

4

Resultados experimentais das nanoindentações

Este capítulo apresenta os resultados experimentais de todo o processo de indentação e de crescimento das nanoestruturas descrito no capítulo anterior. Primeiramente, será apresentado o estudo sistemático de padrões produzidos nos substratos de InP (100) através da nanoindentação com o AFM. Em seguida, o crescimento de nanoestruturas de InAs nas nanoindentações após a deposição por MOVPE será apresentado em detalhes. Um estudo completo sobre a reação de troca que envolve o sistema InAs/InP também será mostrado. A análise dos defeitos criados e das nanoestruturas nucleadas será realizada através de imagens de AFM, além do processamento dessas imagens para obter informações quantitativas.

Estudos anteriores sobre a nucleação de nanoestruturas semicondutoras de InAs em padrões produzidos ou por AFM³⁵ ou por feixe de elétrons²⁸ em substratos de GaAs, mostraram que o tamanho e a densidade das nanoestruturas depende do número de degraus atômicos gerados pela litografia. Um degrau atômico ao longo da direção [100] do cristal de InP corresponde a distâncias de aproximadamente 2,54 Å entre as sucessivas camadas de *In* e *P*. Este degrau atua como uma barreira na difusão de átomos de índio na superfície. A nucleação ocorre depois que uma quantidade crítica de átomos de *In* acumula-se no degrau. Foi observado que a nucleação ocorre sempre que o número de degraus atômicos é igual ou maior a cinco, o que corresponde a um defeito de aproximadamente 1 nm de profundidade³⁵.

Os resultados obtidos nesta tese indicam que o mecanismo de crescimento dessas nanoestruturas não é governado pelo número de degraus atômicos gerados durante a indentação. Neste trabalho observamos que, o mecanismo de crescimento é governado pelos campos de tensão gerados por defeitos mecânicos produzidos pela ponta do AFM.

4.1.

Produção dos defeitos através de nanoindentação no InP com o uso do AFM

Para criar um defeito no substrato de InP, a ponta do AFM precisa exercer uma determinada pressão na superfície. A força aplicada entre a extremidade da ponta do AFM e a superfície da amostra pode ser variada de modo controlado através do ajuste de alguns parâmetros operacionais do microscópio, tais como o raio de curvatura da ponta, a constante de mola do cantilever e a amplitude de vibração do cantilever. O processo de indentação pode levar ao aumento da tensão de cisalhamento nos sistemas de escorregamento do InP e conseqüentemente um aumento na extensão de defeitos criados. Quando o sistema alcança a máxima deformação elástica, os planos de escorregamento {111} são ativados e discordâncias são introduzidas produzindo deformações plásticas irreversíveis, resultando em variações na densidade e tipo de discordâncias^{61, 62}.

4.1.1.

Defeitos criados em modo *tapping*

Para produzir indentações com diâmetros dentro da faixa de 40-63 nm o microscópio foi operado no modo de *tapping* utilizando um *cantilever* de silício, conforme o processo descrito na subseção 3.2.3. Para verificar se a região a ser litografada se encontra livre de riscos ou irregularidades, uma imagem dessa região é feita. Escolhida a região, a amplitude de excitação do cantilever é manualmente aumentada para um valor da ordem de volts. É iniciado então, o *programa* que contém as informações para a realização da litografia. A figura 35 descreve o que ocorre neste processo.

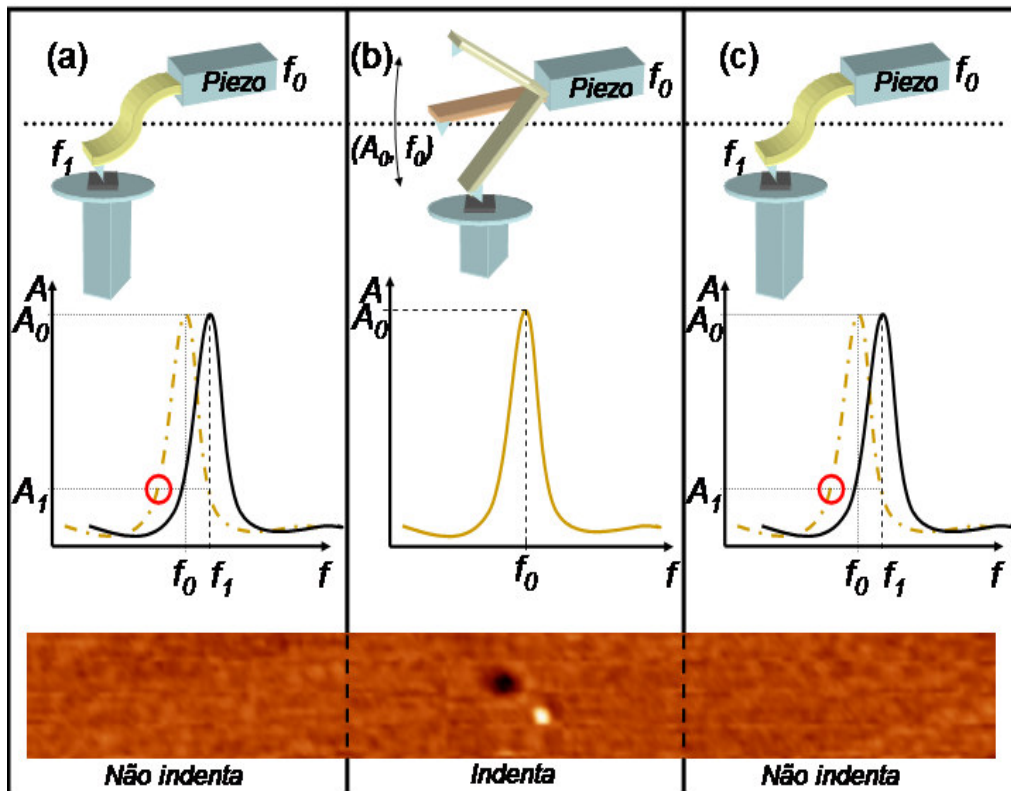


Figura 35 – Ilustração de defeitos criados com o modo dinâmico. Em (a) a amostra é posta em contato com a ponta amortecendo a amplitude de vibração, mudando a frequência da ponta. Dessa maneira a ponta é colocada no próximo local para indentar sem causar danos a superfície durante o deslocamento. Em (b), a cerâmica está retraída, aumentando a amplitude da ponta criando o defeito. Após o defeito criado (c), a amostra é colocada novamente em contato com a ponta e movida para o próximo local de indentação.

Aumentando o valor da amplitude de excitação, o sistema de *feedback* do AFM automaticamente detecta essa mudança e aperta a amostra contra a ponta para diminuir a amplitude de vibração. Estando em contato como mostra o esquema da figura 35(a), a amplitude da ponta é fortemente amortecida para um valor A_1 muito pequeno, apesar de o controle do microscópio estar mantendo o sinal de excitação do *cantilever* constante. Isto acontece porque quando em contato com a amostra, o *cantilever* passa a atuar como em sistema de uma corda presa nas duas extremidades dando origem a excitação de modos normais de vibração em uma frequência f_1 . Este amortecimento evita que a ponta crie qualquer defeito no InP, apenas deformando elasticamente a superfície.

Para indentar a superfície, um comando do *programa* retraí a cerâmica piezoelétrica afastando a amostra da ponta. Neste caso, o *cantilever* passa a ficar preso apenas em uma de suas extremidades e assim, a ponta então vibra na sua frequência de ressonância f_0 e com uma amplitude A_0 . Neste caso, a ponta teria energia suficiente para causar deformações elasto-plásticas no substrato de InP, como esquematizado na figura 35(b).

Assim que o buraco é produzido, a cerâmica move a amostra para o próximo local de indentação. Para isto, a cerâmica é expandida pressionando a superfície da amostra contra a ponta do AFM, colocando o sistema novamente em contato como mostrado na figura 35(c). Chegando ao novo local de indentação, a cerâmica é retraída e o ciclo se reinicia de acordo com a figura 35(a), e assim por diante até que a litografia esteja completa.

A tabela 1 mostra as dimensões dos defeitos produzidos pelo modo dinâmico em função da amplitude de vibração da ponta. O diâmetro dos defeitos produzidos variou entre 45 ± 5 nm até 56 ± 7 nm, enquanto as profundidades ficaram na faixa de $1,0 \pm 0,1$ nm até $2,9 \pm 0,2$ nm.

<i>Drive amplitude</i> (V)	Diâmetro (nm)	Profundidade (nm)
10,0	45 ± 5	$1,0 \pm 0,1$
12,5	56 ± 7	$1,5 \pm 0,2$
15,0	52 ± 5	$1,2 \pm 0,1$
17,5	47 ± 5	$2,9 \pm 0,2$
20,0	52 ± 4	$2,1 \pm 0,2$

Tabela 1 – Dimensões dos defeitos produzidos por nanoindentação usando o modo *tapping*.

Pelos valores de profundidade informados na tabela 1, pode-se afirmar que ao indentar a superfície, a ponta apenas danificava a camada de óxido que recobre o InP. Esta camada possui, em média, uma espessura de cerca de 3 a 5 nm⁴⁷. Valores de *Drive Amplitude*, menores que 10 volts foram ineficazes no processo de indentação. Os defeitos criados não são reprodutíveis ao longo de uma mesma matriz de pontos e tem profundidades menores que 1 nm. A figura 36 apresenta duas imagens de AFM, comparando as indentações feitas com uma amplitude de excitação da ponta de 7,5 e 15 volts.

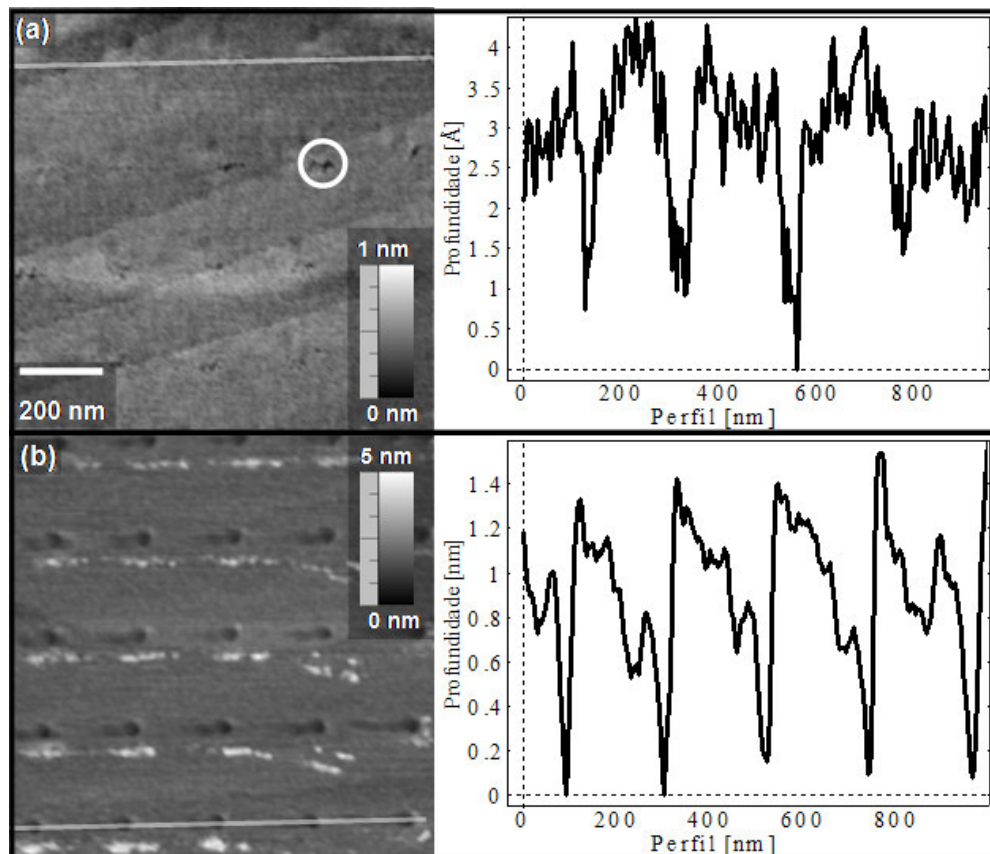


Figura 36 – Imagens de AFM das indentações criadas com valores de DA de (a) 7,5 volts e (b) 15 volts e os respectivos perfis das linhas indicadas nas imagens.

Observando figura 36(a), a imagem de AFM e o perfil correspondente a uma linha de indentações realizadas com um DA de 7,5 volts, é possível notar que as profundidades da indentações geradas não chegam a 5 Å. Como o tempo para realizar cada indentação era de 2 segundos e a frequência de ressonância da ponta é de aproximadamente 300.000 Hz, a ponta bate cerca de 600.000 vezes na superfície. Mas com este valor de DA a ponta não possui energia suficiente para deformar a superfície de maneira satisfatória para criar um buraco de maiores dimensões. Além disso, analisando as indentações, como a destacada em branco, por exemplo, verifica-se que o buraco criado é irregular.

Como se pode notar, na figura 36(b) os buracos são maiores e bem definidos, pois a energia fornecida com um DA de 15 volts é grande o suficiente para que a ponta possa causar algum dano na superfície. No entanto, a borda dos defeitos é irregular, como notado no perfil traçado em 36(b). Isto provavelmente ocorre quando a ponta esta sendo aproximada da superfície após a indentação ter sido feita. O comando dado ao microscópio pelo *programa* que contém as informações do padrão a ser gerado, começa a retrain a cerâmica ao

mesmo tempo em que ela se move em direção ao próximo ponto de indentação. Neste momento a ponta ainda tem energia suficiente para gerar deformações. O lado no qual os buracos são irregulares dependem da direção de movimento da cerâmica piezoeétrica. No caso da figura apresentada, eles sempre ocorrem no lado esquerdo porque este era o sentido em que a cerâmica move a amostra para dar seqüência à criação de todo o padrão. Também é observada a presença de material acumulado ao redor do buraco. Ao indentar, a ponta fratura a superfície do óxido quebrando-o enquanto o InP é elasticamente deformado. Como a ponta colide várias vezes no mesmo lugar da superfície, pode haver também uma contribuição da fadiga para deformar o óxido, dando origem ao material acumulado ou *debris*.

As pontas utilizadas neste processo de litografia duravam, em média, cerca de 3000 buracos de dois segundos cada. Após este número de indentações, os buracos criados se tornavam mais alargados e rasos. Este fato indica um aumento no raio destas pontas provocado por desgaste. Neste caso, a área de contato entre a ponta e a superfície aumenta diminuindo a pressão gerada pela ponta.

O aumento do raio das pontas de silício foi confirmado através de imagens de AFM de uma amostra teste de CrN^{63} . Com esta amostra podemos, através da convolução entre ponta e superfície, obter imagens do estado final da ponta. A figura 37 apresenta imagens de AFM correspondentes a uma ponta de silício nova e outra após ter indentado a superfície do InP cerca de 3000 vezes.

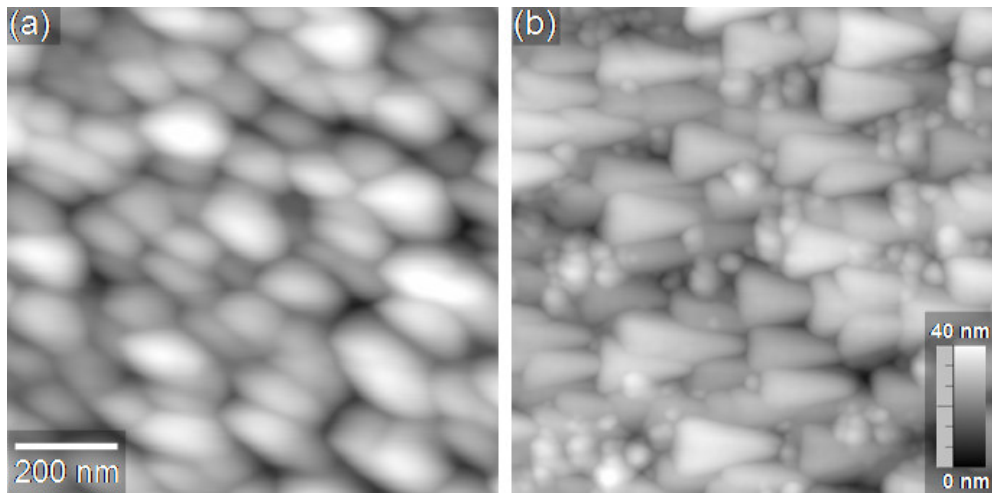


Figura 37 – Imagens de duas diferentes pontas de silício tomadas de uma amostra teste de CrN . (a) Um ponta de silício nova e (b) um ponta com cerca de 3000 indentações realizadas na superfície do InP.

Uma análise do diâmetro dessas pontas foi realizada segundo o processo proposto por Villarubia⁶⁴. Um programa desenvolvido em MatLab pela aluna de doutorado Clara Muniz de Almeida, permite inserir as imagens e obter como resultado o valor do diâmetro das pontas assim como simular a sua geometria. A figura 38 apresenta a reconstrução das pontas usadas para produzir as imagens mostradas na figura anterior.

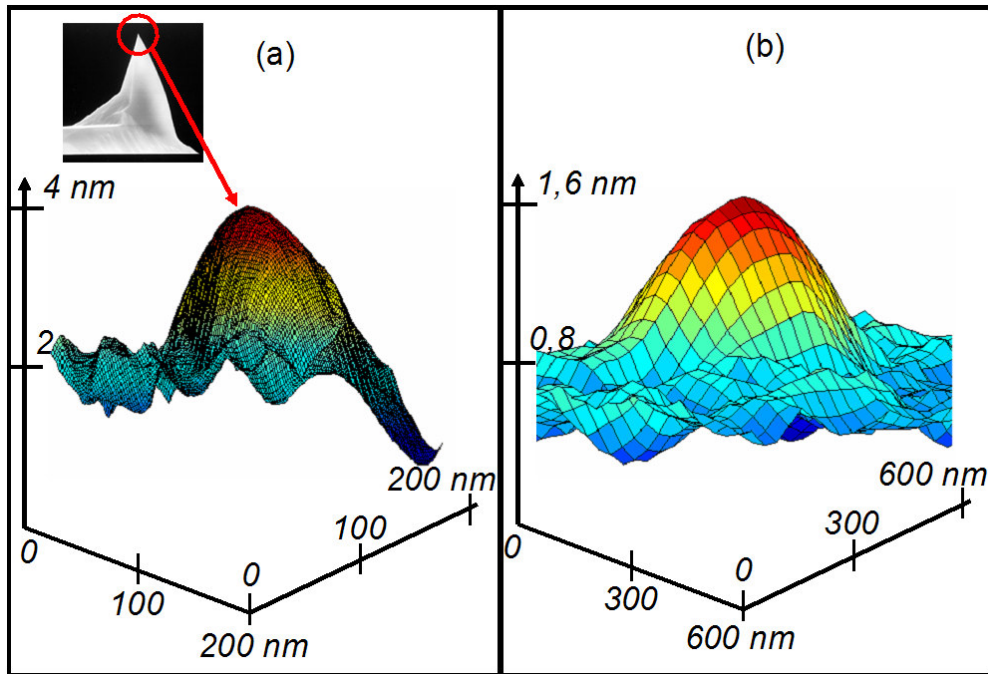


Figura 38 (a) Reconstrução de uma ponta de silício nova usada nesta tese para indentar o InP e (b) de uma ponta usada após 3000 indentações.

As imagens usadas para esta simulação possuíam uma resolução de 256 x 256 *pixels*. O resultado mostrou que a ponta em bom estado, apresentada na figura 38(a), tem um diâmetro médio de $75 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$. A ponta desgastada pelo processo de indentações é apresentada na figura 38(b). A mesma, após 3000 indentações teve um aumento de 600% em seu raio de curvatura possuindo então $452 \text{ nm} \pm 90 \text{ nm}$ de diâmetro.

75nm é aproximadamente igual ao diâmetro do defeito produzido durante a indentações no modo dinâmico. Dessa forma, é razoável assumir que durante o processo de indentações a ponta do AFM pode ser aproximada por um indentador esférico.

4.1.2. Defeitos criados em modo contato

Para criar padrões de indentação com diâmetros maiores que 56 nm e profundidades maiores que 3 nm, a ponta de silício é substituída pela ponta de diamante e o modo de operação do AFM é trocado de *tapping* para contato. A amostra é colocada em contato físico com a ponta e assim são feitas imagens em busca de uma região, livre de defeitos, apropriada para a litografia. Escolhida a região, o *programa* contendo as informações do padrão a ser litografado é acionado. A altura média entre a posição da ponta e a superfície é então mantida constante enquanto a amostra é posicionada no local de indentação pela cerâmica piezoelétrica. Ao indentar, a cerâmica é expandida pelo sistema de retro-alimentação, apertando a amostra contra a ponta por 2 segundos e em seguida é retraída seguindo para a próxima indentação. Os valores de força normal aplicada na superfície do InP começaram em 26 μN indo até o valor máximo de 156 μN e a distância entre as indentações variou de 200 a 1000 nm.

A figura 39 mostra dois diferentes padrões de indentação em imagens de AFM. Matrizes de 10 x 10 pontos foram litografadas sendo à distância entre os pontos mantida constante em 500 nm. A força normal usada foi de 77 μN no caso da figura 39(a) e de 156 μN na figura 39(b).

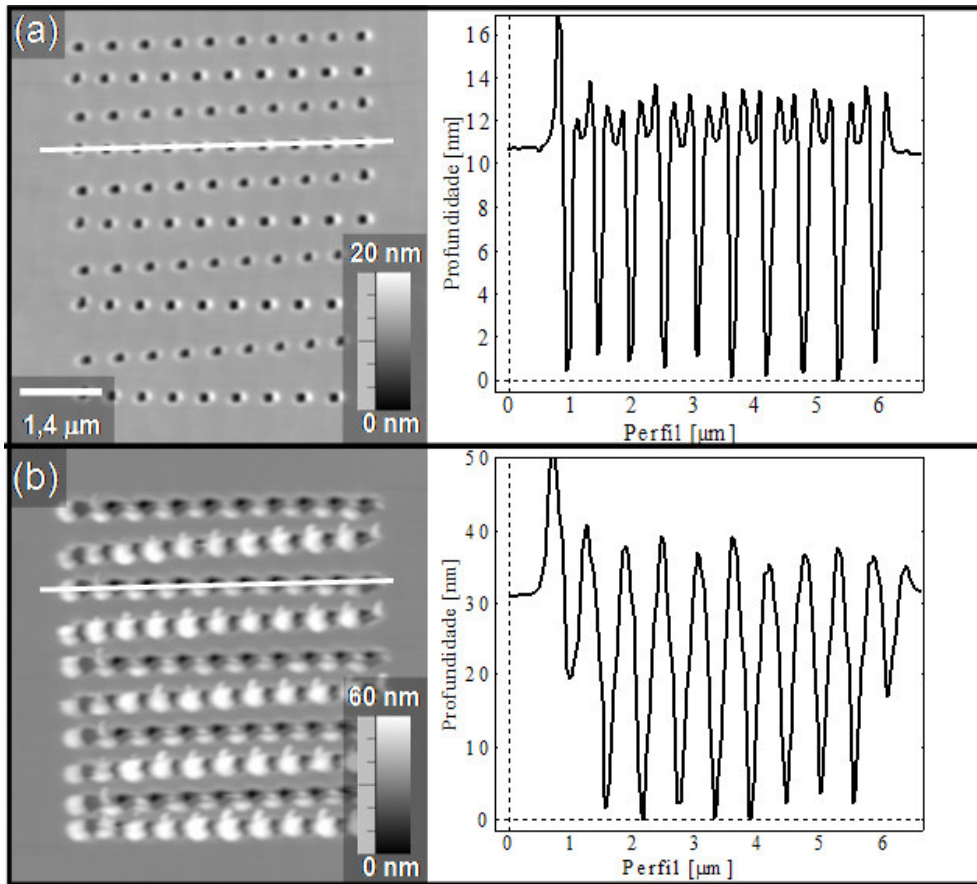


Figura 39 – Imagens de AFM dos defeitos produzidos com a distância entre os defeitos de 500 nm com valores de força normal de (a) 77 μN e (b) 156 μN com seus respectivos perfis .

Comparando as duas imagens, nota-se que ao aumentar a força aplicada, ocorre um aumento expressivo na profundidade e no diâmetro de cada buraco quando os respectivos perfis são observados. Quando a força é de 77 μN o InP é deformado plasticamente e as dimensões dos buracos criados e os defeitos introduzidos pela indentação parecem não ser suficientes para que uma indentação interfira na indentação vizinha. Se a força for maior, como no caso da figura 39(b), uma maior quantidade de defeitos são produzidos pela ponta. Como sua penetração no material é maior, as faces da ponta piramidal aumentam também o diâmetro dos buracos. Neste caso, as deformações plásticas sofridas pelo InP são maiores e dessa forma uma indentação pressiona as outras, causando novas deformações.

Como o InP é deformado através da formação de defeitos, o material é empurrado para dentro do buraco, o que não deveria gerar o acúmulo de material nas bordas. Mas é notória a presença de material na borda do buraco.

Isto acontece porque a ponta do AFM não indenta perpendicularmente a superfície do InP, levando a torções no *cantilever*. Este fato provoca a fratura local do InP causando o deslizamento de alguns planos para fora do buraco.

Para se ter uma visão do que acontece ao aplicar diferentes forças normais ao plano (100) do InP, a figura 40 apresenta um histograma de distribuição do diâmetro e da profundidade dos buracos como uma função da força normal aplicada.

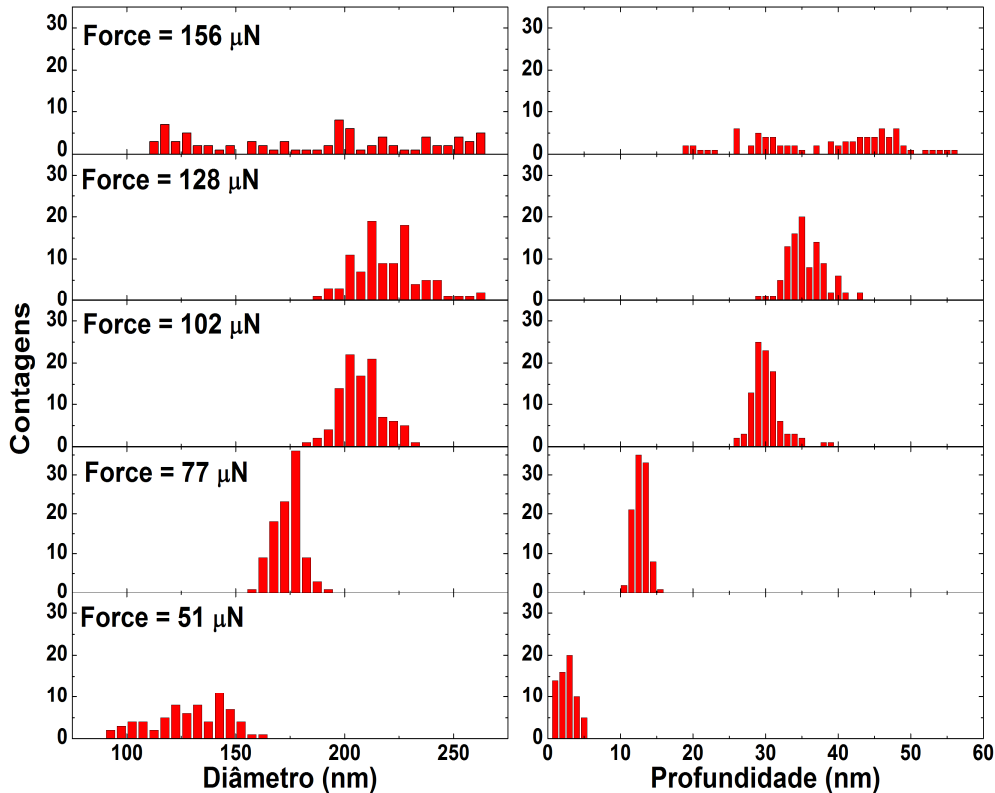


Figura 40 – Histograma do diâmetro e da profundidade dos buracos como uma função da força normal com uma distância fixa de 500 nm entre cada indentação.

Os diâmetros variaram de 125 nm até 226 nm e as profundidades ficaram na faixa de 4 a 38 nm, quando a força normal de indentação é variada de 51 até 156 μN. A distância entre cada indentação foi mantida constante em 500 nm. A superfície do InP foi usada como nível de referência para encontrar os valores de profundidade. Os diâmetros dos pontos apresentados aqui foram mensurados não no topo do material acumulado nas bordas, mas sim no nível da superfície do substrato.

Pode-se notar que existe uma tendência de aumento constante tanto no diâmetro quanto na profundidade dos buracos conforme o valor da força normal

aplicada é incrementada. Esta tendência acontece para valores de até 128 μN . Em 156 μN , observa-se um alargamento dos histogramas de diâmetro e altura, por causa da proximidade das indentações. Caso o valor de distância entre buracos fosse maior, o histograma teria a tendência de crescimento continuada, com o aumento da força normal.

As indentações com o valor de 26 μN não foram computadas nos histogramas da figura 40, devido a dificuldade de medição da profundidade em relação a superfície da amostra. Com este valor de força, apenas a camada de óxido presente na superfície era deformada. A título de visualização, os valores médios do diâmetro e da profundidade dos buracos são apresentados na tabela 2.

Força (μN)	Diâmetro (nm)	Profundidade (nm)
26	59 ± 9	1 ± 1
51	125 ± 25	4 ± 2
77	175 ± 20	12 ± 3
102	200 ± 20	30 ± 3
128	226 ± 20	36 ± 3
156	188 ± 49	38 ± 10

Tabela 2 – Dimensões dos defeitos produzidos por nanoindentação usando o modo estático, variando a força normal.

Analisando atentamente os histogramas de diâmetro e altura apresentados na figura 40 e os respectivos valores médios na tabela 2, estes valores aumentam com o aumento da força normal. Quando o valor de força escolhido foi de 156 μN , o diâmetro passa a diminuir e a profundidade permanece a mesma de quando a força utilizada foi de 128 μN .

Indentando a ponta na superfície, diversos defeitos são introduzidos ao redor da indentação. Ao aumentar a força, uma quantidade maior de defeitos é gerada ao redor e abaixo da indentação. Os planos de escorregamento {111} que foram ativados na indentação anterior começam a travar o escorregamento dos planos {111} da nova indentação que esta sendo feita causando um efeito conhecido como endurecimento do material⁴¹. Uma indicação de que este efeito esta acontecendo com o aumento da força, é o fato da profundidade de indentação não aumentar seu valor com o aumento da força aplicada. Dessa

forma, ao realizar a indentação seguinte a ponta empurra lateralmente parte do InP para dentro do buraco produzido pela indentação anterior.

De acordo com o trabalho de Fonseca Filho e colaboradores⁵⁷, o cristal piramidal montado na extremidade do *cantilever* de aço inox tem um raio de curvatura de aproximadamente 80 nm, que aponta na direção [111] do cristal de diamante. Através do processo proposto por Villarubia⁶⁴ e do programa desenvolvido em MatLab, citado na seção anterior, uma simulação da geometria da ponta de diamante usada neste trabalho também foi feita. A figura 41 mostra o resultado da reconstrução desta ponta.

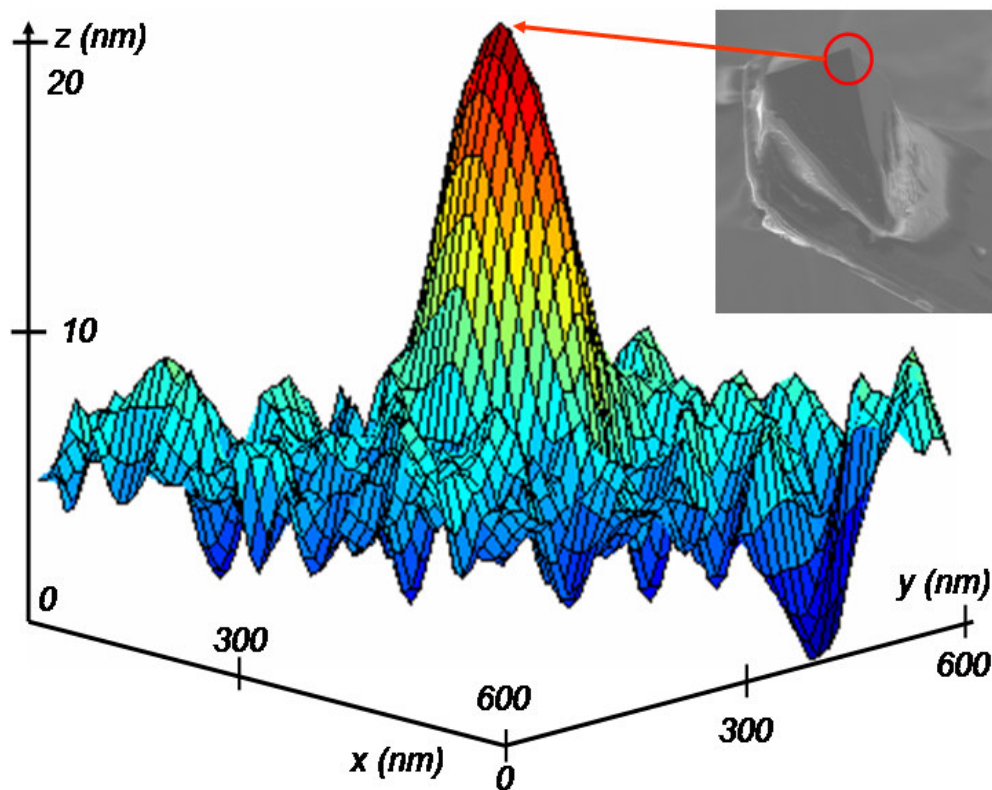


Figura 41 – Simulação da ponta de diamante usada nesta tese para indentar o InP. Em destaque a geometria da extremidade do cristal.

O raio obtido, de $80 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$ é da ordem do raio dos defeitos produzidos pela indentação, ao menos nas menores faixas de valores de força normal utilizadas neste trabalho.

Dessa forma, para esta faixa de força aplicada, a ponta de diamante também pode ser considerada como um indentador esférico. Um cálculo da área de contato entre a ponta e a superfície do InP, para um buraco com um diâmetro de 100 nm e força aplicada de $51 \mu\text{N}$, mostra que a pressão aplicada pela ponta

do AFM é da ordem de 14 GPa, ou seja, maior que a dureza do InP⁶⁵. A pressão aplicada pela ponta do AFM é capaz de gerar discordâncias ou mesmo trincas no cristal de InP. Imagens de seção transversal de microscopia eletrônica de transmissão mostram que nanoindentações na superfície do InP (100) podem provocar defeitos estruturais no substrato. Discordâncias podem ser geradas por planos de escorregamento {111} em direções $\langle 110 \rangle$. Para maiores pressões de contato, um evento de *pop-in* tem sido observado e o acúmulo de discordâncias pode causar trincas ou fraturas no cristal de InP⁵¹. A figura 42 mostra imagens de MET, feitas na condição de campo claro feitas, de indentações na superfície do InP com cargas de 25 e 35 mN, usando um nanoindentador.

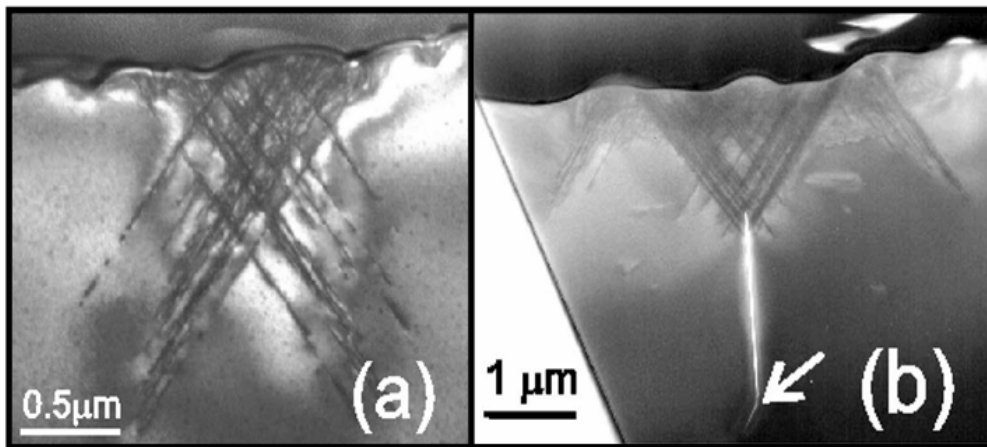


Figura 42 – Imagem de seção transversal de MET em campo claro de indentações criadas no InP com uma força de (a) 25 mN e (b) 35 mN. A seta na imagem (b) denota a mudança na direção de uma fratura⁵¹.

Bandas escorregadas ao longo dos planos {111} podem ser claramente visualizadas em ambas imagens. Estas bandas estão orientadas paralelas ao longo de dois planos, ambos alinhados em um ângulo de 54° com respeito à superfície (100). Além disso, na imagem (b) uma fratura na direção $\langle 100 \rangle$ é indicada pela seta branca.

Para mostrar que o formato dos buracos produzidos com a faixa de valores de força normal usados aqui segue o raio de curvatura da ponta de diamante, uma imagem de MEV é apresentada na figura 43.

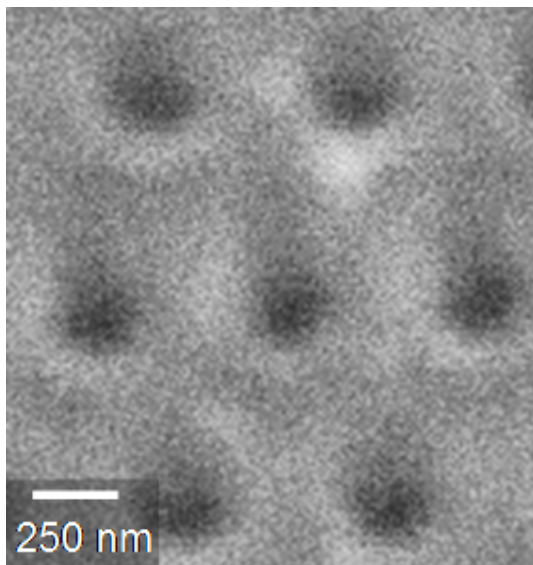


Figura 43 – Imagem de MEV ilustrando a forma esférica das indentações criadas com uma força de 77 μN . A distância entre os buracos é de 500 nm.

O outro tipo de análise feito com a ponta de diamante no modo contato diz respeito à variação na distância entre as indentações. A figura 44 apresenta imagens de AFM de matrizes de 10 x 10 pontos aonde a força aplicada pela ponta foi mantida fixa em 77 μN . Na figura 44(a), a distância entre os buracos foi de 250 nm e em 44(b) foi de 500 nm. O perfil de uma linha de indentações é também é mostrado.

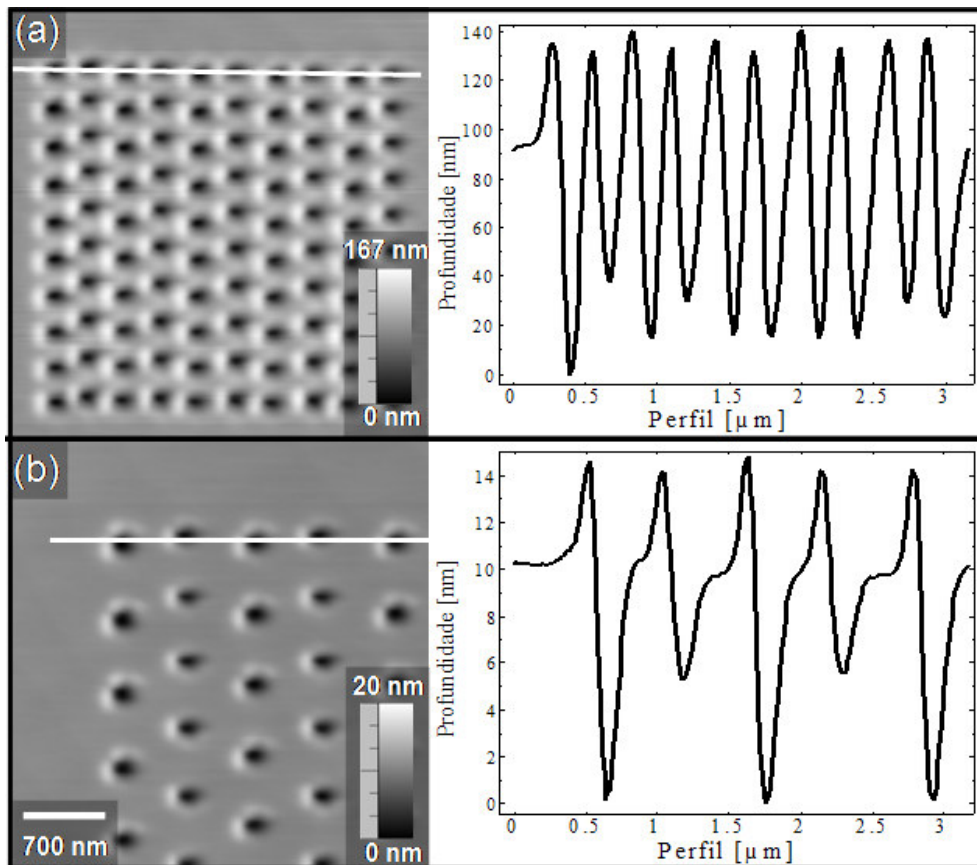


Figura 44 – Imagens de AFM dos defeitos produzidos com a distância entre os defeitos de (a) 250 nm e (b) 500 nm com seus respectivos perfis. A força aplicada foi de 77 μ N.

Pode-se observar na figura 44 que em relação aos perfis correspondentes as distâncias de 250 e 500 nm, a profundidade de penetração da ponta é a mesma dentro do erro experimental. Na figura 44(a), observa-se que as indentações começam a interferir umas nas outras. Na figura 44(b), a imagem sugere que não existe mais interação entre os buracos quando a indentação é feita.

Para o caso da mudança na distância entre as indentações, é mostrado na figura 45 o histograma de distribuição do diâmetro e da profundidade dos buracos como uma função da distância entre os mesmos.

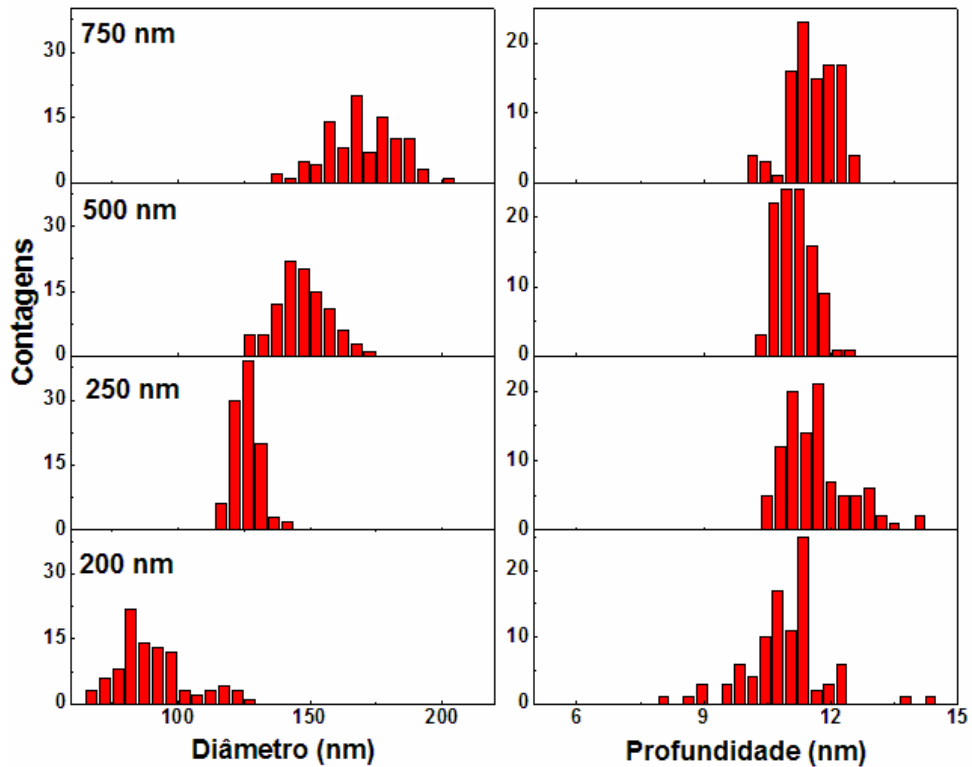


Figura 45 – Histograma do diâmetro e da profundidade como uma função da distância entre os buracos produzidos usando uma força normal constante de 77 μ N.

Da figura, vemos que quando a distância foi variada de 200 a 750 nm, o diâmetro das indentações aumenta de 90 a 180 nm. Nesta faixa de distâncias entre os buracos foi observado que a profundidade permanece constante em torno de 11 nm. Um aumento adicional na distância não mostra qualquer efeito relevante na profundidade.

Para comparar os valores médios encontrados na análise quantitativa em função da distância, a tabela 3 mostra os diâmetros e as profundidades entre os buracos.

Distância (nm)	Diâmetro (nm)	Profundidade (nm)
200	93 ± 26	$10,9 \pm 0,95$
250	126 ± 5	$11,7 \pm 0,76$
500	147 ± 10	$11,2 \pm 0,46$
750	170 ± 14	$11,6 \pm 0,57$

Tabela 3 – Dimensões dos defeitos produzidos por nanoindentação usando o modo contato, variando a distância entre as indentações.

Analisando os histogramas de diâmetro em função da distância verifica-se uma tendência de aumento do diâmetro confirmada pelos valores médios apresentados na tabela 3. De acordo com a reconstrução da ponta de diamante mostrada na figura 38, a ponta pode ser aproximada por uma esfera de 80 nm de raio na sua parte mais extrema, o que equivale a alguns nanômetros. Mas como a ponta indenta cerca de 11 nm, a região correspondente as faces triangulares da ponta começam a penetrar no InP, causando um alargamento do buraco. Quando as indentações são realizadas muito próximas umas das outras, elas empurram lateralmente parte do InP indentado para dentro do buraco produzido pela indentação anterior. Neste caso observa-se a diminuição do diâmetro dos buracos enquanto as profundidades permanecem inalteradas.

Com os resultados apresentados até aqui, pode-se dizer que quando em modo *tapping* de operação, a ponta de silício só indenta a camada de óxido que recobre o substrato de InP. Quando em modo contato, a ponta de diamante consegue causar deformações plásticas ativando os planos de escorregamento do cristal, introduzindo discordâncias no substrato. A figura 46 faz uma comparação entre indentações realizadas nos dois modos de operação.

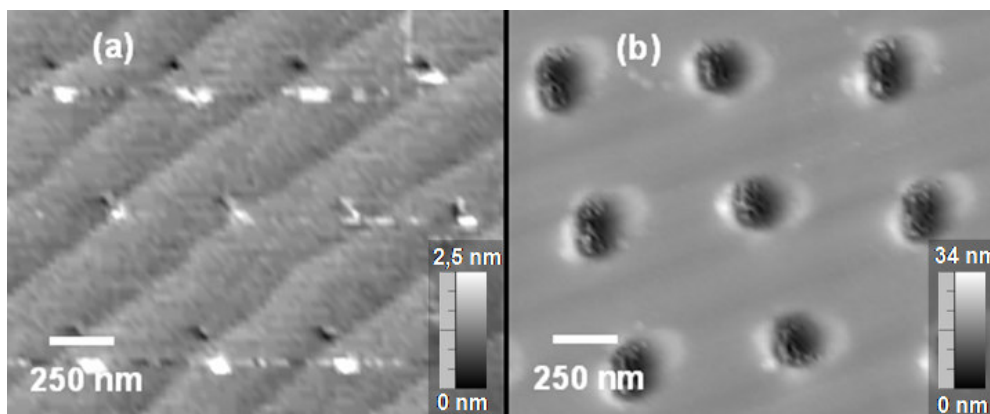


Figura 46 - Os modos contato e *tapping* produzem morfologias bem diferenciadas na superfície. (a) Imagem de AFM de pequenos defeitos produzidos pela indentação da ponta de silício na superfície de InP, com uma amplitude de 20V. (b) Imagem de AFM dos defeitos criados pelo modo de indentação contato, usando uma força de 77 μ N. Em ambos casos, foi usada a distância de 500 nm entre os defeitos.

É possível notar na primeira imagem da figura 46 degraus atômicos com uma altura de cerca de 3,0 Å devido às dimensões diminutas dos defeitos em comparação com a segunda imagem. As escalas reforçam essa diferença.

Analisando os degraus da figura 46(a), nota-se que o substrato foi indevidamente cortado, com um ângulo de aproximadamente $0,3^{\circ}$, como determinado de nossas observações com o AFM. Os degraus estão alinhados com a direção [100].

4.2.

Efeitos da etapa de limpeza dos substratos litografados

Logo após as indentações, as amostras passavam pelos processos de limpeza descritos no capítulo três. No entanto, uma das fases desta etapa era considerada crítica: a limpeza utilizando ácido sulfúrico. Imediatamente após a amostra ter ficado em plasma de oxigênio por 30 segundos, ela era mergulhada em uma solução de ácido sulfúrico a 1% durante 30 segundos e depois rinsada duas vezes em água deionizada por 1 minuto para eliminar qualquer resíduo do ácido. Finalmente a amostra é rinsada por mais 5 min em isopropanol quente e seca por um jato de nitrogênio antes de entrar no reator de MOVPE. Este procedimento de limpeza teve como ponto de partida o procedimento utilizado por Borgstrom e colaboradores para crescer aleatoriamente pontos quânticos de InAs sobre substratos de InP⁶⁶.

No entanto, ao se observar o resultado de todo esse processo de limpeza através das imagens de AFM, verificava-se que as indentações ou desapareciam ou tinham suas profundidades muito alteradas. A figura 47 apresenta o perfil de algumas indentações feitas em modo contato, a partir das imagens de AFM correspondentes, antes e depois do ataque químico. A força normal aplicada foi de 77 μN e a distância entre elas de 500 nm.

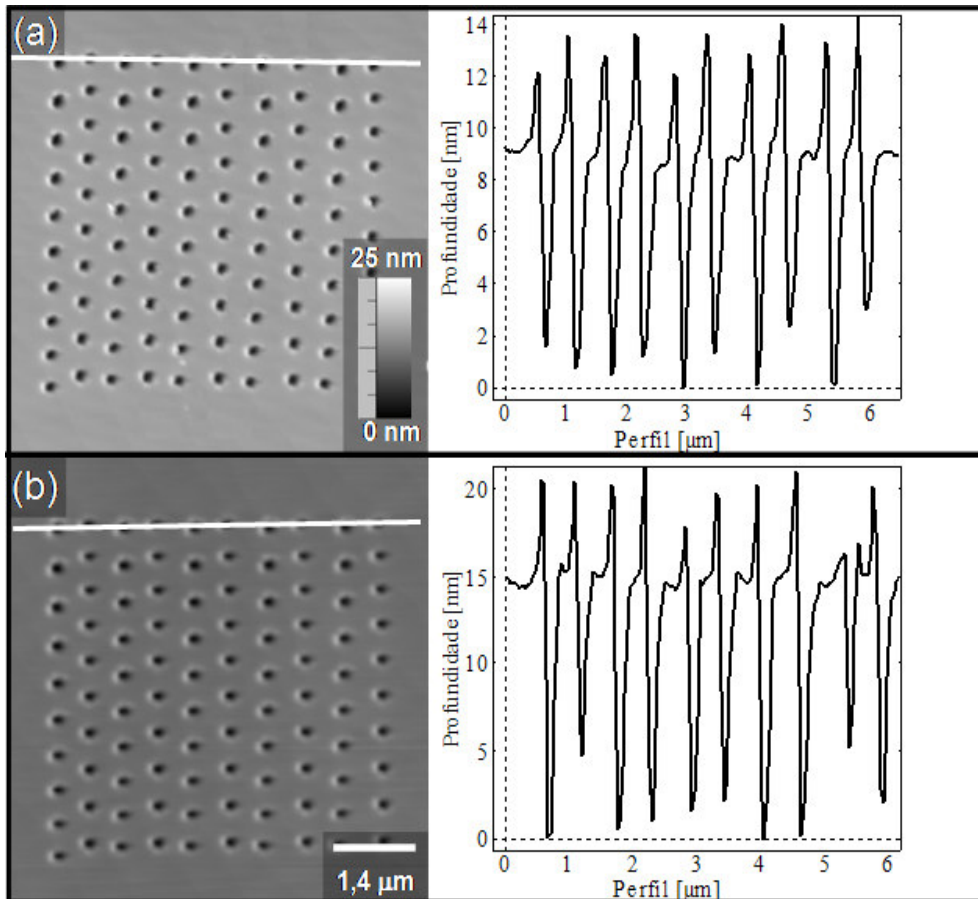
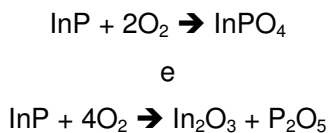


Figura 47 – Perfil de profundidade das indentações antes (a) e depois (b) do ataque químico usando uma força normal aplicada de $77 \mu\text{N}$, onde a distância entre os defeitos é de 500 nm . O tempo de exposição ao ácido foi de 30 segundos .

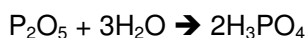
Seguindo a linha branca referente aos perfis das figuras 47(a) e (b), pode-se notar que a linha não cobre perfeitamente todas as indentações, causando a diferença nas profundidades dos buracos quando os perfis são analisados. Alternadamente, a linha passa pelo centro e pela borda de alguns buracos. Provavelmente, esta distorção no padrão litografado se deve ao efeito histerese da cerâmica piezoelétrica do AFM.

Da figura 47, pode-se notar que a profundidade das indentações aumenta em cerca de 5 nm quando comparadas as imagens e os perfis das indentações antes do ataque químico e depois que a amostra foi mergulhada em H_2SO_4 por 30 segundos . Isto significa que durante este tempo, o ácido remove a camada de óxido que está sobre o InP e também corroeu o substrato. Segundo Almeida e Prioli⁶⁷, através de medidas de espectroscopia de fotoelétrons em um substrato de InP verificou-se as seguintes espécies químicas estavam presentes na superfície do InP: InPO_4 , In_2O_3 , $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, $\text{In}_2(\text{HPO}_4)_3$, $4\text{In}(\text{OH})_3$.

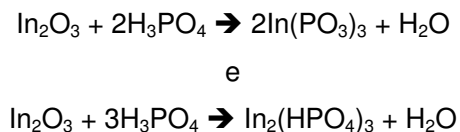
Destes cinco diferentes óxidos, dois deles são formados pela simples presença do oxigênio do ambiente e suas reações são:



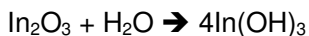
Porém, o óxido de fósforo na segunda equação reage com a água presente na superfície e acaba gerando o ácido fosfórico, que é um ácido fraco, de acordo com a reação:



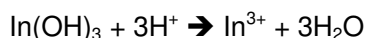
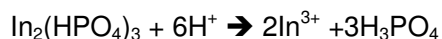
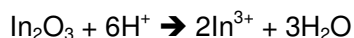
Este ácido, apesar de fraco, reage com o In_2O_3 , de duas formas diferentes produzindo dois outros óxidos. As respectivas equações são:

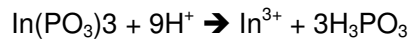


O óxido gerado na última equação é pouco solúvel em água. O último óxido encontrado na superfície do InP é proveniente da reação do In_2O_3 com a água. A equação de formação deste último óxido é:



Dessa forma, ao mergulhar a amostra na solução ácida de H_2SO_4 os óxidos acima apresentados são removidos da superfície do InP segundo as seguintes equações:





No entanto, o InP também é corroído pelo ácido:



Assim, alguns testes foram realizados variando-se o tempo de exposição ao ácido usando a concentração de 1% para determinar qual seria o tempo mais adequado de seu uso. O teste consistia em analisar a amostra com o AFM para verificar se as indentações haviam sido muito alteradas em diâmetro e profundidade. Quando estes valores não apresentavam variações em relação aos encontrados na amostra antes da limpeza, uma deposição de InAs era feita e as nanoestruturas, observadas com imagens de AFM, nuclearam de forma satisfatória. Concluiu-se então, que o tempo de 6 segundos seria suficiente para garantir tanto a limpeza da amostra quanto a geometria das indentações feita pela ponta do AFM. Assim, as indentações não tinham suas geometrias alteradas significativamente.

A figura 48 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma matriz de pontos depois da limpeza da amostra. Os pontos foram gerados através da indentação usando uma força normal aplicada de 77 μN e uma distância de 500 nm.

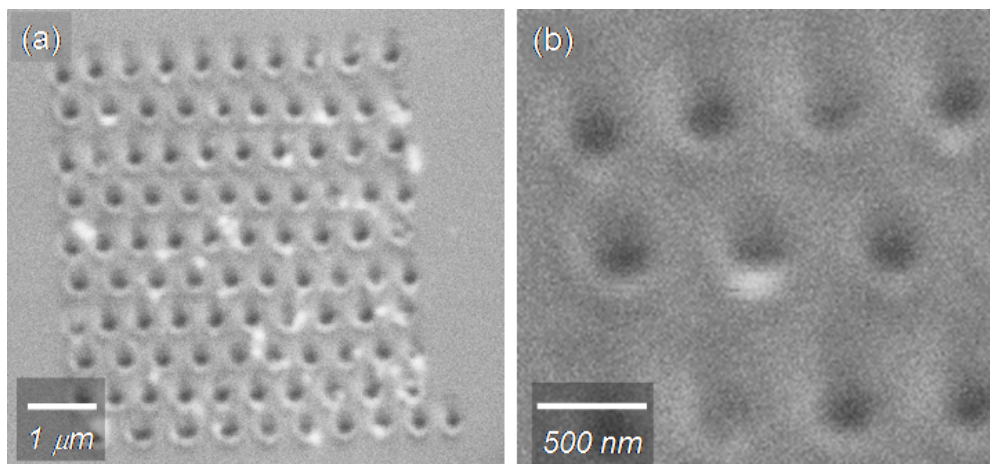


Figura 48 – (a) Imagem de MEV de buracos criados com 77 μN de força e distância de 500 nm. (b) A ampliação de uma região de buracos mostra que estes ainda mantêm o formato esférico após o ataque químico.

Com o auxílio destas imagens pode-se notar que as indentações permanecem com sua forma aproximadamente esférica após todo o processo da etapa de limpeza. Isto indica que a geometria das nanoindentações ou os defeitos introduzidos na estrutura cristalina do InP não foram significativamente alterados pela ação do ácido sulfúrico.

4.3.

Crescimento das nanoestruturas de InAs em indentações produzidas em substratos de InP

Seguindo o esquema do processo apresentado na figura 18 do capítulo três, após a etapa de criação dos padrões nos modos *tapping* e contato na superfície do InP e a respectiva etapa de limpeza, as amostras são inseridas no reator de MOVPE. Assim, a deposição de InAs é realizada e conseqüentemente as nanoestruturas são nucleadas nos defeitos produzidos através do AFM.

Para estudar o crescimento das nanoestruturas, após interromper o fluxo de fosfina, a arsina foi imediatamente introduzida no reator com 10 sccm de fluxo juntamente com um fluxo de trimetil-índio de 20,0 sccm durante o intervalo de tempo de 1 segundo.

Depois de esfriar até a temperatura ambiente, a amostra é retirada do interior do reator e levada novamente ao microscópio de força atômica para se observar o resultado da deposição na região litografada e fora dela. De certa forma, a análise da amostra em uma região não litografada pode ser comparada a uma deposição tradicional de pontos quânticos e assim fazer uma comparação entre pontos quânticos que possam nuclear aleatoriamente e as nanoestruturas nucleadas nas indentações. As imagens usadas na análise deste trabalho são provenientes de microscopia eletrônica de varredura e AFM.

Como citado na subseção 4.1.2, foram realizadas variações nos padrões criados na superfície do InP. Foram estudadas a variação no valor da força normal aplicada de 3 a 156 μN , dependendo do modo de operação do microscópio, e a distância entre as indentações que variou de 200 a 1000 nm.

Quando foi observada uma região da amostra litografada no modo *tapping*, apresentada na figura 49, verifica-se que os buracos gerados por este modo de indentação não são eficazes como pontos de nucleação.

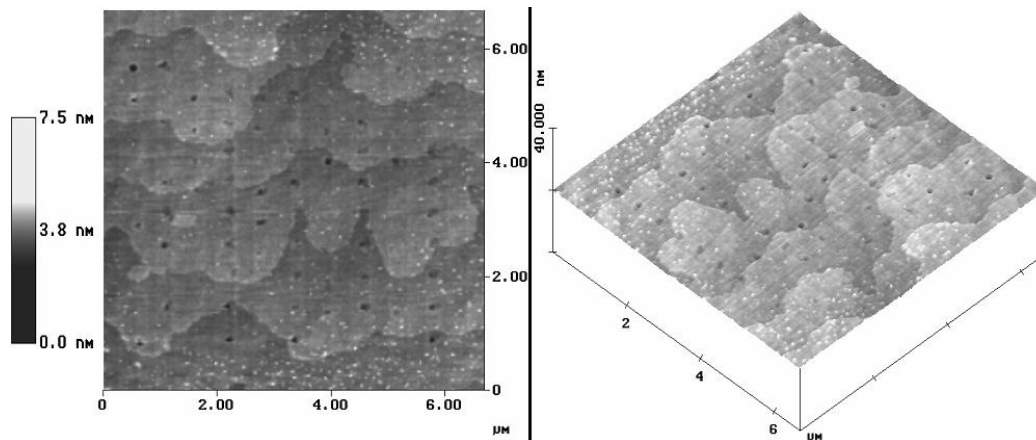


Figura 49 – Imagens de AFM em duas e três dimensões da litografia feita no modo dinâmico após a deposição das nanoestruturas de InAs.

Como apresentado na subseção 4.1.1, a profundidade dos buracos gerados aqui é de no máximo 3 nm correspondendo a camada do óxido de InP. A ponta quebra a superfície do óxido gerando *debris*, que são removidos na etapa de limpeza, e deforma elasticamente o InP. Os buracos que sobraram na superfície, mostrados na figura 49, correspondem a uma erosão local do InP pelo ataque do ácido sulfúrico. Uma vez que o InP não sofre deformações plásticas, uma simples corrosão por ácido não é capaz de gerar discordâncias como as induzidas pela ponta de diamante quando esta indenta a superfície. Dessa forma, os buracos que sobreviveram ou que foram gerados durante o processo de limpeza não foram capazes de gerar algum ponto ativo de nucleação de nanoestruturas.

Uma vez que os resultados da nucleação de nanoestruturas em defeitos criados no modo *tapping* não foram satisfatórios, os esforços foram concentrados na análise das nanoestruturas nucleadas nas indentações feitas com a ponta de diamante no modo contato. Com a ponta de diamante, os padrões foram litografados com forças na faixa de 26 μN a 128 μN .

Ao indentar a superfície do InP com forças normais de 26 μN , os buracos foram criados apenas na camada de óxido que cobre a superfície do InP, proporcionando um resultado semelhante ao encontrado com indentações realizadas no modo *tapping*. No entanto, com forças de 51 μN a ponta do AFM é capaz de produzir defeitos mecânicos no InP, mostrando que as indentações funcionam como locais preferenciais de crescimento de nanoestruturas. Como um exemplo, a figura 50 mostra uma imagem de AFM, em duas e três

dimensões, do crescimento de nanoestruturas no interior dos buracos produzidos por indentações.

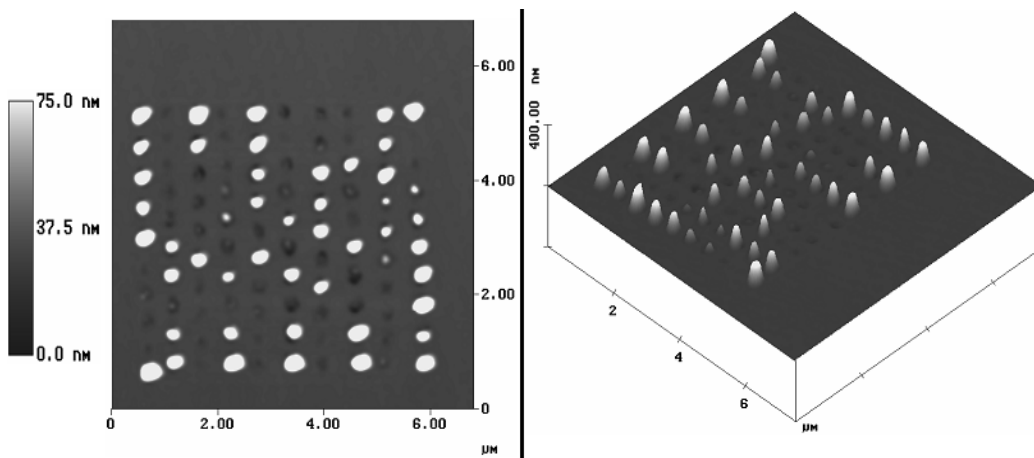


Figura 50 – Imagens de AFM em duas e três dimensões da litografia feita no modo contato após a deposição das nanoestruturas de InAs. As indentações foram feitas usando uma força normal de 51 μN e distância de 500 nm entre os pontos.

O padrão foi feito em modo contato com uma força de 51 μN e uma distância de separação de 500 nm. Pode-se observar que as nanoestruturas de InAs foram seletivamente nucleadas no interior da maioria das indentações com os parâmetros de deposição citados acima.

Durante os passos associados com o crescimento dentro do reator, em especial o aumento progressivo da temperatura da amostra, os defeitos criados pela ponta durante a indentação são modificados. De acordo com Taylor e colaboradores³⁸, um estudo do efeito que o aquecimento da amostra pode causar em discordâncias geradas por indentação, revelou que os defeitos estruturais são fortemente modificados. Acima de 350^o C, a zona de deformação plástica abaixo da indentação começa a reduzir de tamanho, indicando uma redução das discordâncias geradas. Em 500^o a região plástica reduz em 30% do seu tamanho original. Este processo de aquecimento explica o porquê de não nuclear nanoestruturas em todas as indentações geradas com 51 μN de força. Algumas das discordâncias criadas acabam sendo curadas com o aumento de temperatura da amostra, eliminando assim possíveis pontos de nucleação.

Alguma mudança estrutural no InP sofrida pelo aumento da temperatura no reator durante a etapa de deposição pode ser observado na figura 51. As indentações desenvolvem uma forma diamantada com facetas {110} e {111}.

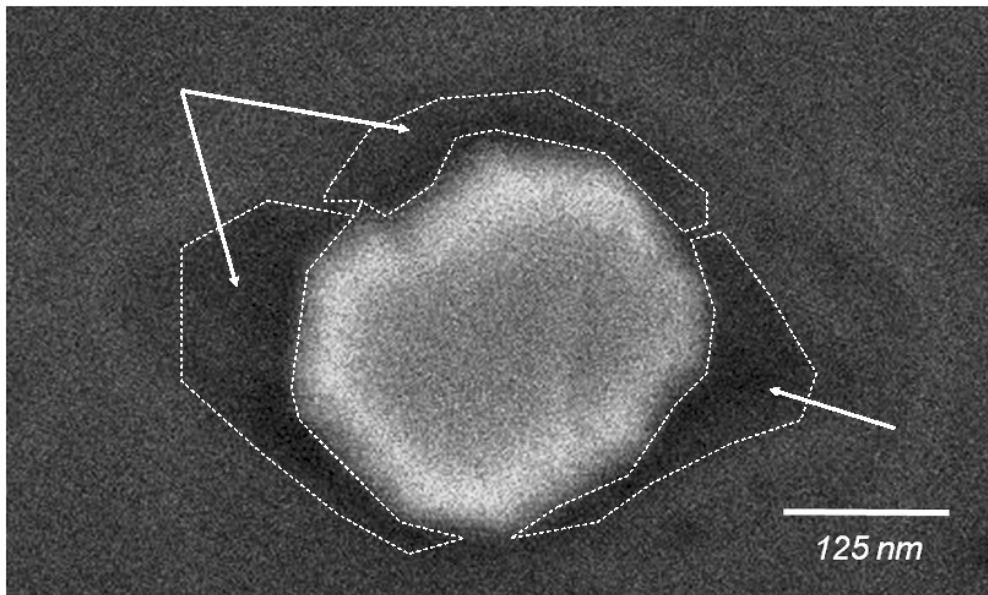


Figura 51 – Imagem de MEV de uma nanoestrutura nucleada em um buraco criado por indentação em modo contato. Note nas regiões pontilhadas, indicadas pelas setas, a parte escurecida ao redor da nanoestrutura que representa mudanças estruturais nos defeitos criados pela indentação.

Além das mudanças que as discordâncias introduzidas pela indentação no interior do InP sofrem com o aumento da temperatura, o local ao redor da indentação também é modificado. Estas mudanças externas são realçadas na figura 51 aonde é perceptível uma região escurecida ao redor da nanoestrutura. A parte escurecida é relativa a planos $\{111\}$ que contém uma quantidade de fósforo superior as outras partes. Uma visão esquemática das direções cristalográficas e dos planos que possuem altas densidades de átomos de índio e fósforo foi apresentada no capítulo dois. Isto demonstra que durante o aquecimento, os átomos de fósforo foram desorvidos do substrato deixando explícita essa região da indentação.

Os cristaizinhos que crescem nos buracos têm uma forma octaédrica com pequenas facetas $\{111\}$ e largas facetas $\{110\}$. A figura 52 mostra imagens de MEV de um conjunto de nanoestruturas de InAs e a ampliação de uma delas, crescidas em um padrão de indentação feito com uma força de $77 \mu\text{N}$ e uma distância de separação de 500 nm .

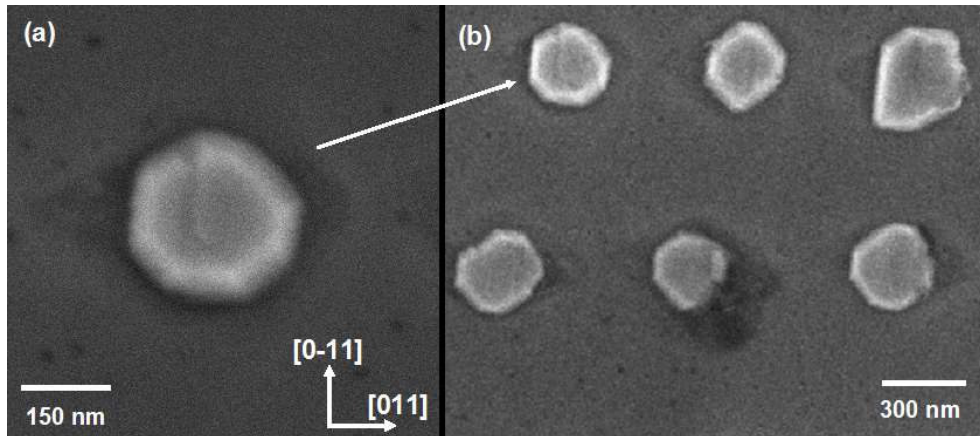


Figura 52 – (a) Imagem de MEV de uma nanoestrutura de InAs em um defeito nanoindentado. A nanoestrutura é facetada e mostra a presença de um degrau na borda associado com uma discordância do tipo parafuso. (b) Um conjunto de nanoestruturas mostrando a natureza facetada dos cristais nucleados.

Na imagem da figura 52(a), a nanoestrutura apresenta um formato octaédrico facetado, que é típico de uma estrutura *zincblend*. Uma discordância do tipo parafuso propagando-se do centro da nanoestrutura pode ser notado. Isto demonstra que a nucleação das nanoestruturas começa em um defeito estrutural provocado pelo processo de indentação. Quase todas nanoestruturas que foram observadas dão evidências de uma saliência propagando do seu centro, o que é uma típica característica de crescimento induzido por uma discordância parafuso. A nanoestrutura de InAs cresceu pela adsorção de átomos no defeito gerado pela discordância parafuso, em um processo espiral contínuo ao redor da discordância⁶². Na imagem 52(b) um conjunto de nanoestruturas ilustra esta natureza facetada reforçando essa tese. É interessante notar que não existe qualquer tipo de nanoestruturas de InAs na área plana da região litografada destacando a seletividade do processo de crescimento.

A figura 53 apresenta imagens de MEV de três diferentes nanoindentações após o crescimento de InAs. Os defeitos foram produzidos com forças normais aplicadas de (a) 77 μN , (b) 102 μN e (c) 128 μN . A distância entre as indentações foi de 1000 nm.

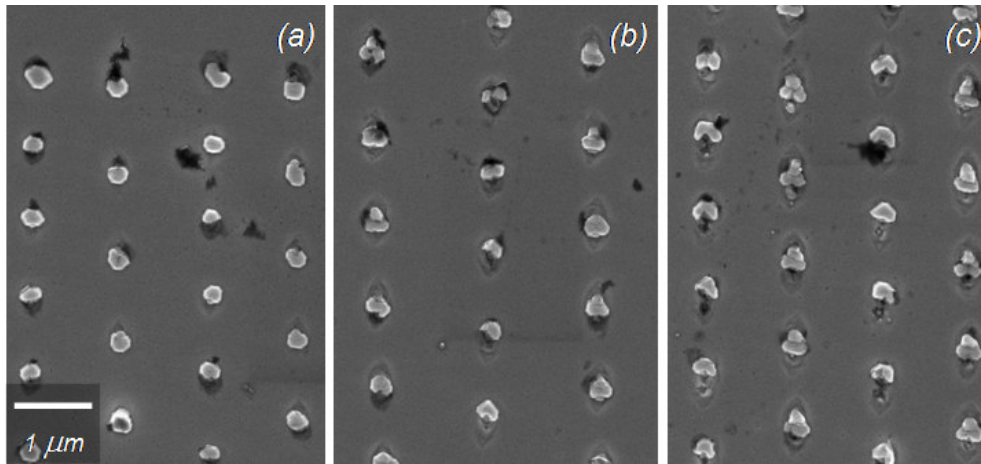


Figura 53 – Imagens de MEV das nanoestruturas de InAs. As indentações foram feitas com forças normais de (a) 77 μN , (b) 102 μN e (c) 128 μN a uma distância de 1000 nm entre si.

Quando ocorre o aumento da força usada durante o processo de indentação, o número de pontos de nucleação é incrementado. Nesta faixa de valores de força, as nanoestruturas de InAs nuclearam em todos os defeitos.

A influência da força normal aplicada na criação de pontos de nucleação das nanoestruturas de InAs pode ser explicada pelo fato de que, quando a força é incrementada, o número de discordâncias aumenta também. Uma vez que esses defeitos têm uma alta probabilidade de nuclear as nanoestruturas, o número de pontos ativos de nucleação é observado aumentar com a força de indentação. Sabendo-se a força normal aplicada durante o processo de indentação, o número de pontos ativos de nucleação, e o seu efeito após a etapa de crescimento, é possível também ter o controle da densidade de nanoestruturas nucleadas em cada buraco. A figura 54 mostra uma ampliação referente ao crescimento das nanoestruturas apresentadas na figura 53.

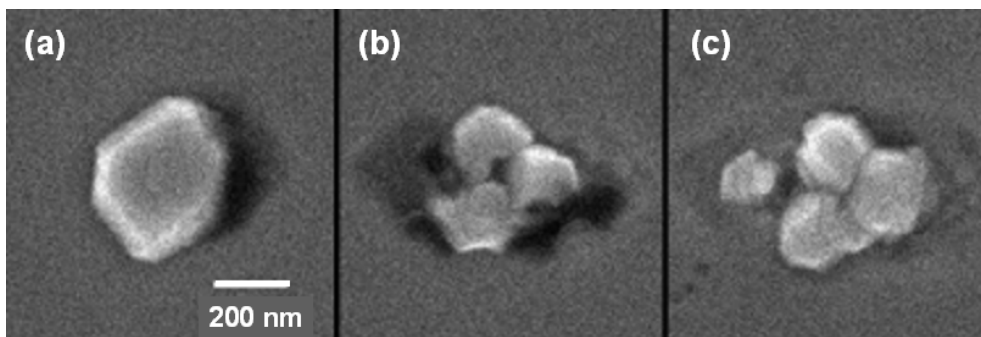


Figura 54 – Imagens de MEV das nanoestruturas de InAs. As indentações foram feitas com forças normais de (a) 77 μN , (b) 102 μN e (c) 128 μN .

Para elucidar o processo de nucleação de pontos quânticos em indentações criadas com uma ponta de AFM oscilando na superfície, Hyon e colaboradores compararam o perfil das profundidades de riscos e indentações³⁵. O ângulo formado entre a superfície (100) do substrato de GaAs e a lateral dos buracos variou de 4° a 30° . Quando a parede lateral do buraco apresenta um ângulo em torno de 30° em relação ao plano da superfície, não são criados degraus atômicos, ao passo que para ângulos menores entre a lateral do buraco e a superfície, proporciona a geração de degraus multi-atômicos. Eles funcionam como uma barreira na difusão de átomos de índio, propiciando a nucleação depois que uma quantidade crítica de átomos de *In* acumula-se no degrau. Assim, este excesso de átomos servirá como ponto de nucleação de nanoestruturas em uma futura deposição.

Para as indentações realizadas na faixa de forças apresentadas neste trabalho, os buracos fazem ângulos com a superfície (100) do InP que vão de $2,75^{\circ}$ à 18° . Isto seria capaz de promover a criação de múltiplos degraus atômicos indo de 15 até um máximo de 175 degraus. Neste último, no entanto, a parede do buraco seria uma tanto abrupta em relação à superfície e, de acordo com esse modelo, não seria capaz de nuclear nanoestruturas. Os resultados apresentados até aqui reforçam a idéia de que o modelo de crescimento das nanoestruturas não é dependente do número de degraus ou da inclinação lateral do buraco gerado pela ponta. Ele é dependente da densidade de defeitos gerados pela indentação.

Como as nanoestruturas nucleadas em pontos criados com forças diferentes são de formas e tamanhos variados, não foram computados aqui os valores de diâmetro e altura média. Um gráfico da quantidade de nanoestruturas em função da força normal usada para criar os pontos de nucleação é mostrado na figura 55.

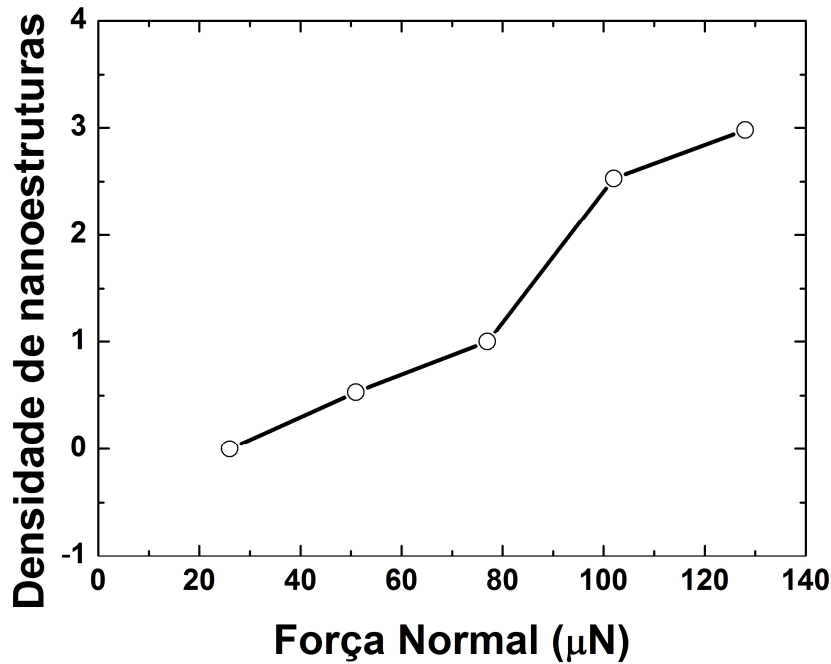


Figura 55 – Gráfico da densidade de nanoestruturas nucleadas nas indentações em função da força normal usada.

Do gráfico acima, nota-se que para uma região litografada com uma força de 77 μN , a densidade de nanoestruturas será sempre igual ao número de indentações realizadas nesta região. Com valores de forças de 51 μN , a produção cai a metade, em função da quantidade de deformações plásticas geradas pela indentação, que é menor neste caso. Ainda da figura 55 vemos que com valores de 102 μN , a quantidade chegar a ser duas vezes e meia maior, chegando a triplicar quando a força foi de 128 μN , porque mais defeitos são produzidos no interior do InP, logo abaixo da indentação.

O outro parâmetro usado para controlar os pontos de nucleação foi a distância entre cada ponto da matriz litografada. Para isto, matrizes litografadas com forças de 77 μN e com distâncias de 200, 400, 600, 800 e 1000 nanômetros foram usadas como regiões para o crescimento das nanoestruturas. A figura 56 mostra imagens de microscopia eletrônica das nanoestruturas de InAs crescidas em dois diferentes padrões.

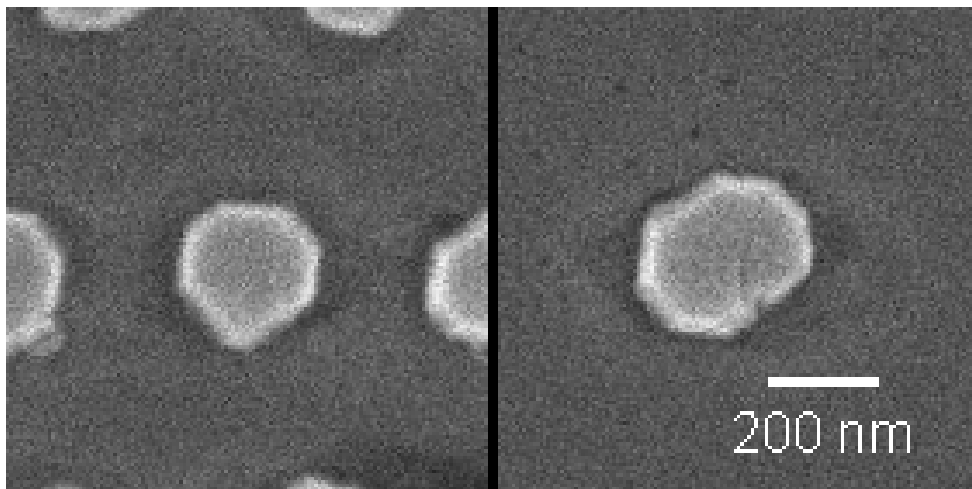


Figura 56 – Imagens de MEV de nanoestruturas de InAs. À esquerda, a distância entre as nanoestruturas é de 400 nm e à direita de 800 nm. A força aplicada na produção dos buracos foi de 77 μ N.

Na imagem à esquerda, na figura 56, a distância entre os pontos de nucleação foi de 400 e à direita foi de 800 nm. É possível notar um incremento no tamanho da nanoestrutura de InAs ao aumentar da distância entre as indentações.

De fato, ao fazer uma análise das nanoestruturas com os *softwares* de processamento de imagens, quando a distância entre as indentações varia de 200 nm até 1000 nm é observado que as nanoestruturas tem um aumento no diâmetro médio de 205 ± 25 nm para 261 ± 24 nm. Esta mudança no diâmetro é apresentada no gráfico da figura 57.

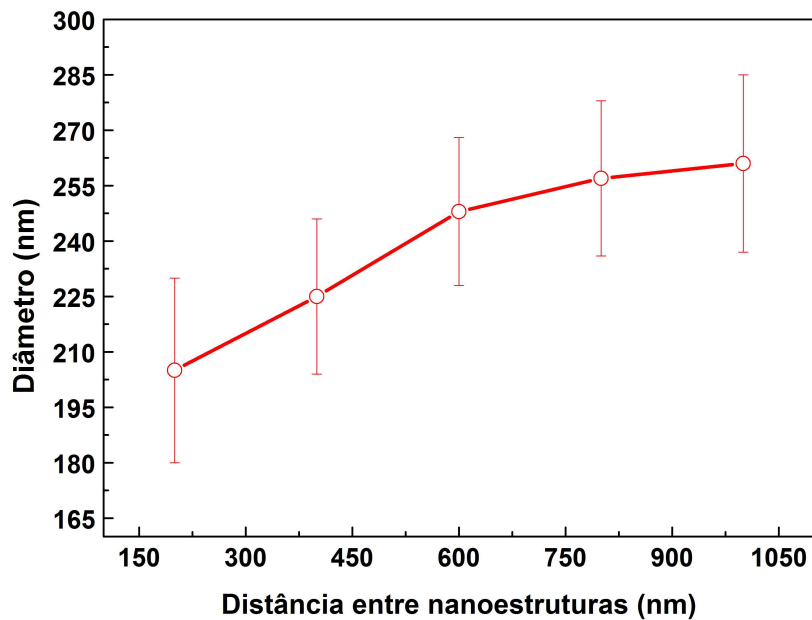


Figura 57 – Gráfico do diâmetro das nanoestruturas de InAs em função da distância entre as mesmas.

Para obter os valores de diâmetro e altura médios das nanoestruturas estudadas nesta tese, a área equivalente à superfície das mesmas era segmentada e através desta área, o diâmetro é estimado. As alturas são obtidas através da conversão das cores dos pixels da imagem em nanômetros. A figura 58 mostra um exemplo da segmentação das nanoestruturas.

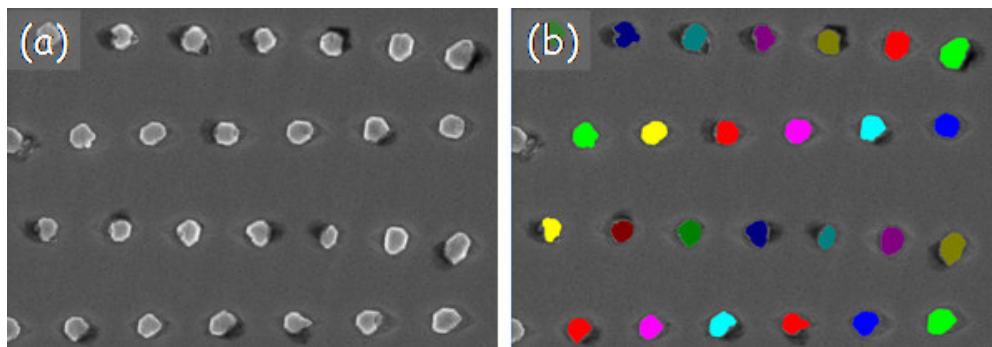


Figura 58 – (a) Imagem de MEV das nanoestruturas nucleadas nas indentações. (b) A segmentação das nanoestruturas.

No gráfico da figura 57 também é observada uma tendência de saturação no diâmetro para distâncias entre as nanoestruturas acima de 1000 nm. Neste caso, os átomos que estão em fase de vapor dentro do reator tem energia suficiente para encontrar a superfície do InP e serem adsorvidos por ela. Como a

amostra esta aquecida, esses átomos adsorvidos são capazes de difundir randomicamente ao longo da superfície do InP, podendo alcançar um defeito criado durante a indentação para formar um núcleo. Como o fluxo de materiais usados na deposição é constante, o número de átomos por área dentro de um comprimento de difusão atômica é aproximadamente constante também. Isto contribui para o crescimento da nanoestrutura e pode ser compreendido com a figura 59.

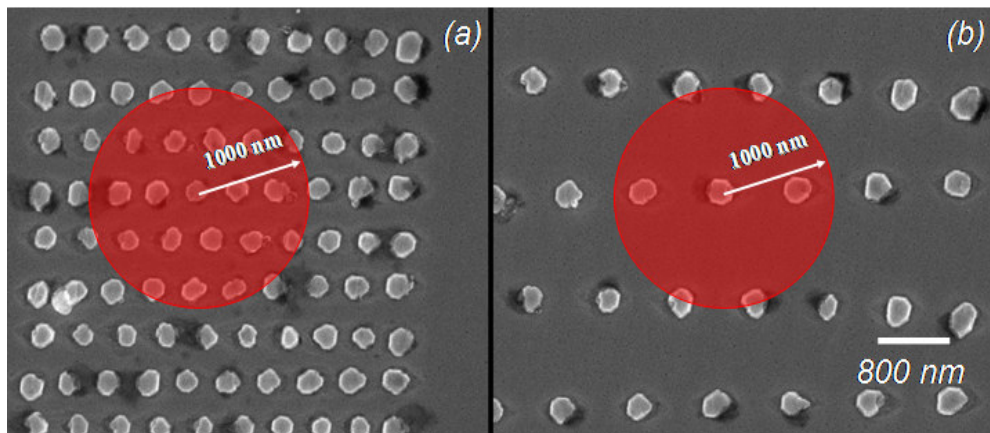


Figura 59 – Conjuntos de nanoestruturas nucleadas em padrões com distâncias de (a) 400 nm e (b) 800 nm.

Quando a distância entre as indentações é aumentada, como por exemplo no caso da figura 59 em que foi de 400 nm para 800 nm, o número de átomos disponíveis para participar do crescimento aumenta também, já que a área ao redor de cada indentação é maior. Dessa maneira, o tamanho da nanoestrutura nucleada deve crescer com o aumento da distância entre as indentações. Porém, distanciando ainda mais os buracos, os átomos disponíveis não tem mobilidade suficiente para encontrar os defeitos, saturando assim o tamanho da nanoestrutura. Isso pode ser verificado no gráfico da figura 57, que mostra que a saturação acontece próximo de 1000 nm de distância. Este valor deve corresponder ao comprimento de difusão atômica para os átomos de índio⁶⁸.

Para entender o que acontece com as nanoestruturas, um histograma de distribuição do diâmetro e da altura como uma função da distância entre os pontos de nucleação é mostrada na figura 60.

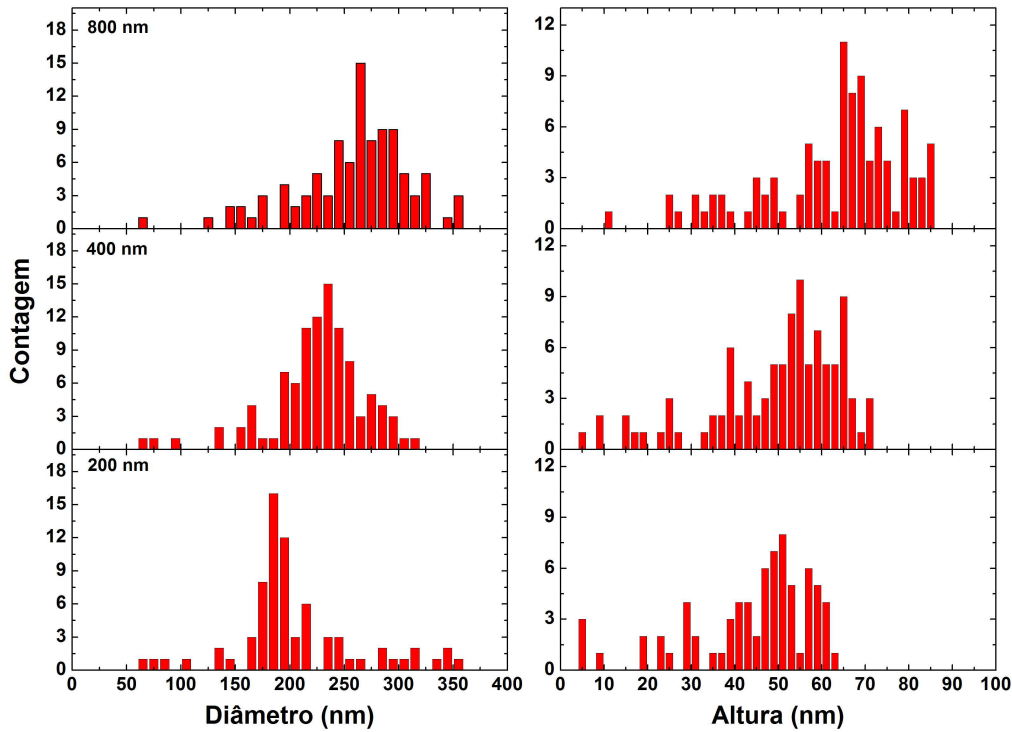


Figura 60 – Histograma do diâmetro e da altura das nanoestruturas como uma função da distância entre os defeitos criados com força normal constante de 77 μN .

Da figura vemos a tendência do aumento do diâmetro médio das nanoestruturas, que já foi mostrada no gráfico da figura 57, quando a distância foi variada de 200 a 800 nm. Para esse caso, os buracos foram produzidos por indentações usando forças de 77 μN de forma que suas profundidades médias foram de 11 nm. No entanto, observa-se também a partir do histograma da figura 60 que a altura das nanoestruturas que neles nuclearam não permanece constante. Esse aumento está correlacionado com o aumento do diâmetro da nanoestrutura, devido ao maior número de átomos disponíveis para o crescimento. Assim, o tamanho final das nanoestruturas pode ser controlado, uma vez que os parâmetros necessários agora são conhecidos.

Com os resultados obtidos até aqui, se tem um estudo do processo de indentações com dois tipos distintos de ponta que podem equipar o AFM, dois modos distintos de operação e de um modelo de crescimento das nanoestruturas de InAs sobre substratos de InP. Além de se ter o controle da posição da nucleação das nanoestruturas ao longo da superfície de InP, tem-se o controle do tamanho e da quantidade de nanoestruturas que se deseja obter.

4.4.

O efeito da reação de troca

A troca de átomos do grupo V em uma superfície de um semiconductor III-V, devido a sua importante função no crescimento de pontos e fios quânticos heteroestruturados de alta qualidade, foi estudada por muitos grupos de pesquisa^{39, 69, 70}. Evidências diretas da reação de troca As/P na superfície do InP (001) sob condições de MOVPE foram observadas através da técnica de fotoabsorção da superfície e também já foi demonstrado que esta reação ocorre em temperaturas acima de 360⁰ C³⁹. Uma das dificuldades deste sistema de materiais leva em consideração os efeitos anisotrópicos da superfície, como reações químicas e mudanças de fase. Estes efeitos promovem a formação de pontos, traços ou fios quânticos em técnicas de crescimento em ultra alto vácuo como o MBE. Por outro lado, a técnica de MOVPE leva a formação espontânea de pontos quânticos de InAs. Não foram encontradas referências em que se tenha observado a formação de fios ou traços por esta técnica de crescimento⁶.

No caso dos pontos quânticos, a variação local nos campos de tensão ao redor dos pontos de InAs pode tornar a reação de troca mais complicada, alterando significativamente o processo cinético e assim modificando a forma o tamanho e a composição de formação dos pontos. O excesso de InAs na superfície e a formação não intencional de ligas ternárias de InAs_xP_{1-x} são atribuídos a reação de troca⁷¹.

Diferentes experimentos foram realizados com o objetivo de estudar e verificar a reação de troca no sistema InAs/InP. Barik e colaboradores³⁹ mostraram que a deposição de uma camada de GaAs entre a camada depositada de InP e a camada correspondente aos pontos quânticos consome os átomos de índio segregados e minimiza a reação de troca As/P. Eles verificaram que a altura média e a densidade dos QDs diminuía quando uma camada de 0,6 nm de GaAs era crescida sobre o InP. O diâmetro permanecia quase o mesmo. Isso indicou que a camada de GaAs resulta em menos incorporação de material. Yoon e colaboradores⁷² observaram que através de variações nas temperaturas e da quantidade de material fornecido pelas fontes, o volume das estruturas que crescem na superfície do InP não correspondia a quantidade de material depositado. Uma análise em função do tempo de exposição do substrato de InP ao fluxo de arsina, sob a mesma temperatura cobrindo ou não os pontos quânticos com uma camada de InP, foi realizada por Wang e colaboradores⁷³. Eles observaram que, além da migração de átomos, a

reação de troca As/P tem um importante papel na mudança das propriedades dos QDs de InAs que foram analisadas em espectros de fotoluminescência.

Para analisar a contribuição da reação de troca As/P no crescimento das nanoestruturas obtidas pela combinação do processo de litografia e a deposição por MOVPE desta tese, uma série de três amostras foram preparadas. Matrizes de 10 x 10 pontos foram criadas por indentação com o AFM equipado com a ponta de diamante operando em modo contato. Os pontos de nucleação foram feitos usando uma força constante de 77 μN e variando-se a distância entre os buracos. Estes foram produzidos com distâncias de 200 a 800 nm.

Para promover a nucleação das nanoestruturas, três crescimentos a mesma temperatura, mas com diferentes intervalos de tempo de deposição foram realizados. O reator aquece a amostra até a temperatura de 520^o C sob um fluxo de 100 sccm de fosfina. Depois de estabilizada a temperatura, retira-se o fluxo de fosfina e a arsina é ligada com um fluxo de 10 sccm. O tempo no qual era introduzido o fluxo de trimetil-índio de 16,5 sccm, que equivale a aproximadamente 1,5 $\mu\text{mol}/\text{minuto}$, foi variado entre zero e quatro segundos. Para investigar a morfologia das nanoestruturas crescidas nas três amostras, apenas imagens de AFM foram utilizadas.

A figura 61 apresenta imagens de AFM da morfologia de duas amostras diferentes após o crescimento de nanoestruturas de InAs dentro das indentações distanciadas por 800 nm.

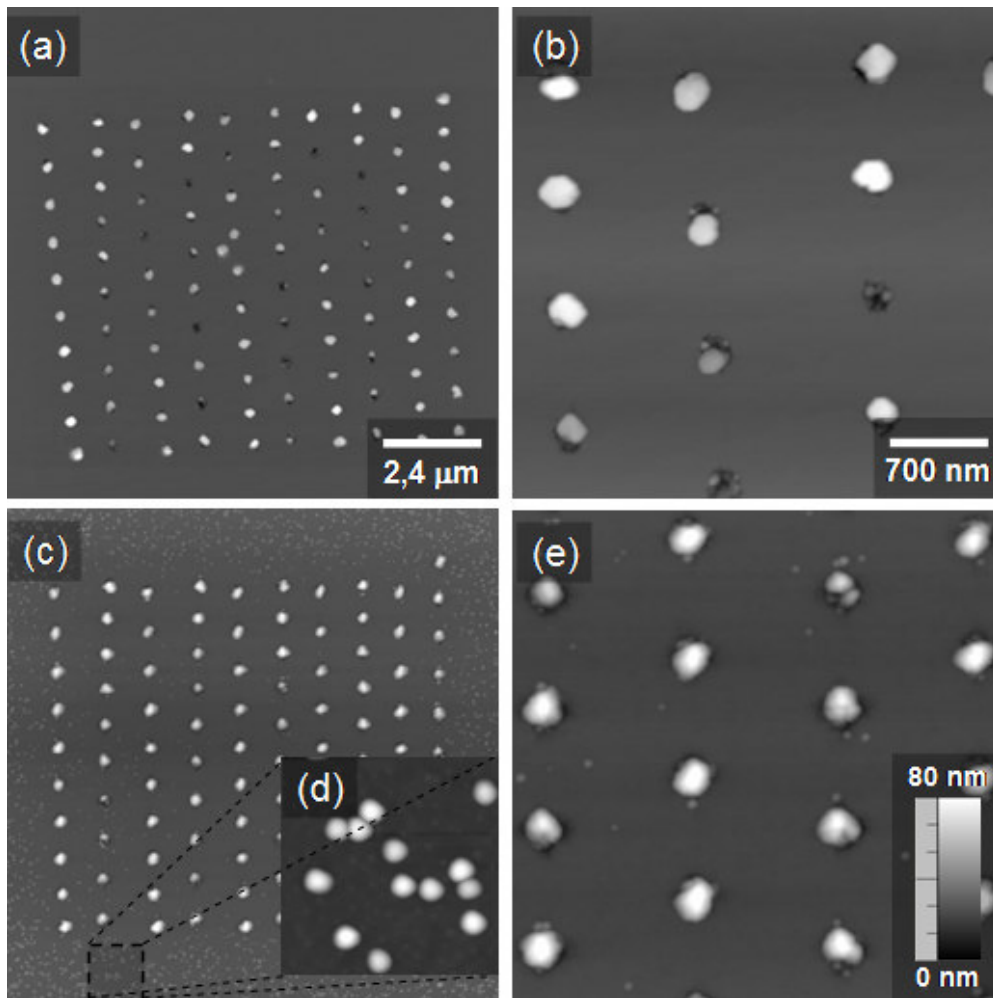


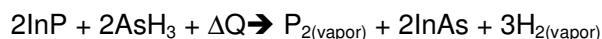
Figura 61 – Morfologia das nanoestruturas de InAs depositadas com um tempo de (a) zero segundos e (c) 4 segundos. Respectivamente (b) e (e) mostram uma ampliação da região litografada. A imagem (d) mostra uma ampliação de QDs nucleados fora da região litografada. A distância entre as nanoestruturas é de 800 nm usando uma força normal constante de 77 μ N.

As imagens mostradas na figura 61(a) e (b) correspondem ao crescimento de nanoestruturas nos buracos criados pelas indentações sem a presença de *TMI*n no reator, ou seja, o tempo de inserção de átomos de *In* foi de zero segundos. Na imagem (a) pode-se observar que quase todos os pontos de nucleação foram preenchidos quando não se abriu a fonte de *In*. Na figura (b) é possível notar a seletividade do processo de nucleação devido aos defeitos criados na litografia, já que não são observados pontos quânticos ou nanoestruturas fora das indentações.

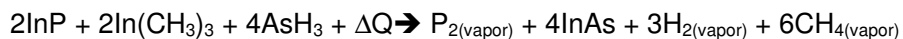
No caso da figura 61(c), a fonte de *TMI*n foi aberta durante 4 segundos e pode-se notar a presença de nanoestruturas em todas as indentações. Milhares

de pontos quânticos podem ser observados fora da região litografada, como mostra a ampliação da figura 61(d). Entre as nanoestruturas nucleadas nas indentações, alguns poucos QDs de InAs são observados como mostra a ampliação na figura 61(e). A principal diferença observada na superfície do substrato nos dois crescimentos seria a reação de troca entre os átomos de fósforo, que desorvem do substrato com o aquecimento, e arsênio presente no ambiente.

Durante o crescimento sem a fonte de *TMI*n estar aberta, a possível reação química que acontece na superfície na presença de arsina é :



onde prevalece a reação de troca As/P. Ao inserir índio no ambiente, a reação química fica um pouco mais complexa uma vez que o índio proveniente da fonte de *TMI*n deve ser levado em consideração. A reação química mais provável é:



Isso mostra que a quantidade de InAs depositada na superfície do InP aumenta gerando um aumento nas dimensões das nanoestruturas nucleadas nas indentações e dependendo do tempo de deposição o conseqüente aparecimento de pontos quânticos.

Sabe-se que a reação de troca ocorre facilmente em superfícies de InP quando as superfícies são expostas a arsina, especialmente em altas temperaturas e altos fluxos de arsina, como os usados nesta deposição. Uma vez que é observada a nucleação das nanoestruturas de InAs na ausência de *TMI*n, pode-se afirmar que existe uma contribuição da reação de troca As/P. Já foi reportado experimentalmente que átomos livres de índio podem ser liberados da superfície de InP, haja vista que os átomos de fósforo, que possuem uma alta pressão de vapor, são desorvidos em altas temperaturas⁷¹. Também já foi mostrado que a reação de troca e a desorção de átomos de fósforo é realçada quando os filmes possuíam algum tipo de deformação⁷¹. Isso explica o porque da nucleação das nanoestruturas nas indentações criadas pela ponta de diamante do AFM, já que estes locais são repletos de defeitos estruturais, isto é, discordâncias, que tensionam localmente o substrato favorecendo a nucleação.

A principal mudança entre a região litografada pela ponta de diamante e fora dela é a presença das discordâncias produzidas nas indentações. Estas se

transformam em pontos de nucleação induzindo os átomos livres de *In* na superfície, provenientes da fonte de *TMIIn*, evitando o crescimento ao redor das indentações.

Uma análise mais detalhada de regiões afastadas da área litografada de ambas amostras foi realizada. A figura 62 mostra imagens de AFM dos dois substratos depois da deposição.

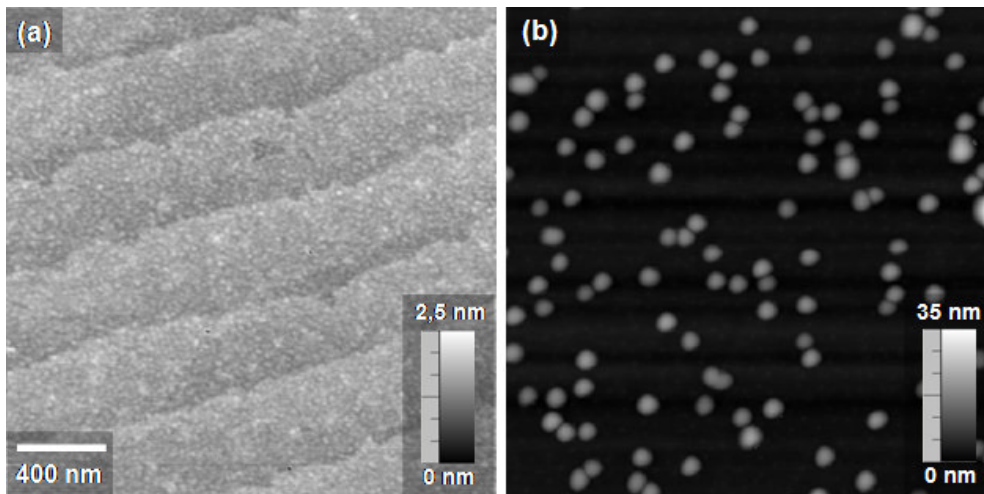


Figura 62 – Imagens de AFM da superfície do substrato de InP depois de retirado do reator de MOVPE. Em (a) a fonte de *TMIIn* permaneceu fechada durante a deposição e em (b) ela foi aberta por 4 segundos.

Na figura 62(a) em que a fonte de *In* não foi aberta, não são encontrados QDs. Apenas os degraus atômicos característicos do InP são observados. Na imagem (b), pontos quânticos provenientes de uma deposição onde o fluxo de *TMIIn* permanece constante durante 4 segundos, são nucleados aleatoriamente na região da superfície não litografada do InP com uma densidade que varia de $2,83 \times 10^9$ dots/cm² a $4,3 \times 10^9$ dots/cm². Excetuando a litografia realizada na amostra antes do crescimento, esta deposição com 4 segundos de *In* pode ser considerada padrão para nuclear QDs.

Embora o tempo de deposição seja nulo quando a fonte de *TMIIn* permanece fechada, e conseqüentemente da reação de troca, seja relativamente curto quando a temperatura esta fixa em 520⁰ C, o tempo de redução da temperatura do substrato é muito longo, levando cerca de 15 minutos para baixar de 520⁰ C a 350⁰ C. A reação durante esta etapa faz com que as nanoestruturas tenham dimensões muito maiores quando comparadas aos pontos quânticos nucleados aleatoriamente no caso da deposição de 4 segundos. Ao observar as

imagens de AFM referentes à variação do padrão litografado na amostra exposta ao maior tempo de fluxo de TMI_n , verifica-se o aparecimento de QDs ao redor das nanoestruturas nucleadas.

Uma análise numérica da distribuição de tensão ao redor de pontos quânticos, realizada por Barabasi⁷⁴, mostrou que a tensão é máxima na periferia da base dos QDs. Dessa forma, a dessorção de átomos de fósforo e a reação de troca seria amplamente realçada ao longo da periferia dos pontos quânticos de InAs em InP. Se a difusão superficial de átomos livres de índio gerados em torno dos pontos é suficiente, os átomos migram em direção ao topo das nanoestruturas de tal forma que a energia total do sistema diminui. Com isso, o excesso de InAs é causado pela geração de átomos livres de índio, devido a reação de troca As/P em torno da periferia das nanoestruturas. seguido da sua migração ao topo das mesmas e a subsequente combinação com o arsênio proveniente da fonte de arsina.

A análise estatística é apresentada em histogramas do diâmetro e da altura, respectivamente, como uma função do tempo de deposição e da distância entre as nanoestruturas. Eles apresentam em números os efeitos citados acima. A figura 63 ilustra histogramas do diâmetro das nanoestruturas quando sua distância foi variada de 200 a 800 nm.

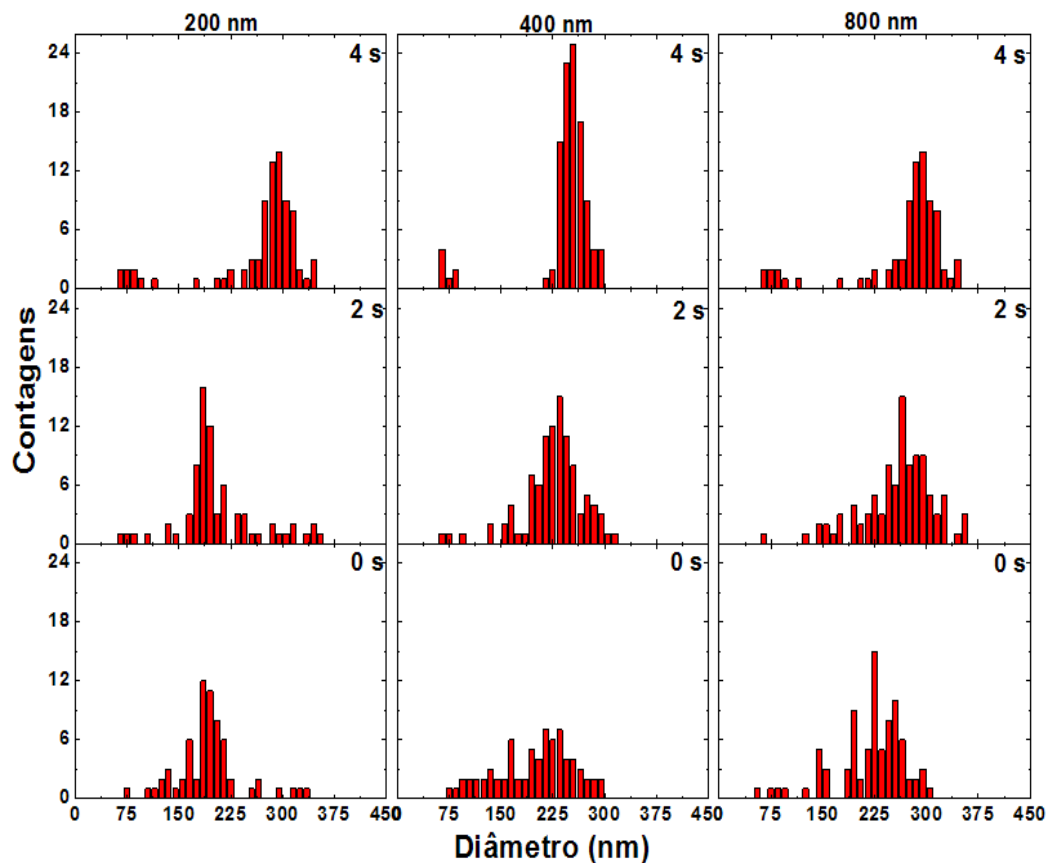


Figura 63 – Histograma do diâmetro das nanoestruturas como uma função da distância entre os buracos criados com força normal constante de $77 \mu\text{N}$ e do tempo de deposição.

Da figura 63 nota-se uma suave tendência do aumento do diâmetro médio das nanoestruturas conforme o tempo de deposição é aumentado de zero até 4 segundos. Essa tendência também é válida para todas as variações de distância entre as nanoestruturas para um mesmo tempo de deposição. A mesma tendência pode ser observada também em relação às alturas das nanoestruturas. Os histogramas de altura das nanoestruturas com uma função do tempo de deposição de \ln e da distância entre as nanoestruturas são apresentados na figura 64.

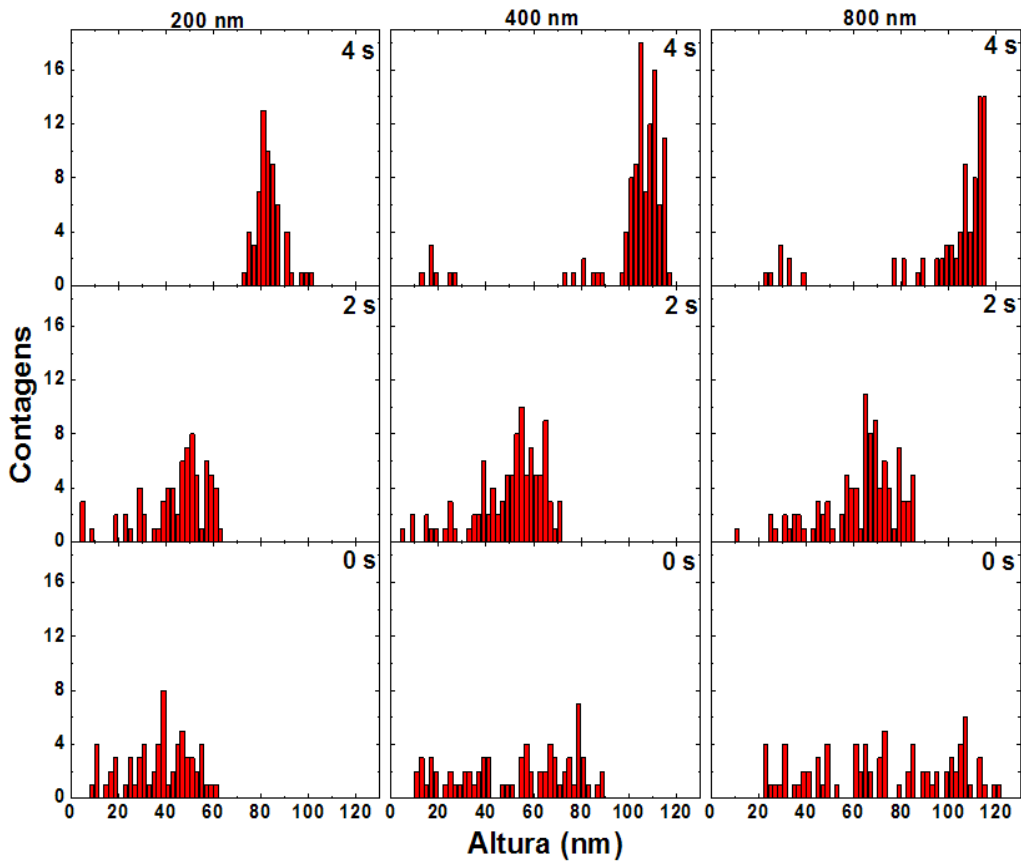


Figura 64 – Histograma da altura das nanoestruturas como uma função da distância entre os buracos criados com força normal constante de $77 \mu\text{N}$ e do tempo de deposição.

Da figura, vemos que quando a distância foi variada de 200 a 800 nm para o caso de 4 segundos, a altura nas nanoestruturas tem um aumento considerável quando os buracos foram afastados de 200 para 400 nm. Ao serem afastadas em 800 nm, as alturas das nanoestruturas parecem saturar. Para o caso de 2 segundos, as alturas continuam a crescer com a distância. No tempo de zero segundo, os histogramas apresentam um aspecto dispersado devido ao fato de que nem todos os pontos nuclearam nanoestruturas e em alguns pontos estas ficaram com tamanhos menores. Mas uma suave tendência no aumento nas alturas é notado. Para comparar os valores médios encontrados na análise quantitativa em função da distância e do tempo de crescimento, a tabela 4 mostra os diâmetros e as alturas das nanoestruturas.

Diâmetro (nm)			
Distância (nm)	0 segundos	2 segundos	4 segundos
200	193,3 ± 47,4	205,3 ± 58,0	205,0 ± 62,2
400	199,1 ± 54,4	225,9 ± 44,0	242,9 ± 48,2
800	218,9 ± 50,8	257,6 ± 51,4	266,7 ± 68,8
Altura (nm)			
200	37,0 ± 13,7	44,2 ± 14,2	83,2 ± 5,63
400	52,4 ± 23,6	49,7 ± 15,0	100,2 ± 22,9
800	72,5 ± 28,8	62,8 ± 15,9	98,9 ± 24,8

Tabela 4 - Dimensões das nanoestruturas nucleadas nas indentações, variando a distância e o tempo de deposição.

Quando InAs é depositado sobre um substrato de InP, a reação de troca entre os átomos de arsênio e fósforo pode ocorrer durante a injeção de arsina e o resfriamento da amostra. Se a camada de InAs permanece bidimensional, a reação de troca para quando a espessura da camada é grande o suficiente para evitar a dessorção de átomos de fósforo do substrato e a difusão de átomos de arsênio na superfície⁷⁵.

Com os parâmetros de deposição usados aqui, nenhuma monocamada foi depositada na superfície quando o tempo foi de zero segundo, contrariando o fato de nanoestruturas terem nucleado nas indentações. Com dois e quatro segundos, foram depositados aproximadamente 0,17 e 0,34 monocamadas de InAs, o que não seria suficiente para cobrir o substrato e evitar a reação de troca na superfície.

Já foi demonstrado que a reação As/P pode acontecer mesmo quando a superfície do InP está coberta por várias monocamadas de InAs, devido ao efeito da formação de ilhas de InAs quando a superfície é exposta a arsina⁹.

Como o descasamento entre os parâmetros de rede do InP e do InAs é de 3,2%, quando uma camada de InAs é depositada sobre o InP, o crescimento é inicialmente bidimensional, e além de uma espessura crítica da ordem de aproximadamente 2 monocamadas, ilhas tridimensionais se formam no topo da camada de molhamento. Estas ilhas crescem seguindo o modelo de Stranski-Krastanov, devido a deformação da camada de InAs.

Não há evidências de que uma camada de molhamento esteja sendo formada nas amostras cujos tempos de deposição foram de zero e 2 segundos. Porém, os pontos quânticos crescidos na amostra de 4 segundos representam

um resultado muito importante. Como a quantidade de material proveniente da fonte de *TMI*n é insuficiente para gerar ao menos uma monocamada, seria difícil nuclear pontos quânticos na superfície. Dessa forma, uma camada de molhamento é formada principalmente pela reação de troca As/P com uma pequena contribuição da fonte. Como pontos quânticos são observados na superfície, pelo menos pouco mais de duas monocamadas de devem ter sido crescidas sobre o substrato.

Provavelmente na região litografada não deve haver uma camada de molhamento, devido ao processo de migração dos átomos em direção as indentações diminuindo drasticamente a reação As/P neste local. Uma prova disso é a quase total ausência de pontos quânticos em torno das indentações.

Quando o tempo de deposição foi aumentado de zero para quatro segundos, a quantidade de material vindo da fonte de *TMI*n aumenta. O aumento no tamanho das nanoestruturas observados nos histogramas e na tabela acima se deve a incorporação de mais material.

Devido a este efeito, é esperada uma mudança no tamanho das nanoestruturas, como apresentado nos histogramas acima, com o aumento da quantidade de índio disponível na deposição. A figura 65 apresenta a imagem de AFM de três nanoestruturas correspondentes aos tempos de 0, 2 e 4 segundos, onde a distância entre os pontos de nucleação foi de 800 nm.

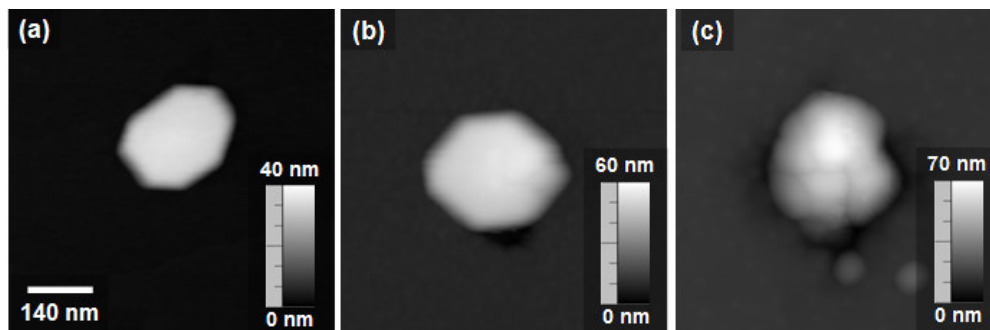


Figura 65 – Imagens de AFM das nanoestruturas em (a) 0 (b) 2 e (c) 4 segundos de deposição. Note o aumento na escala vertical e a evolução na forma da nanoestrutura.

Pode-se notar um aumento no diâmetro das nanoestruturas nas imagens da figura 65(a) e 65(b), como já comentado antes. Note também o aumento no eixo z. No entanto, na figura 65(c) já se observam dois pontos quânticos próximos a nanoestrutura e a própria já deixa de apresentar um formato facetado (octahedral) como nas outras duas imagens.

Com os resultados apresentados aqui, foi observado como as nanoestruturas nucleiam nas indentações criadas pela ponta de diamante. Estas indentações induzem deformações plásticas no interior do InP que se tornam pontos de nucleação das nanoestruturas de InAs que crescem com formas facetadas. Isto fica comprovado quando os resultados obtidos com uma deposição sem a presença de índio na atmosfera do reator mostram a presença das mesmas. O processo é altamente seletivo já que fora da região litografada, não existem vestígios de outras nanoestruturas nucleadas. Quando o tempo de índio inserido na atmosfera do reator foi para 2 segundos, nota-se um aumento nas dimensões das nanoestruturas, porém seu formato permanece facetado e novamente não há a presença de estruturas de InAs fora das indentações. Com quatro segundos, as nanoestruturas perdem seu caráter facetado, e pontos quânticos de InAs são formados ao redor da região litografada. É possível afirmar que na deposição com zero segundos de índio proveniente da fonte de *TMIIn*, o crescimento das nanoestruturas se deve essencialmente a reação de troca As/P e com a quantidade de índio que vem da fonte sendo aumentada, este passa contribuir no crescimento como se observou no aumento do tamanho com dois e quatro segundos. A reação de troca continua presente em ambos casos, e a maior evidência destas contribuições é a perda do formato facetado da nanoestrutura.