas servindo como locais preferenciais para nuclear os QDs de InAs.

Enquanto esses trabalhos demonstram que a organização de QDs pode ser guiada por padrões gerados nanomecanicamente, os mecanismos de deformação em nanoescala, como discordâncias e fraturas, e seus efeitos na nucleação de nanoestruturas também tem atraído a atenção de grupos de pesquisa. Isto por que tais mecanismos, em particular discordâncias, foram exploradas em 2002 por Leroy e colaboradores<sup>36</sup> para crescer QDs de germânio. Estes cresceram ordenadamente sobre conjuntos de discordâncias geradas em um substrato de Si.

Para gerar tais discordâncias, foram usados dois substratos de Si. Em um deles, no topo de uma camada de 400 nm  $SiO_2$ , uma camada de 200 nm de silício monocristalino é depositado. A colagem dos substratos hidrofóbicos é usada para obter um conjunto de discordâncias entre as superfícies através da torção entre o filme fino de silício e o substrato, como mostra a figura 4(a). O substrato que fica em cima é retirado por desgaste mecânico e químico, parando na camada de  $SiO_2$ . O óxido é então retirado com ácido fluorídrico. Assim, esta nova superfície é usada para nuclear QDs de germânio.



**Figura 4 – Nucleação de QDs através de campos de tensão gerados no substrato através de deformações plásticas.**

Em 2005, Taylor *et al*<sup>37</sup> criaram padrões na superfície de GaAs através da deformação mecânica usando um nanoindentador, como mostrado na figura 4(b), com valores muito baixos de carga de indentação. Em 2008, este grupo de pesquisa, ao depositar uma camada de 500 nm de GaAs sobre as indentações criando campos de tensão localizados, induz o crescimento de nanoestruturas de InAs<sup>38</sup>, (figura 4(b)).

Esta tese apresenta um estudo sistemático da produção de padrões na superfície de substratos de InP (100) através da nanoindentação e do *nanoscratching* usando um microscópio de força atômica, e da posterior análise de nanoestruturas crescidas dentro dos defeitos por deposições epitaxiais de InAs.

Os modelos convencionais de crescimentos epitaxiais para materiais semicondutores e comentários e conceitos a respeito da estrutura e das propriedades mecânicas do InP são apresentadas no capítulo 2.

As técnicas experimentais utilizadas neste trabalho são descritas no capítulo 3. A seção 3.1 apresenta o processo de litografia usado durante todo o trabalho realizado nesta tese. Na seção 3.2 apresentamos o princípio de funcionamento do AFM utilizado tanto para a inspeção e caracterização das amostras, como para a litografia realizada neste trabalho. O procedimento de limpeza das amostras usadas é mostrado na seção 3.3 e a seção 3.4 traz uma breve noção a respeito da técnica de deposição além de apresentar o reator utilizado para a produção das amostras e para o crescimento das nanoestruturas de InAs. Finalizando este capítulo, a seção 3.5 apresenta o funcionamento do

microscópio de transmissão e o procedimento usado para preparação das amostras.

O capítulo 4, apresenta os resultados experimentais da caracterização dos processos de indentação dos substratos de InP, além do estudo do crescimento das nanoestruturas nas indentações em função dos parâmetros do microscópio e através da reação de troca entre átomos de fósforo e arsênio.

Os resultados experimentais referentes à litografia de linhas nos substratos de InP apresentando a influência dos parâmetros de controle do AFM, tais como a velocidade e a força além das direções cristalográficas do substrato são apresentados no capítulo 5. Também é mostrado o resultado do crescimento das nanoestruturas sobre as linhas.

No capítulo 6, as conclusões e as perspectivas futuras em relação a este trabalho são comentadas.